ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ
ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՎԻԳԵՆ ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՎԻԳԵՆ ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Բուհական դասագիրք

ԵՐԵՎԱՆ
ԵՊՀ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
2021

ՀՏԴ 539.19(075.8)
ԳՄԴ 22.36գ73
Բ 358

Հրատարակության է երաշխավորվել
ԵՊՀ գիտխորհրդի կողմից:

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝
ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի օպտիկայի ամբիոնի վարիչ, ֆիզմաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. **Ռոման Ալլահվերդյան**
ՀՀ ԳԱԱ օրգանական և դեղագործական քիմիայի գիտատեխնոլոգիական կենտրոնի առաջատար գիտաշխատող, քիմ. գիտ. դոկտոր, պրոֆ. **Ստեփան Գրիգորյան**

Վ. Բարխուդարյան

Բ 358 Մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային բնութագրերը լուծույթներում: Եր., ԵՊՀ հրատ., 2021, 264 էջ:

Բարձրամոլեկուլային միացությունների կիրառական հատկությունները հիմնականում պայմանավորված են նրանց մոլեկուլային բնութագրերով: Ուստի դրանց որոշման մեթոդների իմացությունը անհրաժեշտ պայման է այդ բնագավառի մասնագետներ պատրաստելու համար: Ներկա բուհական դասագիրքը նախատեսված է ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետում գործող «Մակրոմոլեկուլների ֆիզիկա» մասնագիտացմամբ ուսուցանվող ուսանողների համար: Դասագրքում ներառված են բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման հիմնական մեթոդները: Ներկայացվում են ժամանակակից տեսությունները համապատասխան մեթոդների վերաբերյալ, ինչպես նաև այդ մեթոդների գործնական կիրառմանը նպաստող լաբորատոր աշխատանքների նկարագրությունը, ինչը թույլ է տալիս այն կիրառել նաև որպես լաբորատոր պարապմունքների ձեռնարկ:

Բնականաբար, դասագիրքը կարող է օգտագործվել նաև բարձրամոլեկուլային միացությունների հետ առնչվող այլ բուհերում:

ՀՏԴ 539.19(075.8)
ԳՄԴ 22.36գ73

ISBN 978-5-8084-2516-3

© ԵՊՀ հրատ., 2021
© Բարխուդարյան Վ., 2021

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ 9
ԳԼՈՒԽ 1. ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ 13
1. 1. ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ 13
Գործնական աշխատանքներ 17
1.2. ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐՏԱՀԱՅՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ 18
1.2.1. Աղերի տոկոսային լուծույթների պատրաստում 23
Գործնական աշխատանքներ 24
1.2.2. Հիմքերի տոկոսային լուծույթների պատրաստում 25
Գործնական աշխատանքներ 25
1.2.3. Թթուների տոկոսային լուծույթների պատրաստում 25
Գործնական աշխատանքներ 26
1.3. ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ 27
1.4. ԲՈՒՖԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ 29
Գործնական աշխատանքներ 30
ԳԼՈՒԽ 2. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ 31
2.1. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 31
2.2. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՓՈՒԼԵՐԸ 33
2.3. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԱԶԴՈՂ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԸ 34
2.4. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ 36
Գործնական աշխատանքներ 37
2.5. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՄԸ ԵՎ ՏԱՐԲԵՐ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒԾՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ 39
2.6. ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ 46
2.7. ՊՈԼԻԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐ 50
Գործնական աշխատանքներ 53

ԳԼՈՒԽ 3. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԴԻՄՊԵՐՍՈՒԹՅՈՒՆԸ 55
3.1. ՊՈԼԻԴԻՄՊԵՐՍՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԱՆԳՎԱԾՆԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ԱՐԺԵՔՆԵՐԻ ՎՐԱ ... 55
3.2. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐԱԿՑԻՈՆԱՑՈՒՄԸ 60
3.3. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՆԵՐԻ ՖՐԱԿՑԻՈՆԱՑՄԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ 63
3.4. ՆՍՏԵՑՈՒՑԻՉԻ ԱՎԵԼԱՑՄԱՄԲ ԿՈՏՈՐԱԿԱՅԻՆ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԸ 64
3.5. ՊՂՏՈՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԸ 69
3.6. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԸ 74
3.7. ՖՐԱԿՑԻՈՆԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ 75
Գործնական աշխատանքներ 80
ԳԼՈՒԽ 4. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ԹՎԱՅԻՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԱՆԳՎԱԾԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ 82
4.1. ՕՍՄՈՍԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ 83
4.1.1. Մեթոդի համառոտ տեսությունը 83
4.1.2. Օսմոտիկ ճնշման որոշման եղանակները 87
4.1.3. Օսմոսաչափեր 89
4.1.4. Կիսաթափանցիկ թաղանթներ 91
4.1.5. Չափումների ընթացքը 93
4.2. ԷԲՈՒԼՈՍԿՈՊԻԱ ԵՎ ԿՐԻՈՍԿՈՊԻԱ 94
4.2.1. Տեսության հիմունքները 94
4.2.2. Օգտագործվող գործիքները և չափման եղանակը: 97
4.3. ԾԱՅՐԱՅԻՆ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԽՄԲԵՐԻ ԹՎԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ 99
Գործնական աշխատանքներ 100

ԳԼՈՒԽ 5. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՄԱԾՈՒՑԻԿԱՉԱՓՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ.....101
5.1. ՄԱԾՈՒՑԻԿԱՉԱՓՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ..103
5.1.1. Կոշտ, հոծ մասնիկների բնութագրական մածուցիկությունը θ լուծիչներում.....109
5.1.2. Գծային մակրոշղթաների բնութագրական մածուցիկությունը ոչ իդեալական լուծիչներում.....117
5.1.3. Կիսակոշտ մակրոշղթաների բնութագրական մածուցիկությունը իդեալական լուծիչներում.....120
5.2. ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ 122
5.2.1. Մակրոշղթաների չգրգռված չափերի որոշումը լավ լուծիչում որոշված նրանց $[\eta]$ -ի արժեքի միջոցով.....122
5.2.2. Մակրոշղթաների պարամետրերի որոշումը θ լուծիչում ունեցած նրանց $[\eta]$ -ի արժեքի միջոցով.....124
5.2.3. $[\eta]$ -ի կախումը մոլեկուլային զանգվածից.....125
5.2.4. Մակրոմոլեկուլների զանգվածի և չափերի որոշումը բնութագրական մածուցիկության միջոցով.....130
5.2.5. Բարձրամոլեկուլային միացությունների պոլիդիսպերսության գնահատումը մածուցիկաչափության մեթոդով.....133
5.3.ՄԱԿՐՈՇՂԹԱՆԵՐԻ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ.....134
5.3.1. Մակրոշղթաների չափերի գնահատումը մածուցիկաչափության և լուսացրման մեթոդների համատեղությամբ.....136
5.3.2. Պոլիէլեկտրոլիտների և կենսաբանական ծագումով պոլիմերների ուսումնասիրումը.....137
5.3.3.Պոլիէլեկտրոլիտների հիդրոդինամիկական վարքի հետազոտման մի քանի նրբություններ.....145

5.4. ՏԱՐԲԵՐ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՍՐԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ..148
5.4.1. Պոլիմերային լուծույթների մածուցիկության կախումը կոնցենտրացիայից.....148
5.4.2. [η] *-ի կախումը լուծիչի բնույթից և ջերմաստիճանից*.....149
5.4.3. Սահքի արագության ազդեցությունը բնութագրական մածուցիկության վրա.....150
5.5. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ 151
5.5.1. Մածուցիկաչափեր.....151
5.5.2. Պոլիմերային լուծույթների պատրաստումը.....156
5.5.3. Չափումների ընթացքը.....159
Գործնական աշխատանքներ.....161
ԳԼՈՒԽ 6. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԼՈՒՍԱՑՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ.....164
6.1. ԼՈՒՅՍԻ ՑՐՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹԸ ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ 165
6.1.1. Մակրոմոլեկուլների կողմից ցրված լույսի ապաբևեռացումը.....168
6.1.2. Լուսացրման տեսության հիմունքները.....173
6.1.3. Կոշտ շղթայավոր մակրոմոլեկուլների լուծույթների լուսացրումը.....180
6.1.4. Մակրոշղթաների ուռման աստիճանի որոշումը.....181
6.2. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿՈՂՄԻՑ ՑՐՎԱԾ ԼՈՒՅՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՄԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ.....183
6.2.1. Ասիմետրիայի եղանակ.....183
6.2.2 Կրկնակի էքստրապոլման եղանակ.....185
6.3. ԼՈՒՍԱՑՐՄԱՆ ԳՈՐԾԻՔՆԵՐԸ ԵՎ ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ԿԱՏԱՐՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔԸ.....187
6.3.1. Լուսացրման գործիքները.....187

6.3.2. Լուծույթների պատրաստումը 189
6.3.3. Բեկման ցուցիչի ինկրեմենտի չափումը 192
6.3.4. Չափումների ընթացքը 193
6.3.5. Չափման արդյունքների մշակումը 195
6.3.6. Լուսացրումը պոլիէլեկտրոլիտների լուծույթներում 200
6.3.7. Պոլիդիսպերսության հետազոտումը 202
6.4. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՅՐՈՒՄԸ ԽԱՌԸ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ 205
6.5. ԵՐԿՐՈՐԴ ՎԻՐԻԱԼ ԳՈՐԾԱԿԻՑ 212
Գործնական աշխատանքներ 214
ԳԼՈՒԽ 7. ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾ ԵՎ ԿԱՐՎԱԾ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐ 216
7.1. ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ 216
7.1.1. Պոլիմերների ճյուղավորվածությունը բնորոշող պարամետրեր 218
7.1.2. Երկարաշղթա ճյուղավորման պոլիդիսպերսության որոշման բացարձակ մեթոդ 221
7.2. ԿԱՐՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ 222
Հանձնարարվող աշխատանքներ 229
ԳԼՈՒԽ 8. ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐ 231
Գործնական աշխատանքներ 236
8.1. ՀԵՂՈՒԿԱՅԻՆ ԻՆՏԵՐՖԵՐՈՄԵՏՐ 237
Գործնական աշխատանքներ 243
Հավելված 1 244
Հավելված 2. Մարկի-Կունի-Հաուվինկի $[\eta] = K_\eta M^\alpha$ *հավասարման* K_η *և* α *հաստատունները (C=100գ/սմ3) Զանազան պոլիմերների համար* 245
ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ 262

ՆԵՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆ

Ինչպես հայտնի է, բարձրամոլեկուլային միացությունների կիրառական հատկությունները հիմնականում պայմանավորված են նրանց մակրոմոլեկուլների կառուցվածքային յուրահատկություններով: Օրինակ՝ շատ փոքր մոլեկուլային զանգվածների դեպքում բարձրամոլեկուլային միացությունների՝ կաուչուկների, պլաստմասսաների և սինթետիկ մանրաթելերի մեխանիկական ամրությունը կտրուկ նվազում է, շատ մեծ մոլեկուլային զանգվածների դեպքում դրանք ձգտում են որոշակի ասիմպտոտիկ սահմանի և այլևս կախված չեն լինում մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային բնութագրերի հետագա փոփոխություններից:

Մոլեկուլների կառուցվածքից է կախված նաև կենդանի օրգանիզմներում առկա բարձրամոլեկուլային միացությունների, օրինակ՝ սպիտակուցների և նուկլեինյան թթուների ֆունկցիան կենդանի բջիջում: Այդ կապի ուսումնասիրումը ամենաարդիական գիտություններից մեկի՝ մոլեկուլային կենսաբանության հիմնական առարկան է:

Եվ այսպես, բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի հետազոտումն ունի մեծ գիտական և գործնական նշանակություն, քանի որ թույլ է տալիս կարգավորել դրանց գործնական կիրառելիության և տեխնոլոգիական հատկությունները:

Բնականաբար, նյութի մոլեկուլների կառուցվածքն ուսումնասիրելու համար այն պետք է հետազոտվի այնպիսի պայմաններում, որ հնարավոր լինի ստանալ առանձնացված մոլեկուլի բնութագրերը: Գիտության մեջ ընդունված է այդ նպատակով մոլեկուլների կառուցվածքը հետազոտել նոսրացված գազերի կամ կատարյալ բյուրեղների ուսումնասիրման արդյունքներից: Առաջին դեպքում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները շատ փոքր են, ուստի դրանց ազդեցությունը հետազոտվող մեծության վրա կարելի է վերացնել համապատասխան էքստրապոլման միջոցով, երկրորդ դեպքում՝ բյուրեղի բաղադրիչ մոլեկուլները դասավորվում են իդեալական եռաչափ կարգով, ուստի բյուրեղային ցանցում յուրաքանչյուր ատո-

մի հետազոտման համար կիրառվում են ռենտգենակառուցվածքային վերլուծության եղանակներ:

Քաջ հայտնի է, որ բարձրամոլեկուլային միացությունը հնարավոր չէ բերել գազային փուլի: Մակրոմոլեկուլները գազային փուլի բերելու համար պոլիմերը հարկավոր է տաքացնել այնքան, որ հնարավոր լինի հաղթահարել պինդ փուլում մակրոմոլեկուլների միջև առկա միջմոլեկուլային հարակցական ուժերը: Նման բարձր ջերմաստիճանների դեպքում քանդվում են մակրոմոլեկուլների կազմում առկա քիմիական կապերը՝ մակրոմոլեկուլները քայքայվում են: Դրանից խուսափելու համար հարկավոր է այն տաքացնել գործնականում անհասանելի վակուումի պայմաններում: Այսինքն՝ գազային փուլը մատչելի չէ բարձրամոլեկուլային միացությունների համար:

Բարձրամոլեկուլային միացությունները չեն գոյացնում նաև իդեալական բյուրեղներ՝ ունակ են գոյացնելու միայն որշակի տոկոսայնությամբ բյուրեղներ:

Ուստի, փոքր մոլեկուլների հետազոտման դասական ֆիզիկաքիմիական եղանակները կա՛մ ընդհանրապես կիրառելի չեն բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի հետազոտման համար, կա՛մ պետք է ենթարկվեն որոշակի ձևափոխության:

Քանի որ բարձրամոլեկուլային միացությունը հնարավոր չէ բերել գազային փուլի, ուստի նրա մակրոմոլեկուլների քիչ թե շատ մեկուսացման հնարավորություններից մեկը լուծումն է ցածրամոլեկուլային հեղուկում: Այդ դեպքում մակրոշղթաները շրջապատվում են ցածրամոլեկուլային հեղուկի՝ լուծիչի միանման մոլեկուլներով, ուստի լուծույթի նոսրացման դեպքում հնարավոր է ստանալ վիճակ, երբ մակրոշղթաները գրեթե մեկուսացված են: Ուսումնասիրելով նման լուծույթի այս կամ այն ֆիզիկական հատկությունները և արդյունքներն էքստապոլելով դեպի անվերջ նոսրացում՝ կարելի է ստանալ չափվող մեծությունն առանձնացված մոլեկուլի համար: Բնականա-

բար, հարկ է այդ ընթացքում հնարավորինս մեծ ճշտությամբ հաշվի առնել լուծիչի և մակրոշղթաների մոլեկուլների փոխազդեցության ազդեցությունը չափվող ֆիզիկական մեծության վրա:

Այսպիսով, բարձրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման միակ միջոցը նրանց նոսր լուծույթների հետազոտումն է: Ի դեպ, նյութերի հետազոտումը հեղուկ վիճակում, այդ թվում նաև նրանց նոսր լուծույթներում, լայնորեն օգտագործվում է նաև դասական ֆիզիկաքիմիայում: Մոտեցումը հետևյալն է՝ հետազոտվող մոլեկուլային բնութագրի որոշման նպատակով միմյանց հետ համեմատում են մաքուր լուծիչի և պոլիմերային լուծույթի հատկությունները և համապատասխան հաշվարկներով որոշում դրանք:

Հարկ է նշել նաև, որ պոլիմերային լուծույթների հետազոտումը արդիական է նաև հետևյալ պատճառներով: Պոլիմերային նյութերը հաճախ սինթեզվում են լուծույթներում. դրանց անհրաժեշտ ֆիզիկաքիմիական հետազոտություններն իրականացվում են հենց լուծույթներում: Էական են նաև նյութաբանական ասպեկտները, օրինակ՝ պոլիմերային մանրաթելերի ստացումը լուծույթից: Այն կիրառվում է նաև ցածրամոլեկուլային նյութերի փոխազդեցությունը պոլիմերային նյութերի հետ հետազոտելու նպատակով (մասնավորապես՝ պոլիմեր – լուծիչ փոխազեցության հետազոտումը):

Ձեռնարկում ներկայացված մեթոդները հնարավորություն են ընձեռում որոշել բարձրամոլեկուլային միացությունների այնպիսի հույժ կարևոր բնութագրեր, ինչպիսիք են ***տարբեր եղանակներով միջինացված մոլեկուլային զանգվածները, մակրոմոլեկուլների ձևը, չափերը, ճյուղավորվածության աստիճանը, ճկունությունը, պոլիդիսպերսությունը, պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցությունների թերմոդինամիկական պարամետրերը*** և այլն:

Գործնական աշխատանքների յուրացման ընթացքում, հաշվի առնելով մոլեկուլային ֆիզիկայի ամբիոնի մասնագիտացման բնույթը, հատուկ ուշադրություն է հատկացված ինչպես ցածրամոլեկու-

լային, այնպես էլ բարձրամոլեկուլային նյութերի, ադ թվում նաև կենսապոլիմերների լուծույթների հետ աշխատելու տեխնիկային: Այդ նպատակով դասընթացը սկսվում է «Լուծույթներ» կոչվող գլխով:

Դասագրքի նպատակն է ներկայացնել ուսանողներին պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման առավել կարևոր և տարածված մեթոդները: Քննարկվում են բարձրամոլեկուլային միացությունների ջերմադինամիկական վարքի յուրահատկությունները լուծույթներում և դրանց տարբերությունը ցածրամոլեկուլային միացությունների վարքից:

Բնականաբար, նախ բավականին մանրամասնությամբ քննարկվում են համապատասխան մեթոդների տեսությունները, այնուհետև մանրամասնորեն նկարագրվում են այն լաբորատոր աշխատանքները, որոնց միջոցով գործնականում յուրացվում է համապատասխան ֆիզիկական մեծությունները որոշելու տեխնիկան:

Դասագրքում ընդգրկված մեթոդների ընտրության ժամանակ առաջնորդվել ենք նաև ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի մոլեկուլային ֆիզիկայի ամբիոնում դրանց գործնական իրագործման հնարավորություններով:

ԳԼՈՒԽ 1. ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ

1.1. ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԴԱՍԱԿԱՐԳՈՒՄԸ

Լուծումը համակարգի բաղադրիչներից մեկի՝ մի այլ բաղադրիչում բաշխման մասնավոր դեպքն է: Երկու և ավելի փուլերից բաղկացած համակարգերը, որոնցում փուլերից մեկը գտնվում է խիստ մանրացված (դիսպերսված) վիճակում կոչվում են ***դիսպերս համակարգեր***: Դիսպերսված փուլը կարող է գոյատևել մանրագույն պինդ մասնիկների, հեղուկի կաթիլների, գազի բշտիկների կամ մոլեկուլների ձևով: Դիսպերս համակարգերի տարատեսակներ են նաև լուծույթները:

Լուծույթը բազմաբաղադրիչ համասեռ համակարգ է, որի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները անփոփոխ են բոլոր կետերում, իսկ բաղադրիչների պարունակությունը համակարգում կարող է փոփոխվել լայն սահմաններում:

Այսինքն՝ լուծույթը ջերմադինամիկորեն հավասարակշռված համակարգ է, որի բաղադրիչները գտնվում են դիսպերսված (մասնատված) վիճակում: Կախված համակարգի մասնատվածության աստիճանից՝ տարբերակում են ***կախույթներ, էմուլսիաներ, աուսպենզիաներ, կոլոիդ*** և ***իսկական լուծույթներ:*** Այս շարքում դիտվում է լուծույթի դիսպերսության աստիճանի աճ, լուծված նյութի մասնիկների մասնատվածության աճ և դիսպերս համակարգի կայունության աճ:

Կախույթները հետերոգեն են և անկայուն, ունեն փուլերի բաժանման մակերևույթներ, անկայուն համակարգեր են և ժամանակի ընթացքում շերտավորվում են:

Իսկական լուծույթները հոմոգեն են և կայուն:

Սուսպենզիաներ կոչվում են այն դիսպերս համակարգերը, որոնք 0,1 մմ-ից ոչ ավելի չափերով պինդ մասնիկների կախույթներ են հեղուկում (օրինակ՝ կավիճի կամ կրի փոշին՝ ջրում)**:**

Էմուլսիաներ կոչվում են այն դիսպերս համակարգերը, որոնք մի հեղուկի փոքրագույն կաթիլների կախույթներ են մյուս հեղուկում, որում չեն լուծվում (օրինակ, կաթը՝ որը յուղի փոքրագույն կաթիլների դիսպերսիա է ջրային միջավայրում):

Ափրոզոլներ են կոչվում պինդ մասնիկների կամ հեղուկի կաթիլների կախույթները գազային միջավայրերում (օրինակ՝ մառախուղը, փոշին և այլն):

Լուծույթների հիմնական տարբերությունը այլ դիսպերս համակարգերից այն է, որ ի տարբերություն դրանց, որոնք ***հետերոգեն*** են, լուծույթները ***հոմոգեն*** են:

Լուծույթները լինում են ***պինդ, հեղուկ*** և ***գազային***: Պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերը հետազոտելիս սովորաբար աշխատում են հեղուկ լուծույթների հետ, ուստի առաջիկայում կքննարկենք դրանք:

Հեղուկ լուծույթ կոչվում է երկու կամ մի քանի նյութերի մոլեկուլային խառնուրդը, որը գտնվում է հեղուկ վիճակում:

Մեծ քանակությամբ բաղադրիչը կոչվում է ***լուծիչ,*** մյուսը՝ ***լուծված նյութ***, բացառությամբ ջրային լուծույթների, որոնց դեպքում ընդունված է միշտ լուծիչ անվանել ջուրը:

Երկու բաղադրիչներից բաղկացած լուծույթը կոչվում է ***բինար***:

Լուծույթ կարող է առաջանալ և՛ հեղուկում պինդ նյութի դիսպերսման արդյունքում, և՛ մի հեղուկը մյուսին խառնվելու արդյուն-

քում: Սովորաբար երկու բաղադրիչներ միմյանց են խառնվում սահմանափակ կամ անսահմանափակ քանակներով: Օրինակ՝ հնարավոր չէ ջրում լուծել շաքարի անսահմանափակ քանակ:

Պինդ մարմիններն ունեն լուծելիության սահման: Այս դեպքում.

Տվյալ հեղուկում լուծված նյութի առավելագույն հավասարակշռված կոնցենտրացիան կոչվում է լուծելիություն:

Հեղուկները սովորաբար, որոշ բացառություններով, միմյանց են խառնվում անսահմանափակ քանակությամբ:

Լուծման էությունը այն է, որ միջավայրի ազդեցության տակ խզվում են լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա ֆիզիկական կապերը և գոյանում են դրանց նոր փոխազդեցություններ լուծիչի մոլեկուլների հետ: Հաճախ լուծվող նյութը դիսպերսվում է իոնների, օրինակ՝ աղերի և ալկալիների դեպքում:

Լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա ֆիզիկական կապերի քանդման համար սովորաբար էներգիա է ծախսվում, ուստի լուծման պրոցեսն ուղեկցվում է համակարգի ջերմաստիճանի իջեցումով:

Լուծման վրա ծախսված էներգիան կոչվում է լուծման ջերմություն:

Երբեմն լուծվող նյութի և լուծիչի մոլեկուլների միջև առաջացող ֆիզիկական կապերն այնքան ուժեղ են լինում, որ առաջանում են կոմպլեքս մոլեկուլներ (***սոլվատներ***): Ընդ որում, տարաբնույթ մոլեկուլների միջև առկա ձգողական ուժերի շնորհիվ համակարգի ներքին էներգիան մեծանում է և տեղի է ունենում տաքացում: Եթե այդ տաքացումն ավելի զգալի է, քան լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա ֆիզիկական կապերի քանդման հետևանքով տեղի ունեցող սառեցումը, ապա արդյունքում լուծույթը տաքանում է:

Լուծման ընթացքում անջատված ջերմաքանակը ևս կոչվում է լուծման ջերմություն:

Գազի մոլեկուլների միջև փոխազդեցությունը շատ փոքր է, ուստի սովորաբար գազերի լուծումն ուղեկցվում է տաքացմամբ:

Իդեալական կոչվում են այն լուծույթները, որոնց լուծման ջերմությունը հավասար է զրոյի:

Սրանց մոտ լուծված նյութերի մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցության էներգիան հավասար է լուծիչի և լուծվող նյութի մոլեկուլների միջև առկա փոխազդեցության էներգիաներին:

Լուծելիությունն ակնհայտորեն կախված է ջերմաստիճանից: Լուծելիության կախումը ջերմաստիճանից կարելի է կանխագուշակել ***Լե-Շատելյեի-Բրաունի*** սնզբունքի հիման վրա: Այն որոշվում է լուծման ջերմության նշանով:

Եթե նյութի լուծումն ուղեկցվում է տաքացումով, ապա հագեցման հասնելուց հետո, երբ փորձում են լուծվող նյութ ավելացնելու միջոցով էլ ավելի բարձրացնել լուծույթի ջերմաստիճանը, այն անջատվում է նստվածքի ձևով: Լե-Շատելյեի-Բրաունի սկզբունքից հետևում է, որ ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց դրական լուծման ջերմություն ունեցող նյութի լուծելիությունը նվազում է:

Եթե նյութի լուծումն ուղեկցվում է հովացումով, ապա հագեցման հասնելուց հետո, երբ փորձում են նյութի նոր քանակ ավելացնելու միջոցով էլ ավելի իջեցնել լուծույթի ջերմաստիճանը, այն անջատվում է նստվածքի ձևով: Լե-Շատելյեի-Բրաունի սկզբունքից հետևում է, որ ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց բացասական լուծման ջերմություն ունեցող նյութի լուծելիությունը նվազում է, իսկ բարձրացմանը զուգընթաց՝ աճում: Մասնավորապես, գազերի լուծման ջերմությունը դրական է, ուստի ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց աճում է գազի լուծելիությունը հեղուկում:

Գործնական աշխատանքներ

1. *Անվտանգության տեխնիկա.*
   Ծանոթացում լաբորատոր սարքավորումներին: Լաբորատոր սարքավորումների և ամանեղենի մաքրման տեխնիկան (ուսանողին տրամադրվում է լրացուցիչ գրականություն):

2. *Ծանոթացում անալիտիկ կշեռքի կառուցվածքին և աշխատանքի սկզբունքին: Անալիտիկ կշեռքի վրա նյութերի միկրոքանակների կշռման ունակությունների յուրացում: Հանձնարարված կոնցենտրացիայով լուծույթի պատրաստում: Արդյունքների վերահսկում օպտիկական եղանակով:*

3. *Հեղուկների միկրոքանակների հետ աշխատելու տեխնիկան: Պիպետներ, պիկնոմետրեր, դոզատորներ:*

4. *Նյութերի մաքրումը գործնականում.*

   Թորում: Վերաբյուրեղացում: Ֆիլտրում: Դեկանտում: Համապատասխան տեխնիկաների և գործնական աշխատանքների յուրացում:

5. *Նյութերի ֆիզիկական պարամետրերի որոշում.*

   Կշռում: Ծավալի որոշում: Խտության որոշում: Բեկման ցուցիչի որոշում: Համապատասխան տեխնիկաների յուրացում:

1.2. ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐՏԱՀԱՅՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Նյութերի հարաբերական քանակները լուծույթում որոշվում են ***կոնցենտրացիայով***:

Լուծույթի կոնցենտրացիա են անվանում լուծիչի կամ լուծույթի որոշակի չափաբաժնում պարունակվող լուծված նյութի քանակը:

Լուծույթների կոնցենտրացիաները արտահայտվում են տարբեր եղանակներով: Նշանակենք՝

$(G,\ V,\ \nu)$-ով՝ համապատասխանաբար լուծույթի կշիռը, ծավալը և մոլերի թիվը:

$(G_1,\ V_1,\ \nu_1)$-ով՝ համապատասխանաբար լուծիչի կշիռը, ծավալը և մոլերի թիվը:

$(G_2,\ V_2,\ \nu_2)$-ով՝ համապատասխանաբար լուծվելիք նյութի կշիռը, ծավալը և մոլերի թիվը:

Այս դեպքում կարող ենք գրել՝

$$G = G_1 + G_2;\ \ V = V_1 + V_2;\ \ \nu = \nu_1 + \nu_2:$$

Եթե ընդունենք, որ $G = 100$, ապա G_1-ը և G_2-ը կլինեն լուծույթի բաղադրիչների կշռային տոկոսները:

Եթե ընդունենք $V = 100$, ապա V_1-ը և V_2-ը կլինեն լուծույթի բաղադրիչների ծավալային տոկոսները:

Եթե ընդունենք $\nu = 100$, ապա ν_1-ը և ν_2-ը կլինեն լուծույթի բաղադրիչների մոլային տոկոսները:

$$C_1 = \frac{G_1}{G_1 + G_2} = \frac{G_1}{G}$$

$$C_2 = \frac{G_2}{G_1 + G_2} = \frac{G_2}{G}$$

Կոնցենտրացիաներն արտահայտված են ***կշռային բաժիններով:***

$$m_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{V_1}{V}$$
$$m_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_2}{V}$$

Կոնցենտրացիաներն արտահայտված են ***ծավալային բաժիններով:***

$$N_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{\nu_1}{\nu}$$
$$N_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{\nu_2}{\nu}$$

Կոնցենտրացիաներն արտահայտված են ***մոլային բաժիններով:***

Կոնցենտրացիայի արտահայտման ամենից հարմար և օգտակար ձևը ***մոլային*** կոնցենտրացիան է:

Սահմանման այս ձևը հարմար է նրանով, որ տալիս է ատոմներից կամ մոլեկուլներից յուրաքանչյուրի բաժինը լուծույթի մոլեկուլների ընդհանուր թվում:

Իրոք, ըստ սահմանման, ատոմների թվի համար ունենք $n_1 = N_A \upsilon_1$, $n_2 = N_A \upsilon_2$, : Ուստի կարող ենք գրել այսպես՝

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}\ ,\quad N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}\ ,\quad N_1 + N_2 = 1:$$

Հաճախ կոնցենտրացիան արտահայտում են նաև զանգվածով՝

$$c_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2},\quad c_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2},\quad c_1 + c_2 = 1,$$

որտեղ m_1 -ը և m_2 -ը լուծույթի բաղադրիչների զանգվածներն են:

Քննարկենք լուծույթների կոնցենտրացիաների արտահայտման առավել տարածված եղանակները և պարզաբանենք դրանք օրինակներով:

Լուծույթի տոկոսային կոնցենտրացիան արտահայտում են լուծույթի 100 զանգվածի միավորում (այլ ոչ թե ծավալի միավորում) ***լուծված նյութի զանգվածի միավորներով:***

Օրինակ, եթե ունենք կերակրի աղի 10%-անոց լուծույթ, ապա դա նշանակում է, որ 100գ լուծույթում (այլ ոչ թե նրա 100մլ-ում) պարունակվում է 10գ կերակրի աղ և 90գ ջուր:

Երբ տրված է զանգվածային տոկոսով արտահայտված լուծույթ (ասենք՝ 25% կերակրի աղի լուծույթ) և ուզում են վերցնել այնքան լուծույթ, որում պարունակվում է ցանկալի քանակի կերակրի աղ (ասենք՝ 5գ), ապա լուծույթը պետք է վերցնել ըստ զանգվածի (20գ), այլ ոչ թե ըստ ծավալի: Եթե վերցնենք ոչ թե 20գ, այլ 20մլ լուծույթ, ապա քանի որ կերակրի աղի 25% լուծույթի խտությունը 1,203 գ/մլ է, ուստի նրա 20մլ-ի զանգվածը կլինի $20\times1,203=24,6$ գ, որում կպարունակվի արդեն $\frac{25\times24,06}{100}=6,01$գ, այլ ոչ թե 5գ կերակրի աղ: Իհարկե, եթե հայտնի է լուծույթի խտությունը, ապա շատ ավելի հարմար է աշխատել ծավալային եղանակով: Օրինակ, մեր դեպքում ավելի հարմար է վերցնել

$$V=\frac{20}{1,203}=16,6\text{մլ}$$ լուծույթ:

Ասվածը վերաբերում է խիտ լուծույթներին: Նոսր լուծույթներով աշխատելու դեպքում սխալը չնչին է, ուստի սովորաբար այն անտեսում են:

Մոլյալային կոչվում են այն լուծույթները, որոնք պատրաստվում են լուծիչի 1000 զանգվածի միավորում (գրամում) տվյալ նյութի մեկ մոլ չափաքանակ լուծելու միջոցով:

Վերհիշենք, որ որևէ նյութի ***մոլը*** (***գրամ մոլեկուլը***) նրա մոլեկուլային զանգվածն է՝ արտահայտված գրամներով: Օրինակ՝ կերակրի

աղի (*NaCl*) մեկ մոլյալանոց լուծույթ պատրաստելու համար 58,545 գ աղը լուծում են 1000 գ (կամ 1000 մլ) ջրում (սա այն բացառիկ դեպքն է, երբ նյութի զագվածի և ծավալի թվային արտահայտությունները նույնն են): Հարկ է հիշել, որ.

մոլյալ լուծույթների պատրաստման ժամանակ հաշվարկներն արվում են 1 կգ լուծիչի համար, այլ ոչ թե լուծույթի:

Գործնականում ավելի շատ աշխատում են ***մոլյար լուծույթներով***:

Լուծույթի մոլյար կոնցենտրացիան արտահայտում են լուծույթի 1 լիտրում (այլ ոչ թե զանգվածի միավորում՝ կգ-ում) լուծված նյութի մոլերի թվով:

Այն լուծույթը, որի մեկ լիտրը պարունակում է մեկ մոլ չափաքանակով նյութ կոչվում է մոլյար:

Օրինակ՝ կալիումի դիքրոմատի ($K_2Cr_2O_7$) 500 մլ չափաքանակով 0,1 մոլյարանոց լուծույթ պատրաստելու համար վարվում են այսպես: $K_2Cr_2O_7$-ի հարաբերական մոլային զանգվածը 294 է: Քանի որ 0,1 մոլյարանոց լուծույթ պատրաստելու համար պետք է վերցնենք 29,4 գ նյութ 1 լ-ում, ուստի 0,5 լ ստանալու համար նյութի այդ չափաքանակի կեսը (14,7 գ) լուծում են 0,5 լ ջրում:

Լայն կիրառություն ունեն նաև ***նորմալ լուծույթները***:

Լուծույթի նորմալ կոնցենտրացիան արտահայտում են լուծույթի 1 լիտրում լուծված նյութի գրամ համարժեքների թվով:

Այն լուծույթը, որի մեկ լիտրը պարունակում է մեկ գրամ համարժեք չափաքանակով նյութ կոչվում է նորմալ:

Եթե 1լ լուծույթում պարունակվում է 0,1 համարժեք նյութ, ապա այն կոչվում է ***դեցինորմալ*** և նշանակվում է 0,1ն: 0,01 համարժեք նյութ պարունակող լուծույթը կոչվում է ***սանտինորմալ*** և նշանակվում է 0,01ն-ով և այլն:

Տարրի համարժեք է կոչվում նրա այն քանակը, որը միանում է ջրածնի մեկ ատոմի հետ կամ տեղակալում է նրան քիմիական ռեակցիաներում:

Օրինակ՝ Cl-ի համարժեքը *HCl* -ում հավասար է 1-ի (1մոլ), ծծմբի համարժեքը H_2S-ում հավասար կլինի 1/2 մոլ-ի: Zn-ին համարժեքը $Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2$ ռեակցիայում հավասար կլինի 1/2 մոլ-ի:

Բարդ միացության համարժեքը նրա այն քանակն է, որը տվյալ ռեակցիայում համապատասխանում է (համարժեք է) ջրածնի մեկ ատոմին:

Օրինակ, $Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2$ ռեակցիայի համար 1 մոլ H_2SO_4-ը համապատասխանում է ջրածնի 2 ատոմի, ուստի նրա համարժեքը կլինի 1/2 մոլ:

Տարրի կամ միացության մեկ համարժեքի զանգվածը կոչվում է համարժեք զանգված:

Վերհիշենք.

Գրամ համարժեքը թթուների դեպքում հավասար է նրանց հարաբերական մոլեկուլային զանգվածին՝ բաժանած հիմնայնության վրա:
Հիմքերի համարժեքը հավասար է նրանց հարաբերական մոլեկուլային զանգվածին՝ բաժանած հիմքի մոլեկուլում պարունակվող հիդրօքսիլ խմբերի թվին:

Աղերի համարժեքը հավասար է նրանց հարաբերական մոլեկուլային զանգվածին՝ բաժանած մետաղի ատոմների թվի և նրա օքսիդացման աստիճանի արտադրյալի վրա:

Լուծույթի տիտր է կոչվում նրա 1 մլ-ում պարունակվող նյութի քանակը՝ արտահայտված գրամներով:

Պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման մեթոդներից շատերում սովորաբար օգտագործվում են գ/100մլ չափողականությամբ լուծույթներ:

Կենսաօբյեկտների և սինթետիկ պոլիէլեկտրոլիտների հետ աշխատելիս հաճախ կարիք է լինում պատրաստել ***բուֆերային լուծույթներ:*** Դրանք չեզոք կետից ոչ հեռու գտնվող pH-ի որոշակի արժեքով լուծույթներ են (pH-ի արժեքը 3-ից 11-ի միջև), որոնք պատրաստվում են թույլ թթվի և նրա աղի ու ուժեղ հիմքի կամ թույլ հիմքի և նրա աղի ու ուժեղ թթվի խառնուրդից: Նման լուծույթների պատրաստման ունակություն ձեռք բերելու նպատակով քննարկենք աղերի, հիմքերի և թթուների տոկոսային լուծույթների պատրաստման օրինակներ:

1.2.1. Աղերի տոկոսային լուծույթների պատրաստում

Օրինակ 1. պատրաստել KNO_3 –ի 2 կգ 10%-անոց լուծույթ:

Աղի անհրաժեշտ քանակը հաշվարկվում է հետևյալ հարաբերակցությամբ՝

100գ - 10գ KNO_3

2000գ - X գ KNO_3

$$X = \frac{2000 \times 10}{100} = 200 \text{ գ } KNO_3$$

Աղի հաշված չափաքանակը խառնում են 2000-200=1800գ ջրի հետ:

Օրինակ 2. Եթե աղը, որից լուծույթ են պատրաստում, հիդրատացված ջուր է պարունակում, ապա հաշվարկներն արվում են հետևյալ կերպ: Դիցուք պետք է պատրաստել $CaCl_2$-ի 200գ 5%-անոց լուծույթ՝ ելնելով $CaCl_2.6H_2O$ բանաձևից:

Տվյալ լուծույթի պատրաստման համար պետք է վերցնել 50գ անջուր $CaCl_2$: Նրա մոլեկուլային զանգվածը 111 է, իսկ $CaCl_2.6H_2O$-ինը՝ 219, հետևաբար 219գ $CaCl_2.6H_2O$-ն պարունակում է 111 գ $CaCl_2$: Կազմում ենք համեմատականություն՝

219 -111

X - 10

$$X=\frac{219\times10}{111}=19,7$$

գ $CaCl_2.6H_2O$

Պահանջվող լուծույթը ստանալու համար պետք կշռել 19,7գ $CaCl_2.6H_2O$: Ջրի քանակը կլինի 200-19,7=180,3գ կամ 180,3 մլ: Բաղադրամասերը խառնում ենք իրար:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Պատրաստել KCl –ի 50գ 7%-անոց լուծույթ:***

2. ***Պատրաստել պղնձի սուլֆատի 200գ 5%-անոց լուծույթ՝***
1) $CuSO_4$-ից և 2) $CuSO_4.5H_2O$-ից:

3. ***Պատրաստել կերակրի աղի 15 մլ քանակով 10%-անոց լուծույթ:***

4. ***Պատրաստել էթիլ սպիրտի 1լ. 40%-անոց լուծույթ: Էթիլ սպիրտը 96 % -անոց է:***

1.2.2. Հիմքերի տոկոսային լուծույթների պատրաստում

Հաշվարկներն արվում են նույն ձևով, ինչպես աղերի լուծույթների պատրաստման դեպքում:

ՈՒՇԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆ: Հիմքի կտորները չի կարելի վերցնել ձեռքերով՝ միայն բռնիչով:

Պինդ հիմքերը սովորաբար խառնուրդներ են պարունակում, ուստի ճիշտ կոնցենտրացիա ստանալու համար կարիք է լինում արէոմետրով կամ պիկնոմետրով որոշել լուծույթի խտությունը, այնուհետև համապատասխան աղյուսակի օգնությամբ՝ նրա ճշգրիտ կոնցենտրացիան:

Գործնական աշխատանքներ

1. *Պատրաստել KOH-ի 200գ քանակով 5 %-անոց լուծույթ:*
2. *Պատրաստել NaOH-ի 45գ քանակով 4 %-անոց լուծույթ:*
3. *Երկու դեպքում էլ որոշել լուծույթների ճշգրիտ կոնցենտրացիան սպեկտրալ եղանակով:*

1.2.3. Թթուների տոկոսային լուծույթների պատրաստում

Քանի որ թթուները սովորաբար ջուր են պարունակում, ուստի նրանց լուծույթների պատրաստման դեպքում հաշվարկները տարբերվում են աղերի և հիմքերի լուծույթների պատրաստումից: Բացի այդ՝ թթուները չեն կշռում, այլ ծավալային եղանակով են աշխատում դրանց հետ:

ՈՒՇԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆ: Թթվի նոսրացման ժամանակ չի կարելի ջուրը լցնել թթվի վրա՝ այլ հակառակը, քանի որ թթուների նոսրացումն ուղեկցվում է ջերմության բուռն անջատումով:

Եթե հայտնի չէ օգտագործվելիք թթվի կոնցենտրացիան կամ այն պահվել է երկար ժամանակ, ապա անհրաժեշտ է որոշել նրա խտությունը պիկնոմետրի կամ արեոմետրի օգնությամբ և համապատասխան աղյուսակի օգնությամբ գտնել նրա ճշգրիտ կոնցենտրացիան:

Օրինակ 1. Հարկավոր է պատրաստել ծծմբաթթվի 2լ 15%-անոց լուծույթ: Աղյուսակից գտնում ենք, որ 15%-անոց լուծույթի խտությունը սենյակային ջերմաստիճանում 1,102 է, ուստի 1լ լուծույթը կպարունակի 165,3գ ծծմբաթթու: Պատրաստելու ենք 2լ լուծույթ, ուստի մեզ անհրաժեշտ է 33,6գ թթու: Սակայն խիտ ծծմբաթթվի խտությունը 1,84 է և այն 98%-անոց է: Այդ թթվի 1 լ-ը պարունակում է 1799գ H_2SO_4: Ուստի 330,6գ կպարունակվի 183 մլ-ում: Հետևաբար կվերցնենք 183 մլ թթու և 2000-183=1817 մլ ջուր:

Օրինակ 2. Հարկավոր է պատրաստել *HCl*-ի 1լ 10%-անոց լուծույթ: Ունենք 1,19 խտությամբ 38,0 %-անոց աղաթթու:

Աղյուսակից գտնում ենք, որ 10%-անոց լուծույթի խտությունը սենյակային ջերմաստիճանում 1,05 է, հետևաբար նրա 1լ-ի կշիռը կլինի 1,05.1000=1050գ: 10%-անոց լուծույթի դեպքում 100գ-ում պարունակվում է 10գ *HCl,* ուստի 1050 գ-ում պետք է պարունակվի 105 գ *HCl:* 1,19 խտությամբ թթուն պարունակում է 38 գ *HCl:* 105 գ կպարունակվի 232 մլ-ում: Ջուրը կվերցնենք 1000-232=768 մլ:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Պատրաստել ծծմբաթթվի 200 գ 5 %-անոց լուծույթ՝ ունենալով 1,2 խտությամբ 39 %-անոց թթու:***

2. *Պատրաստել քլորաջրածնի 200 մլ 15 %-անոց լուծույ՝ ունենալով 1,19 խտությամբ 37,2 %-անոց թթու:*

3. *Պատրաստել աղաթթվի 50 մլ. 20 %-անոց լուծույթ:*

1.3. ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ

Էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճան: Էլեկտրոլիտի ***դիսոցման աստիճանը*** ***(α)*** հետևյալն է՝

$$\alpha = \frac{x}{n}, \text{ կամ } \alpha = \frac{x}{n} \times 100\%,$$

որտեղ x-ը լուծույթում էլեկտրոլիտի առանձին իոնների վերածված մոլեկուլների թիվն է, n-ը լուծված էլեկտրոլիտում պարունակվող մոլեկուլների ընդհանուր թիվն է: x-ի արժեքը փոխվում է 0-ից (ոչ էլեկտրոլիտների դեպքում), մինչև n (ուժեղ էլեկտրոլիտների դեպքում՝ շատ նոսր լուծույթներում): α-ի արժեքը էլեկտրոլիտների լուծույթներում ընկած են $0 < \alpha \leq 1$ սահմաններում:

Իոնների կոնցենտրացիան: Գրամ-իոնը իոնների զանգվածն է՝ արտահայտված գրամներով և թվապես հավասար է միավոր իոնի համարժեք զանգվածին ածխածնային միավորներով (օրինակ՝ SO_4^{2-}-ի 1 գրամ համարժեքի զանգվածն է 96:2=48 գ):

Էլեկտրոլիտի լուծույթում հիդրատացված ազատ վիճակում գտնվող տվյալ տիպի իոնների C_i կոնցենտրացիան հավասար է՝ $C_i = C\alpha k$, որտեղ C-ն էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիան է, մոլ/լ, α-ն տվյալ լուծույթում էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանն է՝ արտահայտված միավոր բաժիններով, k-ն տվյալ տիպի էլեկտրոլիտի մեկ մոլեկուլի դիսոցման արդյունքում գոյացած իոնների թիվն է:

Դիսոցման հաստատուն: $MA \Leftrightarrow M^+ + A^-$ հավասարմամբ դիսոցվող թույլ էլեկտրոլիտի համար՝ $K = \alpha^2 C \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$, որտեղ K-ն էլեկտրոլիտի դիսոցման հաստատունն է, C-ն էլեկտրոլիտի ընդհանուր կոնցենտրացիան է (մոլ/լ), α-ն տվյալ լուծույթում էլեկտրոլիտի դիսոցման աստիճանն է՝ արտահայտված միավոր բաժիններով:

Լուծելիության արտադրյալ: $K_m A_n$ ընդհանուր տիպի դժվարալուծ էլեկտրոլիտի դեպքում հաստատվում է հետևյալ հավասարակշռությունը՝

$$K_m^{\alpha^+} A_n^{b^-} \Leftrightarrow K_m^{\alpha^+} A_n^{b^-} \Leftrightarrow mK^{\alpha+} + nA^{b-},$$

որտեղ $\boldsymbol{\alpha^+}$-ը և $\boldsymbol{b^-}$-ը իոնների լիցքերն են (վալենտականությունները): Արտահայտության առաջին անդամը գոյատևում է նստվածքի ձևով, երկրորդը և երրորդը էլեկտրոլիտի հագեցած լուծույթներն են ջրում:

$K^{\alpha+}$ և A^{b-} իոնների կոնցենտրացիաների արտադրյալը տվյալ ջերմաստիճանում, լուծույթի հետ հավասարակշռության վիճակում գտնվող պինդ փուլի առկայության դեպքում, տվյալ էլեկտրոլիտի համար հաստատուն մեծություն է և կոչվում է ***լուծելիության արտադրյալ*** (ԼԱ)՝

$$\text{ԼԱ} = \left[K^{\alpha+}\right]^m \times \left[A^{b-}\right]^n = const,\ t = const \text{ դեպքում,}$$

որտեղ $\left[K^{\alpha+}\right]$-ն և $\left[A^{b-}\right]$-ն համապատասխանաբար կատիոնի և անիոնի հավասարակշիռ կոնցենտրացիաներն են գ. իոն/լ-ով:

Ջրածնական (pH) **և** ***հիդրօքսիլ*** (pOH) ***ցուցիչներ:*** Ջրի ***իոնական արտադրյալը (ԻԱ)***՝

$$\text{ԻԱ} = \left[H^+\right] \times \left[OH^-\right] = 10^{-14},$$

որտեղ $\left[H^+\right]$-ը և $\left[OH^-\right]$-ը ազատ ջրածնական և հիդրօքսիլ իոնների կոնցենտրացիաներն են գ. իոն/լ-ով: Այս առնչությունից հետևում է, որ $\left[H^+\right]=\frac{10^{-14}}{\left[OH^-\right]}$ գ.իոն/լ, $\left[OH^-\right]=\frac{10^{-14}}{\left[H^+\right]}$ գ. իոն/լ:

Թթու միջավայրերում՝ $\left[H^+\right]>\left[OH^-\right]$, հիմնային միջավայրերում՝ $\left[H^+\right]<\left[OH^-\right]$, չեզոք լուծույթներում՝ $\left[H^+\right]=\left[OH^-\right]=10^{-7}$ գ. իոն/լ:

Ջրածնական ցուցիչը *(pH)* H^+ իոնների բացասական լոգարիթմն է, իսկ ***հիդրօքսիլը*** (*pOH*)՝ OH^+ իոններինը՝

$$pH=-\lg\left[H^+\right]\ ;\ pOH=-\lg\left[OH^-\right]:$$

1.4. ԲՈՒՖԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՈՒՄԸ

Ինչպես գիտենք, ԴՆԹ-ն, ՌՆԹ- և սպիտակուցները պոլիէլեկտրոլիտային հատկություններով բնական սոպոլիմերներ են, որոնց լուծույթների (ինչպես և սինթետիկ պոլիէլեկտրոլիտների) հետազոտումն իրականացվում է միանգամայն որոշակի պայմաններում: Մեր թվարկած բնական պոլիմերները սովորաբար հետազոտվում են ***բուֆերային լուծույթներում***:

Բուֆերային լուծույթները (անգլերեն՝ ***buffer***, ***buff-*** հարվածը մեղմացնող բառից) ջրածնային իոնների որոշակի կայուն կոնցենտրացիայով լուծույթներ են, որոնց pH-ը քիչ է փոխվում նրանց ոչ մեծ քանակներով ուժեղ թթու կամ հիմք ավելացնելու դեպքում: Սովորաբար այն թույլ թթվի և նրան համալուծ հիմքի կամ թույլ հիմքի և նրան համալուծ թթվի խառնուրդ է: Դրանք թույլ են տալիս պահպանել համակարգի pH-ի արժեքը:

Գոյություն ունի բուֆերային լուծույթների պատրաստման երկու եղանակ.

- համալուծ թթուների և հիմքերի ջրային լուծույթների խառնուրդով,
- հիմքով թույլ թթվի մասնակի չեզոքացմամբ կամ ուժեղ հիմքով թույլ թթվի չեզոքացմամբ:

Սովորաբար մեր կողմից քննարկվող մեթոդներով բնական պոլիմերների հետազոտումն իրականացվում է նրանց շատ նոսր լուծույթների հետազոտմամբ, ուստի փորձարարական սխալներից խուսափելու նպատակով այդ լուծույթների կոնցենտրացիան գերադասում են որոշել ***սպեկտրալ եղանակով***: Այդ նպատակով չափում են հետազոտվող նյութի կլանումը: Դա կարելի է անել, եթե հայտնի է էքստինկցիայի մոլային գործակիցը և գործում է Լամբերտ-Բերի օրենքը:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Ծանոթացում pH-մետրի կառուցվածքին և աշխատանքի սկզբունքին: Գործիքի նկարագրությունը տրամադրվում է:***

2. ***Պատրաստել հանձնարարվող բուֆերային լուծույթը: Լուծույթի կոնցենտրացիան որոշել և՛ կշռային, և՛ սպեկտրալ մեթոդներով: Համեմատել ստացված արդյունքները: Որոշել նաև պատրաստված լուծույթի pH-ը:***

ԳԼՈՒԽ 2. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐ

2.1. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Պոլիմերի լուծումը ցածրամոլեկուլային հեղուկում տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ պոլիմերի և լուծիչի մոլեկուլների փոխազդեցության գումարային էներգիան մեծ է լինում լուծիչի մոլեկուլների միմյանց հետ փոխազդելու և պոլիմերի մակրոմոլեկուլների միմյանց հետ փոխազդելու գումարային էներգիայից:

Պոլիմերները կարող են գոյացնել նախորդ գլխում նկարագրված դիսպերս համակարգերի բոլոր տեսակները՝ ***կախույթներ, էմուլսիաներ, աուսպենզիաներ, կոլոիդ և իսկական լուծույթներ:*** Նրանց իսկական լուծույթներն ունեն սովորական իսկական լուծույթների բոլոր հատկանիշները՝ կոնցենտրացիայի հաստատունություն ժամանակի ընթացքում, կայունություն և միափուլություն:

Սակայն պոլիմերների մակրոմոլեկուլների և լուծիչի մոլեկուլների չափերի հսկայական տարբերությունը նրանց լուծման որոշակի յուրահատկությունների պատճառ է դառնում, որոնցով նրանք տարբերվում են ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթներից: Հիմնական տարբերություններն են՝ պոլիմերների մակրոմոլեկուլների ***լուծմանը նախորդող ուռումը, գոյացած լուծույթների մեծ մածուցիկությունը, դիֆուզման պրոցեսների դանդաղությունը*** և այլն:

Մակրոմոլեկուլների հսկայական չափերի պատճառով, լուծիչում հայտնվելու դեպքում, նախ տեղի է ունենում միայն լուծիչի անհամեմատ փոքր, շարժուն մոլեկուլների ներթափանցում մակրոմոլեկուլների մեջ, որի հետևանքով մակրոմոլեկուլների զբաղեցրած ծավալներն աճում են, այսինքն ***ուռում*** են: Եթե կոմպոնենտների խառնման պրոցեսը սահմանափակվում է միայն դրանով, ապա նման ուռումը կոչվում է ***սահմանափակ***: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց հնարավոր է նյութում միջմոլեկուլային կապերի խզում, որի արդյունքում մակրոմոլեկուլները կբաժանվեն իրարից և

կանցնեն լուծիչ, այսինքն՝ կգոյանա պոլիմերի ***իսկական լուծույթ***: Այսինքն՝ ***սահմանափակ ուռումը ձևափոխվում է անսահմանափակի***: Եթե մակրոմոլեկուլների միջև առկա են միջմոլեկուլային կցակարումներ, ապա դրանց քայքայումը ցանկացած ջերմաստիճանում անհնարին է, ուստի ***կարված պոլիմերները սկզբունքորեն անլուծելի են*** և միայն սահմանափակ ուռեցման են ունակ:

Գործնականում հնարավոր են պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցությունների նորքոհիշյալ տարատեսակները.

- ***Նրանց խառնման դեպքում տեղի չի ունենում լուծիչի ներթափանցում մակրոմոլեկուլի մեջ, այսինքն՝ մակրոշղթան չի ուռում լուծիչում*** (օրինակ, պոլիէթիլենը՝ ջրում):
- ***Խառնման դեպքում տեղի է ունենում սահմանափակ ուռում*** (իրականանում է սահմանափակ կցակարումներով և որոշ գծային կառուցվածքներով պոլիմերների, օրինակ՝ ցելյուլոզի դեպքերում):
- ***Մակրոմոլեկուլները լուծիչում անսահմանորեն ուռում են, այսինքն՝ գոյանում է իսկական լուծույթ:*** Այս դեպքում պոլիմեր-լուծիչ համակարգը անցնում է, այսպես կոչված, պոլիմերի լուծման հիմնական ստադիաներով:

Նոսր լուծույթ համարվում է նրա այն կոնցենտրացիան, որի դեպքում մակրոկծիկները չեն հպվում միմյանց՝ մեկուսացված են: Միայն այս պայմաններում է հնարավոր այս կամ այն եղանակով նկարագրել առանձնացված մակրոմոլեկուլի մոլեկուլային բնութագրերը:

Կիսանոսրացված լուծույթների դեպքում մակրոմոլեկուլներն ունենում են փոխադարձ ծածկման տիրույթներ, սակայն չեն ներթափանցում միմյանց մեջ:

Կոնցենտրիկ լուծույթների դեպքում մակրոմոլեկուլները ներթափանցում են միմյանց մեջ:

2.2. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՄԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ՓՈՒԼԵՐԸ

Պոլիմերների և ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծման սկզբունքային տարբերությունները պայմանավորված են նրանց մոլեկուլների շարժունակության հսկայական տարբերությամբ: Լուծիչում ցածրամոլեկուլային նյութի մոլեկուլների դիսպերսման դեպքում նրանց մոլեկուլների շարժունակությունները գրեթե չեն տարբերվում, քանի որ լուծիչի և լուծվող նյութի մոլեկուլային զանգվածները նույն կարգի են: Ցածրամոլեկուլային լուծիչին պոլիմեր ավելացնելու դեպքում, քանի որ նրանց մոլեկուլային զանգվածների տարբերությունը հսկայական է, մակրոմոլեկուլների շարժունակությունը բազմաթիվ անգամներ փոքր է լինում լուծիչի մոլեկուլների շարժունակությունից: Դրանով է հենց պայմանավորված պոլիմերների լուծման յուրահատկությունը, որը բաղկացած է չորս հիմնական ստադիաներից.

- Առաջինում ***մակրոմոլեկուլները և լուծիչը խառնվում են միմյանց, գոյանում է պոլիմերի և լուծիչի հետերոգեն համակարգ:***

- Երկրորդում ***լուծիչը ներծծվում է պոլիմերի մեջ, արդյունքում պոլիմերի ծավալն ածում է և առաջանում է պոլիմերից և լուծիչից գոյացած հետերոգեն համակարգ:***

- Երրորդում ***լուծիչի մոլեկուլները մակրոմոլեկուլներին բաժանում են միմյանցից, տեղի է ունենում համակարգի բաղադրիչների փոխադարձ դիֆուզիա, սակայն համակարգը դեռևս հետերոգեն է:***

- Չորրորդում ***մակրոմոլեկուլները հավասարաչափ բաշխվում են ցածրամոլեկուլային հեղուկում, որի արդյունքում գոյանում է հոմոգեն համակարգ, պոլիմերի իսկական լուծույթ հեղուկում:***

2.3. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԱԶԴՈՂ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԸ

Պոլիմերների լուծման պրոցեսի վրա ազդող հիմնական գործոններն են նրա ***քիմիական կազմը, պոլիմերի և լուծիչի բևեռայնությունները, մակրոշղթաների ճկունությունները, նրանց մոլեկուլային զանգվածներն ու ձևերը և ջերմաստիճանը:*** Պոլիմերի քիմիական կազմով են պայմանավորված նրա բոլոր հատկությունները, այդ թվում նաև լուծելիությունը: Հարկավոր է նկատի ունենալ, որ պոլիմերի տարրական օղակի նույնիսկ չնչին փոփոխությունը էականորեն ազդում է նրա լուծելիության վրա: Ապացուցված է.

Որքան ավելի մոտ են պոլիմերի և լուծիչի բևեռայնությունները, այնքան ավելի հավանական է պոլիմերի լուծումը տվյալ լուծիչում:

Գործում է հետևալ կանոնը՝ նմանը լուծվում է նմանում:

Բևեռային կառուցվածքով մակրոմոլեկուլների լուծումը շատ ավելի հավանական է բևեռային լուծիչներում և հակառակը:

Էական է նաև մակրոմոլեկուլների ***ճկունության*** ազդեցությունը նրանց լուծման պրոցեսի վրա, քանի որ լուծման պրոցեսն իրականացվում է մակրոշղթաների միմյանցից անջատման և լուծիչում նրանց դիֆուզման մեխանիզմով: Ճկուն շղթայավոր մակրոմոլեկուլներն ավելի հեշտ են իրականցնում այդ պրոցեսը, քան կոշտ շղթայավորները:

Պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածն անմիջականորեն ազդում է միջմոլեկուլային փոխազդեցությունների ինտենսիվության վրա, ուստի որքան այն ավելի մեծ է, այնքան ավելի փոքր է մակրոմոլեկուլների լուծելիությունը:

Հետագայում կտեսնենք, որ այդ հանգամանքը հաջողությամբ կիրառվում է պոլիմերների ֆրակցիոնացումն իրականացնելու համար: Պատճառը դա է, որ կարված պոլիմերները կորցնում են լուծելիությունը, քանի որ կարման արդյունքում աճում է նրաց և՛ մոլեկուլային զանգվածը, և՛ կոշտությունը:

Լուծելիությունը կախված է նաև մակրոմոլեկուլների կարգավորվածության աստիճանից: Դրա աճին զուգընթաց լուծելիությունը նվազում է: Ահա թե ինչու է ***բյուրեղային կառուցվածքով պոլիմերների լուծելիությունն ավելի փոքր, քան ամորֆ կառուցվածքով պոլիմերներինը:***

Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց սովորաբար աճում է մակրոմոլեկուլների լուծելիությունը ի հաշիվ նրանց ճկունության և շարժունակության աճի, բացառությամբ ***պոլիէլեկտրոլիտների***, որոնց լուծելիությունը նվազում է ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց: Պատճառն այն է, որ ջերմաստիճանի աճը մեծացնում է պոլիէլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը, որի արդյունքում աճում են մակրոմոլեկուլների կոշտությունն ու չափերը, արդյունքում նվազում է նրանց լուծելիությունը:

Նոսր պոլիմերային լուծույթներում ճկուն շղթայավոր մակրոմոլեկուլները ձեռք են բերում վիճակագրական կծիկների կոնֆորմացիա, որոնց զբաղեցված ծավալում մակրոկծիկի սեփական ծավալների գումարը 1 %-ի կարգի է և նվազում է մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց: Այդ հանգամանքը՝ մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային զանգվածի ազդեցությունը պոլիմերային լուծույթի հատկությունների վրա հանգեցնում է նրան, որ ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթների, կոնցենտրացիան միարժեք չափանիշ չի պոլիմերային լուծույթը նոսր կամ կոնցենտրիկ համարելու համար:

2.4. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Մենք արդեն բավականին տեղեկացված ենք բարձրամոլեկուլային միացությունների ստացման մանրամասներին: Ներկայումս անցկացվող լաբորատոր պարապմունքների ընթացքում նախատեսված է նաև ծանոթանալ ռադիկալային պոլիմերման յուրահատկություններին: Արդեն իսկ գիտենք, որ ռադիկալային պոլիմերման ***արագության հավասարումն*** ունի հետևյալ տեսքը՝

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{աճ}[M]\left(\frac{2k_i f(I)}{k_{խզ}}\right)^{1/2},$$

որտեղ [M]-ը մոնոմերի կոնցենտրացիան է, k_i-ն, $k_{աճ}$-ը և $k_{խզ}$-ը համապատասխանաբար շղթայի հարուցման, աճի և խզման ռեակցիաների արագությունների հաստատուններն են, f(I)-ն հարուցիչի կոնցենտրացիան է:

Պոլիմերացման միջին աստիճանի հավասարումն ունի հետևյալ տեսքը՝

$$\overline{P}_n = \frac{\Delta M}{n} = \frac{\alpha[M]_0}{[I]_0(1-e^{-k_i t})},$$

որտեղ $[M]_0$-ն մոնոմերի ելակետային կոնցենտրացիան է, ΔM-ը պոլիմերված մոնոմերի քանակն է, n-ը գոյացած մակրոմոլեկուլների թիվն է, α-ն պրոցեսի կոնվերսիան է, $[I]_0$-ն հարուցիչի ելակետային կոնցենտրացիան է, k_i-ն հարուցման ռեակցիայի արագության հաստատունն է, t-ն՝ ժամանակը:

Տեսության մանրամասների վերհիշման համար առաջարկվում է [3] հղումը:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Պոլիստիրոլի ստացումը բլոկում ստիրոլի ջերմային պոլիմերումից: Ստացված նմուշներն օգտագործել մածուցիկաչափության և լուսացրման մեթոդներով աշխատելիս:***

Անհրաժեշտ պարագաներ. թարմ թորված ստիրոլ – 10 մլ, ապակյա ամպուլա – 50 մլ, պիպետ, ջերմապահարան:

Աստիճանավորված պիպետով ապակյա ամպուլայի մեջ լցնել 10 մլ ստիրոլ: Ամպուլան զոդել, տեղավորել մինչև 170° C տաքացված ջերմապահարանի մեջ և պահել 3-5 ժամ: Պրոցեսի վերջում ամպուլան հանել պահարանից, թողնել սառի և ամպուլայի նեղացած մասում խարտոցով խազել: Այնուհետև այն փաթաթել լաթով և ջարդելով ամպուլան՝ ազատել ստացված պոլիմերի բլոկը: Ստացվում է պոլիստիրոլի պինդ, թափանցիկ բլոկ՝մոտավորապես 98 % ելքով:

Ստացված պոլիմերը լուծել տոլուոլում (պատրաստել 2 %-անոց լուծույթ) և նստեցնել հնգապատիկ ծավալով էթանոլում: Նստվածքն առանձնացնել և չորացնել ջերմապահարանում, 80° C ջերմաստիճանում, մինչև հաստատուն կշիռ:

2. ***Պոլիկարբինոլի ստացումը լուծույթում կարբինոլի ջերմային պոլիմերումից: Ստացված նմուշներն օգտագործել մածուցիկաչափության և լուսացրման մեթոդներով աշխատելիս:***

Անհրաժեշտ պարագաներ. թարմ թորված կարբինոլ – 10 մլ, ապակյա ամպուլա – 50 մլ, պիպետ, ջերմապահարան:

Աստիճանավորված պիպետով ապակյա ամպուլայի մեջ լցնել 10 մլ կարբինոլ (դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլ) և 0,1 գ բենզոիլ պերօքսիդ: Ամպուլան, զոդել, տեղավորել մինչև 40° C տաքացված ջերմապահարանում և պահել 2 օր: Պրոցեսի վերջում ամպուլան հանել

պահարանից, թողնել սառի և ամպուլայի նեղացած մասում խարտոցով խազել: Այնուհետև այն փաթաթել լաթով և ջարդելով ամպուլան՝ ազատել ստացված պոլիմերի բլոկը: Ստացված պոլիմերը լուծել ացետոնում (պատրաստել 2 %-անոց լուծույթ) և նստեցնել տասնապատիկ ավելի ծավալով ջրում: Նստվածքն առանձնացնել և չորացնել ջերմապահարանում, 50^0 C ջերմաստիճանում մինչև հաստատուն կշիռ:

3. Պոլիակրիլաթթվի ստացումը լուծույթում ակրիլաթթվի ջերմային պոլիմերումից: Ստացված նմուշներն օգտագործել որպես պոլիէլեկտրոլիտ մածուցիկաչափության մեթոդով աշխատելիս:

Անհրաժեշտ պարագաներ. թարմ թորված ակրիլաթթու – 4 մլ, մեթանոլ- 25 մլ, բենզոիլ պերօքսիդ – 40 մգ, ապակյա ամպուլա – 50 մլ տարողությամբ, պիպետ, ջերմապահարան:

Աստիճանավորված պիպետով ապակյա ամպուլայի մեջ լցնել 25 մլ մեթանոլ, 40 մգ բենզոիլ պերօքսիդ և 4 մլ ակրիլաթթու: Ամպուլան թափահարել, զոդել, տեղավորել մինչև 60^0 C տաքացված ջերմապահարանում և պահել 24 ժամ: Պրոցեսի վերջում ամպուլան հանել պահարանից, թողնել սառի և ամպուլայի նեղացած մասում խարտոցով խազել: Այնուհետև այն փաթաթել լաթով և ջարդելով ամպուլան՝ ազատել ստացված պոլիմերի լուծույթը: Այն քառապատիկ նոսրացնել, նստեցնել հնգապատիկ ավելի ծավալով ացետոնում: Նստվածքն առանձնացնել և չորացնել ջերմապահարանում, 50^0 C ջերմաստիճանում, մինչև հաստատուն կշիռ:

2.5. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՄԸ ԵՎ ՏԱՐԲԵՐ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԼՈՒԾՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ

Ցածրամոլեկուլային հեղուկների հետ պոլիմերների փոխազդեցության դեպքում կարող են առաջանալ ***դիսպերս համակարգեր***՝ իսկական լուծույթների, կոլոիդ համակարգերի և դոնդողների տեսքով:

Իսկական լուծույթներ են կոչվում այն դիսպերս համակարգերը, որոնցում բաղադրիչները մասնատվում են մինչև մոլեկուլների, իոնների կամ ատոմների:

Իսկական լուծույթները ջերմադինամիկորեն կայուն, միափուլ, հավասարակշիռ համակարգեր են, քանի որ առաջանում են ինքնաբերաբար՝ բաղադրիչների խառնման դեպքում: Հավասարակշռության մեջ գտնվելու հետևանքով՝ իսկական լուծույթների բաղադրությունը (կոնցենտրացիան) չի փոխվում ժամանակի ընթացքում: Իսկական լուծույթների կամայական վիճակը բնորոշվում է որոշակի ջերմաստիճանով, ճնշումով և լուծույթի կազմով: Արտաքին պայմանների փոփոխության դեպքում իսկական լուծույթի բնութագրիչները փոխվում են, սակայն նախկին պայմանները վերականգնելու դեպքում, այն ինքնաբերաբար վերադառնում է ելավիճակին: Այսինքն՝

իսկական լուծույթներում բոլոր պրոցեսներն ընթանում են դարձելի ձևով:

Այս հանգամանքը լուծույթի իսկական լինելու ամենաէական հատկանիշներից մեկն է:

Առաջիկայում իսկական լուծույթներին պարզապես կանվանենք լուծույթներ:

Սկզբնական շրջանում պոլիմերային լուծույթներին վերագրում էին ***միցելային*** բնույթ: Ենթադրվում էր, որ պոլիմերային նյութերը բաղկացած են միջմոլեկուլային կապերով կապված մի քանի տասնյակ մակրոմոլեկուլներից բաղկացած միցելներից, որոնք լուծույթ են անցնում անփոփոխ ձևով: Գրեմի կողմից առաջարկվել էր «***կոլոիդ լուծույթ***» հասկացությունը: Այնուհետև 20-րդ դարի 40-ական թվականներին Շտաուդինգերի կողմից առաջ քաշվեց պոլիմերային լուծույթների ***մոլեկուլային դիսպերսության*** գաղափարը, որը և ընդունված է ժամանակակից գիտության մեջ: Պոլիմերային լուծույթների որոշ նմանությունը կոլոիդ համակարգերին մեկնաբանվում է մակրոմոլեկուլների մեծ չափերով:

Դիտարկենք պոլիմերների լուծման պրոցեսը: Պոլիմերային լուծույթներն ունեն որոշակի առանձնահատկություններ, որոնցով նրանք էականորեն տարբերվում են ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթներից: Դրանք են՝ ***լուծմանը նախորդող ուռումը, լուծույթների մեծ մածուցիկությունը, դիֆուզիոն պրոցեսների դանդաղությունը և կիսաթափանցիկ թաղանթներով անցնելու անկարողությունը***: Այս բոլոր առանձնահատկությունները պայմանավորված են խառնվող բաղադրիչների մասնիկների չափերի հսկայական տարբերությամբ:

Գործնականում պոլիմերները լուծվում են ինքնաբերաբար, սակայն ի տարբերություն ցածրամոլեկուլային նյութերի, պոլիմերային նյութը նախքան լուծվելը ***ուռում է***, այսինքն՝ կլանելով լուծիչի մոլեկուլներին մեծացնում է իր ծավալը: Ուռման պատճառը մակրոմոլեկուլների և լուծիչի մոլեկուլների չափերի, հետևաբար նաև նրանց դիֆուզման արագությունների, հսկայական տարբերությունն է: Ուստի լուծման սկզբում նախ իրականանում է, գործնականում միակողմանի, ***լուծիչի մոլեկուլների դիֆուզիա պոլիմերի մեջ***: Ընդ որում՝ ուռման ընթացքում լուծիչը ոչ թե զբաղեցնում է պոլիմերային նմուշում առկա դատարկությունները, այլ փոխազդելով մակրոմոլեկուլների հետ, փոխում է նրանց կառուցվածքը, որի արդյունքում էա-

կանորեն փոխվում է նմուշի ծավալը: Արդյունքում ստացվում է հեղուկի խիտ լուծույթ պոլիմերում: Փաստորեն, ուռման պրոցեսում պոլիմերը խաղում է լուծիչի դեր, իսկ հեղուկը՝ լուծվող նյութի: Եթե ուռումն անսահմանափակ է, ապա մակրոշղթաներն իրենց ճկունության առկայության պատճառով սեգմենտ առ սեգմենտ թափանցում են լուծիչի մեջ: Գոյանում է հետզհետե աճող կոնցենտրացիայով լուծույթի շերտ, որը գոյատևում է խիտ լուծույթի շերտի հետ: Արդյունքում, որոշ ժամանակ անց, շերտերի կոնցենտրացիաները հավասարվում են և առաջանում է հոմոգեն միափուլ համակարգ՝ ***պոլիմերի իսկական լուծույթ***: Վերջին տերմինն օգտագործվում է անալոգիայով: Վերհիշենք, որ իսկական կոչվում է այն հավասարակշռությունը, որը կախված չէ դրան անցնելու ուղուց:

Սովորաբար տվյալ պոլիմերն ***անսահմանափակ ուռում է*** (լուծվում է) քիչ թվով լուծիչներում: Լուծիչներից շատերում այն ***սահմանափակ ուռման է*** ենթարկվում: Այս դեպքում պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցությունը սահամանափակվում է մակրոմոլեկուլների կողմից ցածրամոլեկուլային հեղուկի կլանումով: Առաջանում են միմյանց հետ գոյատևող երկու փուլեր՝ ***հեղուկի լուծույթ պոլիմերում*** (ուռած պոլիմերային նմուշ) և մաքուր լուծիչ (եթե պոլիմերն ընդհանրապես չի լուծվում տվյալ հեղուկում) կամ ***պոլիմերի հագեցած նոսր լուծույթ*** հեղուկում (եթե պոլիմերի լուծելիությունը սահմանափակ է):

Գործնականում շատ կարևոր է կանխատեսել պոլիմերի ուռելու ունակությունը այս կամ այն հեղուկ կամ գազային միջավայրերում: Այն գնահատվում է ուռման աստիճանով, որն արտահայտվում է ***պոլիմերի զանգվածի կամ ծավալի միավորին բաժին ընկնող, պոլիմերի կողմից կլանված հեղուկի կամ նրա գոլորշու քանակով:***

Ուռման աստիճանը կարող է որոշվել կշռային կամ ծավալային եղանակով: Կշռային եղանակով աշխատելու դեպքում որոշում են պոլիմերի կշիռը ուռումից առաջ ու հետո և հաշվում ուռման աստիճանը հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0},$$

որտեղ α -ն ***զանգվածային ուռման աստիճանն*** է, m_0 -ն և m -ը պոլիմերային նմուշի զանգվածներն են ուռումից առաջ և հետո:

Պոլիմերի ուռման աստիճանը ծավալային եղանակով որոշելիս, որոշում են պոլիմերի ծավալը ուռումից առաջ ու հետո և հաշվում պոլիմերի ***ծավալային ուռման աստիճանը***՝

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

որտեղ V_0 -ն և V -ն պոլիմերային նմուշի ծավալն է ուռումից առաջ և հետո:

Բնականաբար, ուռման աստիճան հասկացությունը կիրառելի է միայն սահմանափակ ուռող պոլիմերների համար, քանի որ անսահմանափակ ուռող պոլիմերը սկսում է լուծվել, և պրոցեսի ընթացքում նրա զանգվածը նվազում է:

Ուռման աստճանի սահմանային արժեքը գտնելու նպատակով, այն որոշում են ժամանակի տարբեր պահերին և կառուցում ուռման աստիճանի կախումը ժամանակից: Այդ կախվածության վրա հորիզոնական տիրույթի գոյացումը համապատասխանում է ուռման ***սահմանային*** կամ ***հավասարակշռված*** արժեքին:

Նշենք, որ կարված պոլիմերների ուռումը պետք է տարբերել սովորական պոլիմերների ուռումից: Տարածական ցանցի առկայության դեպքում պոլիմերային նմուշը սկզբունքորեն անլուծելի է անկախ լուծիչի թերմոդինամիկական որակից և լուծման պայմաններից, քանի որ միջմոլեկուլային կապերն այս դեպքում քիմիական են: Իսկ սովորական պոլիմերը, եթե սահմանափակ ուռում է ինչ որ լուծիչում, ապա սկզբունքորեն նրա համար կարելի է գտնել լուծիչ կամ փոփոխել լուծման պայմանները, ասենք՝ բարձրացնել ջերմաստիճանը և ստանալ իսկական լուծույթ:

Այժմ քննարկենք տարբեր գործոնների ազդեցությունը պոլիմերների լուծելիության վրա:

Պոլիմերի լուծման հնարավորությունը այս կամ այն հեղուկում կախված է պոլիմերի և լուծիչի ***քիմիական կառուցվածքից***, առաջին հերթին՝ վերջինիս ***բևեռայնությունից:*** Եթե պոլիմերի և լուծիչի բևեռայնությունները մոտ են միմյանց, ապա նույն և տարբեր բնույթի մոլեկուլների փոխազդեցությունների արժեքները գրեթե նույնն են, ուստի այսպիսի լուծիչում տեղի է ունենում պոլիմերի սահնանափակ կամ անսահման ուռում: Եթե մակրոշղթաների մոնոմերային օղակների և լուծիչի մոլեկուլների բևեռայնությունները խիստ տարբեր են միմյանցից, ապա ուռում չի նկատվում: Այսպիսով ***բևեռային կառուցվածքով մակրոմոլեկուլները լուծվում են բևեռային լուծիչներում, չեն լուծվում ոչ բևեռային հեղուկներում և հակառակը:*** Փաստորեն լուծիչ ընտրելու սկզբունքը հետևյալն է՝ ***նմանը լուծվում է նմանում***:

Մակրոմոլեկուլների համար բնորոշ են ջերմային շարժման երկու տարատեսակներ՝ ***մակրոմոլեկուլի շարժումը որպես ամբողջություն*** և ***նրա առանձին մասերի շարժումը միմյանց նկատմամբ:*** Շարժման երկրորդ տարատեսակը բնորոշում է մակրոմոլեկուլի ճկունությունը՝ այն իրականանում է ***պոտենցիալային պատնեշի*** հաղթահարմամբ: Պտտման պոտենցիալային պատնեշը մակրոմոլեկուլի երկու տարբեր կոնֆորմացիաների՝ պոտենցիալ էներգիայի առավելագույն և նվազագույն արժեքներին համապատասխանող կոնֆորմացիաների պոտենցիալ էներգիաների տարբերությունն է՝ $\Delta E_p = E_{\max} - E_{\min}$: Պոլիմերներից շատերի պոտենցիալային պատնեշը մեծ չէ և կարող է հաղթահարվել սենյակային ջերմաստիճաններում՝ ջերմային շարժման էներգիայի հաշվին, այսինքն՝ $\Delta E_p L < kT$ դեպքում մոլեկուլները ճկուն են:

Քանի որ մակրոշթայի ճկված տեսքն իրականացվում է ավելի մեծ թվով կոնֆորմացիաների միջոցով, իսկ ձգվածը՝ միայն մեկով, ուստի ճկված մակրոմոլեկուլի էնտրոպիան ավելի մեծ է, քան ձգվա-

ծինը: Իրոք, Բոլցմանի բանաձևի համաձայն՝ $S = k \ln W$, որտեղ k -ն Բոլցմանի հաստատունն է, իսկ W -ն՝ ***ջերմադինամիկական հավանականությունը*** (մեր դեպքում՝ ***տվյալ պայմաններում մակրոմոլեկուլի վիճակն ապահովող միկրովիճակների (կոնֆորմացիաների) թիվն է***):

Այս առնչությամբ որոշվող էնտրոպիան կոչվում է ***կոնֆորմացիոն***. այն կարող է ունենալ զգալի արժեք և մեծ նշանակություն ունի մակրոմոլեկուլների հետ ընթացող պրոցեսներում, մասնավորապես՝ նրանց լուծման պրոցեսում:

Պոլիմերի լուծումն ուղեկցվում է համակարգի էնտրոպիայի աճով:

Պոլիմերների լուծելիությունն աճում է նրա մակրոշղթաների ճկունության աճին զուգընթաց:

Քանի որ լուծման մեխանիզմը այն է, որ մակրոշղթաները բաժանվում են միմյանցից և դիֆուզվում հեղուկի մեջ, ուստի ճկունության աճին զուգընթաց ինտենսիվանում է մակրոշղթաների օղակների ջերմային շարժումը, և դրանով իսկ՝ դյուրին է դառնում նրանց անջատումը միմյանցից: Մակրոշղթաների ճկունությունը, իր հերթին, կախված է նրանց բևեռայնությունից:

Բևեռայնության աճին զուգընթաց ճկունությունը նվազում է:

Ուստի, սովորաբար ոչ բևեռային կառուցվածքով մակրոմոլեկուլների լուծելիությունն ավելի մեծ է:

Բնականաբար, որքան բարձր է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը, այնքան ավելի մեծ է նրա մակրոշղթաների փոխազդեցության էներգիան: Ուստի.

Պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց լուծելիությունը նվազում է:

Պատճառը դա է, որ երբեմն տվյալ հոմոլոգիական շարքի փոքր մոլեկուլային զանգվածով անդամները տվյալ պայմաններում լուծվում են տվյալ հեղուկում, այն դեպքում, երբ բարձր անդամները անլուծելի են նույն հեղուկում: Այս հանգամանքը՝ պոլիմերհոմոլոգիական շարքի անդամների լուծելիության կախումը նրանց մոլեկուլային զանգվածից, լայնորեն օգտագործվում է պոլիմերների ***ֆրակցիոնացման*** համար:

Պոլիմերի բյուրեղայնության աճին զուգընթաց լուծելիությունը նվազում է:

Դա բյուրեղային կառուցվածքին բնորոշ միջմոլեկուլային փոխազդեցության մեծ էներգիայի հետևանք է: Մեծ բյուրեղայնությամբ պոլիմերները սենյակային ջերմաստիճաններում չեն լուծվում նույնիսկ նման բևեռայնությամբ հեղուկներում: Նման պոլիմերների լուծումն ապահովելու համար կարիք է լինում զգալիորեն բարձրացնել ջերմաստիճանը:

Ջերմաստիճանի աճը սովորաբար մեծացնում է պոլիմերների լուծելիությունը:

Պատճառն ակնհայտ է՝ ջերմաստիճանի աճի արդյունքում խզվում են մակրոմոլեկուլների միջև առկա ֆիզիկական կապերը, այսինքն՝ պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցության էներգիան ավելի մեծ է դառնում պոլիմեր-պոլիմեր փոխազդեցության էներգիայից՝ թեկուզ հենց ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց մակրոմոլեկուլների ճկունության աճի հետևանքով: ***Բացառություն են պոլիէլեկտրոլիտները, որոնց լուծելիությունը նվազում է ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց:*** Պատճառն այն է, որ ջերմաստիճանը աճելիս մեծանում է պոլիէլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը, հետևաբար նաև՝ միջմոլեկուլային փոխազդեցության էներգիան:

2.6. ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Պոլիմերային լուծույթներում հնարավոր են տարբեր ինտենսիվությամբ փոխազդեցություններ: Դրանցից ամենաինտենսիվը՝ ***քիմիական փոխազդեցությունը,*** չենք դիտարկի, քանի որ այս փոխազդեցության արդյունքում լուծույթում գոյանում են նոր նյութեր, այսինքն՝ փոխվում է հետազոտվող պոլիմերի բնույթը: Նշենք միայն, որ հետազոտման նպատակով պոլիմերային լուծույթ պատրաստելիս հարկավոր է ընտրել այնպիսի լուծիչ, որ բացառվի քիմիական փոխազդեցության հնարավորությունը բաղադրիչների միջև: Ապացուցված է, որ լուծույթում քիմիական փոխազդեցությունների բացակայության դեպքում լուծույթի բոլոր հատկությունների կախումը լուծույթի կազմից անընդհատ է այն դեպքում, երբ նոր նյութ առաջանալու դեպքում վերոհիշյալ անընդհատությունը որոշ կետերում, այսպես կոչված, ***սինգուլյար կետերում,*** խզվում է: Եթե լուծույթի հատկությունների կախումը լուծույթի կազմից խզումներ չունի, ապա նրանում քիմիական փոխազդեցությունները բացակայում են: Դա նշանակում է, որ բաղադրիչ մոլեկուլների միջև գործում են սովորական ***Վան-դեր-Վալսյան փոխազդեցություններ*** կամ ***ջրածնական կապեր***, եթե վերջիններս տվյալ պայմաններում հնարավոր են: Ընդհանուր դեպքում դրանք բոլորը կոչվում են ***ֆիզիկական փոխազդեցություններ***:

Լուծույթում տարբեր բնույթի մոլեկուլների փոխազդեցությունը կոչվում է ***սոլվատացիա*** և դրա արդյունքում առաջացած գոյակցությունները՝ ***սոլվատներ***, իսկ նույն բնույթի մոլեկուլների փոխազդեցությունը՝ ***ասոցացիա*** և դրա հետևանքով առաջացած գոյակցությունները՝ ***ասոցիատներ***:

Սոլվատներ և ասոցիատներ գոյանում են այն մոլեկուլային համակարգերում, որտեղ բաղադրիչների միջև հնարավոր են ինտենսիվ միջմոլեկուլային փոխազդեցություններ: Սովորաբար դրանք այն նյութերն են, որոնց կազմում կան խիստ բևեռային կամ ջրածնական

կապերի ունակ ֆունկցիոնալ խմբեր: Օրինակ՝ նման ֆունկցիոնալ խմբեր պարունակող մակրոշղթաները ոչ բևեռային հեղուկներում, գրեթե անկասկած, կգոյացնեն ասոցիատներ: Մյուս կողմից՝ սոլվատացման հնարավորությունը լուծույթ ստանալու համար անհրաժեշտ է, այլապես անհնարին կլինի ստանալ մոլեկուլային լուծույթ: Սոլվատների գոյացումը բաղադրիչների միջև էներգետիկական փոխազդեցության արդյունք է, ուստի պետք է ուղեկցվի համակարգի ***ներքին էներգիայի*** փոփոխությամբ: Ուստի այն եղանակները, որոնցով որոշվում է սոլվատացված մակրոմոլեկուլների կողմից գրավված լուծիչի մոլեկուլների քանակը, այլ կերպ՝ ***կապված լուծիչի քանակը***, պետք է հիմնված լինեն այնպիսի ֆիզիկական մեծությունների որոշման վրա, որոնք կախված են միջմոլեկուլային փոխազդեցության էներգիայից: Այդպիսի մեծություններ են, օրինակ՝ ***լուծման ջերմությունը, լուծույթի սեղմելիությունը, դիէլեկտրիկական թափանցելիությունը*** և այլն: Համապատասխան հետազոտությունները ցույց են տվել, որ պոլիմերային լուծույթում կապված լուծիչի քանակը մեծ չէ՝ մոտավորապես 0,5 գ լուծիչ՝ 1 գ լուծված պոլիմերին: Փաստորեն մակրոմոլեկուլի յուրաքանչյուր բևեռային խումբ դեպի իրեն է ձգում լուծիչի մոլեկուլների 1-2 բևեռային խումբ: Մնացած լուծիչը ազատ վիճակում է գտնվում լուծույթում՝ էներգետիկորեն չի փոխազդում պոլիմերի հետ: Այսինքն՝ ***լուծիչի մոլեկուլների հիմնական քանակը լուծույթում ազատ է՝ մակրոշղթաների հետ էներգետիկորեն չի փոխազդում:***

Պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի հետազոտման տեսանկյունով, առավել կարևոր է ասոցիատների առաջացման հաշվառումը, քանի որ վերջիններիս գոյացումը աղճատում է գործնականում չափվող այն ֆիզիկական մեծությունների արժեքները, որոնք պայմանավորված են լուծված մակրոշղթաների և՛ թվով, և՛ չափերով: Ասոցիատներ գոյանում են այն դեպքում, երբ պոլիմեր-պոլիմեր փոխազդեցությունը ավելի ուժեղ է լինում, քան պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցությունը:

Ցանկացած իսկական լուծույթում, եթե այն անսահման նոսր չէ, առաջանում են ***կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիաներ***, որոնք պայմանավորված են լուծված նյութի մոլեկուլների միջև եղած փոխազդեցությամբ: Կոնցենտրացիայի այդպիսի շեղումները որոշ պայմաններում կարող են մեծանալ և պատճառ հանդիսանալ ժամանակավորապես գոյատևող և ջերմային շարժման շնորհիվ պարբերաբար քայքայվող միացությունների՝ ասոցիատների առաջացման: Բնականաբար, շատ նոսր լուծույթների դեպքում ասոցիատներ չեն գոյանա և կունենանք մեկուսացված մակրոմոլեկուլներ: Վերջավոր կոնցենտրացիաների դեպքում ասոցիատների գոյացումն անխուսափելի է, եթե մակրոշղթաները տվյալ պայմաններում ունակ են ասոցիացիայի:

Լուծույթներում մակրոմոլեկուլների ասոցիատների գոյացման հավանականությունը առանձնապես մեծ է այն դեպքում, երբ նրանց կազմում առկա են ջրածնական կապերի ունակ ֆունկցիոնալ խմբեր (-OH, -COOH, -CONH, -NH, $-NH_2$ և այլն):

Ջրածնական կապերը միջանկյալ դիրք են գրավում քիմիական և ֆիզիկական փոխազդեցությունների միջև: Այդ կապերի առկայությամբ են պայմանավորված շատ նյութերի հատկություններ: Օրինակ՝ այն փաստը, որ ջրի խտությունն առավելագույնն է ~ 4^0C ջերմաստիճանում, շատ բանով պայմանավորված է ջրի մոլեկուլների միջև ջրածնական կապերի գոյությամբ: Եթե ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց ջրի խտությունը աճեր, ապա սառույցի խտությունը ջրի խտությունից մեծ լինելու պատճառով ծովերն ու օվկիանոսները կսառեյին մինչև հատակը, ուստի անհնարին կդառնար կենդանի բնության գոյությունը:

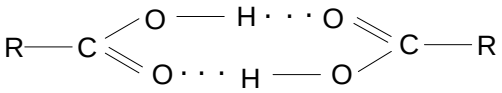
Մեծ է ջրածնական կապերի դերը նաև կենսաօբյեկտների հատկություններում: Մասնավորապես, ջրածնական կապերի առկայությամբ է բացատրվում կարևորագույն կենսապոլիմերների՝ ԴՆԹ-ի,

ՌՆԹ-ի ու սպիտակուցների մակրոմոլեկուլների բնորոշ պարուրաձև կառուցվածքը և ֆունկցիաների յուրահատկությունները:

Ջրածնական կապի առաջացումը պայմանավորված է ջրածնի ատոմի կառուցվածքի յուրահատկություններով: Նախ՝ ջրածնի ատոմի իոնը պարզապես պրոտոն է, որի չափերը 10^5 անգամ ավելի փոքր է այլ իոնների չափերից: Ուստի այդ իոնը գործնականում կարելի է համարել նյութական կետ: Երկրորդ յուրահատկությունն այն է, որ ջրածնի ատոմում էլեկտրոնը շատ ուժեղ կապված է պրոտոնին: Ջրածնի ատոմի իոնացման պոտենցիալը 13.5 էՎ է, որը մի քանի անգամ մեծ է այլ ատոմների իոնացման պոտենցիալներից: Դա նշանակում է, որ իոնական բյուրեղներ առաջացնելիս այն իրեն պահում է այլ ատոմներից տարբերվող վարքով: Մասնավորապես, պրոտոնը կարծես թե անմիջականորեն նստում է բացասական իոնի մակերևույթին, որի արդյունքում ստացվում են այնպիսի կառուցվածքներ, որոնք հնարավոր չեն այլ իոնների դեպքում:

Ջրածնական կապի առաջացման որակական մեխանիզմն այսպիսին է. քանի որ ջրածնի ատոմն այլ ատոմների համեմատ ունի շատ փոքր չափեր, ուստի նրա միջուկը կարող է շատ մոտենալ այնպիսի ատոմների, որոնք կապված են կովալենտ կապերով: Եթե ջրածնի ատոմն ինքն է կապված որևէ էլեկտրաբացասական ատոմի հետ, ապա, եթե մոլեկուլները մոտենան այնպիսի հեռավորության վրա, որ հնարավոր լինի պրոտոնի անցում, վերջինս կձգվի փոխազդող մոլեկուլների երկու ատոմների կողմից հավասարապես:

Սխեմատիկորեն ջրածնական կապը կարբօքսիլ խմբերի միջև կարող ենք ներկայացնել այսպես՝



որտեղ կետերով պատկերված է ջրածնական կապը, գծիկով՝ կովալենտ (քիմիական) կապը:

Ջրածնական կապի էներգիան կարգով փոքր է քիմիական կապի էներգիայից (1∼10էՎ), սակայն զգալիորեն մեծ է Վան-դեր-Վաալսյան փոխազդեցության էներգիայից (~10 անգամ):

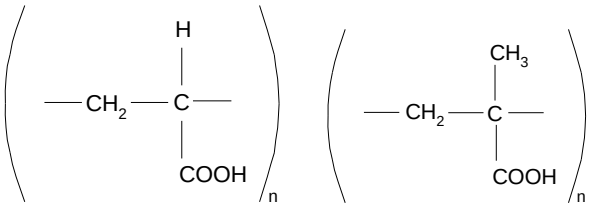
Ջրածնական կապը կարող է լինել ինչպես ***միջմոլեկուլային***, այնպես էլ ***ներմոլեկուլային***: Բնականաբար պոլիմերների լուծույթներում գոյացող և՛ միջմոլեկուլային, և՛ ներմոլեկուլային ջրածնական կապերը բացասաբար են անդրադառնում մեր խնդրի լուծման հաջողության վրա այն իմաստով, որ առաջին դեպքում համակարգում առկա են լինում մակրոմոլեկուլների ջրածնական կապով կապված ագրեգատներ, իսկ երկրորդ դեպքում մակրոշղթաների չափերը փոքրանում են նրանց կոմպակտացման հետևանքով: Ուստի բարձրամոլեկուլային նյութերի մոլեկուլային բնութագրերը նրանց լուծույթների հետազոտման միջոցով որոշելու ժամանակ պետք է աշխատել լուծույթներում անհրաժեշտ քանակով ***ջրածնական կապի ակցեպտորների*** առկայության պայմաններում: Դրանք այնպիսի ցածրամոլեկուլային նյութեր են, որոնք էկրանավորում են մակրոմոլեկուլների ջրածնական կապերի ունակ ֆունկցիոնալ խմբերին և, դրանով իսկ, բացառում ջրածնական կապեր գոյանալու հնարավորությունը: Այդ նպատակի համար անհրաժեշտ ակցեպտորի քանակը սովորաբար որոշվում է փորձնական եղանակով:

2.7. ՊՈԼԻԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏՆԵՐ

Այն բարձրամոլեկուլային միացությունները, որոնք պարունակում են իոնոգեն խմբեր կոչվում են ***պոլիէլեկտրոլիտներ***: Այդ խմբերը ունակ են լուծույթներում դիսոցվելու իոնների:

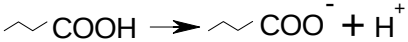
Իոնոգեն խմբերի բնույթից ելնելով՝ տարբերակում են ***պոլիթթուներ, պոլիհիմքեր և պոլիամֆոլիտներ***: Վերջիններս մակրոմոլեկուլների կազմում միաժամանակ և՛ թթվային, և՛ հիմնային խմբեր պարունակող միացություններ են:

Պոլիթթուների դասական օրինակ են պոլիակրիլային (ձախում) և պոլիմետակրիլային թթուները (աջում):



:

Այս թթուների ջրում լուծվող աղերը դիսոցվում են լուծույթներում հետևյալ մեխանիզմով՝



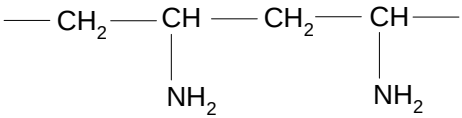
:

Ջրային միջավայրում, կարբօքսիլ խմբերի դիսոցման հետևանքով, մոնոմերային օղակների միջև գործում են էլեկտրոստատիկական վանման ուժեր, որոնց ինտենսիվությունը կախված է դիսոցման աստիճանից: Այն, իր հերթին, կախված է միջավայրի pH–ի արժեքից: Իոնիզացման աստիճանն աճում է պոլիթթուն աղ դարձնելու դեպքում, օրինակ՝ պոլիթթուն հիմքով վերամշակելու դեպքում:

Միջավայրի pH-ի թթվային տիրույթում կարբօքսիլ խմբերը չեն իոնացվում և պոլիէլեկտրոլիտի վարքը բնավ չի տարբերվում սովորական պոլիմերի վարքից: Սակայն pH-ի չեզոք կամ հիմնային տիրույթում, մակրոմոլեկուլի երկայնքով մեծաթիվ նույնանուն լիցքավորված խմբերի միջև առկա էլեկտրաստատիկական վանողության պատճառով, աճում են մակրոշղթաների չափերը, ինչը յուրահատուկ կոնցենտրացիոն էֆեկտների հայտածման պատճառ է դառնում:

Քննարկվող պոլիմերների դասին են պատկանում նաև շատ կենսապոլիմերներ, մասնավորապես ԴՆԹ-ն և ՌՆԹ-ն:

Պոլիհիմքի օրինակ է պոլիվինիլամինը՝



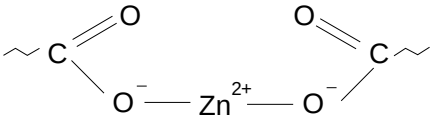
Պոլիհիմքերի կոնֆորմացիոն հատկությունները նույնն են, ինչ որ պոլիթթուներինը: Միակ տարբերությունն այն է, որ պրոտոնի գրավման արդյունքում սրանց մոտ գոյանում են դրական լիցքա-

վորված հիմնային NH_3^+ խմբեր, ուստի պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտները բացակայում են pH-ի հիմային տիրույթում:

Պոլիամֆոլիտների բնորոշ և լայն տարածված ներկայացուցիչներ են ***սպիտակուցները:*** Դրանք, այսպես կոչված, ***ամֆոտեր*** միացություններ են, որոնց կազմում միաժամանակ առկա են և՛ թթվային, և՛ հիմնային խմբեր: Սպիտակուցի մակրոմոլեկուլների դիսոցման բնույթը կախված է միջավայրի pH-ի արժեքից. թթու միջավայրում սպիտակուցը վեր է ածվում հսկա ***պոլիկատիոնի***, իսկ հիմնային միջավայրում՝ ***պոլիանիոնի***: pH-ի այն արժեքը, որի դեպքում թթվային և հիմնային խմբերի դիսոցման աստիճանը նույնն է լինում կոչվում է ***իզոէլեկտրական կետ (ԻԷԿ)***: Փաստորեն այդ կետում պոլիամֆոլիտի գումարային լիցքը հավասար է զրոյի: ԻԷԿ-ից վար տիրույթում պոլիիոնում գերակշռում են դրական լիցքերը, իսկ վեր տիրույթում՝ բացասականները: Պոլիէլեկտրոլիտների դիսոցման աստիճանը, իսկ պոլիամֆոլիտի դեպքում՝ ԻԷԿ-ից հեռու լինելու չափը, խիստ ազդում է մակրոմոլեկուլների կոնֆորմացիոն հատկությունների վրա: Մակրոմոլեկուլների երկայնքով առկա նույնանուն լիցքերի կուլոնյան վանողության արդյունքում մակրոմոլեկուլների չափերն ածում են (***պոլիէլեկտրոլիտային ուռում***): Ցածրամոլեկուլային էլեկտրոլիտների ավելացումը պոլիէլեկտրոլիտի լուծույթին հանգեցնում է պոլիէլեկտրոլիտի լիցքավորված ֆունկցիոնալ խմբերի շուրջ հակաիոնների կուտակման, որի արդյունքում էկրանավորվում են լիցքերի էլեկտրոստատիկական փոխազդեցությունները և, դրանով իսկ, նվազում է պոլիէլեկտրոլիտային ուռումը՝ ընդհուպ մինչև իսպառ վերացում: Ընդ որում՝ նման դեպքերում հարկ է լինում հաստատուն պահել հետազոտվող լուծույթի իոնական ուժը հետազոտությունների ողջ ընթացքում, որն ապահովվում է լուծույթին լուծիչի նոր չափաքանակ ավելացնելիս՝ համապատասխան քանակի էլեկտրոլիտի ավելացումով (***իզոիոնական նոսրացում***):

Հարկ է նշել, որ միջավայրի ցանկալի իոնական ուժը պետք է ապահովել 1:1 էլեկտրոլիտի միջոցով (օրինակ՝ NaCl): Այս նշանակման մեջ առաջին թիվը համապատասխանում է կատիոնի վալենտականությանը, երկրորդը՝ անիոնի: Ուռած պոլիթթվի լուծույթին

2:1 էլեկտրոլիտ ավելացնելիս (օրինակ՝ $ZnCl_2$) կամ պոլիհիմքի լուծույթին 1:2 էլեկտրոլիտ ավելացնելիս (օրինակ՝ Na_2SO_4) կարող է լուծված պոլիմերն անջատվել լուծույթից՝ էլեկտրոլիտի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում, կամ մակրոմոլեկուլների կարման պատճառ դառնալ՝ փոքր կոմցենտրացիաների դեպքում, միջ- և ներմոլեկուլային աղային կամրջակների առաջացման պատճառով, հետևյալ մեխանիզմներով՝



Այժմ ենթադրենք պոլիակրիլաթթվից կամ պոլիմետակրիլաթթվից պատրաստել ենք քիչ կարված գել, որը ուռել է ջրում չեզոք pH-ի պայմաններում: Եթե այս համակարգին հիմք ավելացնենք (օրինակ՝ NaCl), ապա գելի ուռեցման աստիճանը խիստ կաճի, իսկ թթու ավելացնելու դեպքում (օրինակ՝ HCl) գելը կկծկվի: Նման ցիկլը՝ ուռելը և կծկվելը, կարելի է անընդհատ շարունակել: Նման համակարգերին անվանում են ***քիմիական մկաններ***, քանի որ նույն մեխանիզմով է ընթանում նաև մկանների կրճատումը: Նման ցիկլի իրականացման ժամանակ համակարգը կարող է աշխատանք կատարել, այսինքն՝ քիմիական էներգիան կարող է փոխարինվել մեխանիկականի և հակառակը:

Գործնական աշխատանքներ

1. Պոլիամֆոլիտի իզոէլեկտրական կետի որոշում

Պատրաստել առաջարկված պոլիամֆոլիտի 0,5գ/100մլ կոնցենտրացիայով 50 մլ լուծույթ: 100 մլ ծավալով բաժակի մեջ տեղավորել լուծույթը, դնել մագնիսական խառնիչի վրա և սկսել հաջորդաբար տիտրել $NaOH$-ի 0,1 և լուծույթով մինչև pH = 7; 8; 9; 10; 11 *արժեքները:* pH *-ի յուրաքանչյուր արժեքին հասնելիս մայր լուծույթից պիպետով վերցնել 10 մլ, լցնել նախապես մաքրված և չորացված*

Օստվալդի մածուցիկաչափի մեջ, ջերմակայունացնել և առնվազն երեք չափումներով որոշելով լուծույթի հոսման ժամանակը՝ միջինացնել: Նույնը կրկնել pH *-ի հաջորդ արժեքներից յուրաքանչյուրի համար: Այնուհետև որոշել 10 մլ լուծիչի (թորած ջուր) հոսման ժամանակը: Նույն կերպ, մագնիսական խառնիչի վրա տեղադրում են երկրորդ 100 մլ տարողությամբ, պոլիամֆոլիտի 50 մլ 0,5գ/100մլ կոնցենտրացիայով ջրային լուծույթ պարունակող անոթը, հաջորդաբար տիտրում* HCl *–ի 0,1 և լուծույթով մինչև* pH = 4*;* 3,5*;* 3*;* 2,5 *արժեքներ:* pH *-ի յուրաքանչյուր արժեքին հասնելիս մայր լուծույթից պիպետով վերցնել 10 մլ, լցնել նախապես մաքրված և չորացված Օստվալդի մածուցիկաչափի մեջ, ջերմակայունացնել և առնվազն երեք չափումներով որոշելով լուծույթի հոսման ժամանակը՝ միջինացնել: Նույնը կրկնել* pH *-ի հաջորդ արժեքներից յուրաքանչյուրի համար: Հաշվում են պոլիմերի հարաբերական և տեսակարար մածուցիկությունների արժեքները: Ստացված տվյալներով կառուցում են գրաֆիկ՝ լուծույթների տեսակարար մածուցիկությունների կախումը հետազոտվող լուծույթների* pH *-ից և կորի վրայի մինիմումի արժեքից ելնելով՝ որոշում պոլիամֆոլիտի իզոէլեկտրական կետը:*

2. «Քիմիական մկաններ» համակարգի գործողության սկզբունքի ցուցադրություն

Պատրաստել պոլիակրիլաթթվի կամ պոլիմետակրիլաթթվի 20 մլ 1˜2%-անոց լուծույթ: Համակարգին ավելացնել 1մլ NaOH- ի 2 % -անոց լուծույթ: Համակարգի մածուցիկությունը կտրուկ աճում է նրանում Na^+ իոնների բարձր կոնցենտրացիայի գոյացման հաշվին: Այնուհետև համակարգին ավելացնել 0.1 մլ կոնցենտրիկ HCl: Արդյունքում համակարգրի մածուցիկությունը կտրուկ կերպով նվազում է պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտների վերացման հաշվին: Ցիկլը կարելի է կրկնել բազմակի անգամներ՝ նմանակելով մկանների աշխատանքը կենդանի օրգանիզմներում:

ԳԼՈՒԽ 3. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԴԻՍՊԵՐՍՈՒԹՅՈՒՆԸ

3.1. ՊՈԼԻԴԻՍՊԵՐՍՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԱՆԳՎԱԾՆԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ԱՐԺԵՔՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ինչպես գիտենք, մոլեկուլի դասական սահմանման համաձայն՝

մոլեկուլը նյութի նվազագույն անբաժանելի մասնիկն է, որը պահպանում է նրա քիմիական հատկությունները:

Բարձրամոլեկուլային միացությունների դեպքում ***մոլեկուլ*** և ***մոլեկուլային զանգված*** հասկացություններն ունեն որոշակի յուրահատկություններ, որը պայմանավորված է ցածրամոլեկուլային նյութերի և պոլիմերների որակական տարբերությամբ:

Բանն այն է, որ բնական և սինթետիկ պոլիմերները բաղկացած են զանազան մոլեկուլային զանգվածներով մակրոմոլեկուլերից: Նրանց մոլեկուլային զանգվածը այս կամ այն կերպ միջինացված մեծությունէ, որի արժեքը կախված է միջինացման ձևից:

Բնական կամ սինթետիկ բարձրամոլեկուլային միացությունների մակրոմոլեկուլների կտրտման արդյունքում նյութը լիովին պահպանում է իր քիմիական հատկությունները:

Եվ վերջապես գոյություն ունեն բազմաթիվ բարձրամոլեկուլային միացություններ, որնց համար կիրառելի չէ մոլեկուլ և մոլեկուլային զանգված հասկացությունները: Դրանք ***կարված*** կամ ***տարածական կառուցվածքով*** պոլիմերներն են: Նման պոլիմերների զանգվածը պարզապես կախված է նրանց մասնատվածության աստիճանից:

Ռադիկալային պոլիմերման կինետիկական սխեմայի դիտարկումը մեզ ցույց է տվել, որ ***կինետիկական շղթայի խզման փուլը***

վիճակագրական բնույթ ունի (աճող ռադիկալը կարող է խզվել աճի ցանկացած փուլում, նույնիսկ ելակետային ռադիկալի հետ բախվելիս), ուստի ստացված պոլիմերը տարբեր երկարության մակրոմոլեկուլների (պոլիմերհոմոլոգների) խառնուրդ է: Նյութի այս հատկությունը կոչվում է ***պոլիդիսպերսություն*** և հատուկ է միայն պոլիմերներին, ի տարբերություն բնության մեջ հայտնի այլ նյութերի, որոնց մոլեկուլները բացարձակապես նույնական են: Թերևս սա էր պատճառը, որ պոլիմերներն այդքան ուշ տարբերակվեցին որպես ուրույն նյութեր (20-րդ դարի 30-ական թվականներին), որովհետև մինչ այդ գիտնականները սովոր էին աշխատել միայն նույնական մոլեկուլներով նյութերի հետ:

Պոլիդիսպերսության պատճառով պոլիմերների բոլոր մոլեկուլային բնութագրերի որոշման ժամանակ ստացվում են ***միջինացված մեծություններ:*** Իրոք՝ եթե ունենք չափերով ոչ համասեռ մոլեկուլների խառնուրդ, ապա կամայական եղանակով որոշված մոլեկուլային զանգվածի արժեքը կախված կլինի միջինացման ձևից:

Պոլիմերհոմոլոգների խառնուրդի բնութագրման համար ներկայումս ընդունված են չորս միջինացման ձևեր, որոնք առաջարկվել են Կրեմերի կողմից:

Միջին թվային մոլեկուլային զանգված ($\overline{M}_n$), որը խառնուրդի բոլոր մոլեկուլների գումարային զանգվածի հարաբերությունն է նրա մասնիկների թվին: Եթե ունենք M_i զանգվածներով N_i հատ մակրոմոլեկուլների խառնուրդ, ապա՝

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i},$$

որտեղ N_i-ն M_i մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլների թիվն է:

Այս առնչությունը կարելի է ներկայացնել այսպես՝

$$\overline{M}_n - \frac{1}{\sum\left(f_i / N_i\right)},$$

որտեղ $f_i = c_i / c$-ն M_i մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլների զանգվածային բաժինն է:

Միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգված ($\overline{M}_w$), որի դեպքում միջինացումը կատարվում է ըստ մասնիկների գումարային զանգվածի՝

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}:$$

Քանի որ $f_i = c_i / c$, որտեղ c_i-ն M_i մոլեկուլային զանգվածով մոլեկուլների զանգվածն է, իսկ c-ն բոլոր մակրոմոլեկուլների գումարային զանգվածն է ($c_i = N_i M_i$; $c = c_i = \sum N_i M_i$), ուստի կգրենք՝

$$\overline{M}_w = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} = \frac{\sum c_i M_i}{c} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}:$$

Միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգված ($\overline{M}_\eta$), որը սահմանվում է այսպես՝

$$\overline{M_\eta} = \left[\frac{\sum M_i^{1+\alpha} N_i}{\sum M_i N_i} \right]^{1/\alpha} = \left[\sum M_i^\alpha f_i \right]^{1/\alpha},$$

որտեղ α-ն Մարկի-Կունի-Հաուվինկի $[\eta] = KM^\alpha$ հավասարման աստիճանացույցն է:

Ինչպես տեսնում ենք, $\alpha = 1$ դեպքում միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը հավասար է միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածին: Ի դեպ, $\alpha > 1$, դեպքում $\overline{M}_\eta > \overline{M}_w$: Դա վկայում է տվյալ պոլիմերի մակրոմոլեկուլների ձողաձև կառուցվածքի մասին: Այս հանգամանքը հաճախ օգտագործում են մակրոմոլեկուլների ձևի գնահատման համար: Պոլիմերային նմուշի միջին մածուցիկային մո-

լեկուլային զանգվածի մեծ լինելու հանգամանքը նույն պոլիմերի միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածից, վկայում է տվյալ պոլիմերի մակրոմոլեկուլների ճողաձև կառուցվածքի մասին:

Z միջինային մոլեկուլային զանգված ($\overline{M}_z$), որի սահմանումը հետևյալն է՝

$$\overline{M}_z = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i}:$$

Վերը բերված առնչությունների համաձայն՝ այս արտահայտությունը կարելի է գրել նաև այսպես՝

$$\overline{M}_z = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i}:$$

Պոլիմերհոմոլոգիական խառնուրդի համար՝

$$\overline{M}_z \geq \overline{M}_w \geq \overline{M}_\eta \geq \overline{M}_n,$$

որտեղ հավասարության նշանը վերաբերում է ***մոնոդիսպերս*** պոլիմերի դեպքին:

$\overline{M}_w$, $\overline{M}_n$ և $\overline{M}_z$ միջին մոլեկուլային զանգվածները որոշվում են պոլիմերների հետազոտման բացարձակ մեթոդներով, քանի որ դրանց որոշումն իրականացվում է առանց որևէ ենթադրությունների մակրոմոլեկուլների ձևի և չափերի վերաբերյալ: Իսկ $\overline{M}_\eta$-ն որոշելիս էական են մակրոմոլեկուլների ձևի և չափերի վերաբերյալ տվյալները, ուստի համարվում է, որ այն բացարձակ մեծություն չէ:

Բնականաբար, պոլիդիսպերսության աճին զուգընթաց ավելի է մեծանում տարբեր եղանակներով որոշված միջին մոլեկուլային զանգվածների արժեքների տարբերությունը, ուստի պոլիդիսպերսության գնահատման համար պայմանականորեն $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ հարաբերությունը ընդունվում է որպես ***պոլիդիսպերսության*** չափանիշ: Մոնոդիսպերս պոլիմերի համար այն հավասար է 1-ի: Որքան ավելի

է տարբերվում այն 1-ից, այնքան ավելի պոլիդիսպերս է հետազոտվող պոլիմերը:

Սակայն $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -ի 1-ին մոտ արժեքը ամենևին էլ չի վկայում պոլիմերային նմուշի համասեռության մասին:

Գրականության մեջ նկարագրված է այսպիսի իրավիճակ: 100 և 50 մոնոմերային միավորներից բաղկացած պոլիմերային խառնուրդում $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ հարաբերությունը հավասար է 1,05-ի այն դեպքում, երբ պոլիմերային նյութի 18 մոլյար %-ը ունի 2 անգամ ավելի փոքր մոլեկուլային զանգված, քան մնացած մոլեկուլները:

Պոլիդիսպերսության աստիճանը կախված է պոլիմերի առաջացման մեխանիզմից: Օրինակ՝ ռադիկալային պոլիմերման դեպքում, եթե շղթայի խզումն իրականացվում է ***ռեկոմբինացման եղանակով***, ապա $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=1,5$, իսկ ***դիսպրոպորցիոնացման*** դեպքում՝ $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}=2$: Սակայն այն պոլիմերները, որոնք ենթարկվել են որոշակի քիմիական կամ ֆիզիկական ազդեցությունների, որոնց դեպքում հնարավոր է մակրոմոլեկուլների կցակարում և դեստրուկցիա, կարող են ունենալ պոլիդիսպերսության ցանկացած աստիճան:

Հարկ է նշել, որ ***միջին թվային մոլեկուլային զանգվածի արժեքը խիստ զգայուն է պոլիմերային նմուշում ցածրամոլեկուլային միացությունների խառնուրդների առկայության նկատմամբ*** (ջուր, մոնոմերի, լուծիչի և նստեցուցիչի մոլեկուլներ և այլն): Ուստի հարկավոր է հատուկ ուշադրությամբ մաքրել պոլիմերային նմուշը խառնուրդներից, եթե մտադրվել են նրա մոլեկուլային զանգվածը որոշել այնպիսի եղանակով, որի դեպքում միջինացումը կատարվում է ըստ նմուշում առկա մասնիկների թվի:

Հարկավոր է հաշվի առնել, որ պոլիմերների հատկությունների կանխատեսման և գնահատման համար ավելի լիարժեք տեղեկատվություն է սատացվում ըստ մոլեկուկուլային զանգվածի բաշխման

անալիտիկ կորից առանց պոլիմերային նմուշը ֆրակցիաների մասնատելու:

Պոլիմերի մոլեկուլային բնութագրերից կախված՝ նրա հատկությունների ուսումնասիրման և գնահատման դեպքում նախնտրելի է պոլիմերի ***պրեպարատիվ*** ֆրակցիոնացումը:

3.2. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՖՐԱԿՑԻՈՆԱՑՈՒՄԸ

Հաճախ կարիք է լինում պոլիմերի պոլիդիսպերսությունը ավելի ստույգ բնորոշել, քան $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ հարաբերությունն է: $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ -ի միևնույն արժեքին կարող են համապատասխանել, ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխման տարբեր տեսքեր: Քանի որ ***ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխումը*** (ըՄԶԲ) պոլիմերի կարևորագույն մոլեկուլային բնութագրերից մեկն է, որից կախված են պոլիմերի կիրառական հատկությունները, ուստի պոլիմերների բնութագրման կարևորագույն փուլերից մեկը (ըՄԶԲ)-ի որոշումն է: Կախված այն հանգամանքից, թե ինչ նպատակով է այն որոշվում, (ըՄԶԲ)-ն կարելի է ստանալ ***անալիտիկորեն*** կամ ***փորձնականորեն***: Երկրորդ եղանակն ավելի գերադասելի է, քանի որ ստանում են (ըՄԶԲ)-ի քանակական պատկերը: Այն ստանալու համար անհրաժեշտ է ***ֆրակցիոնացնել*** պոլիմերային նմուշը, այսինքն՝ մասնատել այն համեմատաբար մոնոդիսպերս բաժինների՝ ***ֆրակցիաների***:

Համառոտակի քննարկենք ֆրակցիոնացման տեսությունը:

Պոլիմերների պոլիդիսպերսության վերաբերյալ բնութագրեր կարելի է ստանալ միայն նրանց լուծույթների հատկությունների հետազոտման միջոցով: Դիտարկենք պարզագույն դեպք՝ պոլիդիսպերս պոլիմեր մեկ լուծիչում, երբ մակրոմոլեկուլները տարբերվում են միմյանցից միայն մոլեկուլային զանգվածի արժեքով:

Այլ հավասար պայմաններում, լուծված մոլեկուլների ազատ էներգիան տվյալ հոմոլոգիական շարքում կախված է միայն մոլեկու-

լային զանգվածից, ուստի պայմանների աստիճանական փոփոխման դեպքում (***լուծույթի կոնցենտրացիայի ամ, ջերմաստիճանի փոփոխում, լուծիչի որակի վատացում*** և այլն) մեծ մակրոշղթաներն անջատվում են լուծույթից, իսկ փոքր մակրոշղթաները մնում են լուծույթում: Եթե պոլիմերի խտությունն ավելի մեծ է, քան լուծիչինը, ապա այն անջատվում է լուծույթից (նստում է) և առաջանում է երկու փուլ՝ լուծույթ (I) և նստած պոլիմեր (II): Եթե պոլիմերի խտությունն ավելի մեծ է քան լուծույթինը, ապա անջատված պոլիմերը նստում է անոթի հատակին, հակառակ դեպքում՝ անջատվում է լուծույթի մակերեսին:

Քանի որ փուլերը հավասարակշռության մեջ են, ուստի պոլիմերի ***քիմիական պոտենցիալը*** դրանցում նույնն է՝

$$\mu(\mathrm{I}) = \mu(\mathrm{II}):$$

Ֆլորի-Հագգինսի տեսության հիման վրա ցույց է տրված, որ պոլիմերի ծավալային բաժինների հարաբերությունն այդ փուլերում արտահայտվում է հետևյալ առնչությամբ՝

$$\frac{\varphi(\mathrm{II})}{\varphi(\mathrm{I})} = \mathrm{e}^{\sigma} \times \mathrm{x}^{\mathrm{x}}, \qquad (3.1)$$

որտեղ x-ը մակրոշղթայի համեմատական չափն է (եթե մոնոմերային օղակի զանգվածը հավասար է լուծիչի մոլեկուլի զանգվածին, ապա x-ը պարզապես հավասար է պոլիմերման աստիճանին, իսկ եթե տարբեր է՝ համեմատական է նրան).

$$\sigma = 2\chi_1 \left\{ \varphi_1(I) - \varphi_2(II) - \ln\left[\frac{\varphi_1(I)}{\varphi_2(II)}\right] \right\}: \qquad (3.2)$$

χ_1-ը այստեղ ***պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցության ջերմադինամիկական պարամետրն է***, φ_1-ը ***լուծիչի ծավալային բաժինն է***:

(3.1) հավասարումից հետևում է, որ $\frac{\varphi(I)}{\varphi(II)}$ հարաբերությունը x-ի աճին զուգընթաց աճում է էքսպոնենցիալ օրենքով, ուստի մեծ մակրոշղթաներն առավելապես կգտնվեն անջատված պոլիմերի

փուլում, չնայած նրա ծավալը փոքր է: x երկարությամբ մակրոշղթաների բաժինը, որը ***մնում է լուծույթում***, կլինի՝

$$f_x^I = 1 - f_x^{II} = \frac{1}{1 + \left(V^{II}/V^I\right) e^{\sigma x} x}, \qquad (3.3)$$

իսկ ***նստած*** պոլիմերի փուլում՝

$$f_x^{II} = \frac{\left(V^{II}/V^I\right) e^{\sigma x} x}{1 + \left(V^{II}/V^I\right) e^{\sigma x} x}: \qquad (3.4)$$

Տվյալ ֆրակցիայի բաշխումը երկու փուլերում կախված է նրա մոլեկուլային զանգվածից և փուլերի ծավալների հարաբերակցությունից:

Օգտվելով (3.3) և (3.4) հավասարումներից՝ Ֆլորին հաշվել է V^{II}/V^I հարաբերության տարբեր արժեքներին համապատասխանող դեպքերում ստացված ֆրակցիաներում բաշխումն ըստ մոլեկուլային զանգվածների: Ցույց է տվել, որ պոլիմերի լուծելիության վրա հիմնված մեթոդներով ֆրակցիոնացման արդյունքում անջատվում են ոչ թե նույն մոլեկուլային զանգվածներով մակրոմոլեկուլները, այլ, ըստ մոլեկուլային զանգվածի, քիչ թե շատ ***նեղ բաշխում ունեցող ֆրակցիա***: Ընդ որում՝ ֆրակցիոնացման արդյունավետությունն աճում է V^{II}/V^I հարաբերության արժեքի նվազմանը զուգընթաց, որին կարելի է հասնել՝ նվազեցնելով ելակետային լուծույթի կոնցենտրացիան: Ուստի, սովորաբար, ֆրակցիոնացման համար օգտագործում են 0,5 ~ 1,0 % կոնցենտրացիայով լուծույթներ: Ճիշտ է, ելակետային կոնցենտրացիայի ավելի զգալի նվազեցումից ֆրակցիոնացման արդյունավետությունը կաճի, սակայն հարկ կլինի օգտագործել ավելի մեծ ծավալներով հեղուկներ և, բացի այդ, գործնականում կդժվարանա ֆրակցիաների անջատումը հեղուկից:

Ցանկացած եղանակով ֆրակցիոնացման ընթացքում խիստ կարևոր է ջերմաստիճանի հաստատունության ապահովումը $\pm 0,05^0 C$ ճշտությամբ:

Ֆրակցոնացման համար օգտագործվող պոլիմերային նմուշները խնամքով մաքրվում են կողմնակի խառնուրդներից: Այդ նպատակով պոլիմերի լուծույթը ֆիլտրում են ապակյա ծակոտկեն ֆիլտրով (Շոտտի ֆիլտր), նստեցնում բավականաչափ մեծ ծավալով նստեցուցիչում և հեղուկից անջատելուց հետո չորացնում դատարկության պայմաններում մինչև հաստատուն կշիռ:

Ֆրակցիոնացման ընթացքում պոլիմերի կորուստը, այսինքն՝ ելակետային նմուշի կշռի և բոլոր ֆրակցիաների գումարային կշռի տարբերությունը չպետք է գերազանցի 3 ~ 5% -ից:

3.3. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՆԵՐԻ ՖՐԱԿՑԻՈՆԱՑՄԱՆ ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Ըստ մակրոշղթաների անջատման սկզբունքի՝ ֆրակցիոնացման ***անալիտիկ*** և ***պրեպարատիվ*** մեթոդները կարելի է բաժանել համաձայն աղյուսակ 1-ում ներկայացված խմբերի:

Աղյուսակի բովանդակությունը միանգամայն հասկանալի է դարձնում համապատասխան եղանակի էությունը:

Մենք կքննարկենք միայն պրեպարատիվ եղանակներից՝ նստեցուցիչի ավելացմամբ կոտորակային նստեցման եղանակը, իսկ անալիտիկ ֆրակցիոնացման եղանակներից՝ ***պղտորաչափական տիտրման*** և ***ջերմային նստեցման եղանակները***:

Եղանակը	Ֆրակցիոնացման սկզբունքը
կոտորակային նստեցում ա. նստեցուցիչի ավելացմամբ; բ. լուծիչի գոլորշիացմամբ; գ. ջերմաստիճանի իջեցմամբ:	Մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց լուծելիությունը նվազում է:
1. Ֆրակցիոն լուծում (էքստրակցիա) ա. ջերմաստիճանի փոփոխմամբ; բ. դիֆուզիայի արագությամբ:	Լուծելիությունը և դիֆուզման արագությունը նվազում են մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց:
2. Երկու իրար չխառնվող հեղուկների միջև բաշխում	Բաշխման գործակիցը կախված է մոլեկուլային զանգվածից:
3. Քրոմատոգրաֆիական ադսորբցիա	Մեծ մոլեկուլներն ավելի լավ են ադսորբցվում:
4. Ուլտրաֆիլտրում	Օգտագործվում է մակրոշղթաների և ֆիլտրի անցքերի հարաբերակցությունը:
5. Մեղիմենտացիա ուլտրացենտրիֆուգում	Մեղիմենտացման արագությունն աճում է մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց:
6. Պղտորաչափական տիտրում	Նստեցման շեմը կախված է մոլեկուլային զանգվածից և պոլիմերի կոնցենտրացիայից:
7. Գել-քրոմատոգրաֆիա	Մոլեկուլային զանգվածի նվազմանը զուգընթաց աշտարակից արտահոսքի ծավալն աճում է:

3.4. ՆՍՏԵՑՈՒՑԻՉԻ ԱՎԵԼԱՑՄԱՄԲ ԿՈՏՈՐԱԿԱՅԻՆ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԸ

Հաստատուն ջերմաստիճանում պոլիմերային լուծույթին աստիճանաբար նստեցուցիչ ավելացնելիս, լուծիչի թերմոդինամիկական որակի վատացման հետևանքով, լուծիչ-նստեցուցիչ որոշակի հարաբերակցության դեպքում լուծույթից կանջատվեն ամենամեծ մակրոմոլեկուլները, որովհետև մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց լուծելիությունը նվազում է:

Տվյալ ֆրակցիան լուծույթից անջատելուց հետո, լուծույթին նստեցուցիչի հաջորդ բաժինն ավելացնելիս, կնստի հաջորդ ֆրակցիան, որը ևս անջատվում է լուծույթից և այսպես շարունակ: Վերջին՝ ամենացածր մոլեկուլային զանգվածով ֆրակցիան լուծույթից, անջատում են ***հեղուկի գոլորշիացման*** միջոցով:

Յուրաքանչյուր դեպքում տվյալ պոլիմերի համար լուծիչ-նստեցուցիչ համակարգի ընտրությունն իրականացվում է փորձնական եղանակով, որի սկզբունքը հետևյալն է.

- ***լուծիչը և նստեցուցիչը պետք է լինեն հնարավորինս էժան, մատչելի, ոչ թունավոր և հեշտությամբ մաքրվող,***
- ***պետք է փոխադարձաբար խառնվեն ցանկացած հարաբերակցությամբ,***
- ***օգտագործվող հեղուկները պետք է ունենան համեմատաբար բարձր եռման ջերմաստիճան, փոքր ցնդելիություն,***
- ***լուծիչ-նստեցուցիչ այն հարաբերությունը, որի դեպքում նկատվում է առաջին ֆրակցիայի անջատումը, չպետք է շատ մեծ լինի: Ցանկալի է, որ անջատումը տեղի ունենա լուծիչի և նստեցուցիչի համապատասխանաբար 1:0,5 ծավալային հարաբերության դեպքում:***

Սովորաբար, լուծիչ-նստեցուցիչ համակարգի ընտրությունից հետո, ֆրակցիոնացումը փոքր ծավալներով իրականացնում են փորձանոթում և որոշում նստեցման շեմին ու ավարտին համապատասխանող լուծիչ-նստեցուցիչ հարաբերությունները: Հնարավորության դեպքում, նախքան ***պրեպարատիվ ֆրակցիոնացում*** իրականացնելը, պոլիմերային նմուշը ենթարկում են ***անալիտիկ ֆրակցիոնացման*** այն լուծիչ-նստեցուցիչ համակարգում, որը նպատակադրվել են օգտագործել պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման համար և օգտագոր-

ծելով ստացված տվյալները՝ մշակում են պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման համապատասխան ընթացք:

Գործնականում գոյություն չունի կոտորակային նստեցման եղանակով պոլիմերների ֆրակցիոնացման ունիվերսալ հարմարանք: Յուրաքանչյուր պոլիմերի համար ընտրում են ֆրակցիոնացման պրոցեսի համապատասխան գործիքային ձևավորում:

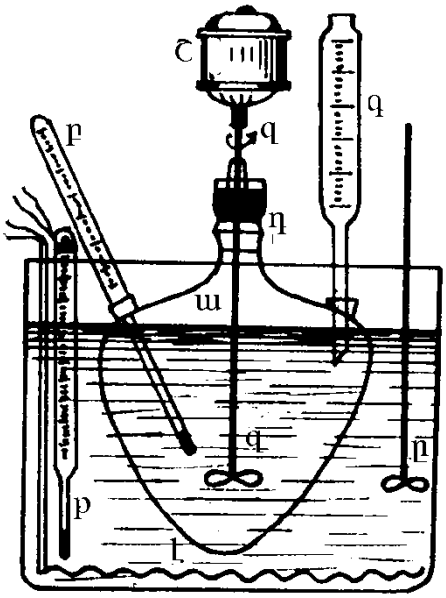
Ստորև բերված է ԵՊՀ ֆիզիկայի ֆակուլտետի մոլեկուլային ֆիզիկայի ամբիոնում կիրառվող ֆրակցիոնացման գործիքային ձևավորման և փորձի ընթացքի նկարագրությունը:

Նկար 3.1-ում բերված է նստեցուցիչի ավելացմամբ կոտորակային ֆրակցիոնացման գործիքային ձևավորման սխեման: Լուծույթի համար նախատեսված տարողությունը ջերմակայուն ապակուց պատրաստված, եռամուտք տանձաձև անոթ է, որի վրա տեղավորվում են ջերմաչափը, կաթոցիկն ու խառնիչը:

Ֆրակցիոնացման անոթը ամփոփված է ջեռուցվող ջրային պատյանում պրոցեսի ընթացքում համակարգի ջերմաստիճանի հաստատունությունն ապահովելու համար:

Թերմոստատի ջրի ջերմաստիճանը պահպանվում է անփոփոխ՝ $\pm 0{,}05^0 C$ ճշտությամբ: Ընտրում են խառնիչի օպտիմալ արագություն: Հարկ է նկատի ունենալ, որ դանդաղ խառնման դեպքում պոլիմերն անջատվում է փաթիլների տեսքով, քանի որ մեծ է լինում նստեցուցիչի տեղային կոնցենտրացիան: Շատ արագ խառնումը ևս ցանկալի չէ, որովհետև այն կարող է մակրոմոլեկուլների քայքայման պատճառ հանդիսանալ:

Փորձի ընթացքը հետևյալն է:



3.1. Կոտորակային նստեցմամբ ֆրակցիոնացման գործիքային ձևավորման սխեման

Պատրաստում են 100 մլ 1%-անոց պոլիմերային լուծույթ, որից 10 մլ օգտագործում են նախնական ֆրակցիոնացման համար: Նախ ստուգվում է լուծիչի և նստեցուցիչի խառնվելիությունը: Ապա իրականացվում է փորձնական ֆրակցիոնացում փորձանոթում և որոշվում լուծիչ-նստեցուցիչ այն հարաբերությունը, որի դեպքում դիտվում է ելակետային պղտորությունը՝ նստեցուցիչի այն նվազագույն քանակը, որի դեպքում տեղի է ունենում ամենամեծ մակրոմոլեկուլների անջատումը լուծույթից: Հաստատուն ջերմաստիճանում այդ չափաքանակով լուծույթին ավելացնում են ընտրված նստեցուցիչը և իրականացնում նախնական ֆրակցիոնացումը: Ստացված տվյալներից ելնելով՝ որոշում են լուծիչ-նստեցուցիչ այն ծավալային հարաբերությունները, որոնք համապատասխանում են ***նստեցման շեմին*** և ***ավարտին***: Այնուհետև, ֆրակցիոնացման սարքի մեջ լցնում են լուծույթը և ավելացնում նստեցման շեմից փոքր ինչ պակաս քանակությամբ նստեցուցիչ, թերմոստատացնում համակարգը և անընդհատ խառնելով՝ կաթոցիկով աստիճանաբար ավելացնում նստեցուցիչի

այնպիսի քանակ, որ գոյանա աչքի համար հազիվ նկատելի պղտորություն, որը հենց կլինի առաջին ֆրակցիան:

Հնարավոր է, որ լուծույթից անջատվելու պրոցեսում մեծ մակրոշղթաները իրենց հետ նստեցնեն նաև փոքր մոլեկուլային զանգվածներով մակրոշղթաներ: Ուստի պղտորության գոյացումից հետո լուծույթի ջերմաստիճանը բարձրացվում է $3 \sim 5^0 C$ -ով, որի արդյունքում լուծույթի պղտորությունը վերանում է, այնուհետև այն դարձյալ աստիճանաբար սառեցվում է մինչև նախկին ջերմաստիճանը, որի արդյունքում վերականգնվում է նախկին պղտորությունը:

Թերմոստատացման պայմաններում լուծույթը պահում են այնքան, մինչև որ անջատված մակրոշղթաները նստում են անոթի հատակին (կամ անջատվում մակերևութային շերտում, եթե պոլիմերի խտությունը փոքր է լուծույթի խտությունից) և գոյացնում կայուն երկփուլ համակարգ:

Անջատված պոլիմերը հեռացնում են լուծույթից, լուծում, նստեցնում համապատասխան նստեցուցիչում, ֆիլտրում և չորացնում վակուումում մինչև հաստատուն կշիռ: Դա անջատված առաջին ֆրակցիան է:

Համանաման եղանակով, ավելացնելով նստեցուցիչի համապատասխան քանակ, անջատում են երկրորդ ֆրակցիան և կրկնում բոլոր գործողությունները: Նույն ձևով բաժանվում են մնացյալ ֆրակցիաները: Վերջին ֆրակցիան անջատում են դատարկության պայմաններում լուծիչ-նստեցուցիչ խառնուրդից նստեցուցիչի գոլորշիացման միջոցով:

Որքան ավելի շատ ֆրակցիաների մասնատվի պոլիմերը, այնքան ավելի հետազոտվող պոլիմերի համար ստույգ կլինեն ֆրակցիոնացման արդյունքում ստացվող տվյալները:

Կոտորակային նստեցման այլ տարբերակում ֆրակցիոնացումն իրականացնում են ***լուծիչ-նստեցուցիչ որոշակի հարաբերակցությամբ խառնուրդից լուծիչի կոտորակային գոլորշիացման միջոցով***: Այս եղանակը սովորաբար կիրառվում է բարձր ջերմաստիճանում

լուծվող պոլիմերների ֆրակցիոնացման դեպքում: Մեթոդի առավելություններից է այն, որի ֆրակցիոնացման ընթացքում նվազում է լուծույթի ծավալը և անջատված ֆրակցիայի քանակը հեշտությամբ կարգավորվում է լուծույթի պղտորության հեշտ վերահսկելիության շնորհիվ:

Լուծույթի կոնցենտրացիայի աստիճանական աճի միջոցով իրականացվող ֆրակցիոնացումը իրականացնում են նստեցուցիչից ավելի մեծ ցնդելիություն ունեցող լուծիչի օգտագործմամբ: Հաստատուն ջերմաստիճանում աստիճանաբար գոլորշիացնում են լուծիչը, որի արդյունքում անոթի հատակին սկսում են նստել նվազող մոլեկուլային զանգվածներով ֆրակցիաներ: Բնականաբար, հետազոտողը մշակում է փորձի ընթացքի համապատասխան ռեժիմ:

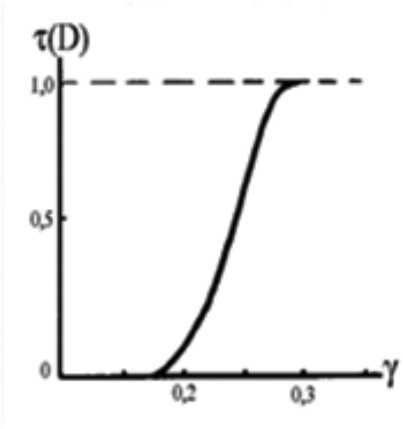
Կոտորակային նստեցման երրորդ եղանակը իրականացվում է ***լուծույթի ջերմաստիճանի աստիճանական իջեցմամբ***: Լուծույթի ջերմաստիճանը կրիտիկականից (θջերմաստիճանից) իջեցնելու դեպքում տեղի է ունենում փուլերի բաժանում: Մեթոդի էությունն այն է, որ տաք լուծույթի ջերմաստիճանն իջեցնելիս ավելի շուտ կնստեն մեծ մոլեկուլային զանգվածով մակրոմոլեկուլները, ինչի շնորհիվ հենց իրականացվում է պոլիմերի ֆրակցիոնացումը:

3.5. ՊՂՏՈՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԸ

Ինչպես տեսանք, պոլիմերային լուծույթին նստեցուցիչ ավելացնելիս լուծիչ-նստեցուցիչ որոշակի հարաբերակցության դեպքում մեծ մակրոշղթաներն անջատվում են լուծույթից, որի հետևանքով այն պղտորվում է: Պատճառն այն է, որ գոյացած նոր փուլի՝ նստած պոլիմերի բեկամն ցուցիչը տարբեր է լուծույթի բեկման ցուցիչից:

Պղտորաչափական տիտրման եղանակի էությունն այն է, որ պոլիմերային լուծույթին նստեցուցիչ ավելացնելու արդյունքում, պո-

լիմերի անջատմանը զուգընթաց չափում են լուծույթի պղտորությունը:



3.2. Պղտորաչաձական տիտրման կորը

Լուծիչ-նստեցուցիչ այն ծավալային հարաբերությունը, որի դեպքում նկատվում է պղտորության առաջացում կոչվում է ***նստեցման շեմ:*** Պոլիմերի տվյալ կոնցենտրացիայի դեպքում պղտորությունը կախված է նստած պոլիմերի քանակից: Կառուցելով ***պղտորության*** (τ) կամ ***օպտիկական խտության*** (D) կախումը ***լուծիչի կազմից*** (γ) ստանում են ***պղտորաչափական տիտրման կորը*** (նկար 3.2):

Այդպիսի կորերի օգնությամբ կարելի է որակապես միմյանց հետ համեմատել պոլիմերհոմոլոգիական շարքի տարբեր նմուշների պոլիդիսպերսությունները:

Եթե ուսումնասիրման նպատակը՝ ***ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխման*** կորերի քանակական պատկերի պարզաբանումն է, ապա կարիք է լինում որոշակի աստիճանավորում, որն իրականացվում է հայտնի մոլեկուլային զանգվածներով ֆրակցիաների հետազոտման միջոցով: Այդ նպատակով օգտվում են հետևյալ առնչությունից՝

$$V_{նստ} = K_T \lg C_{նստ} + f(M),$$

որտեղ $V_{նստ}$-ը նստեցման շեմն է (նստեցուցիչի քանակն է, արտահայտված տոկոսներով, լուծիչի և նստեցուցիչի այն ծավալային հարաբերության դեպքում, որն անհրաժեշտ է պոլիմերային լուծույթը նստեցման շեմին հասցնելու համար), K_T-ը հաստատուն է, $C_{նստ}$-ը

պոլիմերի կոնցենտրացիան է նստեցման շեմին, $f(M)$-ը մոլեկուլային զանգվածի ֆունկցիա է: $C_{\text{նստ}}$-ի կապը պոլիմերի C_0 ելակետային կոնցենտրացիայի հետ արտահայտվում է հետևյալ առնչությամբ՝

$$C_{\text{նստ}} = C_0(1 - V_{\text{նստ}}/100):$$

M մոլեկուլային զանգվածով ֆրակցիայի համար K_T-ի և $f(M)$-ի արժեքները որոշում են՝ կառուցելով $\lg C_{\text{նստ}} = f(V_{\text{նստ}})$ կախումը: Այդ կախվածության անկյունային գործակիցը կտա K_T-ի արժեքը, իսկ օրդինատների առանցքից կտրած հատվածը $\lg C_{\text{նստ}} = 0$ դեպքում՝ $f(M)$-ի արժեքը:

Հայտնի մոլեկուլային զանգվածներով մի քանի նմուշների համար որոշում են $f(M)$-ի արժեքները մոլեկուլային զանգվածների բավականին լայն տիրույթում և, դրանով իսկ աստիճանավորում են $f(M)$-ը՝ ըստ մոլեկուլային զանգվածի:

Ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխման կորը ստանում են՝ որոշելով հարաբերական պղտորության կախումը ավելացված նստեցուցիչի V քանակից: ***Հարաբերական պղտորությունը*** որոշում են որպես կլանված լույսի քանակի հարաբերություն այն կլանմանը, որը համապատասխանում է լրիվ նստեցմանը (այսինքն՝ ***լրիվ նստեցմանը*** համապատասխանում է 100% պղտորություն):

Եթե հայտնի է, որ τ-ն համապատասխանում է անջատված նստվածքին և նստեցուցիչի ΔV ծավալ ավելացնելիս պղտորության աճը ($\Delta\tau$) կապված է որոշակի x երկարությամբ մոլեկուլների անջատման հետ, ապա վերջիններիս f_x զանգվածային բաժինը կարող ենք արտահայտել այսպես՝

$$f_x = \frac{\Delta\tau}{1 - 10^{\Delta V/kT\,[(100-V)/(100-V-\Delta V)]}}, \qquad (3.5)$$

իսկ մոլեկուլային զանգվածի համապատասխան $f(M_x)$ ֆունկցիան հաշվարկվում է հետևյալ առնչությունից՝

$$f_x(1-V/100)=\frac{1}{C_0}10^{\frac{1}{kT}[V-f(M_x)]}: \qquad (3.6)$$

Ունենալով չֆրակցիոնացված պոլիմերային նմուշի պղտորաչափական տիտրման կորը՝ կառուցում են նրանում ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման ***ինտեգրալային կորը***: Այդ նպատակով պղտորաչափական տիտրման կորի վրա որոշում են V մեծության արժեքների հաստատուն աճին համապատասխանող $\Delta\tau$-ի և ΔV-ի արժեքները և օգտվելով (3.5) հավասարումից, իմանալով kT-ի արժեքը՝ հաշվում են f_x-ի արժեքը յուրաքանչյուր կետի համար: (3.6) հավասարումից որոշելով $f(M_x)$-ը f_x-ի բոլոր արժեքների համար, օգտվելով ըստ M-ի $f(M)$-ի աստիճանավորման փորձնական կորից, որոշում են M-ը $f(M)$-ի յուրաքանչյուր արժեքի դեպքում: Այնուհետև, կառուցելով $\sum f_x = f(M_x)$ կախվածությունը, ստանում են պոլիմերային նմուշի ինտեգրալային բաշխման կորը:

Պղտորաչափական տիտրման եղանակով աշխատելիս պետք է հաշվի առնել հետևյալը:

- ***Լուծիչ-նստեցուցիչ համակարգի ընտրության հարցում վերապահումները նույնն են, ինչ որ պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման դեպքում:***

- ***Պոլիմերի բեկման ցուցիչը պետք է տարբեր լինի լուծիչի և նստեցուցիչի բեկման ցուցիչներից, հեղուկները՝ չցնդող, հեշտ մաքրվող, նստեցման տիրույթը՝ բավականաչափ լայն:***

- ***Պոլիմերի ելակետային կոնցենտրացիան համակարգում պետք է լինի 0,5 ~ 1,0 մգ/100մլ կարգի: Ավելի մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում կարող է գոյանալ մակարդում և պոլիմերի փաթիլաձև անջատում լուծույթից:***

- *Պղտորաչափական տիտրումը պետք է իրականացնել հաստատուն ջերմաստիճանի պայմաններում և բացառել հեղուկների գոլորշիացման հնարավորությունը:*

- *Նստեցուցիչի ավելացման արագությունը պետք է լինի հաստատուն և բավականաչափ փոքր, որպեսզի ապահովվի լիարժեք խառնումը: Սովորաբար նստեցուցիչ ավելացնելու արագությունն ընտրվում է 0,5 ~ 2 մլ/րոպ սահմաններում:*

Պղտորաչափական տիտրման մեթոդը հարմար է պոլիմերման և պոլիմերների քայքայման պրոցեսների վրա տարբեր գործոնների ազդեցությունը հետազոտելու, ինչպես նաև հոմոպոլիմերները և նրանց խառնուրդները սոպոլիմերներից տարբերելու համար:

Պղտորաչափական կորի վրա կոտրվածքների առկայությունը ցույց է տալիս, որ լուծույթից անջատվել է համակարգի բաղադրիչներից մեկը, իսկ կոտրվածքների թիվը համապատասխանում է համակարգի բաղադրիչների թվին:

Պղտորաչափական տիտրումն իրականացվում է ***ֆոտոէլեկտրական պղտորաչափ*** կոչվող սարքերում: Դրանց հրահանգներում առկա են սարքի նկարագրությունը և փորձի կատարման ընթացքը:

Մենք նկարագրեցինք, այսպես կոչված, ***նստեցումով պղտորաչափական տիտրման*** եղանակը: Գոյություն ունեն այդ եղանակի այլ տարատեսակներ ևս, սակայն դրանք բոլորը հիմնված են նույն սկզբունքի վրա, այն է՝ պոլիմերային լուծույթի պղտորության կամ օպտիկական խտության կախումը նստած պոլիմերի քանակից: Օրինակ՝ ***պղտորաչափական լուծման*** եղանակի հիմքում ընկած է նստած պոլիմերային համակարգին լուծիչ ավելացնելու դեպքում պղտորության նվազման գրանցումը:

3.6. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԸ

Ինչպես հայտնի է, պոլիմերների լուծելիությունը կախված է ջերմաստիճանից: Ջերմաստիճանի աճին զուգընթաց սովորական պոլիմերների լուծելիությունն աճում է, իսկ պոլիէլեկտրոլիտներինը՝ նվազում: Ջերմաստիճանի նվազման դեպքում, բնականաբար, դիտվում է հակառակ պատկերը: Ընդ որում, ջերմաստիճանն իջեցնելիս առաջին հերթին լուծույթից անջատվում են ավելի մեծ մոլեկուլային զանգվածով մակրոմոլեկուլները, քանի որ լուծելիությունը կախված է նաև մոլեկուլային զանգվածից՝ վերջինիս աճին զուգընթաց լուծելիությունը նվազում է:

Հենց այս երևույթն է ընկած պոլիմերների ***ջերմաստիճանային նստեցման*** եղանակի հիմքում՝ օգտագործվում է ***պոլիմերային լուծույթից մակրոմոլեկուլների անջատման ջերմաստիճանի կախումը մոլեկուլային զանգվածից:*** Պոլիմերային լուծույթների տեսությունում, ***Ֆլորիի*** և ***Հագգինսի*** կողմից ստացվել է պոլիմերային լուծույթից՝ մակրոմոլեկուլների անջատման ջերմաստիճանի կախումը մոլեկուլային զանգվածից՝

$$\frac{1}{T_i}=\frac{1}{\theta}\left(1+\frac{B}{\sqrt{M_i}}\right),$$

որտեղ M_i-ն i-րդ ֆրակցիայի մոլեկուլային զանգվածն է, T_i-ն և $\alpha<0$-ն i-րդ և անսահման մեծ մոլեկուլային զանգվածի անջատման ջերմաստիճաններն են, B-ն տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար հաստատուն մեծություն է:

Պոլիմերների ջերմաստիճանային նստեցման եղանակով ստացվում է պոլիմերի W_i կշռային բաժնի ինտեգրալային կախվածությունը M_i մոլեկուլային զանգվածից: W_i-ն ստացվում է լուսացրման հարաբերական ինտենսիվությունից, իսկ M_i-ն՝ T_i-ից, վերը բերված

հավասարման մեջ B և θ հաստատունների արժեքները տեղադրելու միջոցով:

Լաբորատոր աշխատանքներն իրականացվում են՝ ընդառաջվելով գործիքի նկարագրությամբ, որտեղ ներկայացված են նաև ստացված տվյալների մշակման եղանակները:

3.7. ՖՐԱԿՑԻՈՆԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

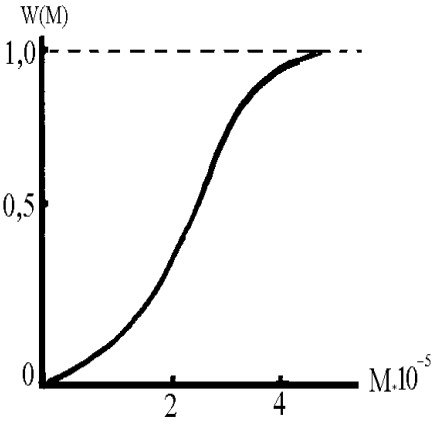
Ֆրակցիոնացման արդյունքներից ըՄԶԲ կոր ստանալու համար, որոշում են բոլոր ֆրակցիաների մոլեկուլային զանգվածները կամ նրանց այնպիսի հատկությունը, որը կախված է մոլեկուլային զանգվածից (***բնութագրական մածուցիկություն, դիֆուզիայի գործակից, հալույթների կամ խիտ լուծույթների մածուցիկություն*** և այլն): Բաշխման կորը կարելի է ստանալ կա՛մ անմիջականորեն այդ հատկության, կա՛մ դրանց միջոցով որոշված միջին մոլեկուլային զանգվածի միջոցով:

Քանի որ, ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխումը պոլիմերման ռեակցիայի վիճակագրական բնույթի հետևանք է, ուստի սովորաբար այն անընդհատ է: Բաշխումը կարելի է բնութագրել ինչպես ***ինտեգրալային*** $(W(M))$, այնպես էլ ***դիֆերենցիալ*** $(g(M))$ բաշխման ձևով, որոնք կապված են միմյանց հետևյալ կերպ՝

$$g(M) = dW(M)/dM\ ,\ W(M) = \int_0^M g(M)dM : \qquad (3.7)$$

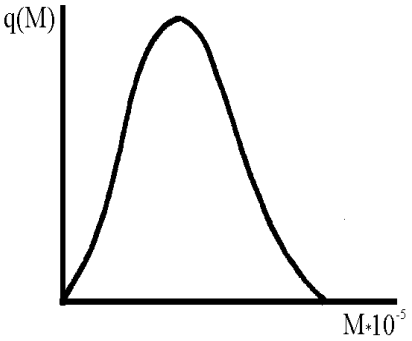
Բաշխումը, ըստ մոլեկուլային զանգվածների, կարելի է արտահայտել ***գրաֆիկորեն, աղյուսակի ձևով*** կա՛մ ***անալիտիկորեն*** $W(M)$, կա՛մ $g(M)$ որոշակի բաշխման ֆունկցիայի տեսքով:

Ենթադրենք պոլիմերային նմուշը բաժանվել է որոշակի թվով ֆրակցիաների և որոշվել են վերջիններիս կշռային բաժինները նմուշում:



Այդ դեպքում, նմուշում ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխումը կարելի է պատկերել բաշխման կշռային ինտեգրալային կորի տեսքով, այսինքն՝ որպես բոլոր ֆրակցիաների գումարային կշռային բաժնի կախում նրանց մոլեկուլային զանգվածներից:

Նկար 3.3-ում բերված է բաշխման ***ինտեգրալային կորի*** բնորոշ տեսքը: **Բաշխման կոր** հասկացությունը նկատի է առնում, որ այդ կորով պատկերված ֆունկցիան անընդհատ է: Մինչդեռ պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման դեպքում որոշվող մոլեկուլային զանգվածներն ունեն որոշակի, այլ ոչ թե անընդհատ արժեքներ, ուստի ֆունկցիան պետք է որ դիսկրետ լինի, այլ ոչ թե անընդհատ: Իրական պոլիդիսպերս բարձրամոլեկուլային միացությունների համար կարելի է անտեսել այդ դիսկրետությունը և բաշխումը համարել անընդհատ:



3. 4. Ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման դիֆերենցիալ կորը

Տարբեր պոլիմերների բաշխումները համեմատելու համար ինտեգրալային կորերը պատկերավոր չեն, ուստի հաճախ ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխումը պատկերում են ***դիֆերենցիալ կորերի*** միջոցով: Այդ նպատակով

բաշխման ինտեգրալային կորը գրաֆիկորեն դիֆերենցում են:

Մոլեկուլային զանգվածների նույն տիրույթների համար բաշխման կորերի տեսքը, ինչպես նաև մաքսիմումի դիրքերը, կարող են տարբերվել միմյանցից: Բաշխման կորերի տեսքը կարող է տարբեր լինել նաև միջին մոլեկուլային զանգվածի միևնույն արժեքի դեպքում: Ըստ դիֆերենցիալ կորերի վրա առկա մաքսիմումների թվի՝ նրանք կարող են լինել ունի-, բի-, տրի- և մուլտիմոդալ: Նկար 3.4-ում բերված է բաշխման դիֆերենցիալ կորի բնորոշ տեսքը: Բնականաբար, բաշխման տեսքի ճշտությունը կախված է ֆրակցիաների քանակից:

Բաշխման ինտեգրալային կորը ստանալու համար պատկերում են մոլեկուլային զանգվածի կախումը, այսպես կոչված, ***կումուլյատիվ զանգվածային բաժնից:*** i-րդ ֆրակցիայի համար կումուլյատիվ զանգվածային բաժինը ($W'(M_i)$) որոշում են նրա f_i զանգվածային բաժնի կիսագումարի և նախորդ բոլոր ֆրակցիաների զանգվածային բաժինների գումարումից՝

$$W'(M_i) = \frac{1}{2} f_i + \sum_{j=1}^{i-1} f_i : \qquad (3.8)$$

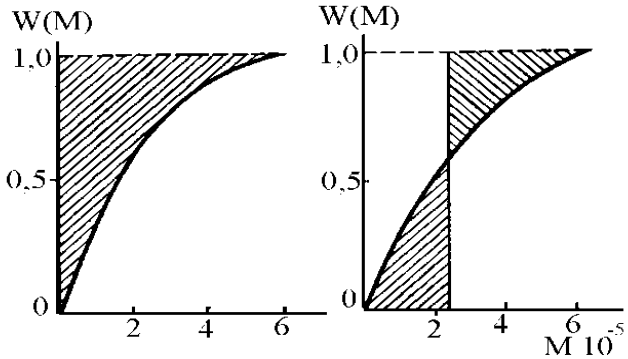
Աղյուսակ 1-ում բերված են պոլիստիրոլի ֆրակցիոնացման արդյունքները, իսկ նկար 3.5-ում՝ ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման ինտեգրալային և դիֆերենցիալ կորերը:

Ինտեգրալային կորի ճշտությունը ստուգելու համար խորհուրդ է տրվում հաշվել օրդինատների առանցքի և ինտեգրալային բաշխման կորի միջև ընկած մակերեսը: Այն պետք է հավասար լինի ելակետային պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածին (նկար 3.5):

Աղյուսակ 1

Կոտորակային նստեցման եղանակով 8,9 գ քանակով պոլիստիրոլի ֆրակցիոնացման արդյունքները:

Ֆրակցիայի համարը	Ֆրակցիայի զանգվածը, գ	Զանգվածային բաժինը, f_i	Կումուլյատիվ զանգ. բաժինը, $W'(M_i)$	$\overline{M}\times10^{-3}$
1	0,2093	0,0239	0,9880	1250
2	0,6077	0,0694	0,9413	1100
3	0,6843	0,0782	0,8675	1010
4	0,7516	0,0858	0,7855	930
5	0,6324	0,0722	0,7065	891
6	1,3806	0,1577	0,5916	805
7	1,0542	0,1204	0,4525	698
8	0,9398	0,1073	0,3387	602
9	1,0455	0,1194	0,2253	501
10	0,7123	0,0814	0,1249	384
11	0,5753	0,0657	0,0514	230
12	0,1623	0,0185	0,0093	190
Գումարը	8,7553			

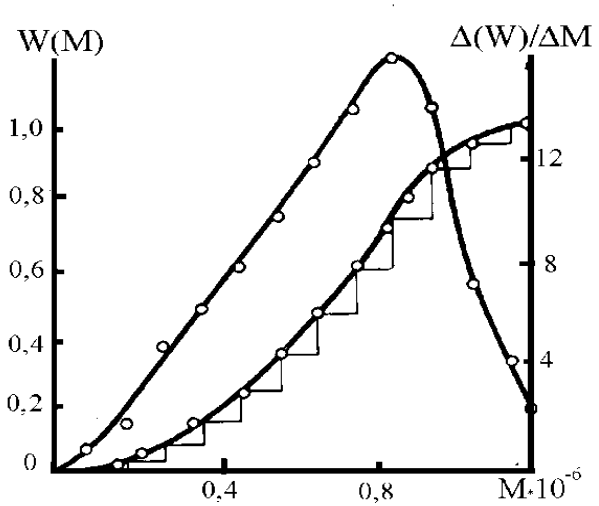


3.5 Ինտեգրալային կորի կառուցման ճշտության ստուգումը

Ինտեգրալային կորի գրաֆիկական դիֆերենցումը իրականացվում է հետևյալ կերպ: Ինտեգրալային կորի օրդինատների առանցքի վրա ընտրում են հավասար հեռավորությունների վրա տեղադրված 10 կետեր՝

$$W' = 0,05; 0,15; 0,25; 0,35; 0,45, 0,55; 0,65; 0,75; 0,85; 0,9.$$

Այնուհետև այդ կետերից տանում են աբսցիսների առանցքին զուգահեռ գծեր մինչև ինտեգրալային կորի հետ հատվելը և հատման կետերից ուղղահայացներ են իջեցնում աբսցիսների առանցքին: Ինտեգրալային կորի օրդինատի աճի (ΔW) հարաբերությունը տվյալ և նախորդ կետերի մոլեկուլային զանգվածների (ΔM) միջակայքին՝ տալիս է $\Delta W/\Delta M\,(0,1/\Delta M)$ մեծությունը:



3.6 Ինտեգրալային կորի դիֆերենցումը

Յուրքանչյուր M_i մոլեկուլային զանգվածի համար $\Delta W/\Delta M$ արժեքները միացնելով սահուն գծով՝ ստանում են ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխման դիֆերենցիալ կորը: $\overline{M}_w$ և $\overline{M}_n$ մեծությունները

ելակետային նմուշի համար հաշվում են՝ ելնելով $\overline{M}_w = 0{,}1\sum_{i=1}^{10} M_i$ և $\overline{M}_n = 10\Big/\sum_{i=1}^{10} 1/M_i$ բանաձևերից:

Պոլիմերային նմուշի պոլիդիսպերսության գնահատման համար օգտագործում են բաշխան դիֆերենցիալ կորի բարձրության և լայնության հարաբերությունը:

Բնականաբար, ժամանակակից հաշվողական տեխնիկայի հնարավորությունների պայմաններում ինտեգրալային կորերի դիֆերենցումն ուսանողները կիրականացնեն շատ ավելի ժամանակակից մեթոդներով: Սակայն համարում ենք, որ վերը նկարագրված գրաֆիկական եղանակը շատ ավելի ուսուցանելի է, պատկերավոր և ընկալելի:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Առաջարկվող պոլիմերային նմուշի համար ընտրել ֆրակցիոնացման պայմաններ (լուծիչ, նստեցուցիչ, ֆրակցիոնացման ջերմաստիճան): Համապատասխան փորձարկումով որոշել ֆրակցիոնացման պարամետրերը՝ նստեցման շեմը և ավարտը:***

2. ***Կոտորակային նստեցման եղանակով ֆրակցիոնացնել առաջարկվող պոլիմերային նմուշը*** $8 \sim 15$ ***ֆրակցիաների և որոշել վերջիններիս կշռային բաժինները նմուշում (Ֆրակցիոնացման պրոցեսը բոլոր լաբորատոր խմբերը իրականացնում են համատեղ, լուրաքանչյուր ֆրակցիա ստանում և մշակում է մեկ ուսանող): Ֆրակցիոնացման պայմաններն ընտրվում են դասախոսի կողմից տրամադրված համապատասխան տեղեկագրից:***

3. *Ստացված ֆրակցիաները հաստատուն կշռի բերելուց հետո պահվում են մածուցիկաչափության մեթոդով հետազոտելու համար:*

4. *Նախնական ֆրակցիոնացում իրականացնելուց հետո, տուրբիդիմետրիկ տիտրման եղանակով ստանալ առաջարկվող պոլիմերային նմուշում, ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման ինտեգրալային և դիֆերենցիալ կորերը:*

5. *Ջերմաստիճանային ֆրակցիոնացման եղանակով, ՏՕՊ-1 սարքի օգնությամբ ստանալ ըստ մոլեկուլային զանգվածների բաշխման կորը առաջարկվող պոլիմերային նմուշում: Աշխատանքի կատարման ընթացքը՝ սարքի հրահանգներից: Ստացված տվյալների մեկնաբանումը:*

ԳԼՈՒԽ 4. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ԹՎԱՅԻՆ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԶԱՆԳՎԱԾԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

Պոլիմերների միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը որոշվում է այնպիսի եղանակներով, որոնք հիմնվում են բարձրամոլեկուլային միացությունների ***կոլիգատիվ*** հատկությունների վրա, այսինքն՝ մոլեկուլային զանգվածի որոշման ընթացքում միջինացումն իրականացվում է ըստ լուծույթում առկա լուծված մասնիկների թվի՝

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}, \qquad (4.1)$$

որտեղ N_i-ն M_i զանգվածով մակրոմոլեկուլների թիվն է պոլիդիսպերս բարձրամոլեկուլային նմուշում:

Այսինքն՝

միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը պոլիմերի զանգվածի հարաբերությունն է զանազան չափերով մոլեկուլների ընդհանուր թվին:

(4.1) առնչությունը կարելի է գրել այսպես՝

$$\overline{M}_n = 1 / \sum \frac{f_i}{M_i}, \qquad (4.2)$$

որտեղ f_i-ն M_i զանգվածով մոլեկուլների զանգվածային բաժինն է՝

$$f_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i} \; : \qquad (4.3)$$

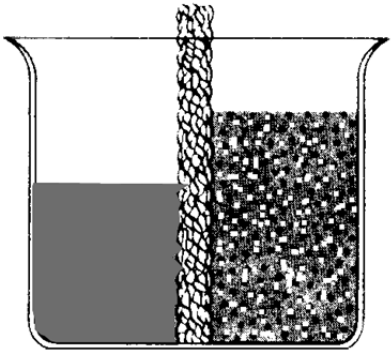
Միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը որոշվում է բացարձակ մեթոդներով, քանի որ նրա հաշվարկը չի հենվում մակրոմոլեկուլների ձևի և չափերի վերաբերյալ որևէ ենթադրության վրա: Այդ մեթոդներն են ***օսմոսաչափությունը, կրիոսկոպիան, էբուլիոսկոպիան,***

մակրոմոլեկուլների ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերի թվի որոշումը ֆիզիկական կամ քիմիական մեթոդներով, իզոթերմ թորումը:

Հարկ է նշել, որ միջին թվային մոլեկուլային զանգվածի որոշման եղանակները խիստ զգայուն են պոլիմերային նմուշում ցածրամոլեկուլային միացությունների մոլեկուլների առկայության նկատմամբ, քանի որ միջինացումը կատարվում է ըստ համակարգում (լուծույթում) առկա լուծված մասնիկերի թվի: Ուստի այս եղանակներով աշխատելիս հարկ է ***ապահովել հետազոտվող պոլիմերային նմուշի կատարյալ մաքրությունը:***

4.1. ՕՍՄՈՍԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆ

4.1.1. Մեթոդի համառոտ տեսությունը

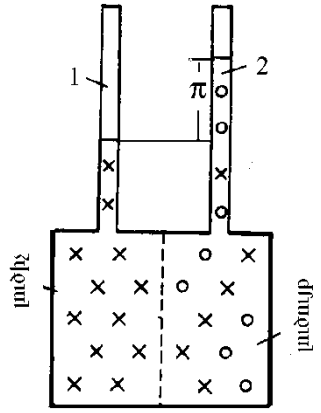


4. 1. Օսմոտիկ ճնշման պարզաբանման վերաբերյալ

Օսմոսաչափությունը պոլիմերների միջին թվային մոլեկուլային զանգվածների որոշման ամենատարածված և հուսալի մեթոդն է: Այս մեթոդի օգնությամբ պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածները որոշվում են վերջիններիս արժեքների բավականին լայն տիրույթում՝ 10^4~10^6:

Դիցուք ունենք լուծույթ, որն իր լուծիչից բաժանված է ***կիսաթափանցիկ թաղանթով*** (նկար 4.1): Դրանք այնպիսի թաղանթներ են, որոնք թափանցելի են լուծույթում առկա որոշ մոլեկուլների համար, իսկ մյուսների համար՝ ոչ:

Դցուք մեր դեպքում կիսաթափանցիկ թաղանթը թափանցելի է լուծիչի մոլեկուլների համար, իսկ լուծված նյութի մոլեկուլների համար՝ ոչ: Հավասարակշռության վիճակում թաղանթի երկու կողմերում ճնշումը, որն առաջանում է նրա վրա մոլեկուլների հարվածի հետևանքով, պետք է լինի նույնը: Լուծված նյութի մոլեկուլները թաղանթի մի կողմից չեն հարվածում նրան, ուստի այդ մոլեկուլները ճնշում առաջացնում են թաղանթի միայն մեկ կողմի վրա: Ուստի թաղանթի մի կողմում ճնշումը, որը հավասար է լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների ստեղծած գումարային ճնշմանը, ավելի մեծ է թաղանթի մյուս կողմի ճնշումից, որն առաջացրել են միայն լուծիչի մոլեկուլները:



4.2. Օսմոսաչափի սկզբունքային սխեման

Կարող ենք ասել, որ լուծված նյութի մասնիկները կարծես թե ձգտում են միջնորմը շարժել լուծիչի միջով, սակայն իրականում տեղաշարժվում է ոչ թե անշարժ ամրացված միջնորմը, այլ՝ հեղուկի մակարդակը: Եթե սկզբում հեղուկների մակարդակները նույնն են թաղանթի երկու կողմերում, ապա ճնշումների հավասարեցման նպատակով լուծիչի մոլեկուլները կսկսեն կիսաթափանցիկ թաղանթով ներթափանցել դեպի լուծույթ, որի հետևանքով վերջինիս մակարդակը կբաձրանա: Այդ երևույթը կոչվում է ***օսմոս***: Հեղուկի մակարդակների տարբերությամբ պայմանավորված հիդրոստատիկ ճնշումը կոչվում է ***օսմոտիկ ճնշում***: Թվապես այն հավասար է հեղուկի մակարդակների տարբերությամբ որոշվող այն հիդրոստատիկ ճնշմանը, որի դեպքում օսմոսի երևույթը դադարում է (նկ, 4.2):

Պրոցեսը կարող ենք հիմնավորել նաև այսպես՝ թաղանթի տարբեր կողմերում հեղուկների խտությունները տարբեր են: Հավասարակշռություն հաստատելու նպատակով նյութափոխանակություն է իրականանում դրանք հավասարեցնելու համար: Քանի որ թաղանթը թափանցելի է համակարգում առկա մոլեկուլներից միայն մի տեսակի համար, ուստի լուծիչի մոլեկուլները թափանցում են լուծույթի տիրույթ նրա խտությունը նվազեցնելու համար: Արդյունքում՝ օսմոսի երևույթի հետևանքով նվազում է լուծույթի խտությունը, սակայն նրա ծավալի աճի հետևանքով լուծույթի տիրույթում աճում է հեղուկի սյան բարձրությունը: Օսմոսի երևույթը դադարում է այն պահին միայն, երբ բարձրացած հեղուկի սյան հիդրոստատիկ ճնշումը հավասարվում է օսմոտիկ ճնշմանը:

Բավականաչափ նոսր լուծույթների դեպքում, երբ լուծված նյութի մոլեկուլները միմյանցից բաժանված են լուծիչի բավականաչափ մեծաթիվ մոլեկուլներով, փոխազդեցությունը լուծված նյութի մոլեկուլների միջև գործնականում բացակայում է, և նրանք ձեռք են բերում իդեալական գազի վարքագիծ: Ուստի օսմոտիկ ճնշումը կարելի է որոշել իդեալական գազի վիճակի հավասարման միջոցով՝

$$\pi = nkT / V, \quad \pi = \upsilon RT / V, \; n = \upsilon N_A, \; kN_A = R,$$

որտեղ n-ը լուծույթում առկա լուծված նյութի մոլեկուլների լրիվ թիվն է V ծավալում: υ -ն լուծված նյութի մոլերի թիվն է, R -ը գազային հաստատունն է, T -ն բացարձակ ջերմաստիճանն է:

Սա Վանտ-Հոֆֆի օրենքն է.

նոսր լուծույթների օսմոտիկ ճնշումը կախված չէ լուծիչի և լուծված նյութի մոլեկուլների բնույթից, այլ կախված է լուծված նյութի մոլային կոնցենտրացիայից:

Օսմոսի երևույթը շատ տարածված է բուսական և կենդանական աշխարհում: Մասնավորապես, օսմոսի երևույթով է պայմանավորված նյութափոխանակությունը կենդանի բջիջում: Օսմոտիկ ճնշումը բուսական բջիջներում հասնում է մի քանի մթնոլորտի, որի շնորհիվ

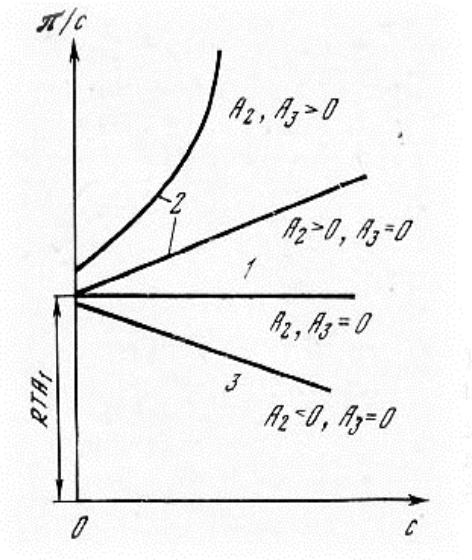
հեղուկը հողից բարձրանում է ծառաբներով մինչև բույսի կատարը: Օսմոտիկ ճնշման առկայության շնորհիվ է, որ կենդանի օրգանիզմներում ջուրը մի միջավայրից անցնում է այլ միջավայր համապատասխան կիսաթափանցիկ թաղանթների միջով:

Վանտ-Հոֆֆի օրենքը վերաբերում է ***իդեալական լուծույթներին***: Սակայն սովորաբար աշխատում են պոլիմերների ոչ իդեալական լուծույթներով, որոնց դեպքում որոշակի փոխազդեցություն կա մակրոմոլեկուլների և լուծիչի մոլեկուլների միջև: Ուստի պոլիմերային լուծույթներով աշխատելու դեպքում, տեսակարար օսմոտիկ ճնշման կախումը լուծույթի կոնցնտրացիայից արտահայտում են վիրիալ գործակիցների տեսքով՝

$$\frac{\pi}{C} = RT\left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2C + A_3C^2 + \cdots\right),$$

որտեղ A_2 -ը և A_3 -ը 2-րդ և 3-րդ վիրիալ գործակիցներն են և բնորոշում են համապատասխանաբար երկակի և եռակի փոխազդեցությունները պոլիմերային լուծույթներում: Լուծույթի բավականաչափ փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում եռակի փոխազդեցություններն անտեսում ենք, ուստի վերջնականապես կունենք՝

$$\frac{\pi}{C} = RT\left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2C\right):$$



4.3. $\boldsymbol{\pi / C = f(C)}$ *կախումը* $\boldsymbol{A_2}$ *-ի և* $\boldsymbol{A_3}$ *-ի տարբեր արժեքների դեպքում:*

Այսպիսով՝ օսմոսաչափության եղանակով պոլիմերների մոլեկուլա-

յին զանգվածի որոշման նպատակով՝ որոշում են պոլիմերային լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը լուծույթի կոնցենտրացիաների մի քանի արժեքների դեպքում և տեսակարար օսմոտիկ ճնշումների արժեքներն էքստրապոլում դեպի անվերջ նոսրացում, ինչպես պատկերված է նկար 4.3-ում: Օրդինատների առանցքից կտրած հատվածի արժեքով կորոշվի միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը՝

$$\left(\frac{\pi}{C}\right)_{C\to 0} = \frac{RT}{\overline{M}_n} \Rightarrow \overline{M}_n = RT/\left(\pi/C\right)_{C\to 0}$$

θ պայմաններում $A_2 = 0$ (1 կոր): Եթե $A_2 \neq 0$, ապա նրա արժեքը որոշվում է 2 ուղղի թեքության անկյան տանգենսի միջոցով՝

$$A_2 = tg\alpha :$$

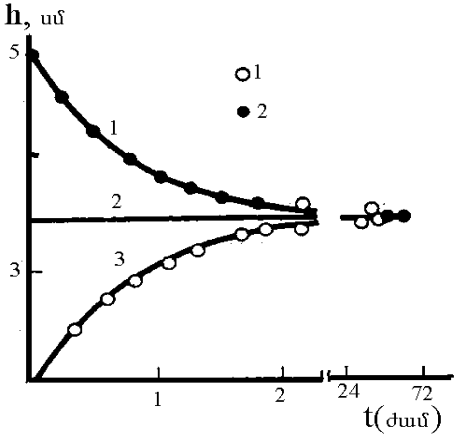
$\pi/C = f(C)$ կախումը գծային չլինելու դեպքում $A_3 \neq 0$ (2 կոր): Սովորաբար օսմոտիկ ճնշման մեծությունը գնահատում են՝ ելնելով մազանոթում լուծույթի սյան փոփոխությունից (Δh սմ): Այդ դեպքում օսմոտիկ ճնշման արժեքը կորոշվի հետևյալ առնչությունից՝

$$\pi = \Delta h\rho/1033,3,$$

որտեղ ρ-ն լուծույթի խտությունն է (գ/սմ^3): Գազային հաստատունի համար օգտվում են հետևյալ արժեքից՝ $R = 82,056$ մթն/աստ.մոլ: Ջերմաստիճանի արժեքը՝ բացարձակ ցուցնակից:

4.1.2. Օսմոտիկ ճնշման որոշման եղանակները

Օսմոտիկ ճնշումը չափում են երկու եղանակով՝ ***ստատիկ*** և ***դինամիկ:***



4. 4. Լուծույթի սյան բարձրության կախումը ժամանակից

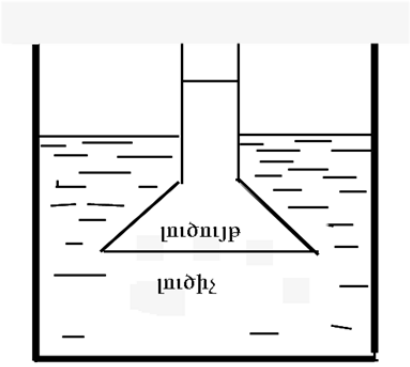
Ստատիկ եղանակով աշխատելու դեպքում որոշում են հեղուկի մակարդակների տարբերությունը լուծույթի և լուծիչի միջև օսմոտիկ հավասարակշռություն հաստատվելուց հետո: Այս դեպքում, հեղուկի մակարդակների տարբերությամբ որոշված հիդրոստատիկ ճնշման մեծությունը հավասար է լինում օսմոտիկ ճնշմանը: Սակայն հավասարակշռություն հաստատվելու ժամանակամիջոցը սովորաբար շատ մեծ է լինում (12 ժամից մինչև 2 ~ 3 օր): Բացի այն, որ այդ ընթացքում ինքը՝ պոլիմերը, կարող է ձևափոխվել լույսի, ջերմաստիճանի և այլ ազդեցություններից, այն կարող է նաև ադսորբվել կիսաթափանցիկ թաղանթի վրա, որի արդյունքում կփոխվի լուծույթի կոնցենտրացիան: Ահա թե ինչու գերադասելի է պոլիմերային լուծույթի օսմոտիկ ճնշման չափումը դինամիկ եղանակով:

Դինամիկ եղանակով աշխատելիս, չափիչ մազանոթում հեղուկի սյունը բարձրացվում է սպասվելիք հավասարակշռության արժեքից Δh չափով: Հավասարակշռության հաստատման պրոցեսում լուծույթի մակարդակը հետզհետե նվազում է: Չափում են լուծույթի սյան բարձրությունը ժամանակի տարբեր պահերին և կառուցում նրա կախվածության կորը ժամանակից (նկ. 4.4-ում՝ 1 կորը): Այնուհետև, լուծույթի մակարդակն իջեցնում են ենթադրյալ հավասարակշռված արժեքից Δh չափով վար: Այս դեպքում, հավասարակշռության

հաստատման պրոցեսում լուծույթի մակարդակը մազանոթում հետզհետե կաճի: Նույն ձևով, նույն գրաֆիկի վրա կառուցում են $\Delta h = f(t)$ կորը (2 կոր): Ստացված կորերի վրա նույն ժամանակներին վերաբերող կետերը միացնում են ուղղաձիգ գծերով և որոշում նրանց միջին արժեքները: Վերջիններով տարված կոր 3-ը լուծույթի և լուծիչի մակարդակների տարբերությունն է օսմոտիկ հավասարակշռության դեպքում: Այս եղանակն այլ կերպ անվանում են հակաճնշումների ընտրման եղանակ:

Երբեմն օգտվում են դինամիկ եղանակի այլ տեսակից: Որոշում են լուծիչի թափանցման $\Delta h/\Delta t$ արագությունը Δh-ի մի քանի արժեքների դեպքում, այնուհետև $\frac{\Delta h}{\Delta t} = f(\Delta h)$ կախման կորից որոշում են Δh-ի (կամ π-ի) արժեքը $\frac{dh}{dt} = 0$ դեպքում: Այս եղանակն անվանում են զրոյական արագության եղանակ:

4.1.3. Օսմոսաչափեր

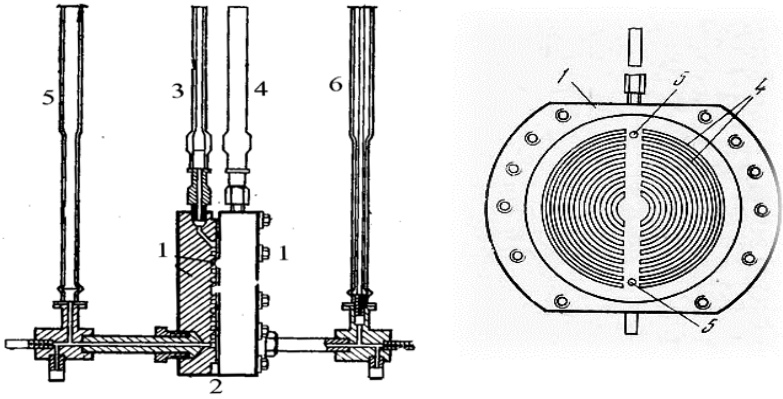


4.5. Պարզագույն օսմոսաչափի կառուցվածքի սխեման:

Ամենապարզ օսմոսաչափի կառուցվածքի սխեման հետևյալն է. լուծույթը լցվում է, այսպես կոչված, օսմոտիկ բջիջի մեջ, որի հիմքը կիսաթափանցիկ թաղանթն է, իսկ վերևից դրվում է մազանոթը և իջեցվում լուծիչի մեջ (նկ. 4.5):

Մազանոթում հեղուկի սյան բարձրացման արժեքից ելնելով՝ գնահատում են օսմոտիկ ճնշման արժեքը:

Գոյություն ունեցող օսմոսաչափերը կարելի է բաժանել երկու դասի՝ հորիզոնական և ուղղաձիգ թաղանթներով օսմոսաչափեր: Հայտնի են օսմոսաչափերի բազմաթիվ տարատեսակներ, որոնցից ամենալայն կիրառությունն ունեն ***Ֆուոսի և Միդի*** կողմից առաջարկված ուղղաձիգ թաղանթով օսմոսաչափերը (նկ. 4.6):



4. 6. Ֆուոսի և Միդդի օսմոսաչափի սխեման

Այդ օսմոսաչափի կառուցվածքի պարզեցված սխեման հետևյալն է՝ (նկ. 4.6): Կլոր, չժանգոտվող պողպատից պատրաստված շրջանակներ (1), որոնց միջև հերմետիկ ձևով տեղադրված է 2 կիսաթափանցիկ թաղանթը: Բջիջների միջին մասերում տեղադրված են 3 և 4 մազանոթները: 5 և 6 խողովակներով լցվում են համապատասխանաբար լուծիչը և լուծույթը: Այնուհետև օսմոսաչափը տեղադրում են հեղուկային կամ օդային թերմոստատի մեջ և որոշում օսմոտիկ ճնշումը ստատիկ կամ դինամիկ եղանակով: Չափումների առավել ազդույն ճշտություն ապահովելու համար անհրաժեշտ է վերցնել հնարավորինս բարակ մազանոթներ: Սակայն, մյուս կողմից, չափազանց փոքր տրամագծով մազանոթները դժվար է մաքրել, ուստի

նպատակահարմար չէ վերցնել 4 մմ-ից փոքր տրամագծով մազանոթներ:

4.1.4. Կիսաթափանցիկ թաղանթներ

Օսմոսաչափության եղանակով պոլիմերների միջին թվային մոլեկուլային զանգվածների որոշման ճշտությունը մեծ չափով կախված է հարմար ***կիսաթափնցիկ թաղանթի*** ընտրությունից: Դրանց ընտրման հարցում վերապահումները հետևյալներն են.

- ***Այն չպետք է թափանցելի լինի մակրոմոլեկուլների համար:***
- ***Չպետք է քիմիապես փոխազդի լուծիչի և պոլիմերի մոլեկուլների հետ:***
- ***Թաղանթի միջով լուծիչի մոլեկուլների թափանցման արագությունը պետք է բավականաչափ մեծ լինի, որպեսզի օսմոտիկ հավասարակշռությունը հաստատվի հնարավորինս կարճ ժամանակահատվածում:***

Թաղանթի թափանցելիության հատկությունը լուծիչի մոլեկուլների համար դեռևս վերջնականապես պարզաբանված չէ, ուստի յուրաքանչյուր պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար այն ընտրվում է փորձնական եղանակով:

Սովորաբար թաղանթի օգտագործումից առաջ այն որոշ ժամանակ պահում են այն լուծիչում, որով պատրաստվում են աշխատել: Այնուհետև որոշում են թաղանթի թափանցելիությունը պոլիմերի համար: Այդ նպատակով օսմոսաչափի բջիջի մեջ լուծույթ են լցնում և այն տեղավորում լուծիչի մեջ: Որոշ ժամանակ անց, գոլորշիացնում են լուծույթի մի որոշակի ծավալ և որոշում թաղանթի միջով թափանցած մակրոմոլեկուլների քանակն այդ ժամանակահատվածում:

Հայտնի են կիսաթափանցիկ թաղանթների բազմաթիվ տեսակներ՝ ցելլոֆան, նիտրոթաղանթանյութ, պոլիվինիլային սպիրտ, պոլիվինիլբութիրալ, ծակոտկեն ապակի և այլն: Անթերի կիսաթափանցիկ թաղանթ է համարվում ձվի կճեպը և պարունակությունը միմյանցից բաժանող թաղանթը (չափի իմաստով՝ հարմարության նկատառումներով առավելություն է տրվում սագի ձվին):

Չափումները սկսելուց առաջ որոշում են ***թաղանթի ասիմետրիան***: Բանն այն է, որ լավագույն դեպքում, կիսաթափանցիկ թաղանթի երկու կողմերում միևնույն լուծիչը լցնելիս, հեղուկի սյան բարձրությունը թաղանթի երկու կողմերում էլ նույնը պետք է լինի: Սակայն իրականում հաճախ այդ բարձրությունները զգալիորեն տարբեր են լինում միմյանցից (1~2 մմ): Այդ երևույթը կոչվում է թաղանթի ասիմետրիկություն: Ուստի օսմոսաչափը չափման համար նախապատրաստելուց հետո, նախ որոշում են թաղանթի ասիմետրիկության արժեքը, այնուհետև անցնում չափումներին: Հետագա հաշվարկներում ասիմետրիկության արժեքը հաշվի է առնվում համապատասխան ձևով:

Օսմոմետրիայի եղանակով պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածը որոշելիս հարկ է հաշվի առնել այս մեթոդով աշխատելիս ամենից հաճախ հանդիպող սխալները:

- Հարկավոր է հաշվի առնել հետազոտվող պոլիմերի ադսորբման հնարավորությունը թաղանթի վրա և լուծիչի գոլորշիացման հնարավորությունը: Սրանից խուսափելու համար լուծույթը և լուծիչը լցնում են օսմոմետրի համապատասխան բջիջների մեջ և շփման վիճակում են թողնում թաղանթի հետ մոտ մեկ ժամ, մինչև որ թաղանթը հագենա պոլիմերով:

- Հարկավոր է որոշել թաղանթի ասիմետրիան: Թաղանթի երկու կողմն էլ լցնում են լուծիչով և հավասարակշռության հաստատումից հետո որոշում են հեղուկների մակարդակ-

ների տարբերությունը մազանոթներում: Հետագայում համապատասխան ճշգրտում են իրականացնում համապատասխան փորձարարական տվյալներում:

- Քանի որ թաղանթը երկարատև ենթարկվում է համապատասխան հեղուկների ճնշման, ուստի այն հաճախակի դեֆորմացվում է:

- Հնարավոր է լուծված նյութի դիֆուզիա թաղանթով: Դրա ազդեցությունը փորձարարական տվյալների վրա վերացնելու նպատակով ընտրում են համապատասխան պարամետրերով թաղանթ:

Օսմոմետրիայի եղանակով իրականացված չափումների սխալը կարող է հասնել 10%-ի:

4.1.5. Չափումների ընթացքը

Օսմոսաչափության եղանակով պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածների որոշման ժամանակ հետազոտում են 0,5 ~ 1,0 գ/100սմ^3 կոնցենտրացիաներով լուծույթներ: Օսմոսաչափի թաղանթը և բջիջը յուրաքանչյուր չափումից առաջ լվանում են հետազոտվող լուծույթով, իսկ յուրաքանչյուր չափումից հետո՝ լուծիչով, մինչև թաղանթի ասիմետրիայի հաստատուն արժեքի հաստատվելը: Դրա համար շատ երկար ժամանակ է պահանջվում, ուստի գործնականում հաճախ վարվում են հետևյալ կերպ: Սկզբում չափում են փոքր կոնցենտրացիայով լուծույթի օսմոտիկ ճնշումը, այնուհետև օսմոսաչափը և թաղանթը լվանում են ավելի մեծ կոնցենտրացիայով լուծույթով և որոշում վերջինիս օսմոտիկ ճնշումը: Եվ այսպես շարունակ:

Մոլեկուլային զանգվածի որոշման դեպքում չափումներն իրականացվում են 3 ~ 5 աճող կոնցենտրացիայով լուծույթների համար:

Օսմոսաչափության եղանակով մոլեկուլային զանգվածի որոշման սխալը կազմում է մինչև 10 %: Սխալի չափը հիմնականում կախված է հեղուկի սյան մակարդակների տարբերության որոշման ճշտությունից:

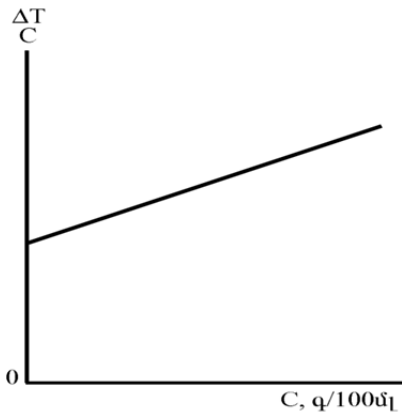
4.2. ԷԲՈՒԼՈՍԿՈՊԻԱ ԵՎ ԿՐԻՈՍԿՈՊԻԱ

4.2.1. Տեսության հիմունքները

Ինչպես հայտնի է, ***Ռաուլի*** օրենքի համաձայն, իդեալական լուծույթի ***եռման ջերմաստիճանի*** ΔT աճը (կամ ***սառեցման ջերմաստիճանի*** ΔT նվազումը) համեմատական է լուծված նյութի մոլյար բաժնին՝

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H N_1}, \qquad (4.4)$$

որտեղ R-ը գազային հաստատունն է՝ (1,9872 կալ/աստ. մոլ), T_0-ն լուծիչի եռման (սառեցման) ջերմաստիճանն է, ΔH-ը լուծույթի ***եռման (սառեցման) թաքնված ջերմությունն*** է (կալ.մոլ), N_1-ը լուծված նյութի մոլային բաժինն է՝



4. 7. $\Delta T / C = f(C)$ *կախումը:*

$$N_1 = \frac{n}{n + 1000 / M_0}, \qquad (4.5)$$

որտեղ n-ը լուծված նյութի ***մոլերի*** քանակն է, M_0-ն՝ լուծիչի ***մոլային զանգվածն*** է:

Այստեղից՝

$$\Delta T = \frac{RT_0}{\Delta H\left(\dfrac{n}{n+1000/M_0}\right)}: \qquad (4.6)$$

Նոսրացված լուծույթների դեպքում n-ի արժեքը շատ ավելի փոքր է, քան $1000/M_0$-ն, ուստի այն կարելի է անտեսել:

Վերջնականապես՝

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{\Delta H\left(\dfrac{nM_0}{1000}\right)} = \frac{RT_0^2 M_0 n}{1000\Delta H} = Kn, \qquad (4.7)$$

որտեղ K-ն լուծիչի ***էբուլիոսկոպիկ*** (կամ ***կրիոսկոպիկ***) հաստատունն է:

Եթե լուծված նյութի գրամների թիվը 1000 գ լուծիչի համար նշանակենք C–ով, ապա՝

$$n = C/M_1, \qquad (4.8)$$

որտեղ M_1-ը լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածն է:

n-ի արժեքը (4.8)-ից տեղադրելով (4.7)-ում կստանանք՝

$$\begin{matrix} \Delta T = KC/M_1 \\ M_1 = KC/\Delta T \end{matrix} \Rightarrow : \qquad (4.9)$$

Իրական լուծույթների դեպքում չափումներն իրականացնում են 5 տարբեր կոնցենտրացիաների համար և որոշում $(\Delta T/C)_{C=0}$-ի արժեքը (նկ. 4.7): Մոլեկուլային զանգվածն այս դեպքում կորոշվի հետևյալ առնչությամբ՝

$$M_1 = \frac{K}{\left(\dfrac{\Delta T}{C}\right)_{C\to 0}}:$$

Էբուլիոսկոպիկ (կրիոսկոպիկ) հաստատունի արժեքը կախված է լուծիչի մաքրությունից, ուստի ցանկալի է մոլեկուլային զանգվածները որոշելիս օգտվել K-ի ոչ թե հաշվարկված, այլ փորձնական արժեքներից:

Աղյուսակ 4.1

Որոշ լուծիչների էբուլիոսկոպիկ և կրիոսկոպիկ հաստատուններ

Լուծիչ	*K էբ.*		*T ,*	*K կր.*		*T ,*
	Փորձ	Հաշ.	*եռման*	Փորձ	Հաշ.	*եռման*
Ացետոն	1,725	1,720	56,3	2,4	2,66	-95,4
Բենզոլ	2,58	2,61	80,1	5,1	5,07	5,5
Ջուր	0,52	0,514	100,0	1,85	1,859	0,0
Դեկալին	5,76	6,04	191,7	-	-	-
Դիմեթիլսուլֆօքսիդ	3,0	3,06	189,0	4,52	4,34	18,4
Դիմեթիլֆորմամիդ	3,40	3,26	151,5	-	-	-
Դիօքսան	3,13	3,23	101,3	4,63	4,71	11,7
Դիէթիլ եթեր	2,16	2,14	35,60	-	-	-
Ն-քսիլոլ	-	-	-	4,3	4,2	16,0
Նաֆթալին	5,8	-	218	6.90	6,98	80,1
Նիտրոբենզոլ	5,24	-	210,8	6,90	6,83	5,7
Մեթիլ սպիրտ	0,785	-	64,7	-	-	-
Էթիլ սպիրտ	1,2	1,19	78,4	-	-	-
Պրոպիլ սպիրտ	1,73	1,68	97,3	-	-	-
Ամիլային սպիրտ	2,58	2,60	131,5	-	-	-
Տետրալին	5,58	5,78	207,3	-	-	-
Տոլուոլ	3,29	-	110,7	-	-	-
Ֆենոլ	3,60	-	182,1	7,80	7,89	41,0
Քլորբենզոլ	4,15	4,20	132,0	-	-	-
Քլորոֆորմ	3,66	3,75	61,2	4,9	4,73	-63,2
Ցիկլոհեքսան	2,75	2,8	81,5	20,2	-	6,2

Այդ նպատակով որոշում են $\Delta T/C$-ի արժեքը նախապես հայտնի մոլեկուլային զանգվածով նմուշի համար տվյալ լուծիչում՝ մի քանի կոնցենտրացիաների համար: Այնուհետև (4.6) հավասարումով որոշում K-ի արժեքները և վերցնում դրանց միջինը: Տարբեր լուծիչների համար էբուլիոսկոպիկ և կրիոսկոպիկ հաստատունների

արժեքները բերված են պոլիմերների ուսումնասիրման վերաբերյալ տեղեկագրերում:

(4.9) հավասարումից երևում է, որ մեծ մոլեկուլային զանգվածների դեպքում ΔT -ի արժեքը շատ փոքր է: Այդ հանգամանքով է բացատրվում մոլեկուլային զանգվածների որոշման սահմանափակ տիրույթը վերոհիշյալ մեթոդներով աշխատելիս: Մակրոմոլեկուլների դեստրուկցիայից խուսափելու համար էբուլոսկոպիկ չափումներում կիրառվող լուծիչները պետք է ունենան ցածր եռման ջերմաստիճան: Կրիոսկոպիայի համար կիրառվող լուծիչները թերմոդինամիկական տեսանկյունով պետք է լավը լինեն, այլապես մինչև սառեցման կետը լուծույթի ջերմաստիճանն իջեցնելիս պոլիմերը կանջատվի լուծույթից:

4.2.2. Օգտագործվող գործիքները և չափման եղանակը

Էբուլիոսկոպիայի մեթոդով մոլեկուլային զանգվածները որոշում են ***էբուլիոսկոպ***, իսկ կրոսկոպիայի մեթոդով՝ ***կրիոսկոպ*** կոչվող գործիքներով:

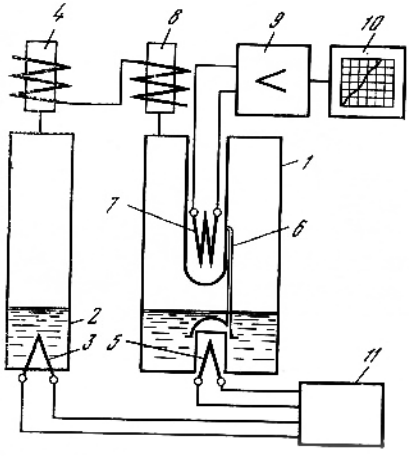
Նկար 4.8-ում բերված է էբուլիոսկոպի բլոկ-սխեման:

1 ապակյա չափիչ բջիջը տեղավորված է թերմոստատում, որտեղ ջերմաստիճանի հաստատունությունն ապահովվում է 2 լուծիչի հագեցած գոլորշիներով: Այն տաքացվում է 3 տաքացուցիչով և խտացվում 4 խտացուցիչով: Լուծույթով լցված չափիչ բջիջի ներքնի մասում տեղադրված է 5 էլեկտրաջեռուցիչը: 6 պոմպի օգնությամբ հեղուկը բարձրացվում է և լցվում գործիքի 7 ջերմաչափիչ հանգույցի վրա, իսկ գոլորշիները խտանում են 8 խտացուցիչի օգնությամբ:

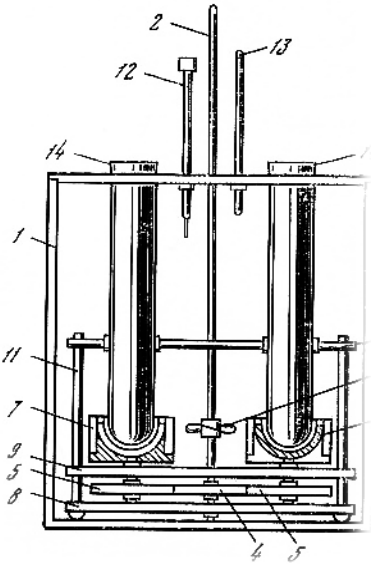
Լուծույթով լցված չափիչ բջիջի ներքնի մասում տեղադրված է 5 էլեկտրաջեռուցիչը: 6 պոմպի օգնությամբ հեղուկը բարձրացվում է և լցվում գործիքի 7 ջերմաչափիչ հանգույցի վրա, իսկ գոլորշիները խտանում են 8 խտացուցիչի օգնությամբ:

Այսպիսով, 7 ջերմաէլեմենտի ներքին մասը շփվում է հեղուկի հետ, իսկ վերին մասը՝ լուծիչի հագեցած գոլորշիների հետ, որի հետևանքով առաջանում է էլշու, որը չափվում է 9 միկրովոլտմետրի օգնությամբ և գրանցվում 10 գրանցիչ սարքի դիագրամային ժապավենի վրա: 3 և 5 ջեռուցիչները սնվում են 11 սնման աղբյուրից:

Չափումներից առաջ էբուլիոսկոպը մաքրում են՝ նրա մեջ մի քանի բաժին լուծիչ եռացնելով և ամեն անգամ լուծիչը թափելով:



Նկ. 4.8. Էբուլիոգրաֆի սխեման



Նկ 4.9. Կաչալսկու կրիոսկոպը

Չափելիս գործիքի մեջ լցնում են լուծիչի որոշակի ծավալ և եռացնում այնքան, մինչև ստացվի զրոյական չափման կայուն արժեք:

Այնուհետև, հետազոտվող նմուշի 0,01 ~ 0,1 գ չափաքանակ մտցնում են գործիքի մեջ 8 խտացուցիչի միջոցով և 10 ~ 20 րոպե

սպասելուց հետո վերցնում գրանցող սարքի ցուցնակի արժեքը: Նույն կերպ են վարվում նմուշի հաջորդ կշռամասերի հետ:

4.3. ԾԱՅՐԱՅԻՆ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԽՄԲԵՐԻ ԹՎԻ ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ

Մեթոդը բավականին մատչելի է և ճշգրիտ: Շատ պոլիմերների մակրոմոլեկուլներ պարունակում են ծայրային ֆունկցիոնալ խմբեր, որոնց թիվը հեշտությամբ կարելի է որոշել այս կամ այն քիմիական կամ ֆիզիկական մեթոդներով: Դրանց թիվը որոշելուց հետո բավական է այն բաժանել 2-ի և արդյունքում կունենանք հետազոտվող պոլիմերային նմուշում առկա մակրոմոլեկուլների թիվը: Բնականաբար, մեթոդը կիրառելի է միայն չճյուղավորված (գծային կառուցվածքով) մակրոմոլեկուլներով պոլիմերների համար:

Օրինակ՝ պոլիկոնդենսման միջոցով ստացվող պոլիմերներից շատերը մակրոշղթաների ծայրերում ունեն կարբօքսիլ, հիդրօքսիլ, ամինային և այլ խմբեր:

Պոլիմերման եղանակով ստացվող պոլիմերները ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերում կարող են պարունակել հարուցիչների կամ կարգավորիչների մնացորդներ պարունակող ֆունկցիոնալ խմբեր, կրկնակի կապ կամ որոշակի մետաղների ատոմներ: Շատ բնական պոլիմերների մակրոշղթաների ծայրերում պարունակվում են կարբօքսիլային, ամինային, հիդրօքսիլ և այլ խմբեր:

Օրինակ՝ օքսի- (կամ ամինո-)թթուների պոլիկոնդենսման դեպքում գոյանում են պոլիեթերներ կամ (պոլիամիդներ)՝

$$n\mathrm{HORCOOH} \rightarrow \mathrm{HORCO(ORCO)_{n-2}ORCOOH} + (n-1)\,\mathrm{H_2O},$$

$$n\mathrm{H_2NRCOOH} \rightarrow \mathrm{H_2NRCO(HNRCO)_{n-2}HNRCOOH} + (n-1)\,\mathrm{H_2O}$$

որոնք չնայած ունեն ըստ մոլեկուլային զանգվածների շատ լայն բաշխում, սակայն յուրաքանչյուր մակրոմոլեկուլ ունի միայն մեկ հիդրօքսիլ կամ ամինային և մեկ կարբօքսիլ խումբ:

Պերօքսիդներով հարուցված պոլիմերման ռեակցիաներում յուրաքանչյուր մակրոմոլեկուլ ունի երկու (մակրոշղթան ռեկոմբինացման եղանակով խզվելիս) կամ մեկ (մակրոշղթան դիսրոպորցման եղանակով խզվելիս) պերօքսիդային մնացորդ:

Ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերի թվի որոշման միջոցով պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածի որոշման մեթոդները արդյունավետ են միայն մակրոմոլեկուլների՝ այդ ֆունկցիոնալ խմբերի թվի ճշգրիտ որոշման դեպքում:

Մակրոմոլեկուլների ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերի թվի որոշման ֆիզիկական մեթոդներից ամենից լայն կիրառություններ ունեն զանազան սպեկտրալ մեթոդներ և «պիտակավորված» ատոմների մեթոդներ: Այս կամ այն ֆունկցիոնալ խմբերի թվի որոշումը սպեկտրալ եղանակներով հանրահայտ է:

Նշենք, որ գոյություն ունեն կարբօքսիլ, հիդրօքսիլ, ամինային և այլ բնույթի ծայրային ֆունկցիոնալ խմբերի որոշման քիմիական հստակորեն մշակված մեթոդներ, որոնք մենք չենք քննարկի, հաշվի առնելով որ ձեռնարկը նախատեսված է հիմնականում ֆիզիկայի ֆակուլտետի ուսանողների համար, որոնց համար հասկանալի պատճառներով դժվարություններ կծագեն այդ մեթոդները յուրացնելիս:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը օսմոմետրիայի եղանակով՝ օգտվելով Ֆուտսի և Միղի օսմոսաչափից:***

2. ***Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը էբուլիոսկոպիայի եղանակով:***

3. ***Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի միջին թվային մոլեկուլային զանգվածը կրիոսկոպիայի եղանակով:***

Ուսանողներին տրամադրվում է համապատասխան սարքի տեղեկագիրը:

ԳԼՈՒԽ 5. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՄԱԾՈՒՑԻԿԱՉԱՓՈՒԹՅԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Ներկայումս ***մածուցիկաչափության մեթոդը*** բարձրամոլեկուլային միացությունների հետազոտման ամենատարածված մեթոդներից մեկն է: Դա պայմանավորված է այն հանգամանքով, որ այն շատ պարզ է, բավականաչափ ճշգրիտ և բարդ գործիքային ձևավորում չի պահանջում, ուստի մատչելի է ցանկացած լաբորատորիայի համար: Այն պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածների որոշման ***բացարձակ մեթոդ չէ:*** Այս մեթոդով որոշված մոլեկուլային զանգվածը բացարձակ չէ: Մածուցիկության արժեքից ելնելով՝ համապատասխան մոլեկուլային զանգվածի որոշման համար օգտվում են փորձարարական հավասարումներից, որոնք կապ են հաստատում մածուցիկության և մոլեկուլային զանգվածի միջև: Այդ հավասարումները ստացվում են բացարձակ մոլեկուլային զանգվածի որոշման ցանկացած մեթոդի օգնությամբ:

Ինչպես կտեսնենք ստորև, կախումը մածուցիկության և մոլեկուլային զանգվածի միջև գծային է, ուստի հաճախ, առանձնապես գործարանային պայմաններում, մոլեկուլային զանգվածի արժեքի վերահսկման նպատակով, որոշում են միայն պոլիմերային նմուշների ***բնութագրական մածուցիկությունները*** և, դրանով իսկ, եզրակացության հանգում պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի փոփոխության վերաբերյալ: Անհրաժեշտության դեպքում մոլեկուլային զանգվածի արժեքը որոշում են՝ օգտվելով վերջինիս և մածուցիկության արժեքի միջև կապ հաստատող համապատասխան փորձարարական հավասարումից:

Մածուցիկաչափության մեթոդով որոշվում է բարձրամոլեկուլային միացությունների, այսպես կոչված, ***միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը***՝ $\overline{M}_{\eta}$:

$$\overline{M}_\eta = \left(\frac{\sum M_i^{1+\alpha} N_i}{\sum M_i N_i} \right)^{1/\alpha} = \left[\sum M_i^\alpha f_i \right]^{1/\alpha},$$

որտեղ N_i-ն M_i զանգվածով մակրոմոլեկուլների թիվն է պոլիմերային նմուշում, α-ն տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար, տվյալ ջերմաստիճանում, մոլեկուլային զանգվածի և բնութագրական մածուցիկության միջև կապ հաստատող հավասարման (***Մարկի-Կունի-Հաուվինկի*** հավասարման) աստիճանացույցն է:

Սովորաբար $M_w > M_\eta > M_n$ և որքան ավելի է պոլիմերի անհամասեռությունը, ըստ մոլեկուլային զանգվածի, այնքան ավելի է տարբերությունը միջին զանգվածային և միջին թվային մոլեկուլային զանգվածների միջև:

Ինչպես գիտենք, M_w/M_n հարաբերությունը ընդունված է համարել ***պոլիմերի պոլիդիսպերսության*** չափանիշ: Սակայն այդ հարաբերության 1-ին մոտ արժեքն ամենևին չի վկայում տվյալ պոլիմերային նմուշի համասեռության բարձր աստիճանի մասին: Օրինակ՝ 100 և 50 մոնոմերային միավորներից բաղկացած մակրոմոլեկուլներ ունեցող պոլիմերների համար M_w/M_n =1,05, այն դեպքում, երբ խառնուրդի մակրոմոլեկուլների 18 մոլային %-ն ունի կրկնակի փոքր մոլեկուլային զանգված, քան մնացած մոլեկուլները: Հարկավոր է հաշվի առնել նաև, որ միջին մոլեկուլային զանգվածների որոշման սխալի հետևանքով M_w/M_n հարաբերության որոշման սխալն ընկած է 5%-ի սահմաններում: Ուստի համարվում է, որ պոլիմերի պոլիդիսպերսության ամենահուսալի արժեքները կարելի է որոշել պոլիմերի՝ ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխման կորի միջոցով:

Մածուցիկաչափության մեթոդը լայնորեն կիրառվում է ***մակրոմոլեկուլների ձևի*** փոփոխությունն ուսումնասիրելու նպատակով, քանի որ այն մակրոմոլեկուլների ձևի նկատմամբ ամենազգայուն մեթոդներից մեկն է: Որոշ դեպքերում այս և լուսացրման մեթոդների համատեղությամբ որոշում են նաև մակրոմոլեկուլների չափերը:

Մածուցիկաչափության մեթոդը կիրառվում է նաև մակրոմոլեկուլների ***ճյուղավորման աստիճանի*** հետազոտության նպատակով: Այս մեթոդով մոտավոր ձևով, սակայն հեշտությամբ, հնարավոր է գնահատել նաև բարձրամոլեկուլային միացությունների ***պոլիդիսպերսության աստիճանը***:

5.1. ՄԱԾՈՒՑԻԿԱՉԱՓՈՒԹՅԱՆ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ՀԻՄՈՒՆՔՆԵՐԸ

Ինչպես հայտնի է, հեղուկների ***ներքին շփումը*** (կամ ***մածուցիկությունը***) ի հայտ է գալիս միայն այն դեպքում, երբ հեղուկը գտնվում է զրոյից տարբեր ***արագության գրադիենտով*** հոսքի վիճակում: Նման հոսքի պարզագույն օրինակը հաստատուն g արագության գրադիենտով ***լամինար*** հոսքն է, որն ունի հոսքի արագության նորմալի ուղղությունը: Պարզ է, որ ինչքան մեծ լինի փոխազդեցությունը հեղուկի ներսում, այնքան ավելի մեծ կլինի ներքին շփումը կամ մածուցիկությունը, հետևաբար մեծ կլինի նաև այն ***սահքի լարումը***, որն անհրաժեշտ է կիրառել հեղուկի նկատմամբ տվյալ g արագության գրադիենտով հոսքն ապահովելու համար: Կապը սահքի τ լարման և g արագության գրադիենտի միջև արտահայտվում է Նյուտոնի օրենքով՝

$$\tau_{\eta} = \eta_0 \frac{dv_x}{dy} = \eta_0 \mathrm{g} : \qquad (5.1)$$

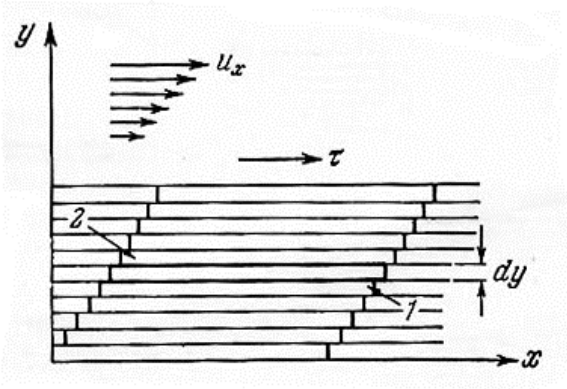
Համեմատականության η_0 գործակիցը կոչվում է ***հեղուկի մածուցիկություն***:

Այն հեղուկները, որոնց η_0 -ն կախված չէ g -ից կոչվում են ***նյուտոնյան***:

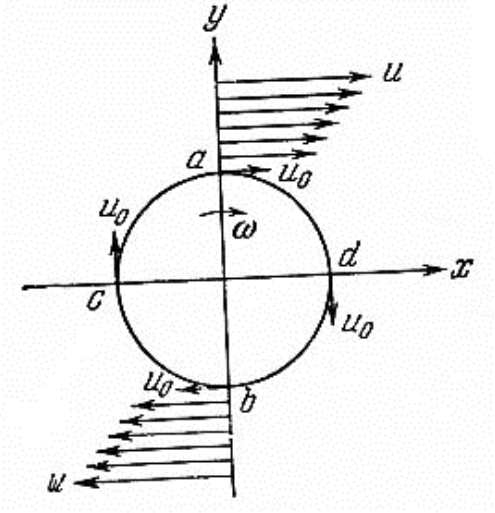
Բնականաբար, հեղուկում g գրադիենտով հոսք ապահովելու համար անհրաժեշտ են էներգետիկ կորուստներ: Հաշվենք այն:

Դիցուք ունենք հեղուկի լամինար հոսք x ուղղությամբ (նկար 5.1): Նրա արագությունը կլինի՝

$$U = U_x = gy, \quad U_y = U_z = 0 \quad : \tag{5.2}$$



5.1. Հեղուկի լամինար հոսքը



5.2. Գնդաձև մասնիկը հեղուկի լամինար հոսքում

Դիտարկենք հեղուկի 1 և 2 շերտերը, որոնք իրարից բաժանված են երրորդ՝ dy հաստությամբ շերտով և տեղակայված են xz մակերևույթի 1սմ² մակերեսով մակերևույթից վեր: t ժամանակամիջոցում 2 շերտի շեղումը 1 շերտից x ուղղությամբ կլինի՝

$$dx = t\left(\frac{dU_x}{dy}\right)dy = tgdy :$$

Ընդ որում՝ ակնհայտորեն, շերտի 1սմ² մակերեսով և dy հաստությամբ դիտարկվող մասում կատարվում է

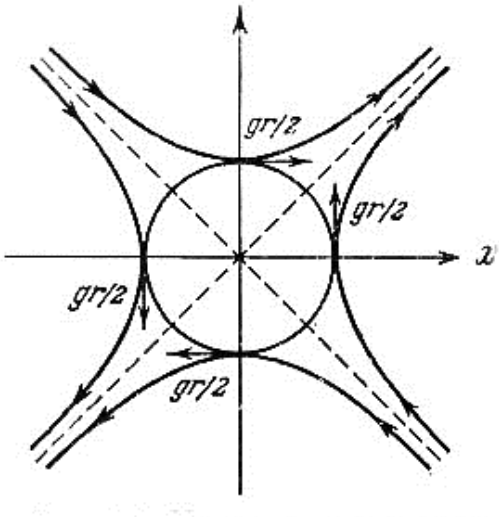
$$dA = \tau dx = \tau gtdy$$

աշխատանք, որը բաժին է ընկնում 1սմ² $dy = dy$ սմ³ ծավալով հեղուկին: Հետևաբար այդ նույն ժամանակամիջոցում, միավոր ծավալում ներ-

քին շփման հաղթահարման համար կատարվում է $A = \tau gt$ աշխատանք, որը վեր է ածվում ջերմության: Հաշվի առնելով (5.1)-ը՝ միավոր ժամանակամիջոցում հեղուկի 1 սմ^3 ծավալում ջերմության վերածվող էներգիայի համար կստանանք՝

$$E_0 = \frac{dA}{dt} = \eta_0 g^2 : \qquad (5.3)$$

Այժմ ենթադրենք, որ հեղուկում առկա են լուծված մասնիկներ: Պարզության համար ընդունենք, որ դրանք ***կոշտ, գնդաձև*** մասնիկներ են: Եթե հեղուկի հոսքի արագությունն արտահայտվում է (5.2) առնչությամբ, ապա գրադիենտի առկայության հետևանքով տվյալ մասնիկի տարբեր տիրույթներ կգտնվեն տարբեր արագություններով շարժվող հեղուկի շերտերում: Դրա հետևանքով մասնիկը հեղուկի լամինար հոսքում կկատարի ոչ միայն ***համընթաց***, այլ նաև ***պտտական*** շարժում: Ընդ որում՝ ստացիոնար հոսքի դեպքում, երբ պտտող մոմենտների գումարը հավասար է լինում զրոյի, գնդային սիմետրիայով օժտված մասնիկի պտտական շարժման ω անկյունային արագությունը հաստատուն է և հավասար $\frac{1}{2}g$ -ի:



5.3. Չգրգռված լուծիչի արագության ուղղությունը գնդաձև մասնիկի մակերևույթի նկատմամբ լամինար հոսքում xy հարթությունում:

Պտտվող մասնիկի առկայության պատճառով փոխվում է լուծիչի հոսքի արագությունը: Նկար 5.3-ում բերված է գնդաձև մասնիկը շրջհոսող հեղուկի հոսքի գծերը, որոնք ակնհայտորեն հիպերբոլներ են: Բերված պատկերից հետևում է, որ մասնիկի վրա ազդում են ձգող և սեղմող ուժեր, որի պատճառով այն դեֆորմացվում է: Բնականաբար, մասնիկի պտտման ***անկյունային արագությունը*** էականորեն կախված է նրա ***ձևից***: ահա և լուծված մասնիկի ձևը վերահսկելու հնարավորություն:

Այսպիսով, լուծված մասնիկների առկայության հետևանքով կաճեն հեղուկի հոսքն ապահովող էներգետիկ ծախսերը հետևյալ չափով՝

$$\Delta E = E - E_0 = \eta g^2 - \eta_0 g^2 \qquad (5.4)$$

որտեղ E_0-ն մաքուր լուծիչի, իսկ E-ն լուծույթի հոսքի ժամանակ գոյացող շփման ուժերի հաղթահարման համար անհրաժեշտ էներգիան է, η-ն և η_0-ն լուծույթի և լուծիչի մածուցիկություններն են:

Լուծիչի չգրգռված հոսքի պատկերը xy հարթությունում պատկերված է 5.3 նկարում: Նկարից ակնհայտ է, որ մածուցիկության ստեղծած պտտող ուժերի մոմենտների գումարը մասնիկի վրա հավասար է զրոյի: Սակայն այդ ուժերի աշխատանքը պետք է հանգեցնի էներգիայի լրացուցիչ ցրման, հետևաբար նաև մածուցիկության աճի:

Եթե ունենք լուծույթ, որի յուրաքանչյուր սմ^3-ում պարունակվում է կամայական ձևի N_0 մասնիկ, ապա վերջիններիս պտտման հետևանքով էներգետիկ կորուստները միավոր ժամանակամիջոցում հավասար կլինեն eN_0: e-ն այստեղ մածուցիկ լուծիչում կամայական ձևի կոշտ մասնիկի պտտման հետևանքով ծագող շփման ուժերի հաղթահարման վրա ծախսված աշխատանքն է:

Կարելի է ցույց տալ, որ $e = \alpha^2 g^2 W$, որտեղ α-ն մասնիկի ձևից կախված հաստատուն է, W-ն պտտական շփման գործակիցն է: Հետևաբար՝

$$\Delta E = eN_0 = \alpha^2 g^2 W N_0 : \qquad (5.5)$$

(5.4)-ի և (5.5)-ի համեմատումից՝

$$\eta g^2 - \eta_0 g^2 = \alpha^2 g^2 W N_0 :$$

Այստեղից հեշտ է հաշվել լուծույթի ***տեսակարար մածուցիկությունը***՝

$$\eta_{տես} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\alpha^2 W N_0}{\eta_0} :$$

Այսպիսով, ստացանք արտահայտություն, որն ընդհանուր նշանակություն ունի և տարբեր ձևի մասնիկների դեպքում տարբերվում է α գործակցի արժեքով:

Այժմ հեշտությամբ կարող ենք հաշվել լուծույթի, այսպես կոչված, ***բերված մածուցիկության*** արժեքը՝

$$\eta_{բեր} = \frac{\eta_{տես}}{C} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\alpha^2 W N_0}{\eta_0 C} :$$

Որոշենք այս մեծության սահմանային արժեքը լուծույթի անվերջ նոսրացման դեպքում, նախապես հաշվի առնելով, որ $N_0 = CN_A / M$ (C-ն լուծույթի կոնցենտրացիան է, գ/սմ³-ով, N_A-ն Ավոգադրոյի թիվն է, M-ը լուծված մասնիկների մոլեկուլային զանգվածն է).

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C} = \frac{\alpha^2 W N_A}{\eta_0 M} : \qquad (5.6)$$

Այս մեծությունը կոչվում է ***բնութագրական մածուցիկություն***:

Նշենք, որ միջազգային համաձայնությամբ այն անվանվել էր ***մածուցիկության սահմանային թիվ***: Սակայն այդ անվանումը այդպես էլ ընդունելություն չգտավ գիտական շրջանակներում, ուստի ներկայումս ևս պահպանվում է հին անվանումը՝ բնութագրական մածուցիկություն:

Այսպիսով, ինչպես տեսնում ենք.

բնութագրական մածուցիկություն ունի տեսակարար ծավալի չափողականություն և ծառայում է որպես հեղուկի լամինար հոսքում մակրոմոլեկուլների պտույտն ապահովող էներգիայի լրացուցիչ կորուստների չափանիշ:

Մածուցիկության տեսության հիմնական խնդիրը α գործակցի արժեքի որոշումն է զանազան կառուցվածքներով մակրոմոլեկուլների համար:

Հարկ է նշել, որ (5.6) առնչության ստացման ժամանակ համարվում է. որ այն միջավայրի մածուցիկությունը, որում պտտվում է մակրոմոլեկուլը, հավասար է լուծիչի η_0 մածուցիկությանը: Այդ դեպքում մածուցիկության վերաածումը շարքի ըստ կոնցենտրացիայի, կնկարագրվի հետևյալ հավասարությամբ՝

$$\eta = \eta_0(1 + c[\eta] + kc^2[\eta]^2 + ...): \qquad (5.7)$$

Սակայն իրականում կարող է և այդպես չլինել: Չէ որ η_0-ն որոշվում է լուծիչի մասնիկների վանդերվաալսյան փոխազդեցությամբ: Լուծիչի մոլեկուլների փոխարինումը պոլիմերի մոլեկուլներով կարող է հանգեցնել տեղային մածուցիկության փոփոխության, այսինքն՝ (5.7) առնչության փոխարեն պետք է գրել՝

$$\eta = \eta_0^* (1 + c[\eta] + kc^2[\eta]^2 + ...): \qquad (5.8)$$

Այս դեպքում η_0^*-ն արդեն կախված է պոլիմերի կոնցենտրացիայից:

η_0^*-ն կարող է տարբերվել η_0-ից մի շարք պատճառներով:

Դրանցից մեկը ***լուծիչի կառուցվածքի հնարավոր փոփոխությունն է պոլիմերի լուծման արդյունքում:*** Այս երևույթը հստակորեն հայտածվում է ջրում մակերևութային ակտիվ նյութերի լուծման դեպքում:

Մյուս հնարավոր պատճառը ***լուծված մակրոմոլեկուլի շրջակայքում մասնիկների տեղական շարժունակության փոփոխությունն է:***

Այս դեպքում փորձնականորեն որոշվող $\left[\left(\eta-\eta_0\right)/\eta_0 c\right]_{c\to 0}$ մեծության համար կստանանք՝

$$\left[\eta\right]_{\exp}=\left[\eta\right]+A_\eta, \qquad (5.9)$$

որտեղ A_η-ն η_0^*-ն, ըստ c–ի շարքի վերածելու գործակիցն է՝

$$\left[(\eta_0^*=\eta(1+A_\eta c+...)\right]:$$

Հաշվարկները ցույց են տալիս, որ երկրորդ գումարելին կարող է լինել և՛ դրական, և՛ բացասական, ինչպես նաև կախված լինել M-ից: Բացարձակ արժեքով այն մի քանի սմ³/գ կարգի մեծություն է: Դա նշանակում է, որ այն (5.9) հավասարման մեջ պետք է հաշվի առնել միայն ցածրամոլեկուլային նյութերի հետ աշխատելիս: Ուստի հետագա քննարկումներում այն հաշվի կառնենք միայն η մեծության հետ աշխատելիս:

5.1.1. Կոշտ, հոծ մասնիկների բնութագրական մածուցիկությունը θ լուծիչներում

Ճկուն, շղթայական մոլեկուլների լուծույթների հիդրոդինամիկական վարքն ուսումնասիրելիս, բացի սովորական հիդրոդինամիկական ուժերից և քաոսային, բրոունյան շարժմամբ պայմանավորված ուժերից, հարկ է հաշվի առնել նաև այն ուժերը, որոնք բնորոշ են ճկուն շղթայական մոլեկուլների դեֆորմացիաների համար: Այդ ուժերը հաշվարկելու նպատակով դիտարկվել են մակրոշղթաների զանազան կառուցվածքներ: Դրանցից ամենաճշգրիտը, այսպես կոչված, «***Գաուսյան սուբշղթաների***» մոդելն է, որում շղթան բաժանվում է այնպիսի տիրույթների (***սուբշղթաների***) որոնք, այնուամենայնիվ,

պարունակում են մեծ թվով ***սեգմենտներ***: Ընդ որում՝ ենթադրվում է, որ սուբշղթայի ծայրերի միջև եղած հեռավորության միջին քառակուսային արժեքի $(\overline{\Delta r^2})$ համար ճիշտ է գաուսյան վիճակագրությունը: Ահա թե ինչու վերը շարադրված նյութում մենք հիմնական ուշադրությունը դարձնում էինք ***գնդաձև մասնիկների հիդրոդինամիկական վարքին***:

Պոլիմերների վիճակագրական ֆիզիկայից մեզ հայտնի է, որ շղթայական մակրոմոլեկուլը լուծույթում ընդունում է վիճակագրորեն ձևավորված կծիկի տեսք, որի չափերը բնորոշվում են ***ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքի*** կամ ***իներցիայի շառավղի միջին քառակուսային արժեքի միջոցով***: Հեղուկի լամինար հոսքում նման ճկուն մակրոշղթան կատարում է ոչ միայն համընթաց և պտտական շարժումներ, այլ նաև կոնֆորմացիոն փոփոխությունների է ենթարկվում հեղուկի հոսքի հիդրոդինամիկական ուժերի ազդեցության տակ: Սակայն թույլ հոսքի պայմաններում այդ դեֆորմացիաները աննշան են, ուստի կարող են անտեսվել և մակրոմոլեկուլները կարող են պատկերվել որպես կոշտ վիճակագրական կծիկներ: Նման մակրոկծիկը հեղուկի լամինար հոսքում կարող է լինել հիդրոդինամիկորեն ***թափանցելի, մասնակի թափանցելի*** կամ ***անթափանցելի:*** Կախված մակրոշղթայի ընդունված մոդելից՝ մշակվել են մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական վարքի մի քանի տեսություններ:

Շղթայական մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական վարքը նկարագրելու նպատակով Կիրկվուդի և Ռայզմանի կողմից մտցվել է մակրոմոլեկուլների կառուցվածքի, այսպես կոչված, ***մանյակի մոդելը***: Մակրոշղթան դիտվում է որպես $n+1$ հատ l երկարությամբ տարրերից բաղկացած կոշտ կամ ճկուն շղթա: Նման շղթայի գծային երկարությունը՝ $L=nl$: Տարրերի հիդրոդինամիկական հատկությունները մոդելավորվում են d տրամագծով գնդի տեսքով: Ընդ որում, ընդունված են այս մոդելի երկու տարատեսակներ: Մոդելի հեղինակները այն պատկերացնում են որպես ***հպվող գնդիկներից***

բաղկացած շղթա (***մանյակ***), իսկ Զիմմը առաջարկում է մոդելի այլ տարատեսակ՝ $n+1$ ***հատ ազատ համակցված հատվածներից բաղկացած շղթա, որոնցից յուրաքանչյուրը ճկուն գաուսյան միկրոշղթա է, ծայրին հագցված գնդիկով,*** որով և իրականանում է հատվածի հիդրոդինամիկական փոխազդեցությունը լուծիչի հետ: Պատճառը դա է, որ մենք մասնիկների հիդրոդինամիկական վարքը քննարկելիս հիմնական ուշադրությունը բևեռում ենք գնդաձև մասնիկների վարքին:

Էյնշտեյնը ***գնդային սիմետրիայով*** օժտված կոշտ, հոծ մասնիկների համար ստացել է α գործակցի հետևյալ արժեքը՝ $\alpha^2 = 2,5$: Համապատասխան հաշվարկները ցույց են տալիս, որ այդպիսի մասնիկների բնութագրական մածուցիկությունը կորոշվի հետևյալ առնչությամբ՝

$$[\eta] = 2,5N_A V / M = 2,5\overline{V}, \qquad (5.10)$$

որտեղ V-ն մասնիկի ծավալն է, իսկ $\overline{V} = N_A V / M$ -ն՝ նրա պարցիալ տեսակարար ծավալն է:

Եթե մակրոմոլեկուլների մասնիկները ոչ սիմետրիկ են, ապա նրանց պտույտը հեղուկի լամինար հոսքում ոչ հավասարաչափ կլինի, որը հիդրոդինամիկական յուրահատկությունների հետևանք է:

Մածուցիկության հավասարման մեջ մտնող α^2 գործակցի արժեքը հաշվարկվել է զանազան կառուցվածքներով մոլեկուլների համար: Դրանցից ամենից մեծ նշանակություն ունեն ***պտտական էլիպսոիդի*** և ***երկար գլանի*** ձև ունեցող կառուցվածքների համար որոշված արժեքները: Այդպիսի մասնիկների բնութագրական մածուցիկության համար տեսական հաշվարկները հանգեցնում են հետևյալ առնչությանը՝

$$[\eta] = \frac{N_A V}{M}\upsilon(P): \qquad (5.11)$$

$\upsilon(P)$ -ն կոչվում է ***մածուցիկության ինկրեմենտ*** և ցույց է տալիս, թե ոչ սիմետրիկ մասնիկների բնութագրական մածուցիկությունը որքանով է մեծ նույն ծավալով գնդաձև մասնիկերի մածուցիկությունից:

P-ն էլիպսոիդի կամ գլանի L երկայնական և b լայնական առանցքների հարաբերությունն է՝ $P=L/b$: $P=1$ դեպքում $\upsilon(P)=2,5,$ և (5.11)-ը համընկնում է գնդային սիմետրիա ունեցող մասնիկների համար Էյնշտեյնի ստացած առնչության հետ:

Դեբայը պոլիմերային լուծույթների մածուցիկության համար արտահայտություն է ստացել՝ օգտվելով ***հիդրոդինամիկորեն թափանցելի մակրոմոլեկուլների*** մոդելից՝ համաձայն որի հեղուկի լամինար հոսքում մակրոշղթան լիովին թափանցելի է լուծիչի մոլեկուլների համար: Այսինքն՝ նա ենթադրել է, որ մանյակի մոդելի գնդաձև մասնիկին շրջանցող հեղուկի հոսքի արագությունը կախված չէ համակարգում այլ մասնիկների առկայությունից: Արդյունքում նա ստացել է ***Մարկի-Կունի-Հաուվինկի*** հավասարման տեսքը, որտեղ $\alpha=1$:

Այսինքն՝ հիդրոդինամիկորեն թափանցելի մասնիկների մոդելի համար ամենապարզ և ակնառու առնչությունը ստացել է Դեբայը, սակայն կրկնենք, որ նրա կողմից ստացված հավասարման մեջ $\alpha=1$:

Պոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքի հետազոտություններ իրականացրել են նաև ***Վ. Կունը*** և ***Գ. Կունը***: Նրանք ևս ելել են հեղուկի հոսքի համար բացարձակ թափանցելի մակրոմոլեկուլների մոդելից, ընդ որում, դարձյալ օգտվել են մանյակի մոդելից:

Նրանց հաշվարկների համաձայն՝ մակրոշղթաները՝ որպես ***ձգված էլիպսոիդ,*** մոդելավորելիս $1<P<1,5$ տիրույթում բավականին ճշտությամբ կարելի է ընդունել՝

$$\upsilon(P)=2,5+0,4075(P-1)^{1,508}, \qquad (5.12)$$

իսկ $P>1,5$ տիրույթում՝

$$\upsilon(P) = 1,6 + \frac{P^2}{5}\left[\frac{1}{3(\ln 2P -,5} + \frac{1}{\ln 2P - 0,5}\right]: \qquad (5.13)$$

Տափակած պտտական էլիպսոիդների համար լավ մոտավորություն է համարվում հետևյալ արտահայտությունը՝

$$\upsilon(P) = 2,5 + \frac{32}{15\pi}\left(\frac{1}{P} - 1\right) - o,628\frac{1-P}{1-0,075P}: \qquad (5.14)$$

Վ. Կունը և ***Գ. Կունը*** ևս Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման աստիճանացույցի համար ստացել են $\alpha = 1$:

Միմհան փոքր g-երի համար ստացել է այնպիսի արդյունքներ, որոնք գործնականում համընկնում են (5.11)- (5.14) առնչությունների հետ: Նրա կողմից հաշվարկված $\upsilon(P)$-ն չի տարբերվում Կունի կողմից ստացված տվյալներից:

Դեբայի և Բյուխեյի կողմից ***տափակած էլիպսոիդների*** համար ($0 < P < 1$) հաշվարկված է հետևյալ առնչությունը՝

$$\upsilon(P) = \frac{16}{15}\frac{P}{arctgP}\ , \qquad (5.15)$$

Կիրկվուդի և ***Ռայզմանի*** կողմից ***ձողաձև մասնիկների*** համար ընդունվել է հետևյալ մոդելը՝ ***կոշտ գծային մանյակ, որի գնդիկների տրամագիծը*** b ***է, իսկ նրանց միջև եղած հեռավորությունը՝*** λ***:*** Ընդ որում՝ $\lambda << L$: L-ը մակրոմոլեկուլների երկայնական չափերն են: Այսպիսի մասնիկների համար հաշվարկված է $\upsilon(P)$ -ի հետևյալ արժեքը՝

$$\upsilon(P) = \frac{4a}{15}\frac{P^2}{\ln(P+a)}\ , \qquad (5.16)$$

որտեղ $a = \lambda/b$ (b-ն գնդիկի տրամագիծն է): $P = L/b$ մեծությունը բնորոշում է մասնիկների երկայնական և լայնական չափերը:

Քննարկված առնչությունները շատ օգտակար են կոշտ մակրոշղթաների ձևի որոշման համար:

Մակրոշղթան լուծույթում մենք կարող ենք դիտել որպես ուռած գաուսյան կծիկ, որի 99%-ից ավելին զբաղեցնում է լուծիչը և նրա միայն չնչին մասն է կազմում հենց ինքը՝ մակրոմոլեկուլը: Եթե ենթադրենք, որ լուծույթի հոսքում այսպիսի կծիկը շարժվում է իր մեջ ներառված հեղուկով հանդերձ, ապա այն կարող ենք դիտել որպես գնդաձև մասնիկ և նրա հիդրոդինամիկական վարքի համար կիրառել Էյնշտեյնի օրենքը:

Մտցնենք մի սահմանափակում ևս: Դիտարկենք θ լուծիչի դեպքը: Պոլիմերների վիճակագրական ֆիզիկայից մեզ հայտնի է, որ կապը մակրոշղթայի իներցիայի շառավղի և ծայր-ծայր հեռավորության միջին քառակուսային արժեքի միջև հետևյալն է՝

$$\overline{R_\theta^2} = \frac{\overline{r_\theta^2}}{6}: \tag{5.17}$$

$\left(\overline{R_\theta^2}\right)^{1/2}$-ը դիտելով որպես գնդի շառավիղ և տեղադրելով Էյնշտեյնի հավասարման մեջ՝ ստանում ենք՝

$$[\eta] = 2{,}5N_A V / M = 2{,}5\overline{V}\ , \tag{5.18}$$

$$[\eta] = 2{,}5\vec{V} = 2{,}5\frac{VN_0}{C}: \tag{5.19}$$

Հաշվի առնելով, որ $N_0 = C\frac{N_A}{M}$ և տեղադրելով գնդի ծավալը՝ $V = \frac{4}{3}\pi\left(\overline{R_\vartheta^2}\right)^{3/2}$, կստանանք՝

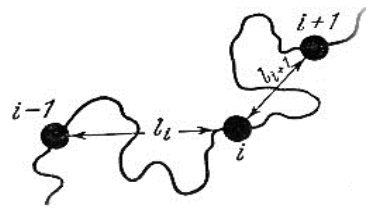
$$[\eta]_\theta = \frac{2{,}5N_A}{M}\frac{4}{3}\pi\left(\overline{R_\theta^2}\right)^{3/2} = \Phi(\theta)\frac{(\overline{R_\theta^2})^{3/2}}{M}: \tag{5.20}$$

Իրական մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական վարքը հետազոտելիս տրամաբանական է հետևել հոմոլոգիական շարքի պոլիմերային նյութերի բնութագրական մածուցիկության կախմանը

պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածից: Նման կախվածությունը սովորաբար գրվում է Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման տեսքով՝

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha, \qquad (5.21)$$

որտեղ K_η-ն և α-ն տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար հաստատուն մեծություններ են:



5.4 Սուբշղթաների մոդելը

Եթե հոմոլոգիական շարքում $\upsilon = const$ և $[\eta]$=const, ապա նշանակում է, որ (5.21) հավասարման մեջ, ***ինչպիսին էլ որ լինի հետազոտվող մասնիկների ձևը*** α=0:

Եվ հակառակը, ***եթե մասնիկի ածը տեղի է ունենում նրա*** b ***լայնական չափերի ածի հաշվին***, ապա (5.14)-ից և (5.21)-ից հետևում է, որ α-ի արժեքը բացասական է՝ $\alpha < 0$:

Այսպիսով, եթե մասնիկների ասիմետրիան աճում է նրանց զանգվածի աճին զուգընթաց, ապա $\alpha > 0$, եթե հակառակը, ապա $\alpha < 0$:

Պոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքի հետազոտման հաջորդ տեսությունը ***Կիրկվուդի*** և ***Ռայզմանի*** տեսությունն է: Այս տեսությունում օգտագործվել է մակրոշղթայի ավելի ադեկվատ մոդել՝ հեղինակները հաշվի են առնում մակրոշղթաններում սեգմենտների բաշխումը որպես գաուսյան: Սեգմենտի հիդրոդինամիկական հատկությունները մոդելավորվում են դարձյալ մանյակի մոդելով: Այս տեսության վերջնական արդյունքում ևս ստացվում է $\alpha = 1$:

Ինչպես տեսանք, քննարկվող տեսություններից ոչ մեկում հաշվի չէր առնվում ***մակրոշղթայի տարրերի միկրոբրոունյան շարժումը*** և ***հեղուկի հոսքում մակրոշղթայի դեֆորմացիան***: Դրանք հաշվի են առնվել ***Զիմմի*** տեսությունում: Մոդելը ներկայացված է 5.4

նկարում: Ինչպես և նախորդ աշխատանքներում, այն բաղկացած է N հատ ազատ համակցված սեգմենտներից, սակայն նրանցից յուրաքանչյուրը ազատ շղթա է (սուբշղթա), որի ծայրերի միջև եղած հեռավորությունը գաուսյան բաշխման է ենթարկվում: Հեղուկի հետ հիդրոդինամիկական փոխազդեցությունը իրականացվում է սեգմենտների վերջում առկա գնդիկներով:

Հետագայում պարզվեց, որ դիտարկված տեսություններից լավագույնը Զիմմի տեսությունն է: Տեսության արդյունքում ներկայացվեց Զիմմի բանաձևը՝

$$[\eta] = 2,68 \times 10^{23} \frac{\left(\overline{r^2}\right)^{3/2}}{M}: \qquad (5.22)$$

Այսպիսով, պոլիմերների մածուցիկության վերաբերյալ բոլոր տեսությունները հանգեցնում են $[\eta]$-ի և M-ի միջև միևնույն տեսակի հավասարման՝ Մարկի-Կունի-Հաուվինկի տիպի հավասարման, իսկ α-ի արժեքը փոխվում է հետևյալ միջակայքում՝

$$0,5 \le \alpha \le 1:$$

Այս արդյունքը բավականին երկար ժամանակ մեկնաբանվում էր որպես լուծույթում մակրոմոլեկուլների մասնակի թափանցելիության ապացույց: Սակայն հետագայում այդ վարկածը ժխտվեց ***Ֆլորիի*** կողմից և ընդունվեց ***հիդրոդինամիկորեն ոչ թափանցելի գաուսյան մակրոկծիկների մոդելը***: Ստիրոլի և պոլիիզոբութիլենի օրինակի վրա ցույց տրվեց, որ θ լուծիչում, մոլեկուլային զանգվածի բավականին լայն տիրույթում, Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարումը գործում է α=0,5 աստիճանացույցով:

$$[\eta] = K_\theta M^{0,5}, \qquad (5.23)$$

$$[\eta] = \Phi(\theta) \frac{\left(\overline{r^2}\right)^{3/2}}{M}, \qquad (5.24)$$

որտեղ տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգում, տվյալ ջերմաստիճանում α-ն հաստատուն մեծություն է, իսկ $\Phi(\theta)$-ն ունիվերսալ հաստատուն է, կոչվում է ***Ֆլորիի հաստատուն:***

Պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունը իդեալական լուծույթներում ուղիղ համամատական է մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական ծավալին, հակադարձ համեմատական է նրանց մոլեկուլային զանգվածին:

$\Phi(\theta)$-ի այս արժեքը ճիշտ է այն դեպքում, երբ $[\eta]$-ի չափողականությունը սմ³/գ է. եթե վերջինս 100 սմ³/գ է, ապա $\Phi(\theta) = 2,68 \times 10^{21}$:

Հավասարումն ինքը մածուցիկաչափության տեսության հիմնական առնչությունն է, կոչվում է ***Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարում***:

$\Phi(\theta)$-ի թվային արժեքը ստուգում են հետևյալ կերպ: Մածուցիկաչափության մեթոդով որոշում են $[\eta]$-ն, լուսացրման եղանակով՝ M-ը և $\left(\overline{r^2}\right)^{1/2}$-ը θ պայմաններում, այնուհետև Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարումից հաշվարկում են Ֆլորիի հաստատունը: Հենց նման հաշվարկների արդյունքում է պոլիմերների տեսության վերաբերյալ առավելությունը տրվել Զիմմի տեսությանը:

5.1.2. Գծային մակրոշղթաների բնութագրական մածուցիկությունը ոչ իդեալական լուծիչներում

Ինչպես հայտնի է, իդեալական լուծույթում պոլիմեր-պոլիմեր, պոլիմեր-լուծիչ և լուծիչ-լուծիչ փոխազդեցությունները համակշռում են միմյանց, որի հետևանքով $r_\theta^2 \sim M$: Հաշվի առնելով այդ հանգամանքը, կարող ենք գրել՝

$$[\eta]_\theta = \Phi(\theta)\frac{(\overline{r_\theta^2})^{3/2}}{M} = K_\theta M^{1/2}\ , \qquad (5.25)$$

որտեղ

$$K_\theta = \Phi(\theta)\left(\frac{\overline{r_\theta^2}}{M}\right)^{3/2} = \Phi(\theta)\left(\frac{\lambda A}{M_0}\right)^{3/2}\ : \qquad (5.26)$$

Այս առնչության մեջ λ–ն մոնոմերային օղակի պրոյեկցիան է հիմնական շղթայի ուղղությամբ, M_0 -ը՝ նրա մոլեկուլային զանգվածն է, A-ն վիճակագրական սեգմենտի երկարությունն է:

Լավ լուծիչում վերոհիշյալ համակշռումը չի իրականանում, որի հետևանքով ճկուն մակրոշղթայի չափերն ավելի մեծ են լինում, քան այն չափերը, որոնք նա կունենար θ պայմաններում: Ինչպես հայտնի է, նոսրացված պոլիմերային լուծույթների թերմոդինամիկայից, այս դեպքում մակրոշղթայի չափերը որոշվում են հետևյալ առնչությամբ՝

$$\mathrm{r}^2 = \alpha_r^2 \times \overline{r_\theta^2} = A_r M^{1+\varepsilon}\ , \qquad (5.27)$$

որտեղ $\alpha_r^2 = \overline{r^2}\big/\overline{r_\theta^2}$, A_r-ը հաստատուն է, $\varepsilon = \dfrac{d\ln\alpha_r^2}{d\ln M}$:

Ըստ տեսության՝ ε-ն կարող է ընդունել 0-ից (θ լուծիչ), մինչև 0,2-ը (շատ լավ լուծիչ) ընկած արժեքները: Այսինքն՝ լավ լուծիչում մակրոշղթայի չափերը զգալի փոփոխություն են կրում, որի հետևանքով $[\eta]$–ն կախված է լինում լուծիչի որակից, այսինքն՝ α-ից կամ ε-ից: Հաշվի առնելով (5.27)-ը՝ ընդունվում է, որ լավ լուծիչում $[\eta]$-ն որոշվում է հետևյալ առնչությամբ՝

$$[\eta] = \Phi(\theta)\frac{(\overline{r_\theta^2})^{3/2}}{M}\alpha_h^3 = \Phi(\alpha)\frac{(\overline{r^2})^{3/2}}{M}\ : \qquad (5.28)$$

Փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ այս դեպքում Ֆլորիի հաստատունը դադարում է հաստատուն մնալուց և կախված է

լինում α-ի կամ ε-ի արժեքից: Համապատասխան հաշվարկները ցույց են տալիս, որ

$$\Phi = \Phi(\theta)\left[0,753 + \frac{0,247}{\alpha^3}\right]:$$

Այսինքն՝

լուծիչի որոշակի լավացմանը զուգընթաց Ֆլորիի հաստատունի արժեքը նվազում է:

Հաշվի առնելով փորձնական տվյալների արդյունքները՝ լավ լուծիչներում պոլիմերների մեծ մասի համար ընդունված է հետևյալ միջինացված արժեքը՝

$$\Phi(\alpha) = 2,1 \times 10^{23}:$$

Որոշ դեպքերում Φ-ն համարում են հաստատուն և հավասար $\Phi(\theta)$-ի և փոխում են $[\eta]$-ի կախումը ուռեցման աստիճանից՝

$$[\eta] = \Phi(\theta)\frac{(\overline{r_\theta^2})^{3/2}}{M}\alpha^\chi \ , \qquad (5.29)$$

որտեղ χ-ն ***ծավալային էֆեկտների պարամետրն*** է և 3-ի փոխարեն ընկած է 2,4-2,1 սահմաններում: Եթե ներմուծենք α_η ***ուռեցման մածուցիկային էֆեկտ*** հասկացությունը՝ ապա

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_\theta = \alpha^\chi: \qquad (5.30)$$

Կծիկի ուռեցման հավասարումը ((Ֆլորիի հավասարումը) ինտեգրելով՝ ստանում ենք

$$\alpha^5 - \alpha^3 = cM^{1/2},$$

այսինքն՝ α-ն կախված է մոլեկուլային զանգվածից:

Մոտավորապես կարող ենք ընդունել $\alpha \sim M^\varepsilon$ և մածուցիկության օրենքը գրել այսպես՝

$$[\eta] = KM^\alpha = KM^{0,5+\varepsilon}:$$

Իդեալական լուծիչում $\varepsilon = 0$ և $\alpha = 0{,}5$: Լավ լուծիչում ուռման հետևանքով $\varepsilon = 0{,}2 \sim 0{,}3$ և $[\eta] = KM^{0{,}8}$:

ε-ը թերմոդինամիկական պարամետր է և α-ի հետ կապված է այսպես՝

$$\varepsilon = \frac{\alpha^2 - 1}{5\alpha^2 - 3}: \qquad (5.31)$$

Այստեղից ևս երևում է, որ θ լուծիչում, որտեղ ուռում չկա ($\alpha = 1$), $\varepsilon = 0$ և աճում է լուծիչի որակի բարձրացման հետ միասին (սահմանում՝ $\varepsilon = 0{,}2$ և ստացվում է $\alpha = 0{,}7 - 0{,}8$):

Այսպիսով, Φ-ի ոչ հաստատուն լինելը հաշվի առնելով, ***Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարումը լավ լուծիչի*** համար կգրենք այսպես՝

$$[\eta] = \Phi(\varepsilon)\frac{\left(\overline{r^2}\right)^{3/2}}{M}, \quad \Phi(\varepsilon) = 2{,}86 \times 10^{23}\left(1 - 2{,}63\varepsilon + 2{,}86\varepsilon^2\right): \qquad (5.32)$$

Կոշտ շղթայավոր մակրոմոլեկուլների համար ε-ի կախումը α-ից այլ տեսք ունի: Կանգ չառնելով դրա վրա նշենք, որ այդ դեպքում α-ի արժեքն ընկած է $0{,}8 \sim 1{,}7$ միջակայքում:

5.1.3. Կիսակոշտ մակրոշղթաների բնութագրական մածուցիկությունն իդեալական լուծիչներում

Մենք տեսանք, որ ելնելով լուծույթի բնութագրական մածուցիկության արժեքից, 5.26 առնչության միջոցով կարելի է որոշել շղթայական մոլեկուլների չափերը, եթե տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար որոշված է $\Phi(\alpha)$-ն՝ համաձայն 5.32 առնչության: Նման հաշվարկների արդյունքները բավականին մեծ ճշտությամբ համընկնում են լուսացրման մեթոդով որոշված համապատասխան արժեքների հետ: Սակայն փորձը ցույց է տալիս, որ $[\eta]$-ի միջոցով և լուսացրման մեթոդով որոշված մակրոմոլեկուլների չափերի արժեքները

չեն համընկնում կոշտ և կիսակոշտ մակրոշղթաներով պոլիմերների համար: Մածուցիկաչափության և լուսացրման մեթոդներով այդ պոլիմերների հետազոտման արդյունքների հիման վրա հաշվարկված $\Phi(\alpha)$ -ի արժեքները շատ փոքր են լինում, որը վկայում է, որ ճկուն և կոշտ մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական վարքերը տարբերվում են միմյանցից: Ասվածը վերաբերում է նաև փոքր մակրոշղթաներին, որոնց երկարությունն այնքան փոքր է, որ նրանք դեռևս ճկունություն չեն հայտաբերում: Ընդ որում, քանի որ կոշտ մակրոշղթաների ուռեցման աստիճանը լավ լուծիչներում չնչին է, ինչը պայմանավորված է նրանց կառուցվածքային յուրահատկություններով, ուստի այդպիսի մակրոշղթաների վարքը գործնականում չի տարբերվում իդեալական և լավ լուծիչներում:

Կոշտ մակրոշղթաների բնութագրական մածուցիկության համար ներկայումս ընդունված է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$[\eta] = 1{,}5\bar{v} + \frac{N_A}{6M}\left[0{,}7\pi d^3 + \frac{3\pi\overline{R^2L}}{H_w}\right]\left[0{,}6 + 0{,}4\frac{H_w}{2H_w - 1}\right], \quad (5.33)$$

որտեղ L-ը մակրոշղթայի գծային երկարությունն է, իսկ իներցիայի շառավղի միջին քառակուսային արժեքը որոշված է համաձայն $\overline{R^2} = \frac{\overline{r^2}}{6} = \frac{LA}{6}$ առնչության: A-ն վիճակագրական սեգմենտի երկարությունն է: H_w-ն որոշվում է շղթայի երկարության և տրամագծի հարաբերությամբ:

$$W = 0{,}7\pi d^3 + \frac{3\pi\overline{R^2L}}{H_w} \quad (5.34)$$

մեծությամբ որոշվող մեծությունը պտտական շփման գործակցի արտահայտությունն է:

H_w պարամետրի հնարավոր արժեքները հետևյալներն են՝

$$H_w = \begin{cases} 0,75\ln\left(L/d\right) - 0,27 + 0,27\,d/L & d \le L < A \\ 0,75\ln\left(L/d\right) - 0,27 + 0,375\left(\dfrac{L-2d}{A}\right) & A < L < 3A \\ \ln\left(A/d\right) - 0,29 + 0,465\left(L/A\right)^{1/2} & 3A < L \end{cases}:$$

$L=d$ դեպքում (5.8) բանաձևը հանգեցնում է $[\eta] = 2,5\overline{V}$ արդյունքին, որը համընկնում է գնդաձև մասնիկների համար Էյնշտեյնի բանաձևի հետ: Նշենք, որ մակրոմոլեկուլների գծային չափերի և տրամագծի այլ հարաբերակցությունների դեպքում ևս վերոհիշյալ բանաձևերը հանգում են համապատասխան մասնիկների բնութագրական մածուցիկությունների համար ստացված առնչությունների հետ:

5.2. ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՆՈՒԹԱԳՐԱԿԱՆ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ

5.2.1. Մակրոշղթաների չգրգռված չափերի որոշումը լավ լուծիչում որոշված նրանց $[\eta]$ –ի արժեքի միջոցով

Մակրոմոլեկուլների չափերի որոշումը լույսի կամ ռենտգենյան ճառագայթների ցրման միջոցով կապված է մեծ փորձնական դժվարությունների հետ: Որոշելով նրանց $[\eta]$-ն θ լուծիչում՝ կարելի է հաշվել մակրոշղթաների չափերը, սակայն բավականին հաճախ չի հաջողվում ընտրել θ լուծիչ:

Ուստի նման դեպքերում մակրոշղթաների չափերը որոշում են լավ լուծիչում որոշված նրանց $[\eta]$-ի արժեքի միջոցով: Այդ դեպքում ծավալային էֆեկտների ազդեցությունը վերացվում է չափումների

արդյունքները դեպի զրոյական մոլեկուլային զանգված էքստրապոլելու միջոցով: Այդ նպատակով օգտվում են ***Շտոկմայեր-Ֆիքսմանի*** հավասարումից՝

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0,51BM^{1/2}, \qquad (5.35)$$

որտեղ B -ն ***հետազդեցության պարամետրն*** է:

Կառուցում են $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ կախվածության գրաֆիկը, օրդինատների առանցքից կտրած հատվածով որոշում K_θ-ի արժեքը, իսկ ուղղի թեքության անկյան տանգենսի արժեքով՝ $0,51B$-ն:

Ներկայումս փորձարարների կողմից առավելապես կիրառվում է հենց այս առնչությունը: Սակայն նշենք, որ նման առնչություններ ստացված են նաև այլ հետազոտողների կողմից: Դրանք նկարագրված հավասարումից տարբերվում են միայն թվային գործակիցներով: Ներկայացնենք դրանցից մի քանիսը՝

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 1,06K_\theta\left(z/M^{1/2}\right), \qquad (5.36)$$

որտեղ z-ը ***բացառված ծավալի տեսության պարամետրն է*** ($z/M^{1/2}$ -ը կախված չէ M-ից):

$$[\eta]/M^{1/2} = 1,05K_\theta + 0,87K_\theta\left(z/M^{1/2}\right), \qquad (5.37)$$

z-ի կամ M-ի մեծ արժեքների դեպքում դիտվում է $z/M^{1/2} = f\left(M^{1/2}\right)$ կախվածության թուլացում, որը կարող է հանգեցնել K_θ-ի և z-ի արժեքների աղճատման: Ուստի ***(5-35-5.37) առնչությունները կարելի է կիրառել միայն*** $[\eta]/M^{1/2}K_\theta < 2.5$ ***տիրույթում:***

Վերոհիշյալ առնչությունների օգտագործման միջոցով մակրոշղթաների չգրգռված մոլեկուլային չափերի որոշումը հանգում է $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ առնչության լոգարիթմական տեսքից տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար K_θ հաստատունի արժեքի

որոշմանը և (5-35-5.37) առնչությունների օգնությամբ մակրոշղթաների չգրգռված մոլեկուլային չափերի որոշմանը:

Այսպիսով, ելնելով Շտոկմայեր-Ֆիքսմանի հավասարումից, որոշում են K_θ հաստատունի արժեքը տվյալ պոլիմերի համար և ելնելով համապատասխան հաշվարկներից՝ որոշում են նրա մակրոշղթաների չգրգռված մոլեկուլային չափերը: Մասնավորապես, այդ նպատակով կարելի է օգտվել (5.25) հավասարումից:

Այս մեթոդը կիրառելի չէ կոշտ մակրոշղթաների համար, քանի որ նման մակրոշղթաներում շղթայի տարրերի բաշխումը գաուսյան չէ:

5.2.2. Մակրոշղթաների պարամետրերի որոշումը θ լուծիչում ունեցած նրանց $[\eta]$ –ի արժեքի միջոցով

Մենք տեսանք, որ θ լուծիչում $[\eta]_\theta = f(M)$ կապն արտահայտվում է (5.22) հավասարման միջոցով: Ելնելով տվյալ պոլիմերի համար այդ հավասարման տեսքից, չափելով $[\eta]_\theta$–ն՝ կարելի է որոշել նրա մակրոմոլեկուլների չգրգռված մոլեկուլային չափերը: Բացի այդ, եթե $[\eta]_\theta \sim M^{1/2}$, ապա (5.26) առնչությունից կարելի է որոշել նաև Կունի սեգմենտի արժեքը տվյալ մակրոշղթաների համար՝

$$A = M_L \left[K_\theta / \Phi(\theta) \right]^{2/3}, \qquad (5.38)$$

որտեղ M_l-ը երկարության միավորի մոլեկուլային զանգվածն է ($M_L = M/L$):

Եթե հնարավոր է, որ շղթան ոչ գաուսայնություն ցուցաբերի, ապա հարմար է վերլուծել $M / [\eta]_\theta = f(M^{1/2})$ կախումը՝

$$\Phi(\theta) M / [\eta]_\theta = a_1 + b_1 M^{1/2}, \qquad (5.39)$$

որտեղ a_1-ը և b_1-ը գործակիցներ են տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար: Կառուցելով $M/[\eta]_\theta = f(M^{1/2})$ կախումը՝ որոշում են a_1 և b_1 գործակիցները: Այդ դեպքում $A = M_L b_1^{2/3}$: Օգտվելով a_1-ի արժեքի՝ որոշում են A/d հարաբերությունը, որտեղ d-ն հիդրոդինամիկական լայնույթի մեծությունն է:

Եթե շղթայի կոնտուրային երկարությունը փոքր է A-ից, ապա վերլուծությունների համար կարելի է օգտվել հետևյալ արտահայտությունից՝

$$M^2/[\eta]_\theta = 7{,}15\ \frac{M_L 3}{N_A}\left[\ln\frac{L}{d} - o{,}36\right]: \qquad (5.40)$$

Հաշվի առնելով, որ $M_l = \frac{M}{L}$. կարելի է գրել՝

$$M^2/[\eta]_\theta = a_2 \lg M + b_{2,} \qquad (5.41)$$

$$a_2 - 16{,}4\frac{M_L^3}{N_A}; \qquad b_2 = -a_2\left(\lg M_L d + 0{,}156\right) \qquad (5.42)$$

Կառուցելով $M^2/[\eta]_\theta$ մեծության կախումը $\lg M$-ից՝ անկյունային գործակցի միջոցով կարելի է հաշվել a_2-ը, հետևաբար նաև M_l-ը, իսկ օրդինատների առանցքից կտրած հատվածով՝ b_2-ը: Դրանով իսկ կորոշենք շղթայի ***հիդրոդինամիկական*** d ***լայնույթը***:

5.2.3. $[\eta]$ *-ի կախումը մոլեկուլային զանգվածից*

Առաջին անգամ այս կախման տեսքն առաջարկվել է ***Շտաուդինգերի*** կողմից: Ոչ մեծ մոլեկուլային զանգվածով պոլիմերների համար նա առաջարկել է հետևյալ առնչությունը՝

$$[\eta] = K_\eta M\ ,$$

որտեղ K_η-ն փորձնականորեն որոշվող հաստատուն է տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար: Սակայն մեծ մոլեկուլային զանգվածով պոլիմերների համար այս հավասարումը կիրառելիս դիտվում են նկատելի շեղումներ:

Այնուհետև ***Մարկը, Կունը և Հաուվինկը*** վերլուծելով բազմաթիվ փորձարարական տվյալներ՝ առաջարկեցին բնութագրական մածուցիկությունը մոլեկուլային զանգվածի հետ կապող ավելի ընդհանուր առնչություն՝

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha,$$

որտեղ K_η-ն և α-ն հաստատուն են տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար, տվյալ ջերմաստիճանում, մոլեկուլային զանգվածների արժեքի որոշակի տիրույթում:

Այս առնչության տեսքը զանազան պոլիմերների համար որոշվում է հետևյալ կերպ: Միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածի սահմանումից հետևում է, որ Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման աստիճանավորումը պետք է իրականացվի հնարավորինս ***մոնոդիսպերս*** ֆրակցիաների միջոցով, որոնց համար բոլոր միջինացումներով մոլեկուլային զանգվածների արժեքները ***համընկնում են***: Ուստի K_η և α հաստատունների արժեքները տվյալ պոլիմերի համար որոշելու նպատակով, նախ հարկավոր է պոլիմերային նմուշը հնարավորին չափ ***մանրակրկիտ ֆրակցիոնացնել***, ապա որոշել յուրաքանչյուր ֆրակցիայի $[\eta]$-ն և մոլեկուլային զանգվածը վերջիններիս որոշման որևէ բացարձակ մեթոդով: Այնուհետև կառուցում են $\lg[\eta] = f(\lg M)$ կախումը, որը կլինի ուղղագիծ, եթե α-ի արժեքը տվյալ մոլեկուլային զանգվածների տիրույթում հաստատուն է: Ստացված գրաֆիկի՝ օրդինատների առանցքից կտրած հատվածի արժեքով կորոշվի $\lg K$, իսկ աբսցիսների առանցքի նկատմամբ ուղղի ունեցած թեքության տանգենսից՝ α-ն:

K_η և α հաստատունների արժեքները որոշված են քիչ թե շատ գործնական նշանակություն ունեցող բոլոր պոլիմերների համար: Այդ արժեքները զանազան պոլիմեր-լուծիչ համակարգերի համար բերված են պոլիմերների ուսումնասիրությանը նվիրված բազմաթիվ տեղեկագրերում և մենագրություններում, մասնավորապես՝ ներկա բուհական դասագրքի վերջում:

Պոլիդիսպերս պոլիմերի միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը որոշելու համար ընտրում են Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման համապատասխան արտահայտություն, որի ստանալու պայմաններում (նույն լուծիչում, նույն մածուցիկաչափով, նույն ջերմաստիճանում) որոշում են $[\eta]$-ն և հաշվում $\overline{M}_\eta$-ն:

Գիտենք, որ θ պայմաններում բոլոր բարձրամոլեկուլային միացությունների համար $\alpha = 0,5$: Հաշվի առնելով (5.24) առնչությունը կարող ենք ասել, որ Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման մեջ α-ի արժեքը, փաստորեն, արտահայտում է $\alpha_r^2 = \overline{r^2}/\overline{r_\theta^2}$ կախումը M-ից: Վերհիշենք, որ α_h-ի արժեքը որոշվում է ***Ֆլորիի*** հավասարումից՝

$$\alpha_h^5 - \alpha_h^3 = C(1-\theta/T)M^{1/2}, \qquad (5.43)$$

որտեղ C-ն հաստատուն է տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար:

Տեսնենք, թե ինչ տեսական արժեքներ են հնարավոր α հաստատունի համար: Այդ նպատակով դարձյալ անդրադառնանք (5.11~5.16) հավասարումներին:

1. ***Եթե մակրոշղթաների զանգվածը և, համապատասխանաբար, նրանց չափերն աճում են մակրոշղթաների ձևի պահպանմամբ (այսինքն՝ $P = L/b = const$) ապա հոմոլո-***

գիական շարքում $\upsilon(P)=const$, հետևաբար՝ $[\eta]=const$ և (5.21) -ում $\alpha=0$, ինչպիսին էլ որ լինի մակրոշղթաների ձևը:

Այսինքն՝

պոլիմերի բնութագրական մածուցիկության արժեքը կախված չէ նրա մոլեկուլային զանգվածից:

Այս եզրահանգման իրավացիությունը բավականին մեծ ճշությամբ ապացուցվում է գլոբուլյար սպիտակուցների բնութագրական մածուցիկության ուսումնասիրման տվյալներով: Դրանց մոլեկուլային զանգվածների աճն իրականանում է $P=const$ պայմաններում, ուստի նրանց բնութագրական մածուցիկության կախումը մոլեկուլային զանգվածից աննշան է:

2. *Եթե մակրոշղթայի զանգվածի աճը նրա երկայնական չափերի աճի արդյունք է, ինչպես օրինակ ձողաձև մասնիկների դեպքում, ապա P-ն աճում է M-ի աճին զուգընթաց, ուստի $[\eta]=f(M)$ կախումը լրիվ համընկնում է $\upsilon=\upsilon(P)$ կախմանը:*

Եթե մակրոշղթայի զանգվածը աճում է միայն նրա լայնական չափերի աճի հաշվին, ապա P-ն նվազում է և, հետևաբար, $\alpha<0$: Նման իրավիճակ հնարավոր է պատվաստված սոպոլիմերների համար:

Այս արդյունքների ճշտությունը կարելի է ստուգել հետևելով պոլիպեպտիդների բնութագրական մածուցիկության՝ նրանց մոլեկուլային զանգվածից ունեցած կախմանը: Իրոք, պոլիպեպտիդի ձողաձև մասնիկը կարելի է դիտել որպես գնդաձև մարմին, որի երկայնական չափերն աճում են մոկրոմոլեկուլի զանգվածի աճին զուգընթաց, իսկ լայնական կտրվածքը մնում է հաստատուն:

3. *Եթե մասնիկի զանգվածն աճում է նրա լայնական չափերի աճի հաշվին, իսկ երկայնական չափերը այդ ընթացքում մնում են հաստատուն, ապա հոմոլոգիական շարքում* $\upsilon(P)$ *-ն նվազում է և* $\alpha < 0$*:*

Այս եզրահանգումը ևս ստուգված է փորձով՝ պատվաստված սոպոլիմերների բնութագրական մածուցիկության՝ մոլեկուլային զանգվածից ունեցած կախման հետազոտման միջոցով:

Այսպիսով,

ինչքան ասիմետրիան (այսինքն՝ P*-ն) աճում է* M *-ի աճին զուգընթաց, այնքան ավելի մեծ է* α *-ի արժեքը: Եթե ասիմետրիան աճում է* M *-ի աճին զուգընթաց, ապա* $\alpha > 0$*, եթե այն նվազում է, ապա* $\alpha < 0$*:*

Բազմաթիվ փորձնական տվյալները վկայում են, որ ճկուն մակրոշղթաների համար վատ լուծիչներում $\alpha \approx 0,5 \sim 0,6$ և $K_\eta = 10^{-4}$ (եթե $[\eta]$-ի չափողականությունը 100սմ³/գ է), *իսկ լավ լուծիչներում՝* $\alpha \approx 0,7 \sim 0,8$ և $K_\eta = 10^{-5}$:

Կոշտ մակրոշղթաների համար, համեմատաբար փոքր մոլեկուլային զանգվածների տիրույթում $[\eta] \sim M^{1,0\sim1,7}$, բայց մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց շղթան դառնում է գաուսյան և $[\eta] \sim M^{0,5}$:

Այսինքն՝ $\alpha > 0$ *մակրոշղթաների ոչ գաուսյանությամբ արժեքը գծային մակրոշղթաների համար կարող է պայմանավորված լինել ինչպես իդեալական վարքագծից լուծիչի շեղմամբ, այնպես էլ մակրոշղթաների ոչ գաուսյանությամբ:*

$\alpha > 0,8$ *վերաբերում է կիսակոշտ և կոշտ մակրոմոլեկուլներին՝ որքան* α *-ն մեծ է* $0,8$ *-ից, այնքան մակրոշղթան ավելի կոշտ է:*

5.2.4. Մակրոմոլեկուլների զանգվածի և չափերի որոշումը բնութագրական մածուցիկության միջոցով

Ինչպես գիտենք, ցանկացած մոլեկուլային համակարգ տարբեր մոլեկուլային զանգվածներով մակրոշղթաներից բաղկացած վիճակագրական համակարգ է, այսինքն՝ ***պոլիդիսպերս է:***

Դիցուք dn-ը այն մոլեկուլների հարաբերական թիվն է $\left(\int dn = 1\right)$, որոնց մոլեկուլային զանգվածներն ընկած են M-ից $M + dM$ նեղ միջակայքում:

Հավանականության խտության անալոգիայով, բաշխման թվային ֆունկցիան կսահմանենք այսպես՝

$$dn = q^n\left(M\right)dM: \tag{5,44}$$

Ընդ որում՝ այն նորմավորված է՝

$$\int_0^\infty q_n\left(M\right)dM = 1: \tag{5,45}$$

Մոլեկուլային զանգվածի ցանկացած q աստիճանի միջին արժեքը՝

$$\overline{M}^q = \int_0^\infty M^q q_n\left(M\right)dM, \tag{5.46}$$

կոչվում է q ***-րդ կարգի բաշխման մոմենտ***: Ընդ որում՝ հաջորդական մոմենտների ցանկացած հարաբերություն՝

$$M_q = \frac{\overline{M}^q}{\overline{M}^{q-1}} \tag{5.47}$$

ունի միջին մոլեկուլային զանգվածի իմաստ:

Ինչպես երևում է միջինացումից, բոլոր $\overline{M}^q$ մոմենտները M^q միջին թվային արժեքներ են: Առաջին q –միջին մոլեկուլային զանգվածը $(q=1)$ կոչվում է ***միջին թվային մոլեկուլային զանգված*** (M_n):

Բաշխման թվային ֆունկցիայի անալոգիայով, ***բաշխման զանգվածային ֆունկցիան*** սահմանվում է որպես համեմատականության գործակից $[M,\ M+dM]$ միջակայքում ընկած մոլեկուլային զանգվածներ ունեցող մոլեկուլների հարաբերական մոլեկուլային զանգվածից այդ միջակայքի լայնության ունեցած կախման մեջ՝

$$dW = q_w(M)\,dM: \tag{5.48}$$

Այստեղ ևս օգտվելով նորմավորման պայմանից՝

$$\int_0^\infty q_w(M)dM = 1, \tag{5.49}$$

ստանում ենք՝

$$q_w(M) = \frac{M}{M_n} q_n(M): \tag{5.50}$$

Զանգվածային բաշխման q կարգի մոմենտը կլինի՝

$$\overline{M}_w^q = \int_0^\infty M^q q_w(M)\,dM = \frac{\overline{M}^{q+1}}{M^n}\ : \tag{5.51}$$

Այսինքն՝ զանգվածային միջին մոլեկուլային զանգվածը միշտ մեկ կարգով բարձր է համապատասխան միջին թվային միջին մոլեկուլային զանգվածից՝

$$M_q(w) = M_{q+1}: \tag{5.52}$$

(5.51) բանաձևով արտահայտվող բոլոր զանգվածային մոմենտները էությամբ միջին զանգվածային M^q արժեքներ են, իսկ $q=1$ դեպքում ստացվում է միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգված՝

$$M_w = \int_0^\infty M q_w(M) dM = \int_0^\infty \frac{M^2 q_n M d(M)}{M_n} : \qquad (5.53)$$

Բնութագրական մածուցիկությունը էությամբ ***միջին զանգվածային մոլեկուլային մեծություն*** է, այսինքն՝ եթե ունենք W_i հարաբերական մոլեկուլային զանգվածով և $[\eta]_i$ բնութագրական մածուցիկություններով մոնոդիսպես ֆրակցիաների շարք, ապա՝

$$[\eta] = \sum W_i [\eta]_l , \qquad \sum W_i = 1 \qquad (5.54)$$

$$[\eta]_w = \int_0^\infty [\eta] q_w([\eta]) d[\eta], \qquad (5.55)$$

որտեղ $q_w([\eta])$-ն բաշխման զանգվածային ֆունկցիան է ըստ $[\eta]$-ի՝

$$\int_0^\infty q_w([\eta]) d[\eta] = 1 : \qquad (5.56)$$

Քանի որ $[\eta]$-ն մոլեկուլային զանգվածի միարժեք ֆունկցիա է, ուստի $q_w([\eta])$-ի և ըստ M-ի զանգվածային բաշխման $q_w(M)$ ֆունկցիայի միջև կա այսպիսի կապ՝

$$q_w([\eta]) d[\eta] = q_w([M]) d[M] : \qquad (5.57)$$

Եվ քանի որ $[\eta]$–ի և M-ի արժեքների ողջ տիրույթում նրանք կապված են իրար Մարկի-Կունի-Հաուվինկի առնչությամբ, ուստի վերջնականապես կունենանք՝

$$[\eta] = [\eta]_w = K_\eta \int_0^\infty M^\alpha q_w(M) dM : \qquad (5.58)$$

$$\overline{M}_\eta = \left(\int_0^\infty M^\alpha q_w(M) dM \right)^{1/\alpha} = \left([\eta] / K_\eta \right)^{1/\alpha} \qquad (5.59)$$

մեծությունը կոչվում է ***միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգված***:

Ահա և միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածի սահմանման հիմնավորումը:

Հարկ է նշել, որ պոլիդիսպերս (չֆրակցիոնացված) պոլիմերի $[\eta]$-ի որոշումը տարբեր լուծիչներում, որոնց համար K_η-ն և α-ն որոշված են եղել մոնոդիսպերս ֆրակցիաների համար, անխուսափելիորեն հանգեցնում է M_η-ի համընկնող արժեքների, որոնց տարբերությունը այնքան ավելի զգալի է, որքան մեծ է α-ների արժեքների տարբերությունը այդ լուծիչների համար: Ուստի ***Շուլցի*** կողմից առաջարկված $U = \dfrac{M_w}{M_n} - 1$ ***պոլիդիսպերսության պարամետրի*** նմանությամբ, ***Ֆրիշի*** կողմից առաջարկվել է պոլիդիսպերսության հետևյալ պարամետրը՝

$$U_\eta = \frac{M_\eta^{(1)}}{M_\eta^{(2)}} - 1, \quad \alpha_1 > \alpha_2 : \tag{5, 60}$$

Կապը U-ի և U_η-ի միջև կարելի է որոշել օգտվելով հետևյալ առնչությունից՝

$$M_\eta \simeq M_n \left(1 + \frac{1+\alpha}{2} U\right) \simeq M_w \frac{1 + \dfrac{1+\alpha}{2} U}{1+U} : \tag{5, 61}$$

Ահա և մածուցիկաչափության մեթոդով պոլիմերների պոլիդիսպերսության գնահատման հնարավորությունը:

5.2.5. Բարձրամոլեկուլային միացությունների պոլիդիսպերսության գնահատումը մածուցիկաչափության մեթոդով

Իմանալով Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման հաստատունները տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար կարելի է հաշվել պոլիդիսպերս պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածը: Այդ ձևով որոշված մոլեկուլին զանգվածը կլինի միջին մածուցիկային՝

$\overline{M}_\eta$: Ընդհանուր դեպքում նրա արժեքը չի համընկնում միջին թվային $\left(\overline{M}_m\right)$ և միջին զանգվածային ($\overline{M}_w$) մոլեկուլային զանգվածի հետ: Փորձնական տվյալները ցույց են տալիս, որ երբ $0<\alpha\le 1$, ապա $\overline{M}_n<\overline{M}_\eta<\overline{M}_w$, իսկ երբ $\alpha>1$, ապա $\overline{M}_\eta>\overline{M}_w$:

Ինչպես հայտնի է, պոլիդիսպերսությունը գնահատում են $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ հարաբերությամբ: Վերջինիս աճին զուգընթաց մեծանում է նաև տարբերությունը $\overline{M}_w$-ի և $\overline{M}_\eta$-ի արժեքների միջև: Այդ հանգամանքն օգտագործվում է պոլիմերային նյութերի պոլիդիսպերսությունը գնահատելու համար: Այդ նպատակով՝

որոշում են պոլիմերային նմուշի բնութագրական մածուցիկությունը երկու այնպիսի լուծիչներում, որոնցում α աստիճանացույցի արժեքները հնարավորինս տարբեր են միմյանցից: Այդ դեպքում $\overline{M}_\eta^{'}$ –ի և -$\overline{M}_\eta^{''}$ ի արժեքները կտարբերվեն իրարից, ընդ որում՝ այնքան ավելի շատ, որքան ավելի են տարբերվում $\alpha^{'}$ -ի և $\alpha^{''}$ -ի արժեքները օգտագործվող լուծիչների համար:

Այսպիսով, $\overline{M}_\eta^{'}/\overline{M}_\eta^{''}$ հարաբերությունը կարող է ծառայել որպես պոլիդիսպերսության նույնպիսի պայմանական չափանիշ, ինչպիսին $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ հարաբերությունն է:

5.3. ՄԱԿՐՈՇՂԹԱՆԵՐԻ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Բավականին երկար ժամանակ ենթադրվում էր, որ ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների հիդրոդինամիկական վարքը չի տար-

բերվում գծային կառուցվածքով գաուսյան շղթաների վարքից: Այդ դեպքում (5.22) առնչությունից անմիջականորեն հետևում է, որ

$$\frac{[\eta]_g}{[\eta]_l}=\frac{(\overline{R^2})_g^{3/2}}{(\overline{R^2})_l^{3/2}}=g^{3/2}, \qquad (5.62)$$

որտեղ l ինդեքսը վերաբերում է գծային, g-ն՝ ճյուղավորված մակրոշղթաներին, իսկ $g=(\overline{R^2})_g\big/(\overline{R^2})_l$-ը համապատասխան կծիկների իներցիայի շառավիղների միջին քառակուսիների հարաբերությունն է:

Սակայն ինչպես ցույց է տրված Զիմմի տեսական աշխատանքում, որտեղ հաշվի է առնվում ճյուղավորված շղթաների օղակների հիդրոդինամիկական փոխազդեցությունը, այդպիսի ենթադրությունը չի համապատասխանում իրականությանը: Նույն աշխատանքում ցույց է տրված, որ մածուցիկությունների հարաբերությունը համեմատական է համապատասխան կծիկների միջին շառավիղների հարաբերությանը՝

$$\frac{[\eta]_g}{[\eta]_l}=\frac{(\overline{R^2})_g^{1/2}}{(\overline{R^2})_l^{1/2}}=g^{1/2}: \qquad (5.63)$$

Վերոհիշյալ աշխատանքում $g^H=[\eta]_g\big/[\eta]_l$ մեծության արժեքներն աղյուսակավորված են **եռաֆունկցիոնալ** և ***քառաֆունկցիոնալ*** ճյուղավորումներով մակրոշղթաների համար, որոնց մոտ ճյուղավորման կետերը բաշխված են պատահականորեն: Ճյուղավորման ֆունկցիոնալությունը որոշվում է ճյուղավորման կետից դուրս եկող ճյուղերի թվով: Այդ աղյուսակները ստացված են հետևյալ առնչությունների հիման վրա՝

1. քառաֆունկցիոնալ ճյուղավորում

$$g^H=\left[\left(1-\frac{m}{7}\right)^{1/2}+\frac{4m}{9\pi}\right]^{-1/4} \qquad (5.64)$$

2. եռաֆունկցիոնալ ճյուղավորում

$$g^H = \left[\left(1-\frac{m}{6}\right)^{1/2} + \frac{4m}{3\pi}\right]^{-1/4} : \qquad (5.65)$$

Այս առչություններում m-ը մեկ մակրոշղթային բաժին ընկնող ճյուղավորումների թիվն է:

Այսպիսով, մակրոշղթաների ճյուղավորման աստիճանի որոշման համար հարկավոր է որոշել նույն միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածներով գծային և ճյուղավորված նմուշների բնութագրական մածուցիկությունները նույնանման պայամաններում և վերոհիշյալ մեթոդով որոշել այն:

Գործնականում դժվար է ստանալ նույն մոլեկուլային զանգվածով ճյուղավորված ու գծային մակրոմոլեկուլներ: Ուստի սովորաբար որոշում են ճյուղավորված նմուշի բնութագրական մածուցիկությունը և միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը, այնուհետև Մարկի-Կունի-Հաուվինկի համապատասխան առնչության միջոցով, որոշում են բնութագրական մածուցիկության այն արժեքը, որը կունենար նույն զանգվածով գծային մակրոշղթան (***հաշվի է առնվում, որ Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման ստացման փորձերում ֆրակցիոնացնում են գծային կառուցվածքով մակրոմոլեկուլներ***):

5.3.1. Մակրոշղթաների չափերի գնահատումը մածուցիկաչափության և լուսացրման մեթոդների համատեղությամբ

Ինչպես հայտնի է, մակրոշղթաների չափերի որոշման ամենահուսալի մեթոդը լուսացրումն է:

Սակայն պոլիմերային նոսր լուծույթների լուսացրման ուսումնասիրման դասական մեթոդով հնարավոր չէ որոշել փոքր մակրոշղթաների չափերը, որովհետև մակրոշղթաների չափերի այդ տիրույթներում ներքին ինտերֆերենցիայի ֆակտորի արժեքը չնչին է:

Ուստի այդ տիրույթում գտնվող (դա մոտավորապես մինչև 100 000 մոլեկուլային զանգվածն է) մոլեկուլային զանգվածով մակրոշղթաների չափերի գնահատման համար օգտվում են Ֆլորի-Ֆոքսի (5.19) առնչությունից:

Որոշում են նմուշի բնութագրական մածուցիկությունը մածուցիկաչափության մեթոդով, լուսացրման մեթոդով՝ միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը և տեղադրելով դրանք Ֆլորի-Ֆոքսի հավասարման մեջ՝ համապատասխան հաշվարկներով գնահատում են մակրոշղթաների ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքները:

5.3.2. Պոլիէլեկտրոլիտների և կենսաբանական ծագումով պոլիմերների ուսումնասիրումը

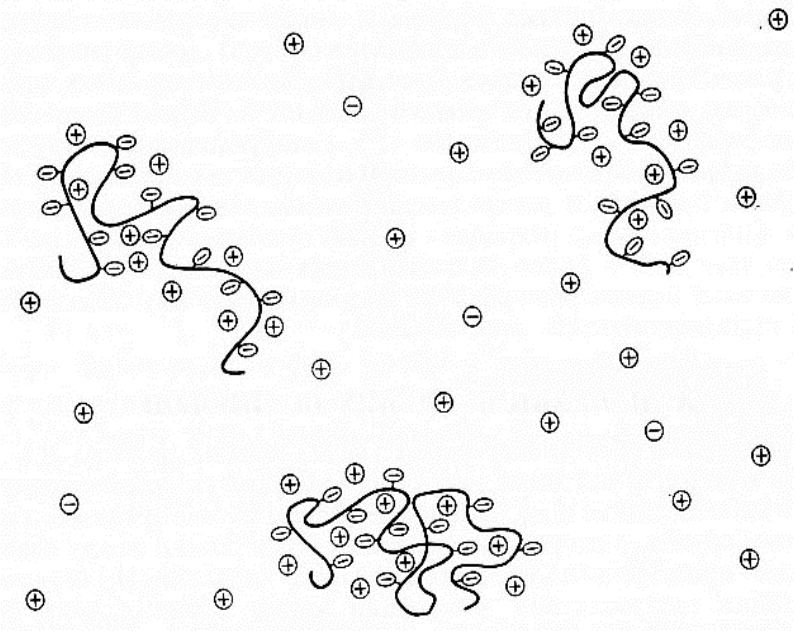
Ինչպես տեսանք, մածուցիկաչափության մեթոդը խիստ զգայուն է մակրոմոլեկուլների ձևի նկատմամբ:

Եթե մակրոմոլեկուլների մոնոմերային օղակները պարունակում են ***իոնոգեն*** կողմնային խմբեր, ապա մակրոմոլեկուլները ձեռք են բերում որոշակի ***էլեկտրական, կոնֆիգուրացիոն և հիդրոդինամիկական*** յուրահատկություններ: Դրանց անվանում են ***պոլիէլեկտրոլիտներ***: Դրանց դասական ներկայացուցիչներ են ***պոլիակրիլաթթուն*** $\left[CH_2=CH-COOH\right]$ և ***պոլիմետակրիլաթթուն*** $\left[CH_2=C\left(CH_3\right)-COOH\right]$:

Նման տիպի պոլիմերների մոտ, ջրային միջավայրում կարբոքսիլ խմբերի իոնիզացման արդյունքում, մոնոմերային միավորների միջև առաջանում են էլեկտրաստատիկական բնույթի վանողական ուժեր: Բնականաբար, այդ ուժերի ինտենսիվությունը կախված է միջավայրի իոնացման աստիճանից, որն իր հերթին կախված է միջավայրի pH -ից: Պոլիթթուն աղի վերածելու դեպքում իոնացման աստիճանը աճում է: Նման ձևով ստացված իոնացման աստիճանը

պոլիմերների մոտ շատ ավելի ինտենսիվ է, քան ելակեային պոլիթթվինը: pH -ի թթու միջավայրում կարբօսիլ խմբերը գործնականում իոնացված չեն, ուստի մածուցիկության աճ չի գրանցվում:

Նկ. 5.5-ում պատկերված է իոնների բաշխման սխեման պոլիիոնի նոսր լուծույթում: Ինչպես տեսնում ենք, ցածրամոլեկուլային իոնների կոնցենտրացիան ավելի մեծ է մակրոկծիկների զբաղեցրած տիրույթներում: Բնականաբար նույնպիսի վարքագիծ ունի նաև իոնական ուժի արժեքը: Դա սկզբունքային յուրահատկություն է, որովհետև էլեկտրոլիտների լուծույթների վարքագծի համար շատ էական է իոնական ուժը:



5.5. Իոնների բաշխման սխեմա ճկուն շղթայական մակրոմոլեկուլներ և քիչ քանակող 1:1 էլեկտրոլիտ պարունակող պոլիթթվային լուծույթում

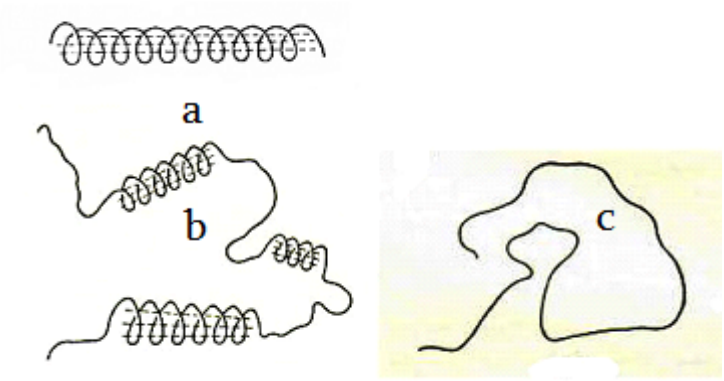
Պոլիէլեկտրոլիտների հիդրոդինամիկական վարքի հետազոտման ժամանակ, լուծույթի կոնցենտրացիայի նվազմանը զուգընթաց,

փոխվում է մակրոշղթաների կոնֆորմացիան՝ ***նրանց ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքն անընդհատ աճում է:***

Դա պայմանավորված է նրանով, որ մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում հարևան մակրոշղթաների իոնիզացված խմբերի միջև նույնպես գործում են վանողական ուժեր, որի հետևանքով մակրոմոլեկուլների պոլիէլեկտրոլիտային ուռման պրոցեսն արգելակվում է:

Լուծույթի կոնցենտրացիայի նվազմանը զուգընթաց, երբ մակրոմոլեկուլները մեկուսացվում են, սկսում են գերակշռել ներմոլեկուլային էլեկտրաստատիկական վանողական ուժերը, որի հետևանքով մակրոշղթաների չափերն աճում են:

Պոլիէլեկտրոլիտների քննարկվող դասին են պատկանում շատ կենսապոլիմերներ, օրինակ՝ ԴՆԹ-ն և ՌՆԹ-ն: Նշենք, որ համանման վարքագիծ ունեն նաև շատ պոլիհիմքեր: Միակ տարբերությունն այն է, որ սրանց մոտ գոյանում են հիմնային լիցքեր: Վերհիշենք կենսապոլիմերների բնորոշ կառուցվածքները, որոնցով պայմանավորված են նրանց հիդրոդինամիկական վարքը և օպտիկական հատկու-

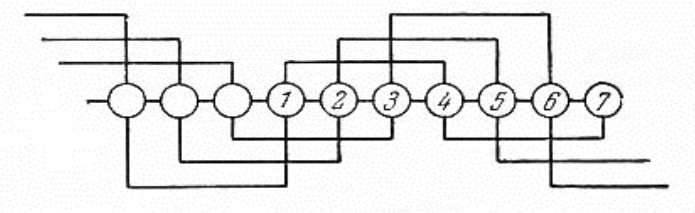


5.6. Պարույր- կծիկ անցումների եզրային կոնֆիգուրացիոն վիճակները: a-իդեալական α *-պարույր, b-միջանկյալ վիճակ, c-վիճակագրական կծիկ*

թյունները: Կենսապոլիմերների՝ նուկլեինյան թթուների և սպիտակուցների յուրօրինակությունը այն է, որ դրանք պահպանում են իրեց համար բնորոշ ***կոշտ կոնֆորմացիաները***, որի հետևանքով դրանք հեռու են կծիկանման կոնֆորմացիաներից: Պատճառը նրանց բավականին բարդ քիմիական կառուցվածքն է:

Վերհիշենք, թե ինչ կոնֆորմացիոն փոփոխությունների են ենթարկվում, օրինակ, ***պոլիպեպտիդները***: Ինչպես գիտենք, նրանց բնորոշ կոնֆորմացիան ***Պոլինգի*** և ***Կորիի*** α ***սպիրալային կոնֆորմացիան է***, որի դեպքում մակրոկծիկը հայտնվում է էներգետիկորեն առավելագույնս ձեռնտու վիճակում (նկ. 5.6. a): Առանց քննարկելու մանրամասները նշենք, որ այնուհետև մակրոմոլեկուլը անցնելով զանազան էներգետիկական պատնեշներով ձեռք է բերում նախ միջանկյալ վիճակ (Նկ.5.6-b), այնուհետև վիճակագրական կծիկի կոնֆորմացիա (Նկ. 5.6-c):

α -պարույրի առանձին օղակների վիճակները սխեմատիկորեն պատկերված են նկ. 5.7-ում, որտեղ 1 ու 4, 2 ու 5 և այլն օղակները պատկերում են ջրածնական կապեր:



5.7. α *-պարույրում առանձին օղակների վիճակների սխեմատիկ պատկերումը*

Փաստորեն ստացվում է, որ α մակրոշղթայում յուրաքանչյուր օղակ ներմոլեկուլային ջրածնական կապերով կապված է երկու մոտակա հարևանների հետ: a վիճակում բոլոր օղակներն ազատ են: b վիճակում պարուրային և ոչ կարգավորված յուրաքանչյուր տիրույթի մոտ առկա է օղակ, որը մի կապով է միայն կապված մոտակա

հարևանի հետ, ուստի օժտված է ներքին օղակների համեմատ ավելի մեծ էնտրոպիայով: a վիճակից c վիճակին անցնելու լրիվ էներգիան որոշվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$\Delta F = Z\left(\Delta h - T\Delta S\right),\ a \to 0, \qquad (5.66)$$

որտեղ Z-ը պոլիմերացման աստիճանն է, իսկ Δh -ը և ΔS-ը մակրոշղթայի մի օղակին բաժին ընկնող էնտալպիայի և էնտրոպիայի փոփոխություններն են:

(5.62) առնչությունից հետևում է, որ պարուրային և ոչ կարգավորված վիճակում գտնվող օղակների ազատ էներգիան կախված չէ շղթայի համապատասխան տիրույթի չափերից: Ուստի որոշակի ջերմաստիճանի դեպքում տեղի է ունենում α-պարույրի հալում:

Ինչպես արդեն գիտենք, պոլիէլեկտրոլիտների և կենսապոլիմերների հիդրոդինամիկական վարքը էապես տարբերվում է ոչ իոնոգեն պոլիմերների վարքից: Նրանց լուծույթների նոսրացումն անհրաժեշտ է իրականացնել ***հաստատուն իոնական ուժի պայմաններում (իզոիոնական նոսրացում),*** այլապես նրանց լուծույթների նոսրացման ընթացքում կհայտածվեն հիդրոդինամիկական վարքի որոշակի կոնցենտրացիոն անոմալիաներ:

Այսպիսով, α-պոլիպեպտիդների և կենսապոլիմերների մակրոմոլեկուլները, ընտրողական միջմոլեկուլային և ներմոլեկուլային փոխազդեցությունների շնորհիվ ձեռք են բերում այնպիսի կայուն կոնֆիգուրացիաներ, որոնք էականորեն տարբերվում են կծիկանման կոնֆիգուրացիաներից:

Վերհիշենք, որ այդ կոնֆիգուրացիաներն են.

- ***գլոբուլները*** (եռաչափ կառուցվածքով սպիտակուցների մոտ), որոնք հնարավորինս մոտ են հոծ, սիմետրիկ մասնիկների կառուցվածքին,

- ***ձողաձև կառուցվածքները*** α-պարուրային պոլիպեպտիդների և չորրորդային կառուցվածք ունեցող որոշ մասնիկների մոտ,

- ***ԴՆԹ-ի տիպի կոնֆիգուրացիաներ*** ունեցող մակրոմոլեկուլների մոտ, երբ մոլեկուլները բաղկացած են ճկուն, պտտման կենտրոնների դեր կատարող տիրույթներով միմյանցից բաժանված ձողաձև մակրոսեգմենտներից:

Բնականաբար, դրանցից յուրաքանչյուրի լուծույթներն ունեն իրենց մածուցիկային վարքը:

Կոշտ սիմետրիկ մասնիկներով պոլիմերների մածուցիկային վարքի տվյալներից գիտենք, որ նրանց մածուցիկության ինկրեմենտը հաստատուն է՝ $\upsilon = const$, այսինքն՝ նրանց մածուցիկությունը գործնականում կախված չէ մոլեկուլային զանգվածից:

Ձողաձև մասնիկների դեպքում $\upsilon \sim M^{1,7}$:

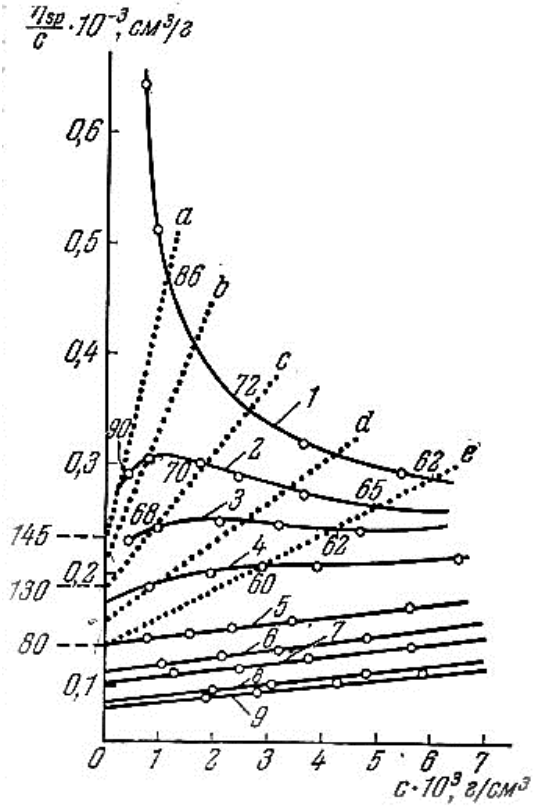
Կոտրտված ձողաձև մասնիկների դեպքում Մարկի-Կունի-Հաուվինկի առնչության α աստիճանացույցը պետք է ընկած լինի 1 $\sim$ 1,7 սահմաններում:

Կենսապոլիմերների մյուս կարևոր առանձնահատկությունը նրանց մակրոմոլեկուլների ունակությունն է պարույր-կծիկ անցումների ենթարկվել ջերմաստիճանի կամ լուծիչի որակի ազդեցության տակ: Դա ևս էականորեն ազդում է նրանց հիդրոդինամիկական վարքի վրա:

Լուծույթի նոսրացման ընթացքում հաստատուն պահելով նրա ***իոնական ուժը*** ՝ կարելի է խուսափել նշված դժվարություններից: Դա իրականացվում է ***Պաալսի*** և ***Հերմանսի*** կողմից առաջարկված ***իզոիոնական նոսրացման*** մեթոդով: Այդ նպատակով պոլիթթուների և պոլիհիմքերի բնութագրական մածուցիկությունների չափումներն իրականացվում են ցածրամոլեկուլային էլեկտրոլիտների հաստատուն կոնցենտրացիաների առկայության պայմաններում, իսկ պոլիամֆոլիտների դեպքում՝ ***իզոիոնական կետում***:

Լրիվ ճնշված պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտների դեպքում պոլիէլեկտրոլիտի մակրոշղթաների հիդրոդինամիկական վարքը չի տարբերվում սովորական պոլիմերների վարքից:

5.8 նկարում ներկայացված են պոլիվինիլսպիրտի և թրթնջուկաթթվի կալիումական աղի եթերի (պոլիվինիլօքսալատ Կ) բերված մածուցիկության որոշ կորեր (KCL-ի կոնցենտրացիան -10^3 մոլ/լ-ով: 1-0; 2-1,25; 3-2,5; 4-5; 5-106-50; 7-100, 8-ելակետային պոլիվինիլսպիրտ ջրում: Իզոիոնական նոսրացման գծերը (էֆեկտիվ իոնական ուժը՝ $I_0 x10^3$ մոլ/լ) m պարամետրի արժեքների դեպքում՝ a-1,7; b-2,5; c-4,2; d-6,7, e-10):



5.8. Կալիումի պոլիվինիլօքսալատի (պոլիմերման աստիճանը՝ 1700, պաշտպանիչ էլեկտրոլիտը՝ KCL) բերված մածուցիկության կորերը

Ներկայացված կորերը հստակորեն հայտածում են պոլիէլեկրոլիտների հիդրոդինամիկական վարքը տարբեր տեսակների նոսրացումների դեպքում:

Մաքուր ջրում (1 կոր) նոսրացմանը զուգընթաց դիտվում է բերված մածուցիկության անընդհատ աճ: Լուծիչի իոնական ուժի աճին զուգընթաց դիտվում է շղթայի օղակների վանողության նվազում է Դեբայ-Հյուկելի իոնային վանողության հաշվին:

Բերված մածուցիկության աճը հետզ-

հետե պակաս նկատելի է դառնում և կորերի վրա մաքսիմում է հայտնաձվում: Հավանաբար, դրա գոյացումը պայմանավորված է ուռած կծիկների ասոցիատների գոյացմամբ: Բավականին մեծ իոնական ուժերի դեպքում (5, 6, 7, 8, 9) պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտները վերանում են, և կախումը սովորական տեսք է ընդունում:

Լրիվ ճնշված պոլիէլեկրոլիտային էֆեկտների դեպքում (9 կոր) շղթաների չափերը լիովին համապատասխանում են պոլիվինիլսպիրտի էլեկտրականապես չեզոք մոլեկուլների չափերին:

5.8 նկարի վրա կետագծերը համապատասխանում են իզոիոնական նոսրացումներին՝ a, c, d, և e կետագծերի հատման կետերում օրդինատների առանցքի հետ ցույց են տրված $[\eta]$-ով որոշված $\left(\overline{r^2}\right)^{1/2}$-ի արժեքները:

Իզոիոնական կետերի պատկերման սկզբունքը պարզ է 5.8 նկարից: I_0 էֆեկտիվ իոնական ուժի պատկերումը դժվարացած է այն հանգամանքվ, որ այն հավասար չէ հաշվածին, քանի որ հակաիոնների մի մասը կապված վիճակում է:

Ըստ Պալսի և Հերմանսի $I_0 = x + \gamma cm,$ (5.67)

χ-ն ցածրամոլեկուլային 1:1 էլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան է (մոլ/լ-), C-ն պոլիէլեկտրոլիտի կոնցենտրացիան է (գ/լ), γ-ն 1գ պոլիէլեկտրոլիտին բաժին ընկնող համարժեք կշիռն է, m-ը պոլիէլեկտրոլիտի 1 գրամ-համարժեքին բաժին ընկնող ցածրամոլեկուլային էլեկտրոլիտի մոլերի թիվն է:

Այժմ քննարկենք սպիտակուցների, պոլիպոպտիդների և նուկլեինաթթուների հիդրոդինամիկական վարքը: Մենք արդեն գիտենք, որ թվարկված բարձրանոլեկուլային միացությունների կոնֆիգուրացիաները կտրուկ տարբերվում են կծիկանման կոնֆիգուրացիաներց, որը պայմանավորված է նրանց յուրօրինակ ***ներշղթայական*** և ***միջշղթայական փոխազդեցություններով***: Դրանք են ***գլոբուլները*** (բնորոշ են երրորդային կառուցվածքով սպիտակուցներին), ***ձողաձև***

կոնֆիգուրացիան (բնորոշ է α պարույրային պոլիպեպտիդների, չորրորդային կառուցվածքով մասնիկների և կոլագենի տիպի մուլտիպարույրային սիտակուցներին) և ***ԴՆԹ-ի տիպի կոնֆիգուրացիաների համար*** (այս դեպքում ***մակրոմոլեկուլը դիտարկվում է որպես ճկուն տիրույթներով միմյանց միացված ձողաձև միկրոսեգմենտներից բաղկացած գոյակցություն***):

Թվարկված կոնֆիգուրացիաներից յուրաքանչյուրն ունի իրեն բնորոշ մածուցիկային վարքը: Սիմետրիկ մակրոմոլեկուլների համար $\nu = const$, այսինքն՝ նրանց մածուցիկությունը գործնականում կախված չէ մոլեկուլային զանգվածից: Ձողաձև մասնիկների համար՝ $\nu \sim M^{1,7}$: Ճկունությունը խախտած ասիմետրիկ մասնիկների համար ν -ն ընդունում է 1-ից մինչև 1,7 արժեքներ:

Կենսապոլիմերների մյուս բնորոշ յուրահատկությունն այն է, որ կախված ջերմաստիճանից կամ լուծիչի տեսակից, նրանք ունակ են ***պարույր-կծիկ*** կամ ***գլոբուլ-կծիկ*** անցումների, որը հստակորեն ազդում է նրանց մածուցիկության, և՛ մոլեկուլային զանգվածից կամ արագության գրադիենտից նրանց մածուցիկության կախման վրա:

5.3.3. Պոլիէլեկտրոլիտների հիդրոդինամիկական վարքի հետազոտման մի քանի նրբություններ

Պտիցինի աշխատանքներում ցույց է տրված, որ հեռակա կարգի կուլոնյան փոխազդեցությունները պոլիէլեկտրոլիտների լուծույթներում գործնականում բացակայում են: Դրանք հանդես են գալիս միայն մակրոշղթայի վիճակագրական սեգմենտների կարգի հեռավորությունների վրա:

Այստեղից հետևում է, որ հեռու կարգի փոխազդեցությունները մակրոիոններում նույն բնույթի են, ինչ որ հեռազդեցությունը չլիցքավորված մակրոկծիկներում, իսկ միջավայրի իոնական ուժի մեծա-

ցումը նույն ազդեցությունն է ունենում համակարգի վրա, ինչպիսին ունենում է լուծիչի որակի լավացումը:

Պարզվում է, որ հիշատակված յուրօրինակությունները կարելի է շրջանցել, եթե լուծույթի նոսրացման ընթացքում, հաստատուն պահվի միջավայրի իոնական ուժը, նրա նվազումը կանխելու նպատակով համակարգին ցածրամոլեկուլային աղ ավելացնելու միջոցով: Քանի որ իոնական ուժի հաստատունության պայմաններում մակրոշղթայի ուռումը հավասարաչափ չէ, ուստի նոսրացմանը զուգընթաց բերված մածուցիկությունն անհավասարաչափ է աճում: Թվարկված անհամատեղությունները հնարավոր է լինում շրջանցել լուծույթի նոսրացման ընթացքում՝ հաստատուն պահելով նրա իոնական ուժը:

Քննարկենք մի այլ անհարմարություն ևս: Իոնիզացման ավարտուն ճնշումից հետո անգամ դիտվում են որոշակի շեղումներ սպասվող արդյունքներից, եթե իոնոգեն խմբերում առկա են լինում ջրածնական կապերի ունակ ջրածնի ատոմներ: Նման կապերի առաջացման հետևանքով կգոյանան միջշղթայական վուլկանիզացիոն ցանցեր, որի արդյունքում մակրոշղթաները կկծկվեն: Ընդ որում՝ այդ ընթացքում մակրոշղթայի չափերն ավելի դանդաղ կաճեն, քան θ լուծիչում:

Պոլիամֆոլիտների մակրոմոլեկուլներում իզոիոնական կետի մոտակայքում կարող են ջրածնական կապերի գոյացմանը զուգընթաց գոյանալ նաև ***ներշղթայական աղային կապեր***, որոնք ևս կնվազեցնեն մակրոշղթաների չափերը: Նման կապերը մեծ դեր են խաղում սպիտակուցների մոտ մակրոշղթայական կոնֆիգուրացիաների առաջացման ժամանակ:

Եվ վերջին խանգարիչ հանգամանքը՝ ***պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտները չի կարելի ճնշել 2:1 էլեկտրոլիտով*** (առաջին թիվը ***կատիոնի վալենտականությունն*** է, երկրորդը՝ ***անիոնի***), օրինակ՝ $ZnCl_2$-ով, որովհետև այն մեծ կոնցենտրացիաների դեպքում կանջա-

տի պոլիմերը լուծույթից, իսկ փոքր կոնցենտրացիայի դեպքում կիանգեցնի մակրոկծիկների վուլկանացման:

Ասվածից հետևում է, որ անցանկալի պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտներից խուսափելու համար անհրաժեշտ է օգտագործել 1:1 էլեկտրոլիտ (օրինակ՝ քննարկվող օրինակում՝ NaCl):

Այժմ ենթադրենք, որ պոլիակրիլային կամ պոլիմետակրիլային թթվից պատրաստած է թույլ կարված գել, որն ուռեցված է ջրում չեզոք pH-ի պայմաններում: Այս համակարգին հիմք (օրինակ՝ NaOH) ավելացնելու դեպքում խիստ աճում է գելի ուռեցման աստիճանը: Այս երևույթը պայմանավորված է գելի զանգվածում Na^+ իոնների քանակի խիստ ավելացմամբ: HCl-ի ավելացումը գելի ուռման նվազման է հանգեցնում:

Նման ցիկլեր՝ ուռում-կրճատում, կարելի է կրկնել բազմաթիվ անգամներ: Եթե նման գելից թելեր պատրաստենք, ապա դրանք անընդհատ կերկարեն և կկարճանան: Կարճացման ընթացքում նրանք, բնականաբար, ի վիճակի են աշխատանք կատարելու: Այսինքն՝ հնարավորություն է առաջանում ***քիմիական էներգիան վերածել մեխանիկական աշխատանքի***:

Նման գելերի կրճատման մի այլ հնարավորություն առաջանում է հետազոտվող լուծույթին Ca^{2+}, Cu^{2+} կատիոններ ավելացնելիս: Փոխազդելով երկու կարբօքսիլ խմբերի հետ՝ դրանք աղային կամրջակներ են գոյացնում, որի արդյունքում թելերը կրճատվում են:

Այս ցիկլը ևս անընդհատ կարող է կրկնվել, քանի որ թելերի մեխանիկական կրճատման արդյունքում մետաղը դուրս է գալիս համակարգից, այնուհետև ցիկլը դարձյալ կրկնվում է:

Ամենայն հավանականությամբ նույն պրոցեսներն են կատարվում նաև կենդանի օրգանիզմներում մկանների կենսագործունեության ընթացքում, ուստի նման պոլիէլեկտրոլիտային համակարգերին անվանում են ***քիմիական մկաններ***:

5.4. ՏԱՐԲԵՐ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՍՐԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

5.4.1. Պոլիմերային լուծույթների մածուցիկության կախումը կոնցենտրացիայից

Վերհիշենք, որ բնութագրական մածուցիկությունը մեկուսացված մակրոմոլեկուլի՝ լուծիչի հետ շփման հետևանքով էներգիայի լրացուցչ կորուստների չափանիշն է: Ուստի պոլիմերային լուծույթներին վերաբերող մեր կողմից քննարկված բոլոր տեսությունները վերաբերում էին նոսր պոլիմերային լուծույթներին, որոնց դեպքում միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները կարելի է անտեսել:

Առանձնացված մակրոմոլեկուլի մոլեկուլային բնութագրերը որոշելիս հարկավոր է այն ուսումնասիրել այնպիսի պայմաններում, որ հանարավոր լինի անտեսել միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները: Պոլիմերների բնութագրական մածուցիկության որոշման համար նախ աշխատում են լուծույթի կոնցենտրացիաների ցածր տիրույթում (այնպես, որ $C[\eta] \leq 1$) և բացի այդ, միջմոլեկուլային փոխազդեցության վերացման նպատակով, հետազոտությունների արդյունքները էքստրապոլում են դեպի զրոյական կոնցենտրացիա: Ենթադրվում է, որ կոնցենտրացիաների այդ տիրույթում մակրոշղթաների կոնֆորմացիան չի փոխվում, բացառությամբ պոլիէլեկտրոլիտների և յուրահատուկ փոխազդեցությունների ունակ մակրոմոլեկուլների:

Այդ նպատակով օգտվում են զանազան փորձնական ֆունկցիաներից, որոնք կապ են հաստատում մածուցիկության և լուծույթի կոնցենտրացիայի միջև և, սովորաբար, աստիճանային շարքեր են: Գործնականում ամենից շատ օգտվում են ***Հագգինսի*** (5.68) կամ ***Կրամերի*** (5.69) կողմից առաջարկված հետևյալ առնչություններից՝

$$\eta_{տես}/C = [\eta] + K_{Հ}[\eta]^2 C \ , \qquad (5.68)$$

$$\ln \eta_{\text{տես}} / C = [\eta] - K_{\text{և}} [\eta]^2 C , \qquad (5.69)$$

որտեղ $K_{\text{հ}}$-ը և $K_{\text{և}}$-ը համապատասխանաբար՝ ***Հագգինսի և Կրամերի հաստատուններն*** են: Ընդ որում՝

$$K_{\text{հ}} = 0,5 - K_{\text{և}} :$$

Այս ֆունկցիաներից օգտվելու դեպքում գծային կախվածությունը պահպանվում է $C[\eta] < 1$ կամ $\frac{\eta}{\eta_0} = 0,5 \sim 1,6$ կոնցենտրացիաների տիրույթում:

Հագգինսի (Կրամերի) գործակիցը բնորոշում է փոխազդեցությունները տվյալ պոլիմեր-լուծիչ համակարգում: Տրամաբանորեն այն պետք է որ լինի այնքան մեծ, որքան վատն է լուծիչի որակը, քանի որ ***վատ լուծիչում մակրոմոլեկուլների պատահական հպումներն ավելի շատ են, քան լավ լուծիչներում:***

Ամփոփելով փորձարարական տվյալները՝ ներկայումս համարվում է, որ Հագգինսի հաստատունը գործնականում կախված չէ պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածից և ծառայում է որպես պոլիմերի ու լուծիչի խնամակցության չափանիշ:

Հագգինսի բանաձևը հարմար է բերված մածուցիկությունը դեպի անսահման նոսրացում էքստրապոլելու համար: Սակայն հարկավոր է հաշվի առնել, որ Հագգինսի հաստատունը պետք է կախված լինի այն սահքի լարումից, որով ապահովվում է լուծույթի հոսքը մազանոթում: Ուստի այն ակնհայտորեն ***կախված է լուծույթի հոսքի արագության գրադիենտից:***

5.4.2. $[\eta]$ *-ի կախումը լուծիչի բնույթից և ջերմաստիճանից*

Փորձնական տվյալները վկայում են, որ թերմոդինամիկական տեսանկյունից լավ լուծիչներում $[\eta]$-ի արժեքն ավելի մեծ է, քան վատ լուծիչներում: Այս տվյալները լավ համաձայնում են տեսական

եզրահանգումների հետ, քանի որ, ըստ տեսության, մակրոմոլեկուլները նվազագույն չափեր են ընդունում θ լուծիչներում, և լուծիչի որակի լավացմանը զուգընթաց ուռում են, որի արդյունքում աճում է մակրոմոլեկուլների ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքը:

Մածուցիկությունը խիստ կախված է ջերմաստիճանից: Մածուցիկության ջերմաստիճանային կախումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$\eta = Ae^{\Delta G/RT},$$

որտեղ T-ն բացառակ ջերմաստիճանն է, R-ը գազային ունիվերսալ հաստատունն է, G-ն հեղուկի հոսքի ակտիվացման էներգիան է, այսինքն՝ ***ազատ մոլեկուլի դինամիկ և անշարժ վիճակներին համապատասխանող ազատ էներգիաների տարբերությունն է,*** A-ն ենթաէքսպոնենցիալային բազմապատկիչն է, որը հավասար է տվյալ նյութի մածուցկությանն անվերջ մեծ ջերմաստիճանում:

Հավասարումից հետևում է, որ ջերմաստիճանի աննշան փոփոխությունը կհանգեցնի մածուցիկության կտրուկ փոփոխության: Ուստի մածուցիկության չափման ընթացքում անհրաժեշտ է հնարավորինս մեծ ճշգրտությամբ հաստատուն պահել ջերմաստիճանը:

Խորհուրդ է տրվում մածուցիկության չափումների ընթացքում ջերմաստիճանի հաստատունությունն ապահովել $\pm 0,01^0 C$ ճշտությամբ:

5.4.3. Սահքի արագության ազդեցությունը բնութագրական մածուցիկության վրա

Բազմաթիվ փորձնական տվյալներ վկայում են, որ պոլիմերային լուծույթների մածուցիկությունը կախված է հեղուկի արագության

գրադիենտի արժեքից՝ $\tau_\eta = \eta(g) \times g$: Հեղուկի այսպիսի հասքը կոչվում է ***ոչ նյուտոնյան***:

Պոլիմերային լուծույթի հոսքի վիճակում լուծիչի մոլեկուլները շփվում են մակրոմոլեկուլների հետ: Այդ շփումը հաղթահարելու վրա էներգիայի որոշակի կորուստներ են լինում, որի հետևանքով միջավայրի մածուցիկությունն աճում է: Հեղուկի սահքի արագությունից և լուծված մակրոմոլեկուլների ձևից կախված՝ փոփոխվում են վերոհիշյալ էներգետիկ կորուստները, հետևաբար՝ նաև լուծույթի մածուցիկությունը:

Ուստի պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածի որոշման նպատակով նրանց բնութագրական մածուցիկությունը չափելիս էական է, որ չափումները կատարվեն արագության գրադիենտի այնպիսի տիրույթում, որում որոշվել են K և α հաստատունները:

5.5. ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

5.5.1. Մածուցիկաչափեր

Բնութագրական մածուցիկության չափման մեթոդներից ամենատարածվածը ***մազանոթային*** մածուցիկաչափության մեթոդն է: Այս մեթոդի էությունն այն է, որ որոշվում է որոշակի ծավալով լուծույթի հոսման t ժամանակը l երկարությամբ և r շառավղով մազանոթով, նրա ծայրերում առկա P հաստատուն ճնշման ազդեցության տակ:

Եթե լուծույթի շարժումը մազանոթում լամինար է, ապա նրա մածուցիկությունը որոշվում է ***Պուայզելի*** օրենքով՝

$$\eta = \left(\pi \mathrm{Pr}^4 / 8Vl\right)t :$$

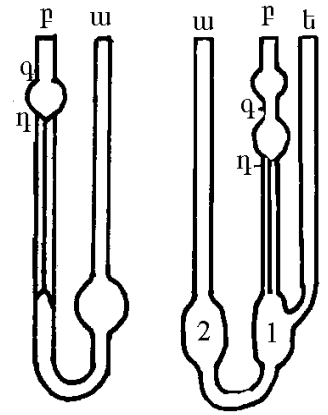
Փորձնական տվյալները վկայում են, որ Պուայզելի օրենքում անհրաժեշտ է մի շարք ուղղումներ կատարել: Դրանցից մեկը կապված է, այսպես կոչված, ***ծայրային էֆեկտի*** հետ: Լուծույթը մազանոթի մեջ է մտնում մածուցիկաչափի գնդիկից, ուստի մազանոթի մուտքի մոտ ձևավորվող հոսքի գծերը վերջնականապես ձևավորվում են միայն մուտքից որոշակի հեռավորության վրա: Արդյունքում, ճնշման անկումը մազանոթի մուտքի մոտ ավելի մեծ է լինում, քան նույն երկարությամբ արդեն ձևավորված հոսքի մասում: Այդ հանգամանքը համարժեք է մազանոթի չափերի երկարացմանը Δl չափով: Մյուս ուղղման էությունն այն է, որ մազանոթի ծայրերում կիրառված ճնշման ամբողջ անկումը չի կիրառվում մածուցիկ ուժերի հաղթահարման վրա: Նրա մի մասը ծախսվում է մազանոթից դուրս եկող հեղուկի շիթին վերջնական արագություն հաղորդելու վրա: Այդ ուղղումները հաշվի առնելով՝ կգրենք՝

$$\eta = \frac{\pi \mathrm{Pr}^4 t}{8V(l+\Delta l)} - \frac{K^* \rho V}{8\pi t},$$

որտեղ K^*-ն գործիքի հաստատունն է: Նյուտոնյան հեղուկների համար՝ $K^* = 1$: ρ-ն լուծույթի խտությունն է:

Ճնշման P անկումը որոշվում է $\rho g h$ մեծությամբ, որտեղ h-ը հեղուկի սյան բարձրությունն է մածուցիկաչափի մազանոթի վրա գծված գծիկների միջև (սմ), g-ն ծանրության ուժի արագացումն է:

Տվյալ կառուցվածքով մածուցիկաչափի համար h, r, l



5.9. Օստվալդի (ձախում) և Ուբբելոդեի (աջում) մածուցիկաչափերը

և V մեծությունները հայտնի են, ուստի վերջին հավասարումը կգրենք հետևյալ տեսքով՝

$$\eta/\rho = At - B/t,$$

որտեղ η/ρ –ն հեղուկի կինեմատիկական մածուցիկությունն է, որի չափման միավորը ***Ստոքսն*** է, A-ն և B-ն գործիքի հաստատուններն են:

Վերջիններիս որոշման համար որոշում են երկու կամ ավելի հեղուկների հոսման ժամանակները, որոնց մածուցիկությունները տարբեր են, սակայն հայտնի են չափման տվյալ ջերմաստիճանում:

Այնուհետև կառուցում են $\eta/\rho t = f(1/t^2)$ կախումը: Օրդինատների առանցքից կտրած հատվածը կտա A-ի արժեքը, իսկ անկյունային գործակիցը՝ B-ի արժեքը:

Նոսրացված լուծույթներով աշխատելիս (0,1 ~ 1,0 գ/100սմ^3) լուծույթի և լուծիչի խտությունները քիչ են տարբերվում՝ $\rho \approx \rho_0$, ուստի կարելի է ընդունել, որ

$$\eta_{հար} = t/t_0 \text{ և } \eta_{տես} = (t - t_0)/t,$$

որտեղ t-ն և t_0 -ն լուծույթի և լուծիչի հոսման ժամանակներն են:

Հայտնի են մածուցիկաչափերի բազմաթիվ կառուցվածքներ: Դրանցից ամենից լայն տարածում են գտել ***Օստվալդի*** և ***Ուբբելոդեի*** մածուցիկաչափերը (նկ. 5.9): Օստվալդի մածուցիկաչափը սովորաբար օգտագործում են այն դեպքում, երբ անհրաժեշտ է չափել լուծույթի մածուցիկությունը մեկ կոնցենտրացիայի համար:

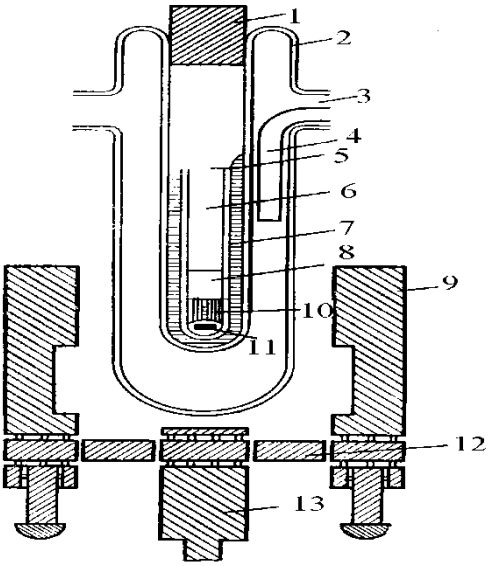
Կոնցենտրացիոն կախում հետազոտելու դեպքում հարմար է օգտվել Ուբբելոդեի մածուցիկաչափից:

Օստվալդի մածուցիկաչափով աշխատելիս լուծույթը լցվում է (ա) խողովակով, իսկ (բ) խողովակով քաշվում է (գ) նիշից վեր, ապա որոշվում է լուծույթի հոսման ժամանակը (գ) նիշից մինչև (դ) նիշ (նկ. 5-9): Ընդ որում՝ յուրաքանչյուր չափման դեպքում մածու-

ցիկաչափում հեղուկի ճշգրիտ միատեսակ չափաբաժին պետք է լինի: Ուբբելոդեի մածուցիկաչափով աշխատելիս հեղուկը քաշվում է (բ) խողովակի մեջ, (ե) խողովակն այդ ընթացքում պետք է փակ լինի: Այնուհետև բացում են (ե) խողովակը և օդն անցնում է 1 գնդիկի մեջ: Այս դեպքում մազանոթում ստացվում է հոսելիք հեղուկի կախված սյուն, ուստի հեղուկի սյան բարձությունը կախված չի լինում խողովակում հեղուկի քանակից: Դա թույլ է տալիս լուծույթի նոսրացումն իրականացնել հենց մածուցիկաչափում, որի համար լուծույթին (ա) խողովակի միջով պարզապես պահանջվող քանակով լուծիչ է ավելացվում:

Մազանոթով հեղուկի հոսքի ընթացքում գոյացող արագության գրադիենտի առկայությունը հաճախ քայքայիչ ազդեցություն է ունենում այնպիսի հսկա, երկարուկ մակրոմոլեկուլների վրա, ինչպիսիք են ԴՆԹ-ի և ՌՆԹ-ի մակրոմոլեկուլները: Բացի կտրտվելուց այդ մակրոմոլեկուլները հեղուկի լամինար հոսքում նաև կողմնորոշվում են հոսքի ուղղությամբ, դրանով իսկ արհեստականորեն նվազեցնելով վերոհիշյալ մակրոմոլեկուլների լուծույթների հոսման ժամանակը: Ուստի ընդունված է այս կարգի պոլիմերները հետազոտել ***ռոտացիոն*** (կամ Զիմմի) մածուցիկաչափերով:

Նկար 5.10-ում բերված է Զիմմի մածուցիկաչափի սկզբունքային սխեման:



5.10. Զիմմի մածուցիկաչափի սխեման: 1-խցան, 2-ջերմակայունացնող շապիկ, 3-ջերմակայունացնող հեղուկ, 4. Ջերմակայունացնող հեղուկի մուտք, 5-մազանոթ, 6-ռոտոր, 7-ստատոր, 8-կարգավորման գիծ, 9-բևեռ, 10-խճողակ, 11-պողպատե ձողիկ, 12-մագնիս, 13-խառնիչի շարժիչ

Այն կարող է տեղադրվել մագնիսական խառնիչի վրա և բաղկացած է ջերմակայունացնող շապիկով անշարժ արտաքին գլանից (ստատոր) և հետազոտվող լուծույթում լողացող ռոտորից:

Հեղուկի մակարդակը պետք է համընկնի փորձանոթի ձև ունեցող ռոտորի՝ հատուկ ուշադրությամբ հղկված վերին եզրի հետ:

Ռոտորի հիմքի և ստատորի միջև եղած ճեղքը կարգավորվում է խճողակի կշռով ($Pb_2 0_4$ -ի փոշով լցված որևէ պլաստիկ):

Նույն պլաստիկի մեջ ներառված է նաև պողպատե ձողիկ, որն ապահովում է ռոտորի պտույտը մագնիսական խառնիչի միացման ժամանակ: Այս մածուցիկաչափով հարաբերական մածուցիկությու-

նը որոշվում է մագնիսական խառնիչի հաստատուն պտտման արագության պայմաններում, ֆիքսված ժամանակահատվածում, լուծիչում և հետազոտվող լուծույթներում ռոտորի կատարած պտույտների թվերի օգնությամբ: Այսինքն՝ այս մածուցիկաչափով աշխատելու դեպքում ևս հաշվարկման ձևը նույնն է, ինչ որ մազանոթային մածուցիկաչափով աշխատելու դեպքում: Պարզապես լուծույթների հոսման ժամանակների փոխարեն աշխատում են ռոտորի կատարած պտույտների թվերով:

5.5.2. Պոլիմերային լուծույթների պատրաստումը

Եթե աշխատանքի նպատակը պոլիմերային նմուշի միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածի որոշումն է, ապա բնութագրական մածուցիկության որոշման համար օգտագործում են այնպիսի լուծիչ և ջերմաստիճան, որոնց համար Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման տեսքը հայտնի է տվյալ պոլիմերի համար: Այլ նպատակով կատարվող չափումների դեպքում օգտագործվում են կամայական լուծիչ և ջերմաստիճան: Լուծիչի ընտրության հարցում վերապահումներն այսպիսին են՝ այն պետք է լինի հեշտ մաքրվող, խոնավություն չկլանող, չցնդող և, հնարավորության դեպքում, ոչ թունավոր:

Պոլիմերային լուծույթը պատրաստում են հետևյալ կերպ: Ընտրում են տվյալ պոլիմերային նմուշի համար հարմար լուծիչ, կոնցենտրացիա և տվյալ մածուցիկաչափի համար հարմար ելակետային լուծույթի քանակ: Այնուհետև, համապատասխան հաշվարկներով որոշում են դրա համար անհրաժեշտ պոլիմերի և լուծիչի քանակը: Ընդ որում՝ հարկ է հաշվի առնել, որ բնութագրական մածուցիկության ճիշտ որոշման համար անհրաժեշտ է, որ հետազոտվող լուծույթների հարաբերական մածուցիկության արժեքներն ընկած լինեն 2,0 ~ 1,1 սահմաններում:

Լուծիչի ծավալի որոշման ժամանակ, հնարավոր սխալներից խուսափելու համար, ավելի նպատակահարմար է այն որոշել կշռային մեթոդով:

Եվ այսպես՝ լուծույթի պատրաստման ընթացքը հետևյալն է.

- Հավասարակշռված անալիտիկ կշեռքի վրա որոշում են անոթի (a) կշիռը, որում պետք է պատրաստվի լուծույթը:
- Ավելացնում են նախապես մանրացված պոլիմերային նմուշի անհրաժեշտ չափաքանակ և որոշում են անոթի (b) կշիռը նմուշով:
- Պիպետով ավելացնում են անհարաժեշտ ծավալով լուծիչ և որոշում են անոթի (c) կշիռը լուծույթով:

Լուծիչի գոլորշիացման հետևանքով հնարավոր սխալներից խուսափելու համար վերջին կշռումն իրականացնում են լուծման պրոցեսի ավարտից հետո:

Պատրաստված լուծույթի ելակետային կոնցենտրացիան որոշվում է հետևյալ բանաձևով՝

$$c_1 = \frac{b-a}{(c-a)/\rho_0} \times 100 \ \text{(գ/100մլ)},$$

որտեղ ρ_0-ն լուծիչի խտությունն է տվյալ ջերմաստիճանում:

Ուբբելոդեի մածուցիկաչափով աշխատելիս լուծույթի հաջորդական կոնցենտրացիաների ստացման ձևը հետևյալն է: Մածուցիկաչափի մեջ լցված c_1 կոնցենտրացիայով լուծույթի 10 ~ 15 մլ-ի հոսման ժամանակը որոշելուց հետո, աստիճանավորված պիպետով ավելացնում են լուծիչի հաշվարկված ծավալներ ցանկալի կոնցենտրացիաների ստացման համար և յուրաքանչյուր դեպքում որոշում համապատասխան լուծույթի հոսման ժամանակը: Լուծույթների c_j կոնցենտրացիաները նոսրացման ընթացքում որոշում են հետևյալ բանաձևով՝

$$c_j = \frac{c_1 V_i}{V_i + V_j} \text{ (գ/100մլ)},$$

որտեղ V_i-ն մածուցիկաչափում եղած լուծույթի, իսկ V_j-ն ավելացված լուծիչի ծավալներն են (սմ^3):

Ինչպես նշեցինք, Օստվալդի մածուցիկաչափից օգտվում են այն դեպքում, երբ անհրաժեշտ է որոշել լուծույթի մածուցիկությունը մեկ կոնցենտրացիայի համար: Բայց այն կարելի է օգտագործել նաև մածուցիկության կոնցենտրացիոն կախումը հետազոտելու համար: Այդ նպատակով ելակետային c_1 կոնցենտրացիայով լուծույթի որոշակի V ծավալ (սովորաբար՝ 10 մլ) լցնում են մածուցիկաչափի մեջ, որոշում նրա հոսման ժամանակը, այնուհետև աստիճանավորված պիպետով հանում լուծույթի որոշակի V_i ծավալ (սովորաբար՝ 2մլ) և ավելացնում նույն V_i ծավալի լուծիչ, որպեսզի լուծույթի ելակետային ծավալը մնա նույնը: Ստացված լուծույթի կոնցենտրացիան յուրաքանչյուր դեպքում որոշում են $c_j = \frac{V - V_j}{V} c_i$ բանաձևով, որտեղ c_i-ն և c_j-ն համապատասխանաբար՝ ելակետային և նոսրացումից հետո լուծույթի կոնցենտրացիաների արժեքներն են:

Յուրաքանչյուր նոսրացումից հետո լուծույթը խնամքով խառնում են, այնուհետև ջերմակայունացնում ~ 10 րոպե: Քանի որ մածուցիկաչափի խողովակների և գնդիկների պատերին մնում է ավելի մեծ կոնցնտրացիայի նախորդ լուծույթի որոշ քանակ, ուստի նոսրացումից հետո, համասեռ կոնցենտրացիայով լուծույթ ստանալու համար, 2 ~ 3 անգամ լուծույթը քաշում են չափիչ գնդիկի վերին նիշից վեր և իջեցնում: Չափումներից հետո լուծույթը թափում են մածուցիկաչափից, 2~ 3 անգամ լվանում այն լուծիչով, որով աշխատել են, ողողում ջրով և լցնում կալիումի բիքրոմատի ծծմբաթթվային խառնուրդով:

5.5.3. Չափումների ընթացքը

Նախապես լվացված և չորացված մածուցիկաչափը ուղղաձիգ ուղղությամբ տեղավորում են թորած ջրով լի ապակե, գլանաձև անոթում (թերմոստատ) այնպես, որ չափիչ գնդիկը ամբողջովին ընկղմվի ջրում: Ջերմաստիճանի հաստատունությունը թերմոստատում ապահովում են կոնտակտային ջերմաչափի միջոցով: Այն միացվում է կոնտակտային ռելեյին: Թերմոստատի մեջ իջեցնում են նաև երկրորդ՝ վերահսկիչ, ջերմաչափը: Թերմոստատացման ճշտությունը $\pm 0,01^0 C$ է:

Ջերմաստիճանի համասեռությունն ապահովելու համար ջուրը թերմոստատում անընդհատ խառնում են փոքր, էլեկտրական շարժիչին միացված խառնիչով: Որպես տաքացուցիչ օգտագործվում է ջերմակայուն ապակյա խողովակի մեջ մտցված էլեկտրական գալար, որը սնվում է 24 Վ լարմամբ տրանսֆորմատորի միջոցով:

Սենյակայինին մոտ ջերմաստիճանների տիրույթում աշխատելիս հաստատուն ջերմաստիճան ապահովելու նպատակով թերմոստատի մեջ է իջեցվում ջրամատակարարման ցանցին միացված, մեծ ջերմունակությամբ նյութից պատրաստված գալարաձև խողովակ: Թերմոստատում հաստատուն ջերմաստիճան ապահովելուց հետո սկսում են չափումները:

Մածուցիկաչափի (ա) խողովակից ապակե No. 2 ֆիլտրի միջով լցնում են թորած լուծիչ (10 սմ^3 Օստվալդի, և 15 սմ^3 Ուբելոդեի մածուցիկաչափով աշխատելիս) և ջերմակայունացնում 10 րոպե: Այնուհետև (ա) խողովակը փակելով՝ (բ) խողովակին միացված ռետինե տանձիկով լուծիչը քաշում են չափիչ գնդիկի մեջ վերին ցուցիչ գծիկից փոքր ինչ վեր: Վայրկյանաչափով ֆիքսում են լուծիչի հոսման ժամանակը գնդիկի վերին ցուցիչ գծիկից մինչև ստորինը: Եվ՛ լուծիչի, և՛ լուծույթների հոսման ժամանակները որոշում են առնվազն 3 անգամ: Ստացված տվյալների տարբերությունը չպետք է գերազանցի 0,2 վայրկյանը: Հաշվարկների համար վերցնում են

հոսման ժամանակների միջինացված արժեքները: Այնուհետև մածուցիկաչափը հանում են թերմոստատից, չորացնում և նորից ուղղաձիգ դիրքով տեղադրելով թերմոստատում ջերմակայունացնում են 10 րոպե: Դարձյալ ապակե No. 2 ֆիլտրի միջով լցնում են c_1 կոնցենտրացիայով պոլիմերային ելակետային լուծույթը և վերը նկարագրված ձևով կրկնում չափումները: c_2 և հետագա կոնցենտրացիաներով լուծույթների ստացման ընթացքը նկարագրված է վերը:

Չափումների մշակման արդյունքները գրանցում են աղյուսակ 3-ում:

Աղյուսակ 3

Չափումների մշակման արդյունքները

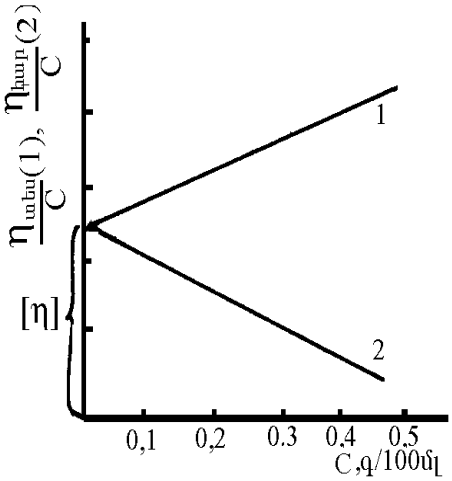
Լուծ. Հոս. ժ-կը, վրկ	Լուծույթների հոսման ժ-ները, վրկ				
$c_{i,}$ $i = 0 \sim 5$	$t_{i,}$ $i = 0 \sim$	$\eta_{հար} = \frac{t_i}{t_0},$ $i = 1 \sim 5$	$\eta_{տես} = \frac{t_i - t_0}{t_0},$ $i = 1 \sim 5$	$\eta_{տես}/c_i,$ $i = 1 \sim 5$	$\ln \eta_{տես}/c_i,$ $i = 1 \sim 5$

Հաշվարկումներից հետո կառուցում են $\eta_{տես} / c = f(c)$ կա՛մ $\ln \eta_{տես} / c = f(c)$ կախումները (5.20), կամ՛ (5.21) հավասարումների համաձայն: Բնութագրական մածուցիկության առավել ճշգրիտ արդյունքներ ստանալու համար նպատակահարմար է վերոհիշյալ կախումները պատկերել նույն գրաֆիկի վրա: Այդ դեպքում օրդինատների առանցքի վրա նրանք կհատվեն նույն կետում:

Այսպիսով, չափումների արդյունքները կարելի է տեղադրել նույն կոորդինատների վրա, ինչպես ցույց է տրված նկար 5-10-ում:

Այս դեպքում, համաձայն (5.20) և (5.21) առնչությունների՝ օրդինատների առանցքից կտրած հատվածի արժեքով կորոշվի բնութագրական մածուցիկությունը աբսցիսների առնացքի նկատմամբ (1) կորի թեքության անկյան տանգենսի և $[\eta]^2$-ու հարաբերությամբ՝

Հագգինսի (K_{χ}), իսկ (2) կորի թեքության անկյան տանգենսի և $[\eta]^2$ -ու հարաբերությամբ՝ Կրամերի (K_{κ}) հաստատունի արժեքները:



5.11. $\eta_{\text{տես}} / C = f(C)$ (1)-ի և $\eta_{\text{հար}} / C = f(C)$ (2)-ի կախումը կոնցենտրացիայից

Չափումների ճշտությունը կախված է պոլիմերային նմուշի, մածուցիկաչափի, լուծույթի և լուծիչի մաքրությունից, կոնցենտրացիաների և հոսման ժամանակների որոշման ճշտությունից, ջերմաստիճանի հաստատունությունից և չափման արդյունքները դեպի զրոյական կոնցենտրացիա էքստրապոլելու ճշտությունից:

Չափման կանոնների պահպանման դեպքում բնութագրական մածուցիկության որոշման սխալը չի գերազանցում 1%-ը:

Գործնական աշխատանքներ

5.1. Օգտվելով տեղեկագրից, առաջարկվող պոլիմերային նմուշի համար ընտրել հետազոտման պայմաններ, որոշել բնութագրական մածուցիկությունը և օգտվելով Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման համապատասխան տեսքից՝ հաշվել նմուշի միջին մածուցիկային մոլեկուլային զանգվածը:

5.2. Ընդառաջվելով 5.1.3-ով՝ Շտոկմայեր-Ֆիքսմանի մեթոդով որոշել նույն նմուշի մակրոմոլեկուլների չգրգռված մոլեկուլային չափերը՝ օգտվելով լավ լուծիչում նրա բնութագրական մածուցիկության արժեքից:

5.3. Ընդառաջվելով 5.1.2-ով՝ առաջարկվող պայմաններում որոշել պոլիմերային նմուշի բնութագրական մածուցիկությունը և հաշվել մակրոշղթաների մոլեկուլային բնութագրերը (չգրգռված մոլեկուլային չափերը, Կունի սեգմենտի երկարությունը, սեգմենտների թիվը):

5.4. Ընդառաջվելով 5.2.4-ով՝ տարբեր թերմոդինամիկական որակներով լուծիչներում որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի բնութագրական մածուցիկությունները և գնահատել նրա պոլիդիսպերսության աստիճանը:

5.5. Ընդառաջվելով 5.2.5-ով՝ որոշել առաջարկվ պոլիմերային նմուշի ճյուղավորվածության աստիճանը (մեկ մակրոշղթային բաժին ընկնող երկարաշղթա ճյուղավորումների թիվը):

5.6. Ընդառաջվելով 5.2.7-ով՝ որոշել առաջարկվող պոլիէլեկտրոլիտի մածուցիկությունը: Ընտրելով համապատասխան պայմաններ, վերացնել պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտները և որոշել պոլիէլեկտրոլիտի բնութագրական մածուցիկությունը:

5.7. Որոշել 1.1. աշխատանքում պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման մեթոդով ֆրակցիոնացված պոլիմերային նմուշի ֆրակցիաների բնութագրական մածուցիկությունները: Ունենալով ֆրակցիաների մոլեկուլային զանգված-

ների արժեքները՝ 5.2.3-ում նկարագրված մեթոդով որոշել Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման K_η և α հաստատունների արժեքները հետազոտվող պոլիմերի համար:

5.8. Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի մոլեկուլային զանգվածը մածուցիկաչափության մեթոդով ուլտրամանուշակագույն ճառագայթումից առաջ և հետո: Օգտագործել 2.1.1-ի պոլիմերային նմուշները:

5.9. Որոշել առաջարկվող նույն պոլիմերային նմուշի բնութագրական մածուցիկությունը Ուբբելոդեի և Օստվալդի մածուցիկաչափերով նույն արտաքին պայմաններում: Համեմատել ստացված տվյալները:

5.10. 3-րդ գլխում ֆրակցիոնացված պոլիմերային նմուշները հետազոտել մածուցիկության մեթոդով, ստանալ ֆրակցիոնացված նմուշի՝ ըստ մոլեկուլային զանգվածի բաշխման ինտեգրալային կորը և գրաֆիկորեն դիֆերենցել այն:

ԳԼՈՒԽ 6. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԼՈՒՍԱՑՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Լուսացրման եղանակը բարձրամոլեկուլային միացությունների լուծույթների հետազոտման ամենակարևոր, տեղեկատու և տարածված եղանակներից մեկն է: Այս մեթոդի տեսությունը և փորձնական հիմնավորումը մշակել են ***Դեբայը*** և ***Զիմմը*** 1944-1948 թթ.՝ հիմք ընդունելով ***Ռելեի*** կողմից մշակված լույսի ցրման մասնիկային և ***Էյնշտեյնի*** ու ***Սմոլուխովսկու*** կողմից մշակված ֆլուկտուացիոն տեսությունները:

Լուսացրումը համարվում է պոլիմերների հետազոտման հիմնական ֆիզիկական մեթոդներից մեկը:

Լուսացրման մեթոդը թույլ է տալիս որոշել բարձրամոլեկուլային միացությունների ***բացարձակ մոլեկուլային զանգվածը*** բավականաչափ լայն տիրույթում (10^4 ~ 10^7), ***մակրոշղթաների չափերը և ձևը,*** որոշ դեպքերում՝ ***պոլիդիսպերսության աստիճանը***, ինչպես նաև ***պոլիմեր-լուծիչ թերմոդինամիկական փոխազդեցությունների որոշ պարամետրեր***, որոնցից ամենակարևորը ***երկրորդ վիրիալ գործակիցն է***: Ամփոփելով մի քանի լուծիչներում հետազոտությունների արդյունքները՝ կարելի է որոշել ***առպոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերը*** և ***կոմպոզիցիոն անհամասեռությունը***: Շատ արդյունավետ են այն դեպքերը, երբ այս մեթոդի արդյունքները համատեղվում են պոլիմերների հետազոտման այլ մեթոդների, օրինակ՝ մածուցիկաչափության արդյունքների հետ: Մասնավորապես, շատ արդյունավետ է այդ մեթոդների համատեղ օգտագործումը մակրոմոլեկուլների ***ճյուղավորման աստիճանի*** հետազոտման նպատակով, ինչպես նաև մակրոշղթաների չափերի որոշումը նրանց մոլեկուլային զանգվածների արժեքների փոքր տիրույթում:

Լուսացրման եղանակով որոշվում է բարձրամոլեկուլային միացությունների ***միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը***: Եթե

ունենք M_i զանգվածներով N_i հատ մակրոմոլեկուլների խառնուրդ, ապա՝

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} = \sum M_i f_i$$

$$f_i = \frac{M_i N_i}{\sum M_i N_i} :$$

6.1. ԼՈՒՅՍԻ ՑՐՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹԸ ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ

Ինչպես հայտնի է, միջավայրով անցնելիս լուսային ալիքները ոչ միայն բեկվում են և անդրադառնում, այլ նաև ***ցրվում են*** միջավայրի նյութական մասնիկների կողմից:

Լույսի ցրումը դիտվում է որպես միջավայրի մոլեկուլների հետ նրա էլեկտրամագնիսական դաշտի փոխազդեցության հետևանք: Լույսի էլեկտրամագնիսական դաշտի ազդեցության տակ միջավայրի մոլեկուլներն անցնում են գրգռված վիճակի, որն ուղեկցվում է նրանց էլեկտրոնների լրացուցիչ տատանումներով: Այսինքն՝ վերջիններս դառնում են երկրորդային ալիքների աղբյուրներ և էլեկտրամագնիսական ալիքներ են առաքում բոլոր ուղղություններով նույն հաճախականությամբ, ինչ որ ընկնող լույսինն էր:

Օպտիկապես համասեռ միջավայրում լույսը տարածվում է միայն բեկված ճառագայթների ուղղությամբ, երկրորդային ալիքների ***ինտերֆերենցիայի*** պատճառով լույսի ցրումն այլ ուղղություններով անհնարին է: Ցրված լույսի առաջացման համար անհրաժեշտ է միջավայրում օպտիկական անհամսեռությունների առկայություն, որը երկրորդային ալիքների ինտերֆերենցիայի խախտման պատճառ կդառնա: ***Համասեռ հեղուկներում*** այդպիսի խախտումների պատճառ է հեղուկի ***խտության ֆլուկտուացիան***, որը միշտ առկա է հեղուկում նրա մասնիկների ջերմային շարժման հետևանքով:

Լուծույթներում դրան ավելանում է նաև լուծված նյութի ***կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիան***: Այդ ֆլուկտուացիաները տեղի են ունենում այնպիսի ծավալներում, որոնք ավելի փոքր են, քան ընկնող լույսի ալիքի երկարության խորանարդը:

Լուսացրման եղանակով պոլիմերների հետազոտման մեթոդի էությունն այն է, որ չափում են ուսումնասիրվող պոլիմերի տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթներից երկրորդային ճառագայթման անկյունային բաշխումը: Պարզվում է, որ լուծված նյութի առկայության հետևանքով գոյացող լույսի ***հավելորդային ցրումը*** մաքուր լուծիչի ցրման համեմատ, կախված է ***լուծված նյութի մոլեկուլային զանգվածից և մակրոմոլեկուլների ձևից***: Ահա և այն հնարավորությունը, որը թույլ է տալիս լուսացրման եղանակով հետազոտել պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերը:

Այսպիսով, լուսացրման եղանակով բարձրամոլեկուլային միացության մոլեկուլային բնութագրերի որոշման նպատակով որոշում են նրա տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթների ***հավելորդային ցրման ինտենսիվությունը***, որը լուծույթի և մաքուր լուծիչի կողմից ցրված լույսի ինտենսիվությունների տարբերությունն է և օգտվելով վերջինիս կախումից՝ լուծված նյութի մոլեկուլային բնութագրերից, հետազոտում դրանք:

Բացարձակ համասեռ միջավայրում մասնիկների կողմից ցրումը տեղի է ունենում նույն փուլում, որի հետևանքով տարբեր մասնիկների կողմից ցրված լույսի ինտերֆերենցիա է տեղի ունենում և արդյունքում ցրում չի դիտվում:

Հեղուկների կողմից լույսի ցրումը պայմանավորված է հեղուկի ***խտության ֆլուկտուացիաներով*** λ^3-ից փոքր կարգի ծավալներում (λ-ն ընկնող լույսի ալիքի երկարությունն է):

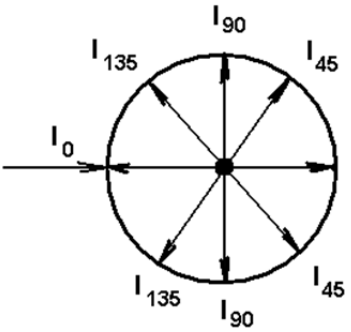
Լուծույթներում հեղուկի ցրմանն ավելանում է նաև լուծույթի ***կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիայի*** հետևանքով գոյացած ցրումը նույն կարգի ծավալներում:

Լուծույթի կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիայով պայմանավորված՝ ցրման հետևանքով առաջանում է լույսի հավելորդային ցրում լուծիչի հետ համեմատ, որի ինտենսիվությունը չափվում է լուծույթի և լուծիչի ցրումների տարբերությամբ:

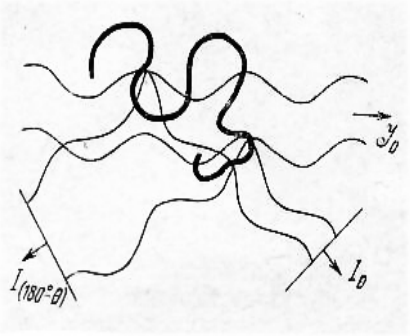
Բոլոր ուղղություններով լույսի ցրման դիագրաման կոչվում է լուսացրման ինդիկատրիսա:

Ինչպես ասեցինք լույսի ցրումն իրականանում է տարբեր անկյունների տակ, որոնք կոչվում են ***ցրման անկյուններ***:

Եթե ցրող մասնիկները փոքր են և իզոտրոպ (***մինչև*** $0{,}1\lambda$ ***կարգի,*** λ-ն ընկնող լույսի ալիքի երկարությունն է), ապա ցրված լույսի ինդիկատրիսայի վեկտորական դիագրամն ունենում է նկար 6.1-ում բերված տեսքը: Այսինքն՝ սիմետրիկ պատկեր է ստացվում:



6.1. Փոքր մասնիկների լուսացրման ինդիկատրիսան

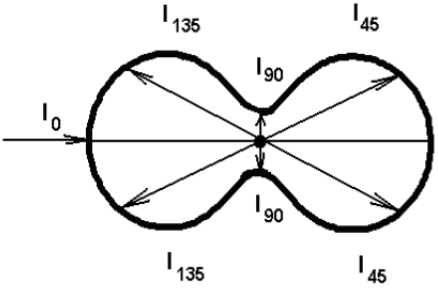


6.2. Լուսացրումը մոլեկուլից, որի չափերը համեմատելի են ընկնող լույսի ալիքի երկարության հետ

Եթե ցրող մասնիկների չափերն ընկնող լույսի ալիքի երկարության կարգի են, ($> \lambda/20$) ապա մասնիկի տարբեր մասերից լուսային ալիքները ցրվում են փուլերի որոշակի տարբերությամբ (նկար

6.2): Ընդ որում՝ այդ տարբերությունը կլինի այնքան ավելի մեծ, որքան մեծ են մակրոշղթաների չափերը և ցրման անկյունը: Այսինքն՝ ընկնող լույսի ուղղությամբ փուլերի տարբերությունը զրո է, իսկ հակադարձ ուղղությամբ՝ առավելագույնն է: Ուստի մասնիկների չափերի աճին զուգընթաց լույսի ցրումը 180^0 անկյան տակ ունենում է ամենափոքր ինտենսիվությունը: Այսինքն՝ ցրված լույսի անկյունային բաշխումը (այն կոչվում է ***ցրման ինդիկատրիսա***) մեծ մասնիկների դեպքում ***ասիմետրիկ*** է լինում: Հենց այս հանգամանքն է օգտագործվում ցրող մասնիկների չափերը որոշելու համար:

Արդյունքում լուսացրման ինդիկատրիսան ասիմետրիկ տեսք է ընդունում (նկ. 6.3): Ընդ որում՝ ընկնող լույսի ուղղությամբ լույսի ինտենսիվությունը չի նվազում:



6.3. Մեծ մասնիկների լուսացրման ինդիկատրիսան

Լուսացրման մեթոդով պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի որոշումը կայանում է նրանում, որ ստանում են պոլիմերային լուծույթի լուսացրմանն ինդիկատրիսան և ստացված արդյունքներց որոշակի եզրակացություններ անում:

6.1.1. Մակրոմոլեկուլների կողմից ցրված լույսի ապաբևեռացումը

Նախ հիշեցնենք, որ ժամանակակից լուսացրման սարքերում որպես լույսի աղբյուր մասսայաբար օգտագործվում են լազերներ, որոնց ճառագայթած լույսը, ինչպես գիտենք, սովորաբար բևեռացված է: Մինչև վերջին ժամանակներս լուսացրման սարքերում որպես

լույսի աղբյուր էին օգտագործվում սնդիկային լամպեր: Ուստի մեր հետագա շարադրանքում մենք դիտարկելու ենք սնդիկային լամպերով աշխատող լուսացրման սարքեր, քանի որ ամբիոնում առկա օպտիկական սարքերում լույսի աղբյուրները այդպիսին են:

Լուսացրման ուսումնասիրման սարքերը կառուցված են այնպես, որ լույսի ցրումը դիտվում է հորիզոնական հարթության մեջ, որում կլինեն նաև ընկնող և ցրված լույսերը: V-ով և H-ով նշանակենք ցրված լույսի ուղղահայց և հորիզոնական բաղադրիչները (***լուսային տատանումների էլեկտրական վեկտորի ուղղահայաց և հորիզոնական բաղադրիչները***): Այդ մեծությունների մոտ v կամ h ինդեքսները ցույց կտան ընկնող լույսի բևեռային վիճակը: Փոքր մոլեկուլներից ցրվելու դեպքում ցանկացած θ ցրման անկյան համար $V_{u,}$, V_v, V_h, H_u, H_v, H_h մեծությունները կապված կլինեն միմյանց հետևյալ ակնհայտ հավասարումներով՝

$$H_u=\frac{1}{2}\left(H_{\leq v}+H_h\right), \qquad H_h=V_v\cos^2\theta+H_v\sin_2\theta$$
$$V_u=\frac{1}{2}\left(V_{\leq v}+V_h\right), \qquad H_v=V_h: \tag{6.1}$$

Այսպիսով, վերոհիշյալ 6 մեծություններից ցանկացած երկուսը անկախ են:

Փոքր իզոտրոպ մասնիկներից $\theta=90^0$ անկյան տակ լույսի ցրման դեպքում ցրված լույսը պարունակում է միայն V բաղադրիչ, անկախ ընկնող լույսի բևեռային վիճակից, քանի որ լուսային ճառագայթում տատանումները լայնական են:

Լույսի ապաբևեռացման էությունն այն է, որ նրանում հայտնվում է H բաղադրիչը և չափվում է $\Delta=H/V$ հարաբերությամբ: Ցրված լույսի ապաբևեռացման պատճառը կա՛մ ***ցրող մասնիկների մեծ չափերն են,*** կա՛մ ցրող մոլեկուլների ***օպտիկական անիզոտրոպիան***: Վերջինս տեղի է ունենում այն դեպքում, երբ ցրող մասնիկի բևեռացվելիությունը նրա տարբեր առանցքների ուղղութ-

յուններով տարբեր են: Ընկնող լույսի բևեռային վիճակից ելնելով՝ տարբերակում են ապաբևեռացման 3 գործակիցներ՝

$$\Delta_V = \frac{H_v}{V_u}, \quad \Delta_h = \frac{H_h}{V_h}$$
$$\Delta_U = \frac{H_u}{V_u} = \frac{H_v + H_h}{V_v + V_h} = \frac{1+\Delta_h}{1+\Delta_v^{-1}}: \tag{6.2}$$

Այս առնչությունները ցույց են տալիս, որ չափելով երկու ապաբևեռացման գործակիցներ, կարելի է հաշվել երրորդը՝ ելնելով այդ առնչություններից: Δ_u, Δ_v և Δ_h -ը լուծույթի ավելցուկային ցրումը ապաբևեռացնում են $\theta = 90^0$ անկյան տակ $c \to 0$ դեպքում:

Այսպիսով, ցրված լույսի ապաբևեռացումից ելնելով, կարելի է որոշել ցրող մասնիկների ձևը:

ա) ***փոքր իզոտրոպ մասնիկների*** դեպքում լուսային ալիքի կողմից մակածված դիպոլային մոմենտը ուղղությամբ համընկնում է E լարվածության հետ: Ուստի բնական(u) և ուղղահայաց(v) բևեռացված լույսի դեպքում $H_u =_v H = 0$, $V_v > 0$, իսկ հորիզոնական բևեռացված լույսի դեպքում՝ $H_h =_v V_h = 0$: Այստեղից՝

$$\Delta_u - 0, \quad \Delta_v = 0, \quad \Delta_h \text{-ը չի որոշված:}$$

Բ) ***Փոքր անիզոտրոպ մասնիկների*** դեպքում մասնիկի լուսային ալիքի կողմից մակածված դիպոլային մոմենտը որոշակի անկյուն է կազմում E լարվածության ուղղության հետ: Այդ պատճառով H_v, V_h H_h ապաբևեռացման բաղադրիչներն արդեն 0 չեն: Ելնելով սիմետրիայի պատկերացումներից՝ $V_h = H_h$, ապաբևեռացման բոլոր բաղադրիչները հավասար են միմյանց: Հետևաբար՝

$$0 < \Delta_v < 1, \quad \Delta_h = 1, \quad \Delta_u = 2\Delta_v\left(1+\Delta_v\right):$$

Համանման պատկերացումների համաձայն՝ ***մեծ իզոտրոպ*** ցրող մասնիկների դեպքում՝

$$\Delta_v = o, \quad \Delta_h = \infty, \quad \Delta_u > 0:$$

Իսկ ***մեծ անիզոտրոպ*** գրող մասնիկների դեպքում՝

$$1 < \Delta_v < 0, \quad \Delta_h > 1, \quad \Delta_u < 1 :$$

Այսպիսով, ***չափելով ապաբևեռացման բաղադրիչները, կարելի է գաղափար կազմել գրող մասնիկների ձևի մասին՝ ելնելով ստորև բերված աղյուսակից՝***

	Δ_v	Δ_h	Δ_u	
Փոքր, իզոտրոպ	0	$-$	0	
Մեծ, անիզոտրոպ	>0	1	>0	
	<1	1	<1	
Մեծ, իզոտրոպ	0	∞	>0	(6.3)
			<1	
Փոքր, անիզոտրոպ	>0		>0	
	<1	>1	<1	

Եթե մասնիկների բևեռացվելիությունները նրա երեք առանցքների նկատմամբ նշանակենք α_1, α_2 և α_3 -ով, ապա ***օպտիկական անիզոտրոպիա*** կկոչվի հետևյալ մեծությունը՝

$$\delta^2 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2}{(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)^2} : \tag{6.4}$$

Այս մեծությունը ցրված լույսի Δ_u ապաբևեռացման հետ կապված է հետևյալ առնչությամբ՝

$$\delta^2 = \frac{10U_u}{6 - 7\Delta_u} :$$

$P_u(\theta)$ ֆունկցիան փոքր անիզոտրոպ մասնիկների համար ունի հետևյալ տեսքը՝

$$P_u(\theta)=\frac{6+6\Delta_u}{2(6-7\Delta_u)}\left[1+\frac{1-\Delta_u}{1+\Delta_u}\cos^2\theta\right]: \qquad (6.5)$$

Իզոտրոպ մասնիկների համար $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3$, $\Delta_u=0$ 7 և այս բանաձևը վեր է ածվում հետևյալին՝

$$P_u(\theta)=\frac{1}{2}\left(1+\cos^2\theta\right):$$

Քանի որ լուսացրումը փոքր մասնիկների դեպքում չափում են $\theta=90^0$ ցրող անկյան տակ, ուստի առավելագույն հետաքրքրություն ներկայցնում է $P\left(90^0\right)$-ը:

Ուղղահայաց բևեռացված ընկնող լույսի համար՝

$$P_v\left(90^0\right)=\frac{3+3\Delta_v}{3-4\Delta_v},$$

$$I_{v90^0}=CHM\frac{3+3\Delta_v}{3-4\Delta_v}:$$

Բնական լույսի համար՝

$$P_u\left(90^0\right)=\frac{6+6\Delta_u}{2(6-7\Delta_u)},$$

$$I_{u90^0}=CHM\frac{6+6\Delta_u}{2(6-7\Delta_u)}:$$

$P\left(90^0\right)$-ը կոչվում է ***Կաբանի գործոն***:

Այսպիսով՝ փոքր մոլեկուլների մոլեկուլային զանգվածը որոշելու նպատակով, եթե նրանք ընկնող լույսի նկատելի ապաբևեռացում են գոյացնում, ապա ցրման գործակցի հետ համատեղ հարկավոր է չափել $\Delta_u\left(\Delta_v\right)$ ապաբևեռացման գործակիցները և M-ը որոշել (6.2-6.5) առնչություններից:

6.1.2. Լուսացրման տեսության հիմունքները

Այսպիսով՝ միջավայրով լուսային ճառագայթի անցման ժամանակ լուսային էներգիայի մի մասը ցրվում է, և նրա ինտենսիվությունը նվազում է էքսպոնենցիալ օրենքով՝

$$\tau = \frac{\ln(I_0/I)}{l}, \tag{6.6}$$

որտեղ I_0-ն ընկնող, իսկ I-ն անցած լույսի ինտենսիվություններն են, l-ը լուսային ճառագայթի անցած ճանապարհն է, τ-ն՝ պղտորության գործակիցն է (սմ$^{-1}$):

Ռելեի կողմից դիտարկվել է լույսի ցրման պարզագույն դեպքը՝ ***լույսի ցրումը փոքր խտությամբ իդեալական գազի կողմից*** և ստացվել է ***պղտորության*** հետևյալ արտահայտությունը՝

$$\tau = \frac{32\pi^3(n-1)^2}{3\lambda^4 N}, \tag{6.7}$$

որտեղ λ-ն ընկնող լույսի ալիքի երկարությունն է, N-ը՝ մոլեկուլների թիվը, n-ը՝ միջավայրի բեկման ցուցիչը:

Հեղուկի կողմից լույսի ցրումը դիտարկելով որպես հեղուկի խտության ջերմային ֆլուկտուացիայի հետևանք՝ ***Էյնշտեյնը*** ստացել է լույսի ցրման հավասարումը հեղուկների կողմից՝

$$\tau = \frac{32\pi^3 KT\beta}{3\lambda^4}\left[n\left(\frac{\partial n}{\partial P}\right)\right]^2, \tag{6.8}$$

որտեղ K-ն գազային հաստատունն է 1 գրամ նյութի համար, T-ն բացարձակ ջերմաստիճանն է, β-ն հեղուկի սեղմելիությունն է, P-ն հիդրոստատիկ ճնշումն է, որը հավասար է լուծույթի խտության վերականգնման համար աշխատանք կատարող օսմոտիկ ճնշմանը:

Դեբայը դիտարկել է լուծույթում լուծված նյութի կոնցենտրացիայով պայմանավորված լուսացրումը և ստացել հետևյալ արտահայտությունը՝

$$\tau = \frac{32\pi^3 n_0^2 (n-n_0)^2}{3\lambda^4 N_A c\, \partial / \partial c\left(P/RT\right)}, \qquad (6.9)$$

որտեղ N_A -ն Ավոգադրոյի թիվն է, n -ը և n_0 -ն լուծույթի և լուծիչի բեկման ցուցիչներն են, c -ն լուծույթի կոնցենտրացիան է:

Վերհիշենք ***Վանտ-Հոֆֆի*** օրենքն իդեալական լուծույթների համար, որը նկարագրում է օսմոտիկ ճնշման (P) կախումը լուծված նյութի կոնցենտրացիայից (c) և մոլեկուլային զանգվածից (M)՝

$$P = \frac{RT}{M} c:$$

Վերջավոր կոնցենտրացիաների դեպքում պոլիմերային լուծույթների վարքը նկատելիորեն շեղվում է իդեալական լուծույթների վարքից: Այդ շեղումը հաշվի է առնվում կոնցենտրացիաների աճող աստիճանացույցերով անդամներ մտցնելու միջոցով՝

$$P = A_1 c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \cdots,$$

որտեղ A_1 -ը, A_2 -ը և A_3 -ը համապատասխանաբար I, II և III ***վիրիալ գործակիցներն*** են:

A_1 -ը մոլեկուլային զանգվածին հակադարձ համենատական մեծություն է, և նրա արժեքը որոշվում է հետևյալ կերպ՝ $A_1 = RT/M$:

A_2 -ի արժեքը որոշվում է պոլիմերի և լուծիչի փոխազդեցությամբ: Եթե պոլիմեր-պոլիմեր, լուծիչ-լուծիչ և պոլիմեր-լուծիչ փոխազդեցություններն այնպիսին են, որ փոխադարձաբար համակշռում են միմյանց, ապա մակրոշղթաները լուծույթում պահում են իրենց այնպես, կարծես ոչ մի փոխազդեցության չեն ենթարկվում: Նման պայմաններում $\Delta T / C = f(C)$ և ունենում ենք իդեալական լուծույթ: Այլ կերպ ասած՝ A_2 -ը բնորոշում է ***մակրոմոլեկուլների երկակի փոխազդեցությունները***: A_3 -ը բնորոշում է ***մակրոշղթաների եռակի փոխազդեցությունները:*** Բավականաչափ փոքր կոնցենտրա-

ցիաների տիրույթում եռակի փոխազդեցությունների հավանականությունը չնչին է (կամ՝ $c^3 \approx 0$), հետևաբար՝ $A_3 = 0$:

Այսպիսով, կարող ենք գրել՝

$$P/c = RT/M + A_2 c : \tag{6.10}$$

Օսմոտիկ ճնշման արժեքը (6.10)-ից տեղադրելով (6.9)-ում՝ կստանանք ***պղտորության հանրահայտ հավասարումը***՝

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2 c , \tag{6.11}$$

որտեղ $H = \dfrac{32\pi^3 n_0^2 (\partial n/\partial c)^2}{3\lambda^4 N_A}$:

H-ի արժեքը որոշվում է յուրաքանչյուր պոլիմեր-լուծիչ համակարգի համար: $(\partial n/\partial c)$-ն լուծույթի բեկման ցուցիչի կախումն է կոնցենտրացիայից և կոչվում է ***բեկման ցուցիչի ինկրեմենտ***: Այն որոշվում է ***ռեֆրակտոմետրիայի*** եղանակով: Այդ մեթոդը կքննարկենք նյութի հետագա քննարկման ընթացքում:

Լուծված նյութի կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիաների հետևանքով գոյացած ***պղտորության*** արժեքը ***լուծույթի ընդհանուր պղտորության և լուծիչի պղտորության տարբերությունն է:*** Պղտորությունը կարելի է ներկայացնել որպես ցրման աղբյուրը շրջապատող r շառավղով գնդի մակերևույթի ինտեգրալային ինտենսիվության և առաջնային լուսային փնջի ինտենսիվության հարաբերություն՝

$$\tau = \frac{\int_0^{\pi} I_\theta 2\pi r^2 \sin\theta d\theta}{I_0} , \tag{6.12}$$

որտեղ I_θ-ն միավոր ծավալի կողմից ցրված լույսի ինտենսիվությունն է ընկնող լույսի նկատմամբ θ անկյան տակ:

Եթե ցրված լույսը բևեռացված չէ, այսինքն՝ լուսացրման ասիմետրիա չկա, ապա ցրման ինտենսիվությունը համեմատական է ***Թոմսոնի ֆակտորին*** ՝ $(1+\cos^2\theta)$:

Լուծիչի կողմից ցրված լույսի ինտենսիվությունը հետևյալն է՝

$$I_\theta = \frac{4\pi^2 I_0}{r^2 N_A \lambda^4} RT\beta\left(\rho\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)\frac{1+\cos^2\theta}{2}, \qquad (6.13)$$

որտեղ β-ն և ρ-ն համապատասխանաբար հեղուկի ***սեղմելիությունը*** և ***խտությունն*** են:

Լուծված նյութի կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիայի հետևանքով լուծույթի հավելորդային ցրման ինտենսիվությունը լուծիչի համեմատ հետևյալն է՝

$$I_\theta = \frac{4\pi^2 I_0}{r^2 N_A \lambda^4} n_0^2\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{c}{\dfrac{\partial}{\partial c}\left(\dfrac{P}{RT}\right)}\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right): \qquad (6.14)$$

Չափումների ընթացքում ելնելով գիտափորձի հարմարավետությունից՝ շատ հարմար է օգտվել այնպիսի մեծությունից, որը ***կախված չէ ընկնող լույսի ինտենսիվությունից*** և ***ցրող միջավայրի հեռավորությունից***. Այդ մեծությունը կոչվում է ***Ռելեի թիվ***

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0} = \frac{4\pi^2 I_0}{N_A \lambda^4} n_0^2\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \frac{c}{\dfrac{\partial}{\partial c}\left(\dfrac{P}{RT}\right)}\left(\frac{1+\cos^2\theta}{2}\right): \qquad (6.15)$$

Կարելի է ցույց տալ, որ $R_\theta = \dfrac{3}{16\pi}(1+\cos^2\theta)\tau$: Ընկնող ալիքի երկարության համեմատ ավելի փոքր չափեր ունեցող մասնիկների լուծույթի համար, գործնականում որոշում են հավելորդային ցրման հարաբերական ինտենսիվությունը 90^0 անկյան տակ և տեղադրում հետևյալ հավասարման մեջ՝

$$\frac{Kc}{R_{90^0}} = \frac{1}{M} + 2A_2 c, \qquad (6.16)$$

որտեղ բնական (չբևեռացված) լույսի համար՝

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (\partial n/\partial c)^2}{\lambda^4 N_A},$$

իսկ ուղղահայաց բևեռացված լույսի համար՝

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (\partial n/\partial c)^2}{N_A \lambda^4}:$$

Փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում $\frac{Kc}{R_{90^0}} = f(c)$ կամ $\frac{Hc}{R_{90^0}} = f(c)$ ֆունկցիաներն ուղիղ գծեր են, որոնք օրդինատների առանցքից ***հատում են մոլեկուլային զանգվածին հակադարձ համեմատական*** մեծություն, իսկ աբսցիսների առանցքի նկատմամբ ***ուղղի թեքության անկյան տանգենսի*** արժեքից՝ (6.11) արտահայտությունից որոշվում է $2A_2$ մեծությունը:

(6.6) և (6.11) հավասարումներում ենթադրվում է, որ լուծված նյութը, ըստ մոլեկուլային զանգվածի, համասեռ է: Պոլիդիսպերս բարձրամոլեկուլային միացությունների դեպքում լուսացրման եղանակով որոշվում է պոլիմերի միջին մոլեկուլային զանգվածը՝

$$\frac{Kc}{R_{90^0}} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 c \text{ կամ } \frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2A_2 c: \qquad (6.17)$$

Իրոք, եթե τ_i-ով և c_i-ով նշանակենք համամասպատասխանաբար M_i զանգվածով ֆրակցիայի պղտորությունը և կոնցենտրացիան, ապա $\tau_i = Hc_i M_i$: Քանի որ ենթադրվում է, որ մասնիկները լույսը ցրում են միմյանցից անկախ, ուստի ընդհանուր ցրման ինտենսիվությունը ստացվում է առանձին մասնիկների ցրումների գումարման միջոցով, այսինքն՝ լույսի ցրումն ***աղիտիվ*** (գումարելի) մեծություն է: Այդ պատճառով կարելի է գրել՝

$$\tau = \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i = H \sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i = Hc\overline{M}_w ,$$

որտեղ $\overline{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{c_i M_i}{c_i}$–ն, ըստ սահմանման, ***մոլեկուլային զանգվածի միջին զանգվածային արժեքն է***:

Եթե ցրող մասնիկների չափերն ընկնող լույսի ալիքի երկարության կարգի են ($> \lambda/20$), ապա մասնիկի տարբեր մասերից լուսային ալիքները ցրվում են փուլերի որոշակի տարբերությամբ (տե՛ս նկար 6.2): Ընդ որում՝ այդ տարբերությունը կլինի այնքան մեծ, որքան մեծ են մակրոշղթաների չափերը և ցրման անկյունը: Այսինքն՝ ընկնող լույսի ուղղությամբ փուլերի տարբերությունը զրո է, իսկ հակադարձ ուղղությամբ՝ առավելագույնն է: Ուստի մասնիկների չափերի աճին զուգընթաց, լույսի ցրումը 180^0 անկյան տակ ունենում է ամենափոքր ինտենսիվությունը: Այսինքն՝ ցրված լույսի անկյունային բաշխումը՝ ***ցրման ինդիկատրիսան,*** մեծ մասնիկների դեպքում ասիմետրիկ է լինում (տե՛ս նկար 6.3-ը): Հենց այս հանգամանքն է օգտագործվում ցրող մասնիկների չափերը որոշելու համար:

Այսպիսով, ***ներքին ինտերֆերենցիայի*** հետևանքով լուսացրման ինտենսիվությունը դադարում է ենթարկվել Ռելեի օրենքին: Այն նվազում է բոլոր անկյունների տակ, բացառությամբ $\theta = 0$ անկյան: Այդ նվազումը հաշվի է առնվում լուսացրման հավասարման մեջ համապատասխան ուղղում մտցնելու միջոցով՝

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c\to 0} = \frac{1}{\overline{M}_w P(\theta)} \text{ և } \left(\frac{Hc}{\tau}\right)_{c\to 0} = \frac{1}{\overline{M}_w P(\theta)},$$

որտեղ $P(\theta)$–ն ***ներքին ինտերֆերենցիայի ֆակտորն*** է:

Ընդ որում, ցանկացած $\theta' > 0$ անկյան համար $I_{\theta'} < I_\theta$: Ներմոլեկուլային ինտերֆերենցիայի երևույթը անդրադառնում է $P(\theta)$ ֆունկցիայի արժեքի վրա: Ի դեպ, հենց այդ պատճառով է վորոհիշյալ ֆունկցիան կոչվում ներքին ինտերֆերենցիայի ֆակտոր: Քանի որ

0^0 ցրման անկյան դեպքում ցրող մասնիկի բոլոր մասերից ցրված լույսերը նույն փուլում են հասնում ընդունիչին, ուստի $P(\theta) \equiv 1$:

Ներքին ինտերֆերենցիայի ֆակտորի արժեքը տարբեր ձևի մասնիկների համար որոշել է Դեբայը: ***Գաուսյան բաշխումով կծիկների*** համար՝

$$P(\theta) = \frac{2}{y}(e^{-y} - 1 + y), \tag{6.18}$$

որտեղ $y = \frac{8\pi^2 \overline{r^2}}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}$:

$(\overline{r^2})^{1/2}$-ը մակրոշղթաների ***ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեքն*** է:

Գնդաձև մասնիկների համար՝

$$P(\theta) = \left[\frac{3}{x^3}(\sin x - x \cos x) \right]^2, \tag{6.19}$$

որտեղ $x = \frac{\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \times d$, d-ն ***գնդի տրամագիծն*** է:

Ձողաձև մասնիկների համար՝

$$P(\theta) = \frac{1}{x} \int_0^{2\pi} \frac{\sin x}{x} dx - \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2, \tag{6.20}$$

որտեղ $x = \left(\frac{2\pi L}{\lambda} \right) \sin \frac{\theta}{2}$, L-ը ***ձողի երկարությունն*** է:

Այսպիսով, ընկնող լույսի ալիքի երկարության կարգի չափեր ունեցող մակրոշղթաներով պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածը որոշելու համար (երբ $P(\theta) \neq 1$) կա՛մ պետք է հայտնի լինի մասնիկների ձևը, այսինքն՝ $P(\theta)$ ֆակտորի տեսքը, կա՛մ չափումները պետք է իրականացվեն այնպես, որ հնարավոր լինի ստացված արդյունքներն էքստրապոլել դեպի $P(\theta) \to 1$: Դրան համապատասխան, գոյություն ունեն ստացված փորձնական տվյալների մշակման երկու

եղանակներ՝ ***ասիմետրիայի*** կամ ***Դեբայի*** և ***կրկնակի էքստրապոլյացման*** կամ ***Զիմմի*** եղանակները:

6.1.3. Կոշտ շղթայավոր մակրոմոլեկուլների լուծույթների լուսացրումը

Ինչպես գիտենք, բնական բարձրամոլեկուլային միացությունները հիմնականում պոլիէլեկտրոլիտային հատկություններով պոլիմերներ են: Հաշվի առնելով այդ պոլիմերների առանձնահատուկ դերը՝ ավելի մանրամասն քննարկենք կոշտ մակրոմոլեկուլների կողմից լուսացրման օրինաչափությունները:

Փորձը ցույց է տալիս, որ ԴՆԹ-ի, ՌՆԹ-ի, սպիտակուցների, ինչպես նաև սինթետիկ պոլիէլեկտրոլիտների լուսացրման ինդիկատրիսան զգալիորեն տարբերվում են գաուսյան մակրոշղթաների լուսացրման ինդիկատրիսայից: Ելնելով այդ հանգամանքից՝ անհրաժեշտություն է ծագել հաշվելու զգալի կմախքային կոշտությամբ օժտված լուսացրման գործոնը: Այդպիսի հաշվարկներ իրականացվել են Պետերլինի կողմից՝ հիմք ընդունելով նման մակրոշղթաների համար առաջարկված, այսպես կոչված, ***որդանման շղթայի մոդելը***, որը հաստատուն կորությամբ տարածական թել է: Այդպիսի շղթայի ճկունությունը բնորոշվում է նրա պերսիստենտային երկարությամբ՝

$$a_0 = -\frac{\Delta L}{\ln\cos\theta}, \qquad (6.21)$$

որտեղ $\Delta\theta$-ն շղթայի ΔL տեղամասի սկզբում և վերջում տարված շոշափողների միջև կազմված անկյունն է:

Բավականաչափ երկար պոլիպեպտիդային շղթան ընդունում է վիճակագրական կծիկի տեսք, ընդ որում՝ այդ դեպքում նրա պերսիստենտային a_0 երկարությունը և նրա վիճակագրական սեգմենտի A երկարությունը կրկնակի անգամ տարբերվում են միմյանցից: Նման

շղթաների համար իրավասու է ոչ թե գաուսյան շղթաների համար հայտնի $r^2/L = 6\overline{R}^2/L = A$ առնչությունը, այլ հետևյալը՝

$$r^2/L = A\left[1-\frac{1}{x}\left(1-e^{-x}\right)\right] \qquad (6.\ 22)$$

$$6\overline{R}^2/L = A\left\{1-\frac{3}{x}\left[1-\frac{2}{x}+\frac{2}{x^2}\left(1-e^{-x}\right)\right]\right\}, \qquad (6.23)$$

որտեղ $x = \frac{L}{a_0} = \frac{2L}{a}$:

Պետերլինի կողմից հաշվարկված է $P_v(\theta)$ ցրման գործոնը այնպիսի պերսիստենտային շղթաների համար, որոնց մոտ x-ը փոխվում է 0-ից մինչև $3a_0$ որպես ֆունկցիա

$$\upsilon = 16\pi^2\frac{a_0^2}{\lambda^2}\left[\frac{\overline{r}^2}{L^2}+\frac{L}{3a_0}-1\right]\sin^2\frac{\theta}{2} \qquad (6.24)$$

մեծությունից:

Նման հետազոտությունների հիման վրա նպատակահարմար է համարվել պոլինուկլեինյան թթուների տիպի պոլիմերների լուսացրումն ուսումնասիրելիս ելնել $\frac{cH}{I_\theta} = f\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$ գրաֆիկի ասիմպտոտային արժեքից:

6.1.4. Մակրոշղթաների ուռման աստիճանի որոշումը

Այսպիսով, լուսացրման եղանակով որոշվում են մակրոշղթաների իրական չափերը տվյալ լուծիչում՝ ($(\overline{R^2})^{1/2}$): Եթե որոշվի նաև նույն մակրոշղթաների չափերը θ լուծիչում՝ ($(\overline{R_\theta^2})^{1/2}$), որտեղ

$A_2 = 0$, ապա այս տվյալներով կարելի է գնահատել մակրոշղթաների ***ուռման աստիճանը*** տվյալ լուծիչում՝

$$\alpha = \left(\overline{R^2} \Big/ \overline{R_\theta^2} \right)^{1/2} : \qquad (6.25)$$

α-ի արժեքից ելնելով՝ կարելի է եզրակացության հանգել լուծիչի որակի մասին՝ որքան այն մեծ է, այնքան լուծիչը լավն է, այսինքն՝ հեռու է իդեալական լինելուց:

Որոշելով մակրոշղթաների չափերը θ լուծիչում, և իմանալով նրա մոլեկուլային զանգվածը, կարելի է հաշվել.

- ***Կունի սեգմենտի*** արժեքը՝ $A = \overline{r^2} / L$, որտեղ L ***–ը մակրոշղթաների կոնտուրային երկարությունն*** է,

- մակրոշղթաների ***վիճակագրական սեգմենտների թիվը***՝ $N = L^2 / \overline{r^2}$,

- մակրոշղթաների ***վիճակագրական կոշտության պարամետրը***, այսինքն՝ իրական շղթայի և ազատ համակցված շղթայի չափերի հարաբերությունը՝

$$C_\infty = \frac{\overline{r^2}}{M} \frac{M_l}{l} = \frac{A}{l} \frac{L}{nl} = \frac{A}{l} \cos \frac{\theta}{2},$$

  որտեղ l-ը քիմիական կապի երկարությունն է մոնոմերային օղակների միջև, M_l-ը մակրոշղթայի կմախքի մեկ կապին բաժին ընկնող մոլեկուլային զանգվածն է: Ունենալով մոլեկուլային զանգվածի արժեքը՝ հեշտ է հաշվել նաև կմախքի ***կապերի թիվը*** մակրոշղթայի երկայնքով՝ $n = M / M_l$,

- ***պտույտի արգելակման պարամետրը***՝ $\sigma^2 = \overline{r^2} / \overline{h_{wq}^2}$, որը փորձնականորեն որոշվող $\overline{r^2}$ չափերի և օղակների ազատ պտույտով օժտված շղթայի չափերի հարաբերությունն է և

բնորոշում է պարզ կապերի շուրջ պտույտի արգելակման ազդեցությունը մակրոշղթաների չափերի վրա:

Լուսացրման արդյունքներից կարելի է եզրակացության հանգել նաև մակրոշղթաների ***ասոցիատների*** գոյացման վերաբերյալ, որոնք գոյանում են միջմոլեկուլային ջրածնական կապերի հաշվին: Այդ հնարավորությունն առանձնապես մեծ է բևեռային կառուցվածքով խմբեր պարունակող մակրոմոլեկուլների դեպքում, ինչպես օրինակ, պոլիէլեկտրոլիտներում և գլոբուլյար սպիտակուցներում:

Ասոցիատների գոյության հայտանիշ է միջին մոլեկուլային զանգվածների արժեքների տարբերությունը տարբեր լուծիչներում:

Ասոցիատների գոյացման հնարավորության դեպքում աշխատում են ջրածնական կապի ակցեպտորների առկայության պայմաններում:

6.2. ԲԱՐՁՐԱՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿՈՂՄԻՑ ՑՐՎԱԾ ԼՈՒՅՍԻ ՀԵՏԱԶՈՏՄԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԸ

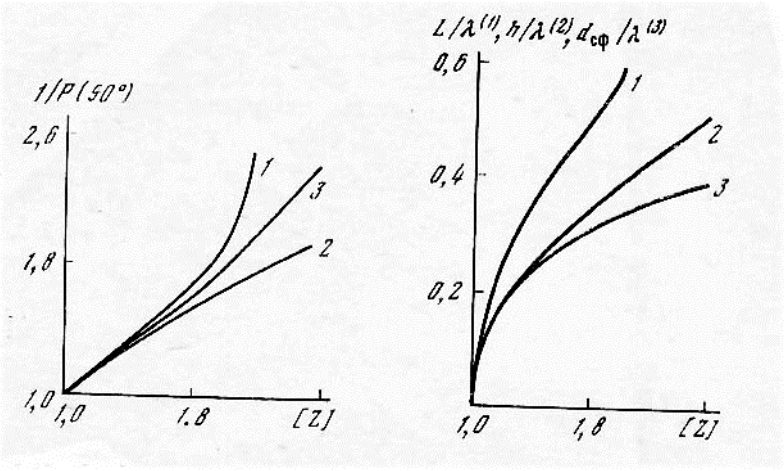
6.2.1. Ասիմետրիայի եղանակ

Այս եղանակով աշխատելիս չափում են լուսացրման ինտենսիվությունը երեք անկյունների տակ՝ 45^0, 90^0 և 135^0:

45^0 և 135^0 անկյունների տակ ցրման ինտենսիվությունների հարաբերությունը կոչվում է ***ասիմետրիայի գործակից***՝ $Z = \frac{I_{45^0}}{I_{135^0}} = \frac{P(45^0)}{P(135^0)}$: Այն կախված է կոնցենտրացիայից, ուստի փորձնական տվյալներն էքստրապոլում են դեպի զրոյական կոնցենտրացիա: Էքստրապոլումը հեշտացնելու նպատակով չափման

արդյունքներն արտահայտում են $\frac{1}{Z-1}=f(c)$ կոորդինատների միջոցով և այդ գրաֆիկից որոշում ***բնութագրական ասիմետրիայի գործակիցը***՝ $[Z]_{c=0}$: [Z]-ի արժեքը տալիս է ցրող մասնիկների չափերը, եթե վերջինիս ձևը հայտնի է:

(6.13 – 6.15) հավասարումների համաձայն՝ հաշվարկված են $1/P(90^0)$, $\overline{r^2}/\lambda^2$, և L/λ մեծությունները [Z]-ի տարբեր արժեքների դեպքում, և արդյունքները բերված են սույն դասագրքի վերջում՝ հավելվածի տեսքով:



6.4. Մակրոմոլեկուլների չափերի կախումը լուսացրման ասիմետրիայից ձողաձև (1) գնդաձև (2) և կծիկաձև (3) մասնիկների համար

6.5. Ներքին ինտերֆերենցիայի ֆակտորի կախումը լուսացրման ասիմետրիայից ձողաձև (1) գնդաձև (2) և կծիկաձև (3) մասնիկների համար

6.4 և 6.5 նկարներում պատկերված են $1/P(90^0)$ -ի և $\overline{r^2}/\lambda^2$, L/λ, r/λ, d/λ կախումը Z -ից:

Այսպիսով, այս եղանակով աշխատելու դեպքում որոշում են $P(90^0)$ -ի արժեքը՝ օգտվելով հավելվածում բերված աղյուսակից (կամ գրաֆիկից) ճշտում են ցրված լույսի ինտենսիվության (I_{90^0}) արժեքը և որոշում պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը՝ ելնելով հետևյալ հավասարումից՝

$$P(90^0)\left(\frac{Kc}{R_{90^0}}\right)_{c=0} = \frac{1}{\overline{M}_w}:$$

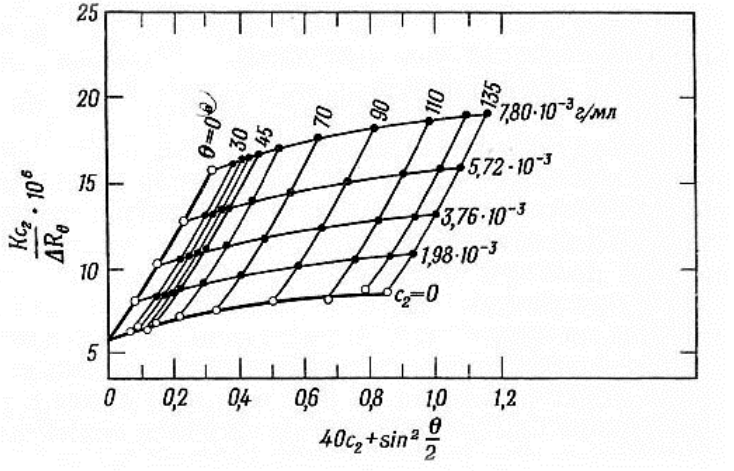
Եթե ցրող մասնիկի ձևը հայտնի է, ապա $[Z]$-ի արժեքից ելնելով, ամրագրում են են ցրող մասնիկների չափերը, օգտվելով դասագրքի հավելվածում բերված աղյուսակից:

6.2.2 Կրկնակի էքստրապոլման եղանակ

Այս եղանակով աշխատելիս վերացնում են ներքին ինտերֆերենցիայի ազդեցությունը ստացվող արդյունքների վրա: Արդյունքում հնարավոր է լինում որոշել ցրող մասնիկների չափերը առանց հաշվի առնելու նրանց ձևը: Այսինքն՝ այս եղանակով աշխատելիս պարտադիր չէ իմանալ հետազոտվող պալիմերի մակրոմոլկեուլների ձևը:

Սովորաբար, տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթների համար չափում են լուսացրման ինտենսիվությունը ցրման մի քանի անկյունների տակ: Այնուհետև ստացված արդյունքը պատկերում են գրաֆիկորեն, կետերի տեսքով, որպես կոորդինատներ ընտրելով Kc/R_θ -ն և ($\sin^2\frac{\theta}{2} + kc$)-ն, որտեղ k -ն ***մասշտաբային հաստատուն*** է, որի արժեքն ընտրվում է նպատակահարմարությունից ելնելով:

Ստորև պատկերված է կրկնակի էքստապոլման մի գրաֆիկ (նկար 6.6): $C_2 = 0$ գիծը ստացվում է, երբ փորձնական տվյալներն էքստրապոլվում են դեպի զրոյական ցրման անկյուն $(\theta = 0)$, իսկ $\theta = 0$ -ն՝ փորձնական տվյալները դեպի զրոյական կոնցենտրացիա



6.6 Կրկնակի էքստապոլացման գրաֆիկը պոլիստիրոլի համար բենզոլում

էքստրապոլելու միջոցով: Այդ երկու ուղիղները հատվում են A կետում, որը համապատասխանում է $\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{\substack{c=0\\ \theta=0}}$ դեպքին:

Քանի որ $\theta = 0$ ուղղությամբ ներքին ինտերֆերենցիան բացակայում է, իսկ $c = 0$ դեպքում չկա նաև արտաքին ինտերֆերենցիա,

ուստի օրդինատների առանցքից կտրած $\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{\substack{c=0\\ \theta=0}}$ մեծության արժեքից որոշում են $\overline{M}_w$–ն:

$\frac{Kc}{R_\theta} = f\left(\sin^2\frac{\theta}{2} + kc\right)$ ուղղի թեքության տանգենսի արժեքից $\theta = 0$ դեպքում որոշում են A_2–ի արժեքը՝

$$A_2 = tg\frac{\beta}{2}: \tag{6.26}$$

Մակրոշղթաների իներցիայի շառավիղների միջին քառակուսային արժեքները որոշում են՝ օգտվելով հետևյալ բանաձևից՝

$$\overline{R^2} = \frac{3}{16\pi^2\left(\frac{n_0}{\lambda}\right)^2}\frac{tg\alpha}{b}: \tag{6.27}$$

Համապատասխան հաշվարկներից հետևում է, որ գառույան շղթաների համար $\overline{R^2} = \overline{r^2}/6$***, ձողաձև մասնիկների համար՝*** $\overline{R^2} = L^2/12$***, գնդաձև մասնիկների համար՝*** $\overline{R^2} = 2d^2/5$***:***

6.3. ԼՈՒՍԱՑՐՄԱՆ ԳՈՐԾԻՔՆԵՐԸ ԵՎ ՉԱՓՈՒՄՆԵՐԻ ԿԱՏԱՐՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔԸ

6.3.1. Լուսացրման գործիքները

Պոլիմերային լուծույթի կողմից ցրված լույսի ինտենսիվությունը որոշելու համար անհրաժեշտ սարքերն են լույսի աղբյուրը, կոլիմացնող համակարգը, բևեռացուցիչները, ջերմամեկուսացվող կյուվետը լուծույթի համար և ֆոտոէլեմենտներ տարբեր անկյունների

տակ ցրված լույսի ինտենսիվությունն ընկնող լույսի ինտենսիվության հետ համեմատելու համար:

Այս գործիքների հիմնական մասերը հետևյալներն են՝ ***լույսի աղբյուր***, լույսի ***զուգահեռ փունջ*** ստանալու օպտիկական համակարգ, ***բևեռացուցիչներ***, ***ջերմակայունացվող կյուվետ*** լուծույթի համար և ***ֆոտոբազմապատկիչներ***, որոնցով հնարավոր է լինում համեմատել ընկնող և տարբեր անկյունների տակ ցրված լույսի ինտենսիվությունները:

Որպես լույսի աղբյուր սովորաբար օգտագործվում է սնդիկային լամպ, որից ***մոնոքրոմատիկ*** ֆիլտրերի օգնությամբ ստանում են տարբեր ալիքի երկարություններով լուսային փնջեր (սովորաբար՝ 546, 436 և 365 նմ): Լուսային փունջը զուգահեռացնող համակարգից դուրս եկող լույսը հնարավորություն կտա ***բևեռացուցիչների*** միջոցով բևեռացնելու ***ուղղաձիգ*** կամ ***հորիզոնական*** ուղղություններով: Չափիչ կյուվետները սովորաբար ***գլանաձև*** են, եթե նպատակադրված են չափել լուսացրումը տարբեր անկյունների տակ կամ ***ուղղանկյուն,*** եթե ցրված լույսը գրանցվում է միայն ընկնող լույսի նկատմամբ 90^0 անկյան տակ: Լույսը կյուվետից դուրս գալիս հակադարձ ուղղությամբ անդրադարձումից խուսափելու համար լույսի ճանապարհին ***թակարդ*** է տեղադրվում (սև շրջանակ կյուվետի հետևի պատին): Տարբեր ջերմաստիճաններում չափումներ անելու նպատակով կյուվոտը տեղավորվում է հատուկ թերմոստատի մեջ, որում ցածր ջերմաստիճաններն ապահովում են հոսող ջրի շրջապտույտի միջոցով, իսկ բարձր ջերմաստիճանները՝ բարձր եռման կետ ունեցող որևէ հեղուկի՝ սովորաբար յուղի շրջապտույտով: Լուսացրման ինտենսիվությունը չափում են հատուկ ձևով ընտրված ֆոտոբազմապատկիչների միջոցով: Սնդիկային լամպի լուսային հոսքի փոփոխությամբ պայմանավորված հնարավոր աղճատումներից խուսափելու համար, սովորաբար օգտագործվում է ***կոմպենսացիոն սխեմա***, որի դեպքում լույսի մի մասն ընկնում է ստուգիչ ֆոտոբազմապատկիչի վրա: Չափվող և ստուգվող ազդանշանների

անընդհատ համեմատումը թույլ է տալիս բացառել լույսի աղբյուրի անկայունության ազդեցությունը:

Ներկայումս սնդիկային լամպերի փոխարեն, բավականին արդյունավետորեն օգտագործվում են լազերներ, սակայն դա ամենևին չի ազդում մեր քննարկած հետազոտությունների ընթացքի վրա:

6.3.2. Լուծույթների պատրաստումը

Լուսացրման եղանակով պոլիմերների մոլեկուլային զանգվածը և մակրոշղթաների չափերը որոշելիս, լուծույթի ելակետային կոնցենտրացիայի արժեքն ընտրում են՝ ելնելով պոլիմերի և լուծիչի յուրահատկություններից: Սովորաբար ելակետային կոնցենտրացիայի արժեքը տատանվում է 0,1 ~ 0,5 գ/100 սմ^3 սահմաններում: Լուծույթի քանակն ընտրվում է այնպես, որ կյուվետի մեջ այն ամբողջովին ծածկի վերջինիս հետևի պատին տեղավորված թակարդը:

Եվ այսպես, լուծույթ պատրաստելու համար ընտրում են տվյալ պոլիմերային նմուշի համար հարմար ելակետային կոնցենտրացիա, այնուհետև համապատասխան հաշվարկներով որոշում դրա համար անհրաժեշտ պոլիմերային նմուշի և լուծիչի քանակը: Լուծիչի ծավալը որոշելիս, հնարավոր սխալներից խուսափելու համար նպատակահարմար է այն որոշել կշռային եղանակով: Լուծույթի պատրաստման ընթացքը հետևյալն է.

- անալիտիկ կշեռքի վրա որոշում են անոթի կշիռը, որում պատրաստվելու է լուծույթը (a),
- ավելացվում է անհրաժեշտ քանակի նախապես մանրացված պոլիմերա յին նմուշը և որոշվում անոթի կշիռը նմուշով (b),
- պիպետի միջոցով ավելացնում են անհրաժեշտ ծավալով լուծիչ և որոշում անոթի կշիռը լուծիչով (c):

Պատրաստված լուծույթի կոնցենտրացիան հաշվում են հետևյալ բանաձևով՝

$$c_1 = \frac{(b-a)\rho_0}{c-a} \times 100 \text{ (գ/100սմ}^3\text{)},$$

որտեղ ρ_0-ն լուծիչի ***խտությունն է*** տվյալ ջերմաստիճանում:

Սովորաբար, հաջորդական կոնցենտրացիաներով լուծույթների նոսրացումն իրականացվում է կյուվետում: Ուստի անալիտիկ կշեռքի վրա որոշում են կյուվետի կշիռը (A), այնուհետև կյուվետի կշիռը c_j կոնցենտրացիայով լուծույթով (B) և նույնը լուծույթին անհրաժեշտ քանակով լուծիչ ավելացնելուց հետո (C): Ստացված կոնցենտրացիան յուրաքանչյուր դեպքում հաշվում են հետևյալ բանաձևով՝

$$C_i = \frac{B-A}{C-A} \times C_j \text{ (գ/100սմ}^3\text{)}:$$

Լուսացրման մեթոդի հիմնական դժվարությունը այն է, որ այս եղանակով մակրոմոլեկուլների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման ճշտությունը խիստ կախված է լուծիչի և լուծույթների ***օպտիկական մաքրությունից,*** քանի որ խառնուրդների նույնիսկ նվազագույն առկայությունը (փոշեհատիկներ, այլ մոլեկուլներ) խիստ աղճատում են իրական ցրման արժեքը առանձնապես փոքր անկյունների տակ ցրումը չափելիս: Ուստի լուծույթի պատրաստմանը և նոսրացման համար օգտագործվող լուծիչները խնամքով փոշեզրկում են բազմակի վակուումային թորման միջոցով: Լուծիչի օպտիկական մաքրության չափանիշ է ծառայում նրա ցրման ինտենսիվության նույնությունը միմյանց լրացնող անկյունների տակ: Այսինքն՝ լուծիչի ***ասիմետրիայի գործակիցը***՝ $Z = I_{45^0} / I_{135^0} = 1$: Հարկ է խնամքով փոշեզրկել նաև այն ամանները, որոնք օգտագործվում են աշխատանքի ընթացքում (տարբեր սարքեր, անոթներ, ֆիլտրեր և այլն): Կյուվետի մաքրումը հարմար է իրականացնել՝ լուծիչը թորման սարքից անմիջապես նրա մեջ թորելու և նորից հետ լցնելու միջոցով: Այդ պրոցեսը կրկնվում է 5 ~ 6 անգամ:

Լուծույթի փոշեզրկման ամենաարդյունավետ եղանակ է համարվում 15 000 ~ 20 000 պտ/րոպ հաճախությամբ 1~2 ժամ այն ցենտրիֆուգելը: Պակաս ճշգրիտ, բայց շատ ավելի հեշտ եղանակ է լուծույթի ֆիլտրումը 4 կամ 5 համարների ապակյա ֆիլտրերով անմիջապես կյուվետի մեջ: Այս մեթոդի թերությունն այն է, որ շատ մեծ մոլեկուլային զանգվածով նմուշների մակրոմոլեկուլների մի մասը մնում է ֆիլտրի վրա և արհեստականորեն նվազեցնում նմուշի միջին մոլեկուլային զանգվածը: Հարմար է նոսրացում իրականացնել բազմիցս մաքրված թորման սարքից լուծիչը անմիջականորեն կյուվետի մեջ նոսրացվող լուծույթի վրա թորելու միջոցով: Միանգամայն անթույլատրելի է լուծիչի կազմում այլ հեղուկների առկայությունը, որի դեպքում ստեղծվում է պոլիմերի լուսացրումը խառը լուծիչներում որոշելու իրավիճակ: Արդյունքում հնարավոր է դառնում փորձարարական տվյալների նկատելի աղճատում:

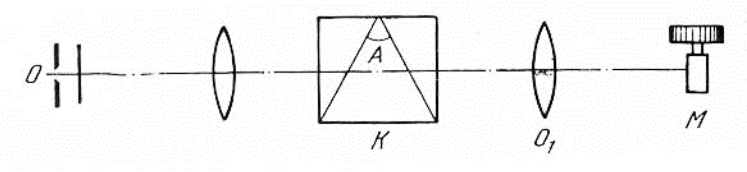
Նպատակահարմար է լուծույթի մաքրումից հետո որոշել նրա վերջնական կոնցենտրացիան ***չոր մնացորդի որոշման*** եղանակով (մաքրված լուծույթի որոշակի ծավալ գոլորշիացնում են մինչև չոր մնացորդի հաստատուն կշռի հաստատումը և այդ տվյալներով հաշվարկում լուծույթի իրական կոնցենտրացիան): Քանի որ կշռման ճշտությունը 0,1 մգ է, ուստի 10 սմ^3 ծավալով լուծույթի չորացման դեպքում լուծույթի կոնցենտրացիայի որոշման ճշտությունը կկազմի 1% :

Բարեբախտաբար, կա լուծիչի մաքրությունը ստուգելու միանգամայն մատչելի և բավականին ճշգրիտ եղանակ՝ ***լուծիչի կողմից ցրվող լույսի ասիմետրիայի բացակայությունը:***

Աշխատանքային լուծույթներ պատրաստում են երկու եղանակով՝ մեկ չափիչ կյուվետում ելակետային լուծույթի աստիճանական նոսրացմամբ կամ տարբեր կյուվետներում միանգամից մի քանի նվազող կոնցենտրացիաներով լուծույթների պատրաստմամբ և ցենտրիֆուգմամբ:

6.3.3. Բեկման ցուցիչի ինկրեմենտի չափումը

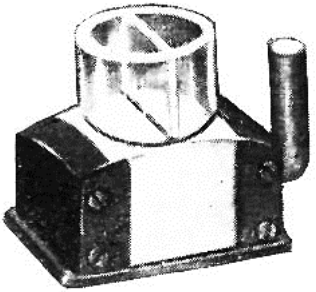
Հետազոտվող պոլիմերների $\frac{dn}{dc}$ բեկման ցուցիչի ինկրեմենտը պետք է չափվի առավելագույն ճշտությամբ, քանի որ նրա չափման սխալը կրկնապատկվում է պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածը որոշելիս: Հնարավորության սահմաններում աշխատում են ընտրել լուծիչ, որի բեկման ցուցիչն առավելագույնս է տարբերվում պոլիմերի բեկման ցուցիչից, քանի որ ինկրեմենտի մեծ արժեքն ապահովում է հնարավորինս փոքր սխալ պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի որոշման ժամանակ: Սովորաբար $\frac{dn}{dc}$-ն պոլիմերային լուծույթի լուսա-



6.7. Լուծույթի բեկման ցուցիչի ինկրեմենտի ճշգրիտ որոշումը «հեղուկ պրիզմայի» օգտագործմամբ

ցրման ժամանակ ունենում է $0,1-0,2ml/g$ արժեք: Երբ ինկրեմենտը փոքր է լինում՝ $\frac{dn}{dc}<(0,07\div 0,06)$, սխալը շատ մեծ է դառնում:

Նման ճշտություն կարելի է ապահովել տարատեսակ միջոցներով: Դեբայի կողմից առաջարկվել է, այսպես կոչված, «հեղուկ պրիզմայի» մեթոդը, որի դեպքում որպես պրիզմա է ծառայում հատուկ տեխնոլոգիայով պատրաստված հեղուկով լի պրիզման: Բավականաչափ ճշտություն է ապահովում նաև դիֆերենցիալ կյուվետով ИРФ-23 ռեֆրակտոմետրը (Պուլֆրիխի ռեֆրակտոմետրը,



6.8. ИРФ-23 ռեֆրակտոմետրի դիֆերենցիալ կյուվետը

ԵՊՀ մոլեկուլային ֆիզիկայի ամբիոնում աշխատում են հենց այս ռեֆրակտոմետրով):

Ռեֆրակտոմետրի սովորական կյուվետի մեջ պատնեշ են սոսնձում, որն այն բաժանում է երկու մասի (տե՛ս նկ. 6.8-ը): Կյուվետի մի մասը լցնում են լուծույթով, մյուսը՝ լուծիչով: Այս դեպքում ռեֆրայտոմետրի տեսադաշտում առկա են լինում երկու սպեկտորներ՝ լուծույթի և լուծիչի սպեկտորները, սպեկտրոսկոպի խաչաձև չափիչը ուղղվում է դեպի համապատասխան չափիչը: Դիֆերենցիալ ռեֆրակտոմետրում չափման ճշտությունը մի քանի անգամ ավելի է սովորական ռեֆրակտոմետրերից:

Պոլիմերային լուծույթի բեկման ցուցիչի որոշման ժամանակ հարկավոր է հատուկ ուշադրություն դարձնել ռեֆրակտոմետրի ջերմամեկուսացմանը:

6.3.4. Չափումների ընթացքը

Ուսումնասիրվող լուծույթի և լուծիչի ցրման R_θ գործակիցը որոշելու համար այն համեմատում են հատուկ չափանմուշի նախապես հայտնի ցրման գործակցի հետ: Որպես չափանմուշներ կարող են ծառայել տարբեր նյութեր՝ օրգանական ապակու բլոկներ, մաքուր լուծիչներ, հայտնի մոլեկուլային զանգվածով պոլիմերների նմուշներ և այլն: Չափանմուշն ընտրելիս հարկ է ապահովել հետևյալ պայմանը՝ ***նրա ցրման գործակիցը պետք է լինի հետազոտվող լուծույթի ցրման գործակցի կարգի***: Ամենաճիշտ չափանմուշը

խնամքով փոշեզրկված ***բենզոլն*** է, որի ցրման գործակիցը ալիքի տարբեր երկարությունների դեպքում ունի հետևյալ արժեքը՝ 16,3; 47,4; 103 $\times 10^{-6}$ սմ$^{-1}$, համապատասխանաբար ընկնող լույսի 546, 436 և 365 նմ լիցքի երկարությունների դեպքում:

ՖՊՀ-3 գործիքը ցրված լույսի հարաբերական ինտենսիվությունը որոշում է ***գործիքի*** C ***հաստատունի*** ճշտությամբ, որը կախված է գործիքի երկրաչափական օպտիկայից և էլեկտրական սխեմայի պարամետրերից: Գործիքի հաստատունը որոշվում է ***չափանմուշային*** լուծիչի՝ ***բենզոլի*** միջոցով: Այդ նպատակով բենզոլով լցված կյուվետը դրվում է չափիչ բջիջում և որոշվում է գործիքի ցուցանիշի արժեքը (A)

$$A_{\text{բենզ.}} = CR_{\theta}:$$

$20^0 C$-ում, $\lambda = 436$ նմ լույսի համար $\theta = 90^0$ դեպքում՝

$$R_{90^0\ \text{բենզ}} = 47,4 \times 10^{-6}\ \text{սմ}^{-1}:$$

Օգտվելով այս արժեքից՝ որոշվում է գործիքի հաստատունը՝

$$C = \frac{A_{90^0\ \text{բենզ.}}}{47,4 \times 10^{-6}}\ \text{սմ}:$$

Ուսումնասիրվող լուծույթի (կամ՝ լուծիչի) ***հարաբերական ցրման ինտենսիվությունը*** որոշելիս պետք է ուղղում մտցնել չափման անկյունից և լուծիչի բեկման ցուցիչից կախված ցրող ծավալի փոփոխությունը հաշվի առնելու համար: Ցրող ծավալի անկյունային կախումը ենթարկվում է հետևյալ օրենքին՝

$$V_{\theta} = \frac{V_{90^0}}{\sin\theta}:$$

Այլ բեկման ցուցիչով նյութ անցնելու դեպքում ցրող ծավալը փոխվում է հետևյալ օրենքով՝

$$V_{n_2} / V_{n_1} = \left(n_2 / n_1\right)^2:$$

Վերոհիշյալ ուղղումները հաշվի առնելով՝ ստանանք ցրված լույսի հարաբերական ինտենսիվության որոշման բանաձևն այն

դեպքի համար, երբ գործիքի աստիճանավորումն իրականացել է բենզոլով, $20^0 C$-ում, $\lambda = 436$ նմ լույսով:

Ուղղահայաց բևեռացված լույսի համար կունենանք՝

$$R_\theta = \frac{A_\theta}{C}\frac{V_\theta}{V_{90^0}} = \frac{A_\theta}{A_{90^0\ բենզ}} \times \frac{47,4\times10^{-6}}{1+\Delta}\left(\frac{n}{1,52}\right)^2 \sin\theta,$$

որտեղ A_θ-ն և $A_{90^0\ բենզ}$-ը համապատասխանաբար գործիքի ցուցանիշներն են տվյալ կոնցենտրացիայով լուծույթի (կամ լուծիչի) համար θ^0 անկյան տակ և բենզոլի համար 90^0 անկյան տակ, n-ը լուծիչի բեկման ցուցիչն է, Δ-ն ապաբևեռացման արժեքն է բենզոլի համար:

Բնական չբևեռացված լույսի համար՝

$$R_\theta = \frac{A_\theta}{C}\frac{V_\theta}{V_{90^0\ բենզ}}\frac{1}{1+\cos^2\theta} = \frac{A_\theta}{A_{90^0\ բենզ}} \times \frac{47,4\times10^{-6}}{1+\cos^2\theta}\left(\frac{n}{1,52}\right)^2 \sin\theta:$$

Այսպիսով՝ լուսացրման գործիքը բերելով տվյալ չափման համար աշխատանքային վիճակի (օգտվել գործիքի հրահանգներից), որոշում են գործիքի հաստատունի արժեքը, այնուհետև ստանում լուծիչի և տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթների լուսացրման ինդիկատրիսաները դիագրամային ժապավենի վրա:

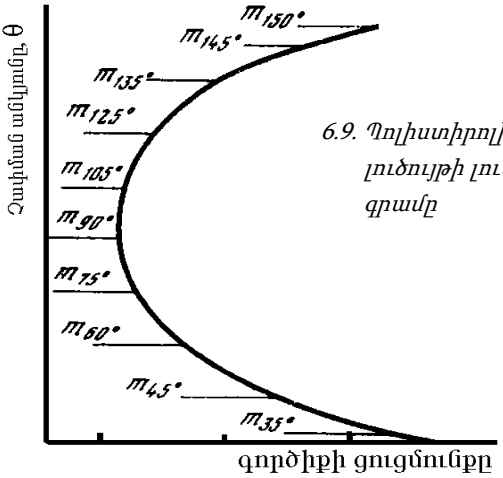
6.3.5. Չափման արդյունքների մշակումը

Չափման արդյունքների մշակման եղանակները նկարագրված են վերը: Ստորև, չափման արդյունքների մշակումը հեշտացնելու նպատակով, բերված է լուսացրման եղանակով պոլիմերային նմուշի մոլեկուլային բնութագրերի որոշման մի օրինակ:

ՕՐԻՆԱԿ

Պոլիստիրոլի մոլեկուլային բնութագրերի որոշումը լուսացրման եղանակով

Օգտագործված է ուղղահայաց բևեռացված, $\lambda = 546$ նմ ալիքի երկարությամբ լույս: Որպես լուծիչ օգտագործվել է բենզոլ: Բեկման ցուցիչի ինկրեմենտն այս համակարգի համար՝ $\frac{\partial n}{\partial c} = 0,098$ սմ³/գ:



6.9. Պոլիստիրոլի բենզոլային լուծույթի լուսացրման դիագրամը

Այն որոշվել է ռեֆրակտոմետրիայի եղանակով ИРФ-23 ռեֆրակտոմետրով:

Նկար 6.9-ում բերված է լուսացրման ***ինդիկատրիսան*** պոլիստիրոլի $c = 0,1543$ գ/100սմ³ կոնցենտրացիայով լուծույթի համար:

Աղյուսակ 4-ում բերված են գործիքի ցուցանիշի արժեքները (m_θ) տարբեր θ անկյունների և կոնցենտրացիաների համար:

R_θ-ի հաշվարկը կատարվել է հետևյալ բանաձևով՝

$$R_\theta = \frac{\left[m_\theta \left(m_{90^0} / m_\theta \right)_{չափ.} - m_{90^0} \right] R_{90^0 0}}{m_{90^0 0}},$$

որտեղ $\left(m_{90^0} / m_\theta \right)_{չափ.}$-ը ցրող ծավալի ուղղումն է, որը հավասար է չափանմուշի, տվյալ դեպքում՝ բենզոլի համար գործիքի ցուցանիշների հարաբերությանը 90^0 և θ^0 անկյունների տակ, $R_{90^0 0}$-ը լուծիչի ցրման ինտենսիվությունն է՝ $R_{90^0 0} = R_{90,չափ.} \frac{m_{90,0}}{m_{90,չափ.}} \left(\frac{n_0}{n_{չափ.}} \right)^2$:

Աղյուսակ 4

Գործիքի ցուցանիշի արժեքները (m_θ) տարբեր θ անկյունների և կոնցենտրացիաների համար

C, գ/ 100սմ³	θ^0							
	45	60	75	90	105	120	135	145
0,3066	94,5	75,2	64,1	61,0	61,5	67,7	82,0	102,0
0,2759	91,0	72,0	61,0	5,75	58,2	64,0	78,0	97,0
0,2462	84,8	66,9	57,4	53,9	54,5	60,0	72,7	90,5
0,2001	78,0	61,5	52,5	49,0	49,6	54,2	66,0	82,6
0,1548	68,5	54,1	46,4	43,1	43,5	48,1	58,5	76,0
0,0938	52,0	40,5	34,6	32,3	32,8	36,0	43,2	55,2
բենզոլ	16	13	11,5	11,0	11,5	13,0	16,2	20,7

R_θ-ի հաշվարկը կատարվել է հետևյալ բանաձևով՝

$$R_\theta = \frac{\left[m_\theta \left(m_{90^0} / m_\theta \right)_{չափ.} - m_{90^0} \right] R_{90^0 0}}{m_{90^0 0}},$$

որտեղ $\left(m_{90^0}/m_\theta\right)_{չա÷}$-ը ցրող ծավալի ուղղումն է, որը հավասար է չափանմուշի, տվյալ դեպքում՝ բենզոլի համար գործիքի ցուցանիշների հարաբերությանը 90^0 և θ^0 անկյունների տակ, $R_{90^0 0}$-ը լուծիչի ցրման ինտենսիվությունն է՝

$$R_{90^0 0} = R_{90,չա÷}\frac{m_{90,0}}{m_{90,չա÷}}\left(\frac{n_0}{n_{չա÷}}\right)^2,$$

իսկ $R_{90,չա÷}$-ը 90^0 անկյան տակ չափանմուշի լուսացրումն է, $m_{90,0}$-ն գործիքի ցուցանիշն է լուծիչի համար 90^0 անկյան տակ, n_0-ն և $n_{չա÷}$-ն համապատասխանաբար լուծիչի և չափանմուշի բեկման ցուցիչներն են: Այս օրինակում՝ $R_{90,0} = 22,2$:

K-ի արժեքը ուղղահայաց բևեռացված լույսի համար հաշվարկված է հետևյալ բանաձևով՝

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4}\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 = \frac{4\times 3,14^2 \times 1,5047^2 \times (0,099)^2}{6,023\times 10^{23}(546\times 10^{-7})^4} = 1,6\times 10^{-7}:$$

Զիմմի դիագրամը կառուցելու համար միջանկյալ հաշվարկները բերված են աղյուսակ 5-ում:

Նկար 6.10-ում բերված է Զիմմի դիագրամը, որը կառուցվել է աղյուսակ 4-ի տվյալների հիման վրա:

Զիմմի դիագրամից՝

$$\overline{M}_w = \tfrac{1}{b} = \frac{1}{20,8\times 10^{-7}} = 4,81\times 10^5:$$

(6.24) բանաձևի համաձայն՝ $A_2 = 36\times 10^{-4}$ ***սմ³/գ² մոլ:***

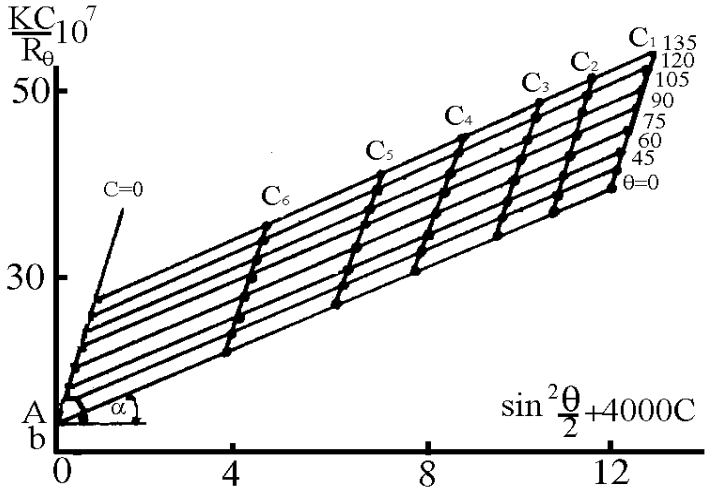
(6.25) բանաձևի համաձայն՝ $\overline{R^2} = 1,54\times 10^5 \overset{0}{A}$***, որտեղից՝***

$$\left(\overline{h^2}\right)^{1/2} = 6\left(\overline{R^2}\right)^{1/2} = 960\overset{0}{A}:$$

Աղյուսակ 5

Ջիմմի դիագրամը կառուցելու համար կատարված միջանկյալ հաշվարկների արդյունքները

կոնց, գ/100մլ	մեծություն	45^0	60^0	75^0	90^0	105^0	120^0	135^0	145^0
	$R_\theta \times 10^6$	110,4	109,2	103,4	101	96,7	93,7	90,5	88
0,3066	$Kc / R_\theta \times 10^7$	45,4	45,8	48,4	49,6	51,7	53,3	55,3	56,7
	$\sin^2 \theta/2$	0,15	0,25	0,371	0,50	0,63	0,75	0,85	0,9
	$\sin^2 \theta/2 + 4000c$	12,41	12,5	12,63	12,7	12,89	13,05	13,12	13,17
	$R_\theta \times 10^6$	106,2	103,4	99,1	93,6	90,3	87,3	85,0	82,7
0,2750	$Kc / R_\theta \times 10^7$	42,2	43,2	45,3	47,8	49,7	51,3	52,8	54,1
	$\sin^2 \theta/2 + 4000c$	11,14	11,25	11,37	11,5	11,63	11,75	11,85	11,8
	$R_\theta \times 10^6$	97,4	94,7	90,3	86,6	83,2	80,5	77,7	75,7
0,2462	$Kc / R_\theta \times 10^7$	41,2	42,4	44,5	46,3	48,2	49,9	51,7	53,0
	$Kc / R_\theta \times 10^7$	10,0	10,1	10,21	10,3	10,48	10,6	10,70	10,75
	$R_\theta \times 10^6$	87,8	85,3	80,7	76,7	73,7	70,6	68,5	67,2
0,2001	$Kc / R_\theta \times 10^7$	37,8	38,3	40,4	42,5	44,3	46,3	47,6	48,6
	$\sin^2 \theta/2 + 4000c$	8,15	8,25	8,37	8,5	8,63	8,75	8,86	8,91
	$R_\theta \times 10^6$	74,4	72,4	68,7	64,8	62,1	60,1	58,2	56,8
0,1543	$Kc / R_\theta \times 10^7$	33,8	34,7	36,6	38,8	40,6	41,9	43,2	44,3
	$\sin^2 \theta/2 + 4000c$	6,32	6,42	6,54	6,67	6,8	6,92	7,03	7,07
	$R_\theta \times 10^6$	51,2	48,8	45,6	43,0	45,9	39,4	38,4	37,5
0,0938	$Kc / R_\theta \times 10^7$	29,8	31,3	33,6	35,5	37,2	38,8	39,9	40,8
	$\sin^2 \theta/2 + 4000c$	3,9	4,0	4,123	4,25	4,38	4,59	4,61	4,65



6.10. Զիմմի դիագրամը պոլիստիրոլի բենզոլային լուծույթի համար

6.3.6. Լուսացրումը պոլիէլեկտրոլիտների լուծույթներում

Պոլիէլեկտրոլիտների մակրոմոլեկուլներում առկա էլեկտրական լիցքերը ազդում են նրանց լուծույթներից լուսացրման վրա երկու հանգամանքներով:

Նախ՝ նույնանուն լիցքերի առկայության հետևանքով մակրոշղթաները ընդարձակվում են նրանց միջև գործող վանողական ուժերի պատճառով: Դրան հակառակ՝ տարանուն լիցքերի առկայությունը պոլիամֆոլիտներում, նրանց միջև առկա ձգողական ուժերի առկայության հետևանքով, կծկում է նրանց մակրոմոլեկուլներին: Այս երկու ուժերն էլ որոշակիորեն ազդում են $P_v(\theta)$ ներմոլեկուլային ինտերֆերենցիայի արժեքի վրա և համապատասխան ձևով փոփոխում լուսացրման ինդիկատրիսան: Բացի դրանից, լիցքավորված մակրոմոլեկուլների միջև առկա ***ուժեղ*** (այսպես կոչված՝ ***մոտ կարգի***)

միջմոլեկուլային փոխազդեցության առկայության հետևանքով որոշակի միջմոլեկուլային կարգավորվածություն է գոյանում հարևան մոլեկուլների միջև: Արդյունքում սահմանափակվում է լուծույթի կոնցենտրացիայի ֆլուկտուացիան, որի հետևանքով զգալիորեն նվազում է ընկնող լույսի նկատմամբ 90^0-ի տակ ընկնող լույսի լուսացրման ինտենսիվությունը՝ I_{90^0}-ը: Պոլիէլեկտրոլիտների լուծույթներում իրոք դիտարկվում է լուսացրման նմանօրինակ նվազում: Վերջապես, հիշատակված պատճառով կարող է փոփոխվել նաև լուսացրման ***ասիմետրիկությունը***, որը ևս դիտվում է գործնականում:

Քանի որ լուծույթի նոսրացման հետևանքով ջրային լուծույթներում, որոնցում մակրոմոլեկուլները գտնվում են լիցքավորված վիճակում, որոշակիորեն փոխվում է իոնացման աստիճանը, բավականին բարդ կախվածություն է նկատվում z-ից cH / I_θ մեծության կախվածության մեջ: Այդ կախվածության մարնրամասնությունները թույլ են տալիս մեկնաբանել լուծույթներում առկա փոխազդեցությունների բնույթը:

Լուծույթին ավելացնելով թթու, հիմք կամ աղ՝ կարելի է վերացնել պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտը, որի հետևանքով պոլիէլեկտրոլիտների լուծույթների և՛ լուսացրումը, և՛ հիդրոդինամիկան վարքը ձեռք են բերում սովորական պոլիմերների վարքագիծ: Ուժեղ էլեկտրոլիտների հետ աշխատելու դեպքում պետք է կիրառել իզոիոնական նոսրացում, այսինքն՝ հաստատուն պահել հակաիոնների կոնցենտրացիան պոլիիոնների նկատմամբ: Թույլ պոլիէլեկտրոլիտների, օրինակ՝ պոլինուկլեինաթթուների դեպքում, ջրային լուծույթում 0,1 նորմալանոց կերակրի աղի առկայությունը գործնականում լիովին չեզոքացնում է պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտը: Դա նշանակում է, որ նման լուծույթների հետ կարելի է աշխատել առանց պոլիէլեկտրոլիտային էֆեկտների հաշվառման:

6.3.7. Պոլիդիսպերսության հետազոտումը

Պոլիդիսպերսության գնահատումը մեզ արդեն հայտնի է: Վերջինիս ցուցանիշն է $\frac{M_w}{M_n}$ հարաբերությունը: Վերհիշենք, որ M_w-ն որոշում ենք լուսացրումով, M_n-ը օսմոմտրիայով, իսկ M_z-ը՝ սեդիմենտացիայով: ***Զիմմը*** և ***Բենուան*** միմյանցից անկախ մշակել են պոլիմերների ***պոլիդիսպերսության որոշման եղանակ՝ ելնելով միայն լուսացրման հետազոտություններից***. Քննարկենք այն:

Պարզվում է, որ պոլիմերների պոլիդիդսպերսությունը ազդում է $P^{-1}(\theta)$ ասիմպտոտական վարքի վրա: Ցույց է տրված, որ $P^{-1}(\theta)$ ֆունկցիայի ընթացքը x արգումենտի մեծ արժեքների դեպքում նկարագրվում է հետևյալ արտահայտությամբ՝

$$P^{-1}(\theta)=\frac{1}{2}\frac{M_w}{M_n}+\frac{x_w}{2}: \qquad (6.28)$$

x_w նշանակումը ամրագրում է, որ գործ ենք ունենում մակրոկծիկների չափերի միջին քառակուսային արժեքի հետ:

Այս ասիմպտոտի ելակետային օրդինատի համար ստացվում է՝

$$A_\infty=\frac{1}{2}\frac{M_w}{M_n}A_0:$$

(Հիմնավորումը տես լուսացրման տվյալների վերամշակման մեթոդներում):

Քանի որ $A_\infty=\frac{1}{M_w}$, ուստի

$$A_\infty=\frac{1}{2M_n}, \qquad (6.29)$$

Այսինքն՝ $\left(\frac{cH}{I_\theta}\right)_{c=0}$ ասիմպտոտային կորի ելակետային օրդինատը հակադարձ է միջին թվային մոլեկուլային զանգվածի կրկնապատիկին:

$P^{-1}(\theta)$ ֆունկցիան x-ի փոքր արժեքների համար ունի հետևյալ տեսքը՝

$$P_{x<1}^{-1}(\theta)=1+\frac{x_z}{3}: \tag{6.30}$$

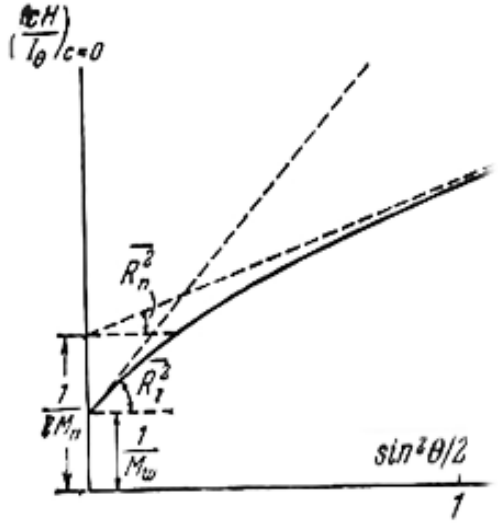
(6.29)-ից և (6.30)-ից կարելի է որոշել s_∞ ասիմպտոտի և s_0 ելակետային շոշափողների թեքությունների $P^{-1}(\theta)$ կամ $\left(\frac{cH}{I_\theta}\right)_{c=0}$ ֆունկցիաների գրաֆիկները:

$$s_\infty/s_o=\frac{3}{2}\frac{x_w}{x_z}=\frac{3}{2}\frac{M_w}{M_z}: \tag{6.31}$$

Քանի որ բոլոր դեպքերում $M_w \le M_z$, ապա պոլիդիսպերսությունը նվազեցնում է ասիմպտոտի և $s_\infty/s_o \le \frac{3}{2}$-ի թեքությունը:

Երբ համակարգում բաշխումը նկարագրվում է $M_z:M_w:M_n-3:2:1$ հարաբերությամբ, ապա s_∞/s_o հարաբերությունը հավասար է մեկի:

Այս տեսակի պոլիդիսպերսության դեպքում $\left(\frac{cH}{I_\theta}\right)_{c=0}$ կորը վերափոխվում է ուղղի, որն առաջին անգամ նկատել էր Զիմմը:



6. 11 $\left(\frac{cH}{I_\theta}\right)_{c=0}$ *-ի* $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ *-ի կախվածության գրաֆիկից մակրոկծիկների* $\overline{R^2}$ *-ու և* $\overline{M}$ *-ի որոշումը*

Վերջապես բաժանելով $\left(\frac{cH}{I_\theta}\right)_{c=0}$ կորի s_∞ ասիմպտոտի (որպես ֆունկցիա $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ -ի) ելակետային A_0 օրդինատի, (6.28)-ի համաձայն կստանանք՝

$$s_\infty / A_\infty = \frac{1}{2}\left(\frac{8\pi^2}{3}\frac{\overline{r_w^2}}{\lambda^2}\right) : \frac{1}{2}\frac{M_w}{M_n} = \frac{8\pi^2}{3}\frac{\overline{r_{n'}^2}}{\lambda^2},$$

որտեղից՝

$$\frac{\overline{r_{n'}^2}}{\lambda^2} = \frac{3}{8\pi^2}\frac{s_\infty}{A_\infty} : \qquad (6.32)$$

Այս արտահայտությունը համեմատենք (6.30)-ից հետևող արտահայտության հետ՝ $\frac{\overline{r_z^2}}{\lambda^2} = \frac{9}{8\pi^2}\frac{s_0}{A_0}$:

Այսպիսով՝ գաուսյան պոլիդիսպերս մակրոկծիկներից բաղկացած համակարգի լուսացրման ինդիկատրիսան հետազոտելով՝ կարելի է որոշել M_z, M_n, M_w մեծությունները և մակրոկծիկների չափերի համապատասխան միջին արժեքները (նկ. 6. 11):

Ամփոփելով նշենք, որ լուսացրման մեթոդը բավականին համոզիչ հնարավորություն է ընձեռում որոշելու պոլիմերների այնպիսի կարևոր բնութագիր, ինչպիսին է M_z/M_w հարաբերությունը: Փորձը ցույց է տալիս, որ այս եղանակով պոլիդիսպերսությունը գնահատելն ավելի դյուրին է իրականացնել վատ լուծիչներում, մեծ մոլեկուլային զանգվածներով նմուշների համար:

6.4. ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ ԽԱՌԸ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Խառը լուծիչներում պոլիմերների լուսացրման հետազոտման ժամանակ թվացող մոլեկուլային զանգվածը կարող է կախված լինել լուծիչում կոմպոնենտների հարաբերակցությունից կամ բաղադրիչ լուծիչների բնույթից, նույնիսկ միջմոլեկուլային ասոցիատների բացակայության դեպքում: Փորձարարական տվյալները վկայում են, որ միևնույն պոլիմերային նյութը տարբեր լուծիչների խառնուրդներում հետազոտելու դեպքում ստացվում են միմյանցից զգալիորեն տարբերվող մոլեկուլային զանգվածների և երկրորդ վիրիալ գործակիցների արժեքներ: Պարզվում է, որ դա կապված է մակրոմոլեկուլի կողմից լուծիչներից մեկի ընտրողական գերակայության հետ, որի հետևանքով մակրոշղթայի օպտիկական հատկությունները տարբերվում են միջավայրի հատկություններից:

Եթե խառը լուծիչների n_1 և n_2 բեկման ցուցիչները նույնն են՝ $n_1 = n_2$ կամ եթե մակրոկծիկում երկու լուծիչների կոնցենտրացիաների հարաբերակցությունը նույնն է, ինչ որ համակարգի ողջ ծավալում

(այսինքն՝ ընտրողական ադսորբցիայի բացակայության պայմաններում), ապա միայն այս դեպքում ստացված մոլեկուլային զանգվածի արժեքը իրական կլինի: Իսկ եթե $n_1 < n_{pol} < n_2$, որտեղ n_{pol}-ը պոլիմերի բեկման ցուցիչն է, ապա եթե գերադասվում է ավելի մեծ n_2 բեկման ցուցիչով լուծիչը, ապա մակրոկծիկում էֆեկտիվ բեկման ցուցիչը աճում է, իսկ հարևան տիրույթներում՝ նվազում է, ինչի հետևանքով բեկման ցուցիչի ինկրեմենտն աճում է: Արդյունքում աճում է նաև պոլիմերի թվացող մոլեկուլային զանգվածը: Հակառակ պարագայում դիտարկվում է հակառակ պատկերը:

Ինչպես ցույց է տվել Բենուան՝

$$\left(\frac{M_{kaj}}{M_{ist}} \right)^{1/2} = \frac{\upsilon_2 m_2}{\upsilon_1} + 1, \qquad (6.33)$$

որտեղ M_{kaj}-ն և M_{ist}-ն պոլիմերի թվացյալ և իրական մոլեկուլային զանգվածներն են, m_2-ը պոլիմերի զանգվածին բաժին ընկնող երկրորդ լուծիչի զանգվածն է:

Լուսացրման եղանակով սոպոլիմերների հետազոտման ժամանակ պարզվեց, որ հաճախ շատ փոքր բեկման ցուցիչի դեպքում նույնիսկ, դիտվում է անոմալ ինտենսիվ լուսացրում: Ենթադրվեց, որ այդ անոմալիան կապված է սոպոլիմերների կոմպոզիցիոն անհամասեռության (մակրոմոլեկուլների ոչ համասեռ քիմիական կազմի) հետ:

Քննարկենք սահմանային անհամասեռության դեպքը: Դիտարկենք երկու հոմոպոլիմերների խառնուրդ: Ընտրենք n_0 բեկման ցուցիչով լուծիչ, որի արժեքն ընկած է հոմոպոլիմերների n_1 և n_2 բեկման ցուցիչների արժեքիների միջև՝ $n_1 < n_0 < n_2$: Խառնուրդն ընտրված է այնպես, որ լուծույթի $\frac{dn}{dc}$ բեկման ցուցիչի ինկրեմենտի արժեքը մոտ է 0-ի:

$I_\theta = HcMP(\theta)$ առնչության համաձայն՝ սպասելի է, որ հավելորդային ցրման ինտենսիվությունը նման լուծույթում շատ փոքր լինի: Սակայն, քանի որ խառնուրդի բաղադրիչներից յուրաքանչյուրը, միմյանցից անկախ, իր բաժինն է ներդնում խառնուրդի գումարային լուսացրման մեջ, այդ ներդրումը միշտ դրական է լինում, քանի որ վերոհիշյալ հավասարման մեջ $\frac{dn}{dc}$-ն քառակուսի աստիճանով է: Դա նշանակում է, որ խառնուրդի լուծույթի ընդհանուր բեկման ցուցիչը կարող է ընդունել անոմալ մեծ արժեքներ:

Նման նկատառումներ կարելի է կիրառել նաև մեծ կոմպոզիցիոն անհամասեռությամբ բինար սոպոլիմերի նկատմամբ: Պարզ է, որ վերոհիշյալ առնչությամբ այլևս հնարավոր չէ ստանալ մոլեկուլային զանգվածի ճշգրիտ արժեք, ուստի հարկավոր է հաշվի առնել մակրոշղթաների անհամասեռությունը ըստ բաղադրիչների՝ հետևաբար նաև՝ ըստ նրանց օպտիկական հատկությունների:

Հետագայում ապացուցվեց, որ ***սոպոլիմերի լուծույթի բեկման ցուցիչի ինկրեմենտը գծային ֆունկցիա է սոպոլիմերի կազմից:***

Դիցուք ունենք A և B բաղադրիչներից բաղկացած բինար սոպոլիմեր, որում բաղադրիչների կշռային կոնցենտրացիաներն են c_A և c_B: Եթե տվյալ լուծիչում սոպոլիմերի և հոմոպոլիմերների բեկման ցուցիչները նշանակենք $\upsilon_{0,}$ υ_A և υ_B-ով, ապա նոսր լուծույթների համար իրավասու է հետևյալ առնչությունը՝

$$\upsilon_{0,} = x_0\upsilon_A + (1-x_0)\upsilon_B, \qquad (6.34)$$

որտեղ $x_0 = \frac{c_A}{c_A + c_B}$-ը A բաղադրիչի կշռային կոնցենտրացիան է:

M_{kaj}-ով նշանակելով սոպոլիմերի թվացող մոլեկուլային զանգվածը, որը ստացվում է $I_\theta = HcMP(\theta)$ առնչության համաձայն դեպի զերոյական կոնցենտրացիա սովորական էքստրապոլ-

ման եղանակով, M_w-ն, M_w^A-ն և M_w^B-ն սոպոլիմերում և նրանում A և B բաղադրիչների իրական մոլեկուլային զանգվածներն են, x_0-ն A բաղադրիչի միջին պարունակությունն է, ապա համապատասխան հաշվարկներով ստացվում է՝

$$M_{kaj} = \frac{\upsilon_A \upsilon_B}{\upsilon_0^2} M_w + \frac{\upsilon_A (\upsilon_A - \upsilon_B)}{\upsilon_0^2} x_0 M_w^A + \\ + \frac{\upsilon_B (\upsilon_B - \upsilon_A)}{\upsilon_0^2} x_0 M_w^A (1 - x_0) M_w^B \qquad (6.35)$$

$$M_{kaj} = M_w + 2\frac{\upsilon_A - \upsilon_B}{\upsilon_0} P + \left(\frac{\upsilon_A - \upsilon_B}{\upsilon_0}\right)^2 Q, \qquad (6.36)$$

որտեղ υ_A-ն, υ_B-ն և υ-ն համապատասխանաբար սոպոլիմերի A, B բաղադրիչների և սոպոլիմերի բեկման ցուցիչների ինկրեմենտներն են, M_w^A-ն և M_w^B-ն սոպոլիմերի A և B բաղադրիչների մոլեկուլային զանգվածներն են սոպոլիմերում, P-ն և Q-ն սոպոլիմերի կոմպոզիցիոն անհամասեռության պարամետրերն են և հավասար են՝

$$P = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} M_{i,j} \delta x_{i,j} = \frac{1}{2}\left[(1 - x_0)\left(M_w - M_w^B\right) - x_0\left(M_w - M_w^A\right)\right], \qquad (6.37)$$

$$Q = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} M_{i,j} \delta x_{i,j}^2 = x_0 \frac{1}{2}(1 - x_0)\left(M_w^A + M_w^B - M_w\right): \qquad (6.38)$$

Այստեղ $\delta x_i = x_i - x_0$-ն i-րդ մոլեկուլի կոմպոզիցիայում շեղումն է x_o-ի միջին կոմպոզիցիայից, իսկ γ_i-ն x_i կոմպոզիցիայով մոլեկուլների հարաբերական կոնցենտրացիան է:

P-ն բնութագրում է սոպոլիմերի կազմի փոփոխությունը նրա մոլեկուլային զանգվածի փոփոխությանը զուգընթաց: Այն կարող է լինել դրական կամ բացասական՝ կախված սոպոլիմերի բարձրամոլեկուլային մասում բաղադրիչներից մեկի գերակայությունից: Q-ն բնութագրում է սոպոլիմերի գումարային կոմպոզիցիոն անհամա-

սեռությունը և կարող է լինել կա՛մ դրական, կա՛մ հավասար լինել զրոյի:

Հարկավոր է հաշվի առնել, որ (6.37) և (6.38) հավասարումներում նկատի է առնվում կրկնակի գումարում ըստ (i) մոլեկուլների տարբեր կոմպոզիցիաների և ըստ (j) մոլեկուլների տարբեր մոլեկուլային զանգվածների:

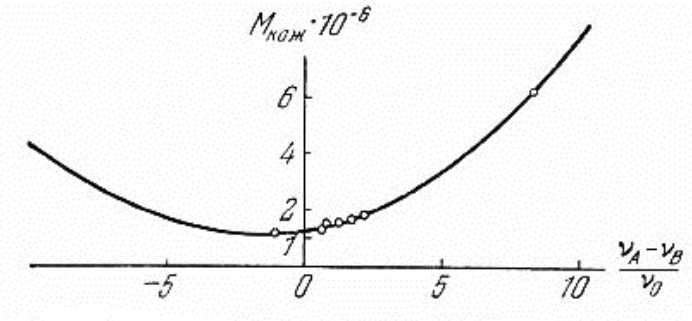
Ինչպես տեսնում ենք, (6.35-6.38) հավասարումների համաձայն, որոշելով սոպոլիմերի թվացաղ մոլեկուլային զանգվածները երեք տարբեր լուծիչներում, կարելի է հաշվել բոլոր երեք անհայտ մեծությունները՝ $\overline{M_w}$-ն, P-ն և Q-ն: Եթե սոպոլիմերն ըստ բաղադրության համասեռ է, ապա $\delta x_{i,j} = 0$, $P = Q = 0$, ուստի $M_{kaj} = M_w$:

Եթե, 6.35-ի համաձայն, չափենք սոպոլիմերի թվացող մոլեկուլային զանգվածը տարբեր լուծիչներում և կառուցենք այդ տվյալների կախումը $\frac{\upsilon_A - \upsilon_B}{\upsilon_0}$-ից, ապա կստացվի պարաբոլ, որը թույլ է տալիս որոշել սոպոլիմերի $\overline{M_w}$-ն, P-ն և Q-ն (կամ M_w, M_w^A, M_w^B մեծությունները) (տե՛ս նկ. 6.12-ը): P-ի և Q-ի արժեքներն ընկած են հետևյալ միջակայքերում՝

$$\begin{aligned} &-x_0 M_w \le P \le (1-x_0) M_w, \\ &0 \le Q \le M_w \left[x_0 (1-x_0) \right]: \end{aligned} \tag{6.39}$$

Այսպիսով՝

$$\frac{Q_{\max}}{M_w} = x_0 (1-x_0): \tag{6.40}$$



6.12. Ստիրոլ – մեթիլմետակրիլատ սոպոլիմերի չափված մոլեկուլային զանգվածի կախումը $(\nu_A - \nu_B)/\nu_0$ *-ի արժեքից*

Քանի որ առավելագույնս անհամասեռ սոպոլիմերին համապատասխանում է երկու հոմոպոլիմերների խառնուրդ, ուստի $Q_{\max}$ -ի տակ նկատի է առնվում Q -ի արժեքը սոպոլիմերների խառնուրդի համար, որոնցից յուրաքանչյուրի միջին մոլեկուլային զանգվածը հավասար է տվյալ սոպոլիմերի $\overline{M_w}$ միջին մոլեկուլային զանգվածին: P պարամետրը բնութագրում է սոպոլիմերի մոլեկուլային զանգվածի աճին զուգընթաց շղթաների կազմի փոփոխության տենդենցիան: Այն կարող է լինել և՛ դրական, և՛ բացասական, կախված նրանից, թե բաղադրիչներից որն է գերակշռում սոպոլիմերի բարձրամոլեկուլային տիրույթում:

$\frac{Q}{M_w}$ պարամետրը բնութագրում է սոպոլիմերի միջին կոմպոզիցիոն դիսպերսիան: Այս պարամետրը միշտ դրական է և նրա հնավորինս մեծ արժեքը, (6.40)-ի համաձայն, համապատասխանում

է $x_0(1-x_0)$-ի: Բենուան սոպոլիմերի կոմպոզիցիոն անհամասեռությունը բնորոշելու համար ներմուծել է $\frac{Q}{Q_{\max}}$ մեծությունը:

Քննարկենք մի քանի մասնավոր դեպքեր:

1. Շղթաների համասեռ բաղադրությամբ սոպոլիմեր

Այս դեպքում $\delta x_i = 0$, հետևաբար, $P = Q = 0$ և (6.38)-ի համաձայն, $M_{kaj} = M_w$: Սա նշանակում է, որ համասեռ կոմպոզիցիոն կազմով սոպոլիմերների համար լուսացրմամբ որոշվող մոլեկուլային զանգվածը կախած չէ լուծիչի բեկման ցուցիչից և հավասար է միջին զանգվածայինին: (6.37) և (6.38) առնչություններից ստացվում է՝

$$M_w^A = x_0 M_w, \quad M_w^B = (1-x_0) M_w$$

2. M_w^A և M_w^B մոլեկուլային զանգվածներով, γ_A և γ_B հարաբերական կոնցենտրացիաներով A և B հոմոպոլիմերների խառնուրդ:

Այս դեպքում՝

$$M_w^A = M_w^B = M_w:$$

Եթե հաշվի առնենք, որ $x_0 = \gamma_A$, $1 - x_0 = \gamma_B$, ապա (6.35) առնչությունից կստանանք՝

$$M_{kaj} = \frac{1}{\upsilon_0^2}\left(\upsilon_A^2 \gamma_A M_w^A + \upsilon_B^2 \gamma_B M_w^B\right): \tag{6.41}$$

Այսպիսով, հոմոպոլիմերների խառնուրդի թվացող մոլեկուլային զանգվածը կախված է լուծիչի բեկման ցուցիչից և ընդհանուր դեպքում հավասար չէ M_w -ի:

6.5. ԵՐԿՐՈՐԴ ՎԻՐԻԱԼ ԳՈՐԾԱԿԻՑ

Ինչպես տեսանք, պոլիմերային լուծույթի հավասարումներում երկրորդ վիրիալ գործակիցը առկա է և՛ պոլիմերային լուծույթների լուսացրման, և՛ օսմոտիկ ճնշման հավասարումներում: Այն լուծույթի ոչ իդեալականության չափանիշ է, այսինքն՝ բնորոշում է շեղումը իդեալական օրենքներից՝ զերոյի է հավասար իդեալական լուծույթներում և ընդունում է այնքան ավելի մեծ արժեք, որքան լավն է լուծիչը թերմոդինամիկական տեսանկյունից:

Լուծույթի ոչ իդեալականությունը, փաստորեն, լուծված մոլեկուլների փոխազդեցությունների հետևանք է, ուստի A_2 ***-ը բնորոշում է միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները լուծույթներում:***

Պոլիմերային լուծույթների տեսության ամենակարևոր հարցերից մեկը A_2 -ի, r_0^2 -ի և α - մոլեկուլային պարամետրերի միջև կապի հաստատումն է:

Եթե սահմանափակվենք այն դեպքով, երբ միմյանց մոտեցած մոլեկուլները հպման մեջ են գտնվում միայն մեկ կետում, ապա A_2 -ի համար կստացվի հետևյալ արժեքը՝

$$A_2 = \frac{1}{2} N_A \frac{v_0}{M^2}, \qquad 6.42$$

որտեղ v_0 -ն մոլեկուլի բացառված ծավալն է, այսինքն՝ այն ծավալը, որի մեջ չի կարող ներթափանցել այլ մոլեկուլ: Կոշտ գնդաձև մասնիկների համար $v_0 = \frac{4}{3}\pi(2R)^3 \approx 8v$, այսինքն՝ մասնիկի ութապատիկ ծավալին հավասար մեծություն է: Շղթայական մոլեկուլի համար լուծույթում

$$A_2 = \frac{1}{2} N_A \frac{\beta}{M_c^2} F(z), \qquad (6.43)$$

որտեղ $F(z)$ -ն մակրոմոլեկուլի N սեգմենտներից մեկի բացառված ծավալն է $\left(v_0 = \beta v^3\right)$, M_c -ն նրանց մոլեկուլային զանգվածն է լուծույթում, $F(z)$ -ը ֆունկցիա է z -ից, ընդ որում՝

$$z = \left(\frac{3}{2}\pi\right)^{3/2} \frac{\beta N^{1/2}}{b^3} \qquad (6.44)$$

և համեմատական է սեգմենտների կոնտակտների թվին մակրոկծիկի միավոր ծավալում: b -ն սեգմենտի էֆեկտիվ երկարությունն է:

Պոլիմերային լուծույթների տեսության մեջ կան բազմաթիվ աշխատանքներ, որոնցում փորձ է արվում որոշելու $F(z)$ ֆունկցիայի տեսքը: Սակայն դա բեղուն ուղղություն չէ, քանի որ այդ աշխատանքների քիչ թե շատ ճշգրիտ արժեքները վերաբերում են z -ի փոքր արժեքներին միայն: Ավելի հետաքրքիր են տեսության այն տարբերակները, որոնցում կապ է հաստատվում z -ի և α -ի միջև մեծ z -երի դեպքում, և որոնք հնարավորություն են տալիս որոշել կապը A_2 -ի և α -ի միջև:

Եթե β -ն արտահայտենք z -ի միջոցով, ապա A_2 -ի արտահայտությունը կգրվի այսպես՝

$$A_2 = \frac{1}{2} N_A \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{3/2} \frac{b^3 z}{N^{1/2} M^2} F(z): \qquad (6.45)$$

Այս առնչությունը հեշտությամբ բերվում է հետևյալ տեսքի՝

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \left(\frac{\overline{R}_0^2}{M^2}\right)^{3/2} zF(z) \qquad (6.46)$$

Եթե հաշվի առնենք, որ $N^{3/2} b^3 = b^{3/2} \left(\overline{R}_0^2\right)^{3/2}$, իսկ $NM_c = M$: Հաշվի առնելով, որ $\overline{R}_0^2 = \overline{R}^2 / \alpha^2$՝ վերջին առնչությունը կբերենք հետևյալ տեսքի՝

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \left(\frac{\overline{R}^2}{M} \right)^{3/2} M^{-1/2} \psi(\alpha), \qquad (6.47)$$

որտեղ

$$\psi(\alpha) = \frac{z}{\alpha^3} F(z) = o,75.10^{-25} A_2 M^{-1/2} \left(\frac{\overline{R}^2}{M} \right)^{3/2} : \qquad (6.48)$$

Վերջին առնչությունն ունի մեծ գործնական նշանակություն, քանի որ, եթե հայտնի լինի $\psi(\alpha)$-ի արժեքը, ապա լավ լուծիչում որոշելով $\left(\overline{r}^2\right)^{1/2}$-ը, A_2-ը և M-ը, կարելի է որոշել մակրոշղթայի ճկունությունը բնորոշող $\left(\overline{r}_0^2 / \overline{r}_\theta^2\right)^{1/2}$ մեծությունը: Դա առանձնապես կարևոր է բյուրեղային կառուցվածքով պոլիմերների համար, քանի որ վերջիններիս համար դժվար է ընտրել θ լուծիչ:

$\psi(\alpha)$ ֆունկցիայի ճշգրիտ տեսքի որոշման մեթոդների վրա կանգ չենք առնի:

Գործնական աշխատանքներ

1. ***Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի բեկման ցուցիչի ինկրեմոնտը ռեֆրակտոմետրիայի եղանակով՝ օգտվելով ИРФ-23 ռեֆրակտոմետրի օգտագործման հրահանգներից:***

2. ***Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի միջին զանգվածային մոլեկուլային զանգվածը, մակրոմոլեկուլների չափերը, ձևը, A_2-ի արժեքը տվյալ պայմաններում երկու եղանակով՝ Դեբայի և Զիմմի:***

3. ***Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի մոլեկուլային բնութագրերը՝ օգտվելով մածուցիկաչափության և լուսա-***

գրման եղանակների համատեղությամբ: Հաշվարկման արդյունքները համեմատել չափման արդյունքների հետ:

4. *Որոշել առաջարկվող պոլիմերային նմուշի մոլեկուլային բնութագրերը (մակրոմոլեկուլների ուռեցման աստիճանը, Կունի սեգմենտի արժեքը, վիճակագրական սեգմենտների թիվը, վիճակագրական կոշտության պարամետրը, կմախքային կապերի թիվը, պտույտի արգելակման պարամետրը):*

5. *Որոշել պրեպարատիվ ֆրակցիոնացման եղանակով ֆրակցիոնացված պոլիմերային նմուշի միջին զանգվածային մոլկուլային զանգվածները (բոլոր լաբորատոր խմբերն աշխատում են համատեղ):*

6. *Օգտվելով մածուցիկաչափության և լուսացրման արդյունքներից՝ որոշել Մարկի-Կունի-Հաուվինկի հավասարման տեսքը տվյալ պայմաններում ուսումնասիրվող պոլիմերային նմուշի համար:*

ԳԼՈՒԽ 7. ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾ ԵՎ ԿԱՐՎԱԾ ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐ

7.1. ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՃՅՈՒՂԱՎՈՐՎԱԾՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ըստ սահմանման՝ ճյուղավորված կոչվում են այն մակրոմոլեկուլները, որոնց շղթաները պարունակում են երկուսից ավելի ծայրային ֆունկցիոնալ խմբեր: Նման մամկրոշղթաներն ունենում են մեկ և ավելի ճյուղավորման կետեր, այսինքն՝ այնպիսի կետեր, որոնցից դուրս են գալիս երկու, երեք և ավելի բավականաչափ երկար կողմնային շղթաներ:

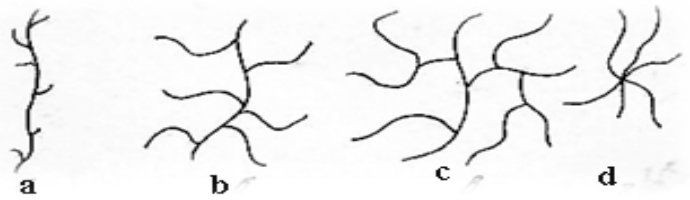
Սովորաբար պոլիմերները բնորոշվում են ***կարճաշղթա*** և ***երկարաշղթա*** ճյուղավորումներով: Կարճաշղթա ճյուղավորումներ են անվանվում մակրոշղաներում 10-ից պակաս մոնոմերային օղակներ պարունակող ճյուղավորումները: Նման կարճաշղթա ճյուղավորումներով մակրոմոլեկուլը կարող է դիտվել կա՛մ որպես համապատասխան կառուցվածքով հոմոպոլիմեր, եթե ճյուղավորում առկա է բոլոր մոնոմերային օղակներում, կա՛մ որպես համապատասխան ճյուղավորումներից բաղկացած սոպոլիմեր: Փորձը ցույց է տալիս, որ նման ճյուղերում օղակների բաշխումը ***գառույան*** չէ: Նման մակրոշղթաների հիմնական յուրօրունականությունը մակրոշղթաների ***կոշտության*** աճն է:

Ճյուղավորված մակրոմոլեկուլներ կարող են գոյանալ պոլիմերման և պոլիկոնդենսացման պրոցեսներում, ինչպես նաև պատրաստի մակրոմոլեկուլների ջերմային, ֆոտոքիմիական, ռադիացիոն և այլ մեխանիզմներով ծերացումների դեպքերում: Որոշակի պայմաններում ճյուղավորված մակրոշղթաները կարող են ձեռք բերել տարածական կառուցվածք և կորցնել լուծելիությունը:

7.1. նկարում ներկայացված են զանազան եղանակներով ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների տեսակներ:

Մակրոմոլեկուլներում նրանց հետ համեմատելի երկարություններ ունեցող կողմնային ճյուղավորումները կոչվում են ***երկար շղթայավոր***: ***Աստղաձև*** մակրոմոլեկուլներն ունեն մի կենտրոնից դուրս եկող կողմնային ճյուղավորումներ: ***Սանրաձև*** ճյուղավորումները բաղկացած են մակրոմոլեկուլների երկայնքով նույն կամ տարբեր երկարություններով հավասարաչափ կամ պատահականորեն բաշխված կողմնային ճյուղերից:

Առավելագույն տարբերություն դիտարկվում է գծային և ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների ռեոլոգիական հատկություններում: Նրանց մածուցիկությունը կարող է լինել և՛ մեծ, և՛ փոքր գծային մակրոշղթաների մածուցիկությունից: Ընդ որում՝ մածուցիկության տարբերությունը կարող է լինել 10-100 անգամ: Հատկությունների տարբերություն դիտվում է նաև այդ պոլիմերների խիտ լուծույթների միջև: Ճյուղավորվածության առկայության դեպքում նկատվում են հսկայական տարբերություններ պոլիմերների հալույթների և խիտ լուծույթների առաձգական հատկությունների միջև:



Նկ. 7.1. Ճյուղավորված կառուցվածքների տեսակները.
a. կարճ ճյուղավորումով շղթաներ, b.սանրաձև ճյուղավորումներ,
c. քառասային ճյուղավորում, d.աստղաձև ճյուղավորում

Ճյուղավորվածության առկայությունը մեծ ազդեցություն է ունենում նաև նոսր լուծույթների հատկությունների վրա: Օրինակ՝ խառնման կրիտիկական ջերմաստիճանը ճյուղավորված մակրոմո-

լեկուլների մոտ նկատելիորեն ավելի է, քան գծային մակրոմոլեկուլներով նմուշների դեպքում: Տարբերություններ են նկատվում նաև գծային և ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների θ ջերմաստիճանների և նման այլ բնութագրերի միջև:

Մակրոմոլեկուլների ճյուղավորման հետազոտումը բավականաչափ մանրամասնությամբ քննարկված է մածուցիկաչափության մեթոդի քննարկման բաժնում (գլուխ 5, թեմա 5.3.3)

7.1.1. Պոլիմերների ճյուղավորվածությունը բնորոշող պարամետրեր

Ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների ամենաքննարկվող մոդելները վիճակագրորեն բաշխված կողմնային ճյուղավորումներով պոլիմերներն են (պոլիէթիլեն, պոլիվինիլացետատ, ֆտորպոլիմերներ, կաուչուկներ և այլն), որոնք ճյուղավորման կենտրոններ պարունակող գաուսյան շղթաներ են:

Երկար շղթայավոր ճյուղավորումների սահմանումից հետևում է, որ ճյուղավորման օղակների թիվը չի կարող շատ մեծ լինել: Այն սովորաբար փոքր է 100-ից: Եթե m –ով նշանակենք ճյուղավորումների թիվը, $\overline{P}_n$-ով ճյուղի պոլիմերման միջին թվային աստիճանը, ապա ճյուղավորված մակրոմոլեկուլում առկա օղակների n թվի համար կգրենք՝

$$n = m\left(f - 1\right)\overline{P}_n + \overline{P}_n :$$

Մակրոմոլեկուլների ճյուղավորման մոդելները հաշվի չեն առնում ճյուղավորման օրինաչափությունները: Սովորաբար համարում են, որ ճյուղավորման և աճի պրոցեսն ակնթարթային է և միատեսակ: Իրականում մակրամոլեկուլների կառուցվածքային փոփոխությունները իրականանում են որոշակի ժամանակահատվածում, համապատասխանաբար տարբեր է լինում նաև նրանց ճյուղավոր-

ման աստիճանը: Նման մակրոմոլեկուլներին կանվանենք ***քառասյունորեն ճյուղավորված***:

Բնականաբար, ճյուղավորված մակրոշղթաները, բացի ըստ մոլեկուլային զանգվածի պոլիդիսպերսությունից, պետք է բնորոշվեն նաև ***ըստ կողմնային ճյուղավորումների պոլիդիսպերսությամբ***: Հարկ է իմանալ նաև կողմնային ճյուղավորումների կախումը պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածից, ինչպես նաև գնահատել ճյուղավորումների բաշխման հավասարաչափությունը մակրոշղթայի երկայնքով:

Այն ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների համար, որոնց կողմնային ճյուղավորումների երկարությունը համեմատելի է մակրոմոլեկուլի հիմնական շղթայի երկարության հետ, ***ծայր-ծայր հեռավորությունների միջին քառակուսային արժեք*** հասկացությունը կորցնում է իմաստը: Նրանք բնորոշվում են ***իներցիայի շառավղի միջին քառակուսային արժեք*** հասկացությամբ միայն, որը, ինչպես հիշում ենք, մակրոշղթայի ցանկացած տարրի միջին քառակուսային հեռավորությունն է նրա ծանրության կենտրոնից: Նման մակրոշղթայի չափերի միակ բնութագրիչը ***իներցիայի շառավիղն*** է: Բնականաբար, ինչքան ավելի է ճյուղավորված մակրոմոլեկուլը, այնքան ավելի փոքր է նրա իներցիայի շառավիղը:

Այժմ քննարկենք ճյուղավորված մակրոմոլեկուլների չափերը:

Սովորաբար բաղդատում են նույն մոլեկուլային զանգվածով ճյուղավորված և գծային մակրոմոլեկուլների իներցիայի շառավիղների միջին քառակուսային արժեքների հարաբերությունները՝

$$g = \overline{R_g^2} \Big/ \overline{R_l^2}$$

Մոնոդիսպերս, աստղաձև ճյուղավորումներով եռաֆունկցիոնալ գաուսյան մակրոմոլեկուլների համար ստացվել է՝

$$g_{st} = \left[\frac{4m}{9\pi} + \left(1 + \frac{m}{7} \right)^{1/2} \right]^{-1/2},$$

իսկ քառաֆունկցիոնալ ճյուղավորումների համար՝

$$g_{st}=\left[\frac{4m}{3\pi}+\left(1+\frac{m}{6}\right)^{1/2}\right]^{-1/2}:$$

Մոնոդիսպերս, կանոնավոր ձևով դասավորված, f ֆունկցիոնալությամբ միանման սանրաձև մակրոմոլեկուլների համար ստացվել է՝

$$\begin{aligned} &g_{gr}\left[1+m\gamma\left(f-2\right)\right]^3=1+\frac{m\gamma\left(f-2\right)}{m+1}\left[2m+1+3\gamma\left(m+1\right)\right]+ \\ &+\gamma^2\left(f-2\right)^2 m\left(m-1\right)\left(1+3\gamma\right)+m\gamma^2\left(f-2\right), \end{aligned} \qquad (7.1)$$

որտեղ γ-ն մոնոմերների թվի հարաբերությունն է ճյուղում (n) և մակրոմոլեկուլի կմախքում (n_w):

$1+m\gamma\left(f-2w\right)$ մեծությունը հավասար է ճյուղավորված շղթայի և կմախքի զանգվածների հարաբերությանը: Ստացված տվյալները $f=3$ դեպքում մոտ են (7.1) արտահայտությունից ստացված տվյալներին:

Հետաքրքիր է դիտարկել g-ի արժեքների փոփոխությունը տարբեր մոդելների համար:

Վիճակագրորեն ճյուղավորված շղթայի համար՝

$$g_{st}=\begin{cases}\dfrac{2,66}{m^{0,5}} & f=3\\[2ex] \dfrac{1,53}{m^{0,5}} & f=4\end{cases}:$$

Սանրաձև գաուսյան կծիկի համար՝ $\left(\gamma<1\right)$;

$$g_{gr}\simeq\left(1+3\gamma\right)/\left[1+m\gamma\left(f-2\right)\right]: \qquad (7.2)$$

Այսինքն՝ սանրաձև կառուցվածքի դեպքում f -ի աճին զուգընթաց g-ի նվազումն ավելի զգալի է, քան վիճակագրականի դեպքում:

Պոլիդիսպերս, վիճակագրորեն բաշխված ճյուղավորումներով մակրոշղթաների համար ճիշտ են հետևյալ առնչությունները՝

f-=3 դեպքում ՝

$$g_{wst} = \frac{6}{\overline{m_w}} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2 + \overline{m_w}}{\overline{m_w}} \right)^{1/2} \ln \left(\frac{\left(2 + \overline{m_w}\right)^{1/2} + (\overline{m_w})^{1/2}}{\left(2 + \overline{m_w}\right)^{1/2} - (\overline{m_w})^{1/2}} \right) - 1 \right] : \qquad (7.3)$$

f-=4 դեպքում՝

$$g_{wst} = \frac{1}{\overline{m}_w} \ln\left(1 + \overline{m}_w\right) : \qquad (7.4)$$

Նշենք, որ այս արդյունքների ստացման ժամանակ ենթադրվել է, որ ուղիղ համեմատականություն գոյություն ունի m-ի և M-ի միջև: Բացի այդ՝ ընդունվել է, որ շղթաների վիճակագրական կոշտությունը կախված չէ ճյուղավորվածությունից, այսինքն՝ Կունի սեգմենտի արժեքը նույնն է ճյուղավորված և գծային մակրոշղթաների համար:

7.1.2. Երկարաշղթա ճյուղավորման պոլիդիսպերսության որոշման բացարձակ մեթոդ

Այս մեթոդով աշխատելիս ճյուղավորումների թվի և երկարության որոշում իրականացվում է առանց ճյուղավորման որևէ մոդելի կամ չափանմուշային տվյալների հաշվառման: Մեթոդի օգտագործումը հիմնվում է այն ենթադրության վրա, որ կողմնային ճյուղի միացման տեղը ավելի թույլ է, քան մակրոշղթայի մնացյալ տիրույթները: Որոշակի քիմիկատների օգնությամբ ճյուղը պոկվում է մակրոշղթայից, այդ ընթացքում և՛ պոկված ճյուղերը, և՛ մակրոշղթաները մնում են լուծույթում:

Երկարաշղթա ճյուղավորումների պարամետրերը հաշվարկելու համար հարկավոր է որոշել պոլիմերի մոլեկուլային զանգվածները մինչև ճյուղավորման առանձնացումը (M_n^1, M_w^1) և առանձնացումից հետո (M_n^2, M_w^2): Այս տեղեկատվությունը միանգամայն բավարար է ճյուղերի և հիմնական շղթայի միջին թվային(m_n) և միջին զանգվածային (m_w) մոլեկուլային զանգվածները որոշելու համար:

$$m_n = \left(M_n^1 / M_n^2\right) - 1,$$

$$m_w \cong \left(M_n^1 M_w^1 - M_{0w}^1 M_{0n}^1\right) / 2M_n M_w,$$

$$M \cong \left(M_n^1 - M_1\right) / m_n,$$

$$M_{0n} = -\frac{M_1^n}{\alpha_w \alpha_0^{-1} + m_1}\left\{\frac{\alpha_w}{\alpha_0} + m_1\sqrt{\frac{M_w^2}{\alpha_0 M_n^1} - \frac{\alpha_w}{\alpha_0 M_n}}\left(1 - \frac{M_w^1}{\alpha_0 M_1^n}\right)\right.,$$

$$M_w^2 / M_n^1 \le \alpha_0 \equiv M_{w1} / M_{n2} \le M_w^2 / M_{w1}$$

$$1 \le M_{w1} / M_{n2} \le M_w^1 / M_n^1,$$

որտեղ α_0 -ն և α_w -ն հիմնական ու ճյուղավորված շղթաների միջին զանգվածային և միջին թվային մոլեկուլային զանգվածների հարաբերություններն են:

7.2. ԿԱՐՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

Կարված պոլիմերները հույժ կարևոր կիրառություններ ունեն ժամանակակից տեխնիկայում և կենցաղում: Դրանք լայնորեն օգտագործվում են որպես ջերմակայուն շինարարական նյութեր, սոսինձներ, լաքեր, ռեզիններ, հումք զանազան կենցաղային առարկաների ու բժշկական սարքավորումների պատրաստման համար և այլն: Այլ կերպ, դրանք կոչվում են ***եռաչափ*** պոլիմերներ: Տարածված են նաև բնության մեջ: Բնորոշ ներկայացուցիչ է ***բնական բուրդը***:

Հաճախակի միջմոլեկուլային կապերով մակրոմոլեկուլները հանդես են բերում արտահայտված կոշտություն, ամրություն, բացարձակապես անլուծելի են: Միջմոլեկուլային կապերի քանակի նվազմանը զուգընթաց նվազում է նրանց ***փխրունությունը***, աճում է ***էլաստիկությունը***: ***Անլուծելի են*** և տաքացնելիս չեն անցնում մածուցիկ հոսելիության վիճակի (***չեն հալվում***): Բաղկացած են միմյանց հետ քիմիական կապերով կապված գծային մակրոշղթաներից:

Կարված պոլիմերները, ի տարբերություն սովորական պոլիմերների, բաղկացած են միմյանց հետ ***միջմոլեկուլային քիմիական կապերով*** կապված մակրոմոլեկուլներից: Կարման աճին զուգընթաց աճում է նրանց կոշտությունն ընդհուպ մինչև սովորական պինդ մարմինների առաձգական հատկությունների ձեռքբերում:

Պոլիմերների կարումն իրականացվում է դրանց որոշակի օգտակար յուրահատկություններով օժտելու նպատակով: Դրանք չեն լուծվում, չեն հալվում, չեն դեֆորմացվում ընդհուպ մինչև բարձր ջերմաստիճաններ, որոնց դեպքում սկսվում է նրանց քայքայման պրոցեսը:

Իհարկե, այդ հատկությունները խիստ գնահատելի են պոլիմերների ջերմամեխանիկական վարքի կարգավորման նկատառումներով: Սակայն, մյուս կողմից, կարված պոլիմերները հենց չլուծվելու և չհալվելու պատճառով, այլևս օգտագործելի չեն որպես երկրորդական հումք այլ առարկաներ ստանալու համար: Ուստի դրանք չարիք են ***բնապաշտպանական*** նկատառումներով, քանի որ դրանցից ազատվելու միակ ուղին այրումն է, որի արդյունքը շրջակա միջավայրի աղտոտման նկատառումներով ակնհայտ է:

Պոլիմերների կարումն իրականացվում է նրանց հարևան մակրոմոլեկուլների միջև քիմիական կապերի գոյացման միջոցով, օրինակ՝ ***կաուչուկի վուլկանացումը***: Ընդ որում, այդ ընթացքում նախ գոյացնում են ճյուղավորված մակրոմոլեկուլներ, որոնք որոշակի պայմանների դեպքում վերաճում են եռաչափ գոյակցությունների:

Եռաչափ ցանցեր կարող են գոյանալ նաև բազմաֆունկցիոնալ մոնոմերների պոլիմերման արդյունքում կամ պոլիմերների վրա ***արտաքին գործոնների՝ ջերմաստիճանի, իոնացնող ճառագայթման, թթվածնի*** և այլ ազդեցությունների հետևանքով: Հարևան մակրոշղթաների կամ միևնույն մակրոշղթայի՝ միմյանցից հեռացված մասերի միջև գոյացած կովալենտ կապերը կոչվում են ***քիմիական***՝ դրանք անդարձելի են: Ի տարբերություն կովալենտ կապերի, այլ բնույթի կապերը (***իոնական, կոորդինացիոն, ջրածնական*** և այլն) դարձելի են՝ կարող են վերանալ առանց մակրոշղթաների քայքայման ջերմաստիճանի, լուծիչների և այլ գործոնների ազդեցության տակ: Նման կապերը կոչվում են ***ֆիզիկական***:

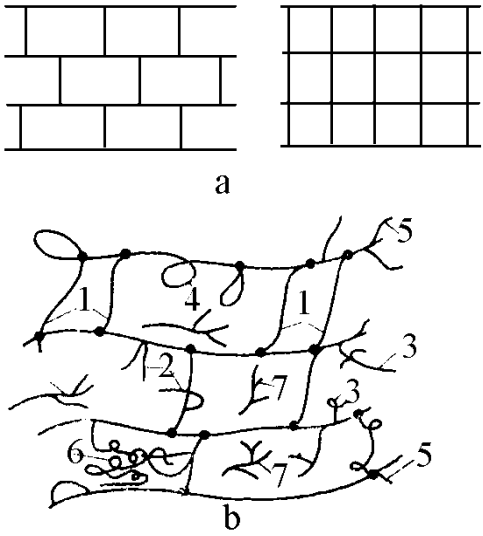
Պոլիմերային ցանցերը լինում են ***կատարյալ*** և ***ոչ կատարյալ***: Իրական պոլիմերային ցանցերը սովորաբար շատ բազմազան են և պարունակում են տարբեր տեսակի տարրեր (տե՛ս նկ. 7.2-ը):

Տարբերակում են ***ակտիվ*** և ***ոչ ակտիվ*** շղթաներ: Ակտիվ շղթաները (ըստ Ֆլորիի՝ ***ակտիվ էլաստիկ տարրերը***) գոյանում են երկու կողմից իրականացված կարումների արդյունքում, ուստի մակրոշղթաների դեֆորմացման ժամանակ ունակ են որոշակի ծանրաբեռնվածություն կրելու: Ոչ ակտիվ շղթաները միայն մի ծայրով ցանցին կպած մակրոմոլեկուլներն են, ոչ մեծ ճյուղավորումներով և մակրոշղթաների ազատ ծայրերով:

Կարված պոլիմերում անխուսափելիորեն պարունակվում են նաև ցանցին չմիացած, այսպես կոչված, ***գերեվարված*** (գրավված) մակրոմոլեկուլներ (տե՛ս նկ. 7.2-ի b-ն): Դա պոլիմերի լուծելի մասն է, այսպես կոչված՝ ***զոլ ֆրակցիան*** (s), որը կարող է չլուծվող ֆրակցիայից $(G_0 = 1 - s)$ (***գել ֆրակցիայից***)) անջատվել լուծիչով էքստրակտելու (կորզելու) միջոցով:

Կարված պոլիմերների ուռումը պետք է տարբերել շղթայական մակրոմոլեկուլների ուռումից: Տարածական ցանցի առկայության դեպքում պոլիմերային նմուշը սկզբունքորեն անլուծելի է անկախ լուծիչի որակից և լուծման պայմաններից, որովհետև միջմոլեկուլա-

յին կապերն այս դեպքում քիմիական են, իսկ չկարված պոլիմերային նմուշը, եթե սահմանափակ ուռում է ինչ որ լուծիչում, ապա լուծման պայմանների որոշակի փոփոխությունների դեպքում, օրինակ՝ ջերմաստիճանը բարձրացնելու արդյունքում, իսկական լուծույթ կարող է գոյացնել:



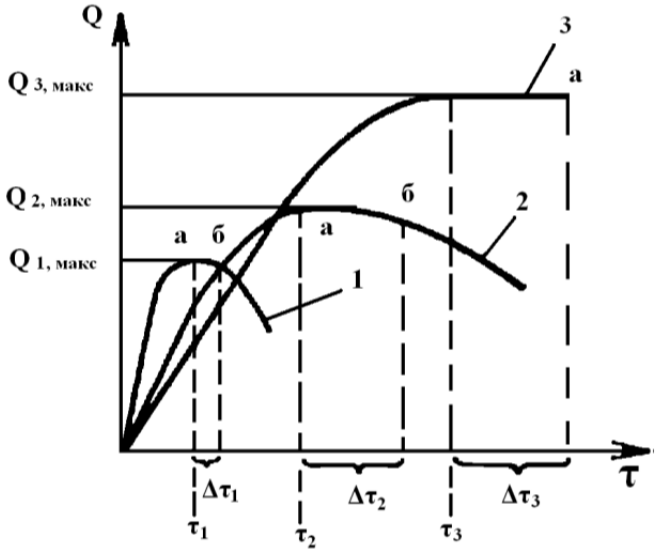
7.2. Կարված կառուցվածքների տեսակները. a-կատարյալ ցանցեր; b-իրական ցանցեր; 1-ակտիվ շղթաներ; 2-ոչ ակտիվ շղթաներ; 3-փոքր ճյուղավորումներ; 4-օղակներ; 5-կարճ ազատ ծայրեր; 6-խաճումներ; 7-զոլ ֆրակցիա

Կարված պոլիմերների պարամետրերը հետազոտվում են զանազան քիմիական և ֆիզիկական եղանակներով, որոնք մենք չենք քննարկի: Նշենք, որ առաջիկայում այլևս չենք անդրադառնա կարված պոլիմերներին, քանի որ քննարկվելիք մեթոդները, որոնք կիրառվում են պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի հետազոտման

համար, հիմնվում են պոլիմերների լուծույթների հետազոտման վրա, իսկ կարված պոլիմերները, դարձյալ շեշտենք՝ **անլուծելի են**:

Նկ. 7.3-ում ներկայացված է որոշ պոլիմերների ուռելու կինետիկան:

Եթե կոմպոնենտների միջև խնամակցություն կա, ապա միմյանց խառնվելու դեպքում նրանք ինքնաբերաբար դիսպերսվում են ընդհուպ մինչև մոլեկուլային լուծույթի գոյացում:



Նկ. 7.3. Պոլիմերների ուռման կինետիկան.
1. անսահմանափակ ուռող կամ ցածր մոլեկուլային զանգվածով; 2. մեծ մոլեկուլային զանգվածով կամ ճյուղավորված; 3. մեծ մոլեկուլային զանգվածով սահմանափակ ուռող և ուժեղ միջմոլեկուլային փոխազդեցությամբ պոլիմերներ

Այդ պրոցեսն ուղեկցվում է համակարգի ***ազատ էներգիայի*** նվազմամբ և ***էնտրոպիայի*** աճով: Արդյունքում գոյանում է միափուլ համակարգ, որում բացակայում է փուլերի բաժանման սահմանը:

Իրական պոլիմերային լուծույթները ունեն բնորոշ յուրահատկություններ, որոնցով նրանք տարբերվում են ցածրամոլեկուլային նյութերի լուծույթներից և պայմանավորված են պոլիմերի և լուծիչի մոլեկուլների չափերի հսկայական տարբերությամբ:

Նկար 7.3-ի համաձայն՝ մինչև a կետը բոլոր պոլիմերների համար դիտվում է ուռման աստիճանի աստիճանաբար դանդաղող աճ: a կետում լուծման արագությունը հավասարվում է ուռելու արագությանը և որոշ ժամանակ ուռելու արագությունը չի փոխվում: ճ կետում լուծման արագությունը սկսում է գերակշռել ուռելու արագությանը: a և ճ կետերի միջև նմուշերն ունեն ուռման առավելագույն Q աճ Δτ ժամանակահատվածում:

Ուռման կորերի համեմատումից կարելի է եզրակացնել, որ ինչքան փոքր է մոլեկուլային զանգվածը, այնքան քիչ է ճյուղավորվածությունը և միջմոլեկուլային փոխազդցությունները և այնքան մեծ է ***ջերմադինամիկական խնամակցությունը*** պոլիմերի և լուծիչի միջև, այնքան ավելի փոքր են Qmax-ը և Δτ -ն:

Շատ մեծ մոլեկուլային զանգվածի կամ ուժեղ միջմոլեկուլային փոխազդեցության դեպքում որոշ պոլիմերներ, օրինակ՝ սպիտակուցները շատ դանդաղ են լուծվում և կարող են բավականին երկար ժամանակ պահպանել ուռման առավելագույն աստիճան, այսինքն՝ բնորոշվում են սահմանափակ ուռումով: Նման պոլիմերների լուծման համար պահանջվում է խառնում, ջերմաստիճանի ավելացում, որի արդյունքում նվազում են միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները և աճում է մակրոշղթաների շարժունակությունը, որի հետևանքով էլ աճում է նրանց լուծելիությունը:

Սահմանափակ ուռումը – պոլիմերի փոխազդեցությունն է ցածրամոլեկուլային հեղուկների հետ, որը չի ուղեկցվում լուծմամբ: Դա դիտվում է պոլիմերի և լուծիչի ցածր խնամակցության դեպքում, ինչպես նաև այն պոլիմերների համար, որոնք բաղկացած են ամուր քիմիական կապերով միմյանց կապված տարածական ցանցերով: Հազվադեպ է լինում, որ միջմոլեկուլային կապերը մակրոմոլեկուլ-

ների միջև չեն նվազեցնում լուծիչի դիֆուզիան պոլիմերի զանգվածի մեջ: Ուստի սկզբում ուռումը ընթանում է շատ արագ: Սակայն ցանցի օղակների միջև ընկած տիրույթների հետ ունեցած փոխազդեցության հետևանքով գոյացած սոլվատացիան նվազեցնում է նրանց շարժունակությունը: Արդյունքում պրկվում են միջցանցային տիրույթները, մակրոմոլեկուլներն ուղղվում են, նվազում է համակարգի ***էնտրոպիան***: Այդ ընթացում ուռման աստիճանն աճում է:

Տարածական ցանցի խտության աճի հետևանքով ուռման աստիճանը և արագությունը նվազում են: Բնականաբար նկարագրված պրոցեսում ուռեցման աստիճանը նվազում է: Կորերի վրա գոյացած հորիզոնական հատվածների համապատասխանող ուռեցման աստիճանը կոչվում է ուռման ***առավելագույն*** կամ ***հավասարակշիռ*** աստիճան: Լուծիչի գոլորշիներում պոլիմերի ուռման արագությունը շատ ավելի քիչ է, քան լուծիչում, սակայն ուռման առավելագույն աստիճանը նույնն է:

Լուծման ընթացքում պոլիմերների ուռումն ուղեկացվում է ***միջմոլեկուլային ջրածնական կապերի***, ինչպես նաև առավելագույնս պրկված ներմոլեկուլային կապերի քայքայմամբ, որի արդյունքում ***ազատ ռադիկալներ*** են գոյանում, որոնք ունակ են դեստրուկցիոն պրոցեսներ հարուցել մակրոմոլեկուլներում: Այդ պրոցեսներն ավելի ինտենսիվ են լինում, եթե լուծիչն ինքը ևս ունակ է օքսիդանալու: Նման փաստերի ամրագրումը պոլիմերների համար շատ գնահատելի է նրանց կիրառական հատկությունները կարգավորելու առումով:

Արտաքին պայմանների փոփոխության դեպքում ***սահմանափակ*** ուռումը կարող է ձևափոխվել ***անսահմանափակի*** և հակառակը:

Պոլիմերների ուռման և լուծման դեպքում հնարավոր են ծավալի նվազման պրոցեսներ, այսինքն՝ պոլիմերի և լուծիչի ծավալների ադիտիվության խախտում: Դրա արժեքը կախված է պոլիմերի և լուծիչի բնույթից:

Պոլիմերային լուծույթների համար բնորոշ են նաև ***գել*** և ***դոնդող*** (զոլ) վիճակները: Գելեր և դոնդողներ անվանում են երկկոմպոնենտ համակարգերին, որոնք տարածական ցանցաձև կառուցվածքներ են: Դրանք կարող են գոյանալ նաև իսկական լուծույթներում բավականաչափ խիտ կոնցենտրացաների դեպքում:

Դոնդողների տարբերությունը սովորական լուծույթներից այն է, որ լուծույթներում դոնդողներն անընդհատ գոյանում և անհետանում են ջերմային շարժման առկայության պատճառով, այսինքն՝ ֆլուկտուացիոն բնույթ ունեն, իսկ դոնդողներում դրանք չեն քանդվում ջերմային շարժման պատճառով: Սակայն որոշ դեպքերում դոնդողներում ևս ջերմային շարժման ազդեցության տակ հեղուկանում են ջերմաստիճանը բարձրացնելու դեպքում: Այդ պրոցեսը կոչվում է դոնդողի հալում:

Առաջին տիպի դոնդողները նրանք են, որոնցում տարածական ցանցերը գոյացել են քիմիական կապերի հաշվին, իսկ երկրորդներում տարածական ցանցերը գոյացել են այլ բնույթի փոխազդեցությունների արդյունքում: Տաքացման դեպքում առաջին տեսակի դոնդողները կհալվեն, իսկ երկրորդները՝ ոչ:

Հանձնարարվող աշխատանքներ

1. ***Գել-ֆրակցիայի տոկոսային պարունակության որոշումը ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ենթարկված պոլիմերային նմուշում:***

Առաջարկվող պոլիմերային թաղանթը ենթարկել ճառագայթահարման ուլտրամանուշակագույն լույսով 5, 10, 20, 30 րոպե տևողություններով: Ճառագայթումն իրականացնել օդի առկայության պայմաններում: Նմուշների հեռավորությունը լամպից՝ 30 սմ: Անալիտիկ կշեռքով յուրաքանչյուր նմուշից կշռել 0,1 գ, տեղավորել Սոքսլետի ապարատում և էքստրակտել համապատասխան լուծիչում 8 ժամ տևողությամբ: Այնուհետև նմուշները հանել ապարատից, ենթարկել

վակուումային չորացման մինչև հաստատուն կշիռ և հաշվարկել չլուծված պոլիմերի քանակը (գել ֆրակցիան) նմուշում (նմուշի էլեկտային կշռից հանում են վերջնական կշիռը և որոշում գել ֆրակցիայի տոկոսը նմուշում):

2. ***Որոշել առաջարկված պոլիմերային նմուշի ճյուղավորվածության աստիճանի փոփոխման դինամիկան՝ օգտվելով Սոքսլետի սարքից և օգտվելով մածուցիկաչափության եղանակից: Ճյուղավորման աստիճանի փոփոխությունն իրականացվում է պոլիմերային նմուշը ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման ենթարկելու միջոցով:***

ԳԼՈՒԽ 8. ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐ

Հայտնի է, որ ***մակերևութային ակտիվ նյութերը*** ցածրամոլեկուլային միացություններ են: Ուստի առաջին հայացքից տարօրինակ է թվում այդ նյութերի քննարկումը տվյալ դասընթացում:

Պարզվում է, որ պոլիմերների մոլեկուլային բնութագրերի որոշման մեր կողմից քննարկված մեթոդները շատ արդյունավետ և առանց դժվարության կիրառվում են մակերևութային ակտիվ նյութերի ցածր կոնցենտրացիոն տիրույթներում, նրանց միցելային բնութագրերի հետազոտման նպատակով: Առանձնապես արդյունավետ են պոլիմերների հետազոտման նպատակով կիրառվող այնպիսի ինֆորմատիվ և լայնորեն կիրառվող մեթոդներ, ինչպիսիք են մածուցիկաչափությունը և լուսացրումը: Դրանք թույլ են տալիս ստանալ միանգամայն արժանահավատ տվյալներ միցելների ***միջին միցելային զանգվածների***, ***չափերի***, ***ձևի*** և նրանց հետ ընթացող զանազան պրոցեսներում դրանց ***փոփոխությունների*** վերաբերյալ:

Մակերևութային ակտիվ նյութեր են կոչվում այն միացությունները, որոնք ունեն հստակ արտահայտված երկակի բնույթ՝ բաղկացած են բավականաչափ երկար ածխաջրածնային պոչից և հեշտությամբ հիդրատացվող բևեռային գլխիկից:

Դրանց կառուցվածքային օրինաչափությունները դիտարկենք մակերևութային ակտիվ նյութերի ջրային լուծույթների օրինակի վրա:

Բևեռային կառուցվածք ունեցող նյութերը լավ են լուծվում ջրում: Այս փաստի բացատրությունը հետևյալն է՝ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլը ջրային միջավայրում ինտենսիվորեն ձգվում է ջրի մոլեկուլների կողմից, որը պայմանավորված է ջրի և լուծվող նյութի դիպոլային կառուցվածքով մոլեկուլների փոխադարձ կողմնորոշմամբ: Իսկ եթե ջրային միջավայրում հայտնվում է ոչ բևեռային կա-

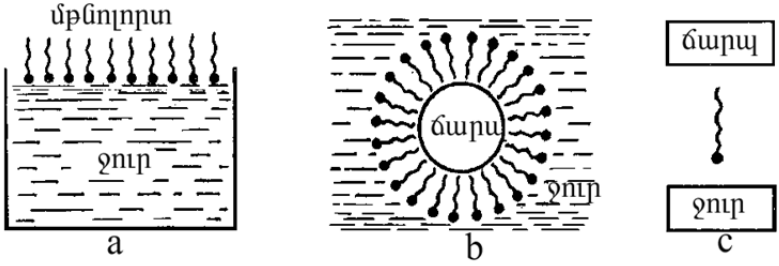
ռուցվածքով մոլեկուլ, ապա դրա և ջրի մոլեկուլների միջև ոչ միայն ձգողություն չի առաջանում, այլ նույնիսկ ընդհակառակը՝ ջրային միջավայրը ձգտում է նման մոլեկուլներին դուրս մղել միջավայրից, քանի որ դրանց առկայությունը խոչընդոտում է ջրի մոլեկուլների միջև ջրածնական կապերի առաջացմանը, որ էներգիապես ձեռնտու էր համակարգի ազատ էներգիան նվազագույնը դարձնելու համար: Արդյունքում ոչ բևեռային կառուցվածքի մոլեկուլներ ունեցող նյութը ոչ միայն չի լուծվում ջրում, այլ նույնիսկ խառնուրդի շերտավորում է առաջանում. ծանր բաղադրիչը տեղադրվում է հեղուկի ստորին շերտում, թեթևը՝ վերին:

Վերոհիշյալ օրինաչափություններն ամրագրելու համար բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ ունեցող նյութերին անվանում են նաև ***հիդրոֆիլ*** (ջուր սիրող), իսկ ոչ բևեռային կառուցվածք ունեցող մոլեկուլներով նյութերին՝ ***հիդրոֆոբ*** (ջրից վախեցող) նյութեր (լատիներեն ***հիդրոս***՝ ջուր, ***ֆիլոս***՝ սեր և ***ֆոբոս***՝ վախ բառերից):

Եվ այսպես՝ բևեռային կառուցվածքով նյութը լավ է լուծվում ջրում, ոչ բևեռային կառուցվածքով նյութը չի լուծվում ջրում՝ շերտավորվում է:

Այժմ տեսնենք, թե ի՞նչ տեղի կունենա, եթե ջրային միջավայրում հայտնվեն, այսպես կոչված, ***ամֆիֆիլ (երկսեր)*** մոլեկուլներ, որոնց կազմում քիմիական կապերով իրար են միացված հիդրոֆիլ և հիդրոֆոբ մասեր: Նման մոլեկուլներ ունեցող նյութերի դասական օրինակ են օճառները, ինչպես նաև կենսաօբյեկտներում հանդիպող շատ մոլեկուլներ: Դրանք բևեռային հիդրոֆիլ գլխիկ և քիմական կապով նրան միացված հիդրոֆոբ, բավականին երկար ածխաջրածնային պոչով մոլեկուլներ են: Պատկերավոր ձևով՝ գրականության մեջ դրանց անվանում են ***«շերեփուկներ».*** միայն պետք է հաշվի առնել, որ շերեփուկի $(-CH_2-)_n$ ածխաջրածնային պոչը բավականին երկար է՝ $n=5\sim 20$: Բնականաբար, նման մոլեկուլները ջրում հայտնվելիս առավելապես կտեղադրվեն մակերևութային շերտում՝ ջրից դուրս տնկելով իրենց հիդրոֆոբ պոչերը (նկ. 8.1a):

Դրա հետևանքով նրանք նվազեցնում են հեղուկի մակերևութային լարվածությունը, ուստի, ինչպես արդեն հիշատակել ենք, նման նյութերը կոչվում են ***մակերևութային ակտիվ նյութեր*** (ՄԱՆ)*:*



8.1. Ջրային միջավայրում ամֆիֆիլ մոլեկուլների վարքի վերաբերյալ

ՄԱՆ են նաև սպիրտները, նավթը, եթերները և այլն: Հեղուկի մակերևութային լարվածության նվազումը տեղի է ունենում նրան խառնուրդների ձևով ՄԱՆ ավելացնելու միջոցով: Ընդհանուր դեպքում դրանց ազդեցության մեխանիզմը հետևյալն է. դրանց մոլեկուլները դուրս են մղվում հեղուկի մակերևույթ շնորհիվ այն բանի, որ նրանց և հեղուկի մոլեկուլների միջև միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուժերը ավելի փոքր են հեղուկի մասնիկների միջև առկա փոխազդեցության ուժերից, ուստի հեղուկի մոլեկուլները ավելի ուժեղ են ձգվում մակերևութային շերտից դեպի հեղուկի խորքը, քան խառնուրդների մոլեկուլները: Տեղակայելով հեղուկի մակերևութային շերտի մոլեկուլներին, դրանով իսկ ՄԱՆ-ի շերտը նվազեցնում է մակերևութային լարվածություն՝ հասցնելով այն իրենց բնորոշ արժեքին:

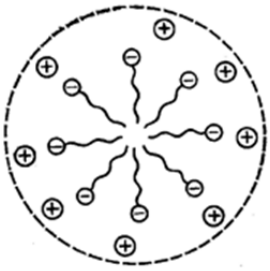
Որոշ նյութեր, օրինակ՝ շաքարը և աղը, մեծացնում են հեղուկների մակերևութային լարվածությունը: Դրանց ազդեցության մեխանիզմը հակառակն է. նրանց մոլեկուլները հեղուկի մոլեկուլների

կողմից ավելի ուժեղ են ձգվում, քան հեղուկի մոլեկուլները միմյանց հետ: Արդյունքում խառնուրդի մոլեկուլներն ընկղմվում են հեղուկի մեջ՝ վերջինիս մոլեկուլներին թողնելով մակերևութային շերտում (նկ. 8.1.a):

Այժմ արդեն պարզ է, թե ինչ սկզբունքով են գործում օճառները: Ոչ բևեռային կառուցվածքով մոլեկուլներ ունեցող կեղտաբծերը, որոնք չեն լուծվում ջրում, պարուրվում են օճառի մոլեկուլների հիդրոֆոբ պոչերով (նկ. 8.1.ճ): Այժմ արդեն նման գոյակցությունը իր հիդրոֆիլ գլխիկների շնորհիվ հեշտությամբ լուծվում է ջրում և ապահովում լվացման պրոցեսը:

Այսինքն՝ ամֆիֆիլի մոլեկուլը կապող օղակի դեր է խաղում ջրային և օրգանական միջավայրերի միջև (նկ. 8.1.c):

Ջրի մեջ ամֆիֆիլի մոլեկուլների քանակի ավելացմանը զուգընթաց, եթե դրանք այլևս չեն տեղավորվում մակերևութային շերտում, ջրային միջավայրում առաջացնում են գնդաձև գոյացություններ (նկար 8.2), որոնցում ամֆիֆիլների հիդրոֆոբ պոչերը թաքնված են ներսում, իսկ հիդրոֆիլ մասերը ուղղված են դեպի ջրային միջավայր: Իոնոգեն խմբերի դիսոցման հետևանքով գնդաձև միցելի շուրջ գոյանում է երկակի էլեկտրոնային շերտ: Նման միցելների փոխազդեցությունը էլեկտրոստատիկական բնույթի են:



8.2. Իոնոգեն ՄԱՆ-ի գնդաձև միցելի սխեման

8.3. Ձողաձև ՄԱՆ-ի ձողաձև և միցելի սխեման

Ամֆիֆիլի մոլեկուլների քանակի ավելացմանը զուգընթաց, դրանք վերադասավորվում են զուգահեռ տեղադրված գլանային միցելների տեսքով (նկ. 8.3)։ Երբ ամֆիֆիլի քանակն էլ ավելի է մեծանում համակարգում (կամ նվազում է ջրի քանակը), ապա ջուրն այլևս չի բավարարում գլանաձև միցելների միջև առկա դատարկությունները լցնելու համար, ուստի դրանք նորից վերադասավորվում են այս անգամ արդեն, այսպես կոչված, ***լամելների*** զուգահեռ շերտերի տեսքով։

Նման համակարգերը օժտված են շատ հետաքրքիր հատկություններով։ Օրինակ՝ նրանք հոսում են, սակայն գլանային մակերևույթների երկայնական և լայնական ուղղություններով՝ միմյանցից տարբերվող վարքով։

Էլ ավելի զարմանալի են հեղուկ բյուրեղային համակարգերի օպտիկական հատկությունները. լույսը տարբեր կերպ է տարածվում լամելներին զուգահեռ և ուղղահայաց ուղղություններով։ Մասնավորապես շատ գնահատելի են լուսային հոսքերը կարգավորելու նրանց հատկությունները, որոնց շնորհիվ ներկայումս հեղուկ բյուրեղները լայնորեն կիրառվում են գիտության մեջ, տեխնիկայում և կենցաղում։

Հեղուկ բյուրեղային կառուցվածք ունեն նաև կենդանի օրգանիզմների բջիջների միջնապատերը, որոնց միջոցով իրականացվում է նյութափոխանակությունը բջիջի առանձին մասերի միջև։ Նրանք ձևավորվում են ***ֆոսֆոլիպիդների*** միջոցով, որոնք ևս ամֆիֆիլներ են, միայն թե ի տարբերություն սովորական ամֆիֆիլների, բաղկացած են երկու, երբեմն նույնիսկ՝ երեք պոչերից։ Նման ամֆիֆիլների կրկնակի պոչերը խոչընդոտում են միցելների գոյացմանը, ուստի դրանք առաջացնում են շերտավոր պատեր, որոնցով էլ բջիջը մեկուսացվում է շրջակա միջավայրից և բաժանվում առանձին տիրույթների։

Եվ այսպես, ՄԱՆ-ի լուծույթները գոյանում են ինքնաբերաբար,

փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում մոլեկուլային բնույթի են՝ կոնցենտրացիայի աճին զուգընթաց նրանցում գոյանում են ամֆիֆիլ մոլեկուլներից բաղկացած միցելներ, կոնցենտրացիայի հետագա աճի դեպքում գոյանում են հեղուկ բյուրեղներ:

ՄԱՆ-ի լուծույթներում միցելների գոյացումը տեղի է ունենում ՄԱՆ-ի որոշակի կոնցենտրացիայի դեպքում, որը կոչվում է ***միցելագոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիա*** (ՄԿԿ): ՄԿԿ-ի հասնելուց հետո լուծույթի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների կախումը կոնցենտրացիայից կտրուկ փոփոխության է ենթարկվում, որն արտահայտվում է համապատասխան կախումների վրա կոտրվածքների գոյացմամբ: Հենց այդ հանգամանքն է ընկած փորձարարական եղանակով ՄԱՆ-երի ՄԿԿ-ի որոշման հիմքում:

ՄԱՆ-ի հավասարակշիռ կոնցենտրացիան կարելի է որոշել ***հեղուկային ինտերֆերոմետրի*** օգնությամբ (նկ. 8.4): Այս գործիքի վրա լուծույթի կոնցենտրացիայի որոշումը հիմնվում է հետազոտվող և չափանմուշ հեղուկների բեկման ցուցիչների համեմատության վրա:

ՄԱՆ-երի քննարկված բնութագրերը հեշտությամբ և բավականին արդյունավետորեն որոշվում են հեղուկային ինտերֆերոմետրերով, ուստի ստորև բավականին մանրամասնորեն ներկայացնում ենք այդ սարքի կառուցվածքը և դրա հետ աշխատելու տեխնիկան:

Գործնական աշխատանքներ

1. *Որոշել առաջարկվող մակերևութային ակտիվ նյութի միցելների բնութագրագկան մածուցիկությունը մածուցիկաչափության եղանակով:*

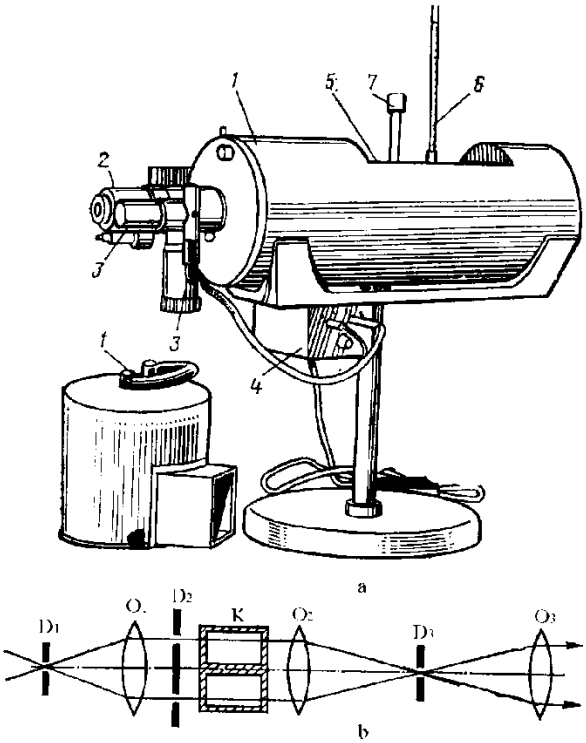
2. *Մածուցիկաչափության եղանակով հետազոտել միջավայրի ազդեցությունը միցելային համակարգի հիդրոդինամիկական վարքի վրա:*

3. Որոշել առաջարկվող մակերևութային ակտիվ նյութի միցելազոյացման կրիտիկական կոնցենտրացիան ինտերֆերոմետրիայի եղանակով: Օգտագործել ИТР-2 ինտերֆերոմետրը, որի աշխատանքի սկզբունքը, ինչպես նաև աշխատանքի կատարման ընթացքը բերված է ստորև:

8.1. ՀԵՂՈՒԿԱՅԻՆ ԻՆՏԵՐՖԵՐՈՄԵՏՐ

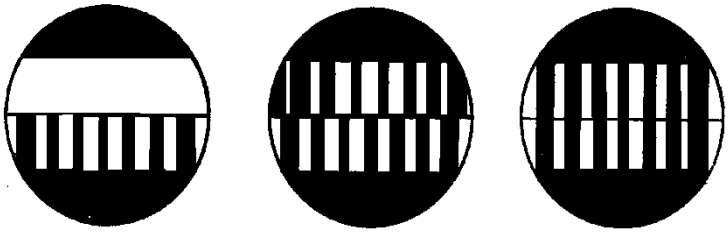
Ինտերֆերոմետրի գործողությունը հիմնվում է կրկնակի ճեղքից գոյացող դիֆրակցիայի երևույթի վրա: Գործիքի սկզբունքային սխեման բերված է նկար 8.4-ում:

D_1 նեղ ճեղքից և O_1 օբյեկտիվից ելնող լույսի զուգահեռ փունջը անցնում է երկու ճեղք ունեցող D_2 դիաֆրագմայի միջով և հավաքվում է դիտախողովակի O_2 օբյեկտիվի D_3 ֆոկալ հարթության մեջ: D_2 դիաֆրագմայի ճեղքերում լույսի դիֆրակցիայի հետևանքով, D_3 հարթության մեջ գոյանում է ինտերֆերենցիոն շերտերի համակարգ, որը դիտվում է O_3 օկուլյարի միջոցով: Ճառագայթների ճանապարհին, O_1 և O_2 օբյեկտիվների միջև, D_2 դիաֆրագմային ճեղքի դիմաց տեղադրվում է K երկխոռոչ կյուվետը, որի խոռոչներից մեկը լցված է չափանմուշով, մյուսը՝ հետազոտվող լուծույթով: Կյուվետը զբաղեցնում է միայն օբյեկտիվի առջևի տարածքի վերին մասը: Լույսի զուգահեռ փնջի ներքին մասը անցնում է կյուվետի տակով և գոյացնում է ինտերֆերենցիոն շերտերի ստորին՝ անշարժ, մասը: Վերին մասն անցնում է կյուվետի միջով և գոյացնում շերտերի վերին՝ շարժական, մասը (նկ. 8.5):



8.4. Հեղուկային ինտերֆերոմետրի ընդհանուր տեսքը (a) և սկզբունքային սխեման (b). 1-Պատյան, 2- դիտախողովակ օկուլյարով, 3-միկրոչափիչ պտուտակ, 4-լուսավորող լամպի տրանսֆորմատոր, 5-ջերմախցիկ, 6-ջերմաչափ, 7-խառնիչ

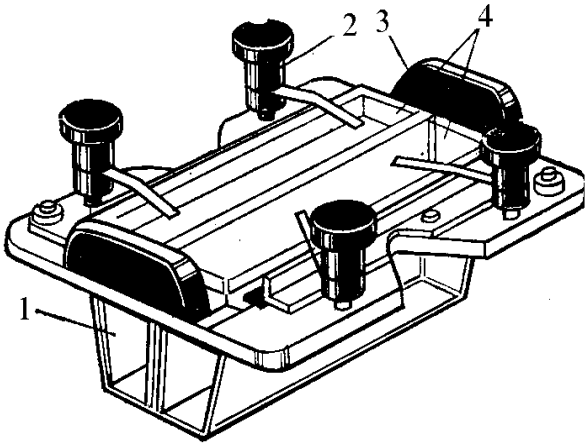
Հետազոտվող և չափանմուշային հեղուկների բեկման ցուցիչների տարբերության հետևանքով, D_2 դիաֆրագմայի տարբեր ճեղքերով թափանցած ճառագայթների ընթացքի լրացուցիչ տարբերությունը, հանգեցնում է օկուլյարում դիտվող ինտերֆերենցիոն շերտերի վերին համակարգի շեղման: Եթե ընթացքի տարբերությունը կյուվետի երկու խոռոչում էլ հավասար է զրոյի, ապա ինտերֆերենցիոն շերտերի վերին համակարգը համընկնում է ստորին անշարժի հետ (նկ. 8.5 ա): Կյուվետի խոռոչների միջև ճառագայթների ընթացքի տարբերության առկայության դեպքում շերտերի վերին համակարգը որոշ չափով շեղվում է ստորինի նկատմամբ, որը պայմանավորված է հետազոտվող հեղուկների բեկման ցուցիչների տարբերությամբ (նկ. 8.5բ): Եթե ճառագայթների ընթացքի տարբերությունը կյուվետի խոռոչներում զգալի է, ապա շերտերի վերին համակարգը կշեղվի օկուլյարի տեսադաշտից և նրա տեղում պայծառ շերտը կլինի տեսանելի (նկ. 8.5 ա):



8.5. Ինտերֆերենցիոն շերտերի սխեման

Կոմպենսացնող կառույցի հետ կապված 3 պտուտակի օգնությամբ (տե՛ս նկ. 8.6a-ն) հնարավոր է համընկեցնել վերին և ստորին ինտերֆերոնցիոն շերտերը: 3 պտուտակի ցուցնակի ցուցումները բնութագրում են ճառագայթների ընթացքի և հետազոտվող ու չափանմուշային հեղուկների բեկման ցուցիչների տարբերությունները խոռոչներից երկուսում: Միկրոմետրիկ պտուտակն ունի երկու ցուց-

նակ, որոնցից մեկը՝ անշարժը, ունի 30 բաժանմունք, իսկ երկրորդը՝ շարժականը՝ 100: Այսպիսով, կոմպենսացման ողջ ցուցնակը բաժանված է 3000 բաժանմունքի:



8.6. ИТР-2 ինտերֆերոմետրի կյուվետը

Ինտերֆերենցիոն պատկերը դիտում են գլանաձև (2) օկուլյարով որն ունի դիտողի աչքին հաճո հստակություն հարմարեցնելու հարմարանք:

Հետազոտվող և չափանմուշային հեղուկներով կյուվետը տեղադրված է ջերմախցիկում, որի բեկման ցուցիչը քիչ է տարբերվում հեղուկների բեկման ցուցիչից: Ջերմախցիկն ունի ջերմաչափ (6) և խառնիչ (7):

Ինտերֆերոմետրի վրա աշխատանքը սկսելուց առաջ անհրաժեշտ է ճշգրտել վերին և ստորին ինտերֆերենցիոն պատկերների համընկնումը դատարկ և ջուր պարունակող ջերմախցիկների դեպքում:

Հեղուկների համար նախատեսված կյուվետները տեղադրված են բռնակ (3) ունեցող ընդհանուր շրջանակում (նկ. 8.6) ունեն երկու

խոռոչ (1): Խոռոչներից երկուսն էլ ծածկվում են ապակյա կափարիչներով (4), որոնք խոռոչներին են սեղմվում (2) սեղմիչների միջոցով:

Հարկ է հատուկ ուշադրություն դարձնել կյուվետներին: Աշխատանքի ընթացքում դրանք պետք է դրվեն հատուկ տակդիրի կամ բամբակով լի արկղի վրա: Անթույլատրելի է կյուվետը դնել լաբորատոր սեղանին, քանի որ հնարավոր է վնասել կյուվետի բարակ հիմքը և չափումների ընթացքում կեղտ մտցնել ջերմախցիկի մեջ:

Գործիքի զգայնությունը և չափումների ճշտությունն ուղիղ համեմատական են կյուվետների երկարությունը. որքան այն երկար է, այնքան ավելի հավաստի են ստացված տվյալները: Կյուվետն ընտրում են ինտերֆերոմետրի վերին շերտերի շեղումը այնպես դիտելով, որ հնարավոր լինի կոմպեսացնող հարմարանքի միջոցով շերտերի համընկնում իրագործել:

Կյուվետի երկու խոռոչները լցնելով ստանդարտ հեղուկով՝ որոշում են, այսպես կոչված, կյուվետի զերոն, այսինքն՝ թմբուկի ցուցնակի այն արժեքը, որի դեպքում ինտերֆերենցիոն պատկերները համընկնում են: Հետագայում, բոլոր չափումների մեջ պետք է այդ մեծությամբ ուղղում մտցնել: Օրինակ՝ եթե կյուվետի զերոյին համապատասխանում է 30 միավոր, ապա 50 միավորի հավասար ցուցում ստանալու դեպքում դրանից պետք է հանվի 30-ը:

Խոռոչներից մեկը լցնում են ստանդարտ հեղուկով (լուծիչով), փակում են կափարիչով և ամրացնում սեղմակով: Այնուհետև, մյուս խցիկը լցնում են հեղուկով և դարձյալ փակում կափարիչով: Կյուվետը լցնում են ծավալի 3/4-ից ոչ ավելի, որպեսզի հեղուկը չլցվի կյուվետի մի խցից մյուսը:

Կյուվետը տեղադրում են ջերմախցիկում և ջերմակայունացման համար պահում 3~5 րոպե՝ այդ ընթացքում խառնելով ջերմախցիկի ջուրը: Երբ ջերմակայունացումից հետո ինտերֆերենցիոն պատկերը հաստականա, միկրոմետրի պտուտակը պտտելու միջոցով երկու ինտերֆերենցիոն շերտերն էլ համընկեցնում են, այսպես կոչված, զերոյական շերտի հետ՝ միկրոկոմպենսատորային սարքի միջոցով:

Զրոյական շերտը ճանաչում են գունազարդման բացակայությամբ՝ շերտերի շուրջ տեղադրված գունավոր եզրագծերով, որոնք աճում են զերոյական շերտից հեռանալուն զուգընթաց: Շերտերի համընկնումը պետք է իրականացնել մի քանի անգամ, մինչև ստացված տվյալների հստակ համընկնումը:

Չափումներ կատարելով հայտնի կոնցենտրացիաներով ՄԱՆ-ի լուծույթների համար՝ կառուցում են աստիճանավորման $\Delta m = f(c)$ կորը:

Եթե չափումների ընթացքում կոմպենսատորի ցուցնակը չի բավականացնում, ապա կա՛մ ավելի կարճ կյուվետ են վերցնում, կա՛մ ավելի փոքր կոնցենտրացիայով ՄԱՆ-ի լուծույթ են հետազոտում աստիճանավորման կոր կառուցելու համար:

Աշխատանքի ավարտին կյուվետը խնամքով լվանում են թորած ջրով:

ՄԿԿ-ի որոշումն ինտերֆերոմետրիայի եղանակով հիմնվում է կոնցենտրացիայից կախված՝ ՄԱՆ-ի լուծույթների բեկման ցուցիչների փոփոխության վրա:

Պատրաստում են ՄԱՆ-ի տարբեր կոնցենտրացիաներով լուծույթներ: Սարքի նկարագրության մեջ ցուցված ձևով, թմբուկի վրայից որոշում են Δm-ի արժեքը՝ $\Delta m = m - m_0$, որտեղ m_0-ն կյուվետի զերոյական արժեքն է:

Ստացված տվյալները գրանցում են ստորև բերված աղյուսակում:

Աղյուսակ. Δm -ի փորձարարական արժեքները

NN	ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիան, կմոլ/մ³	m	$\Delta m = m - m_0$

Ստացված տվյալներից ելնելով՝ կառուցում են Δn բեկման ցուցիչներին համեմատական Δm - երի կախումը ՄԱՆ-ի կոնցենտրացիայից:

Գրաֆիկից, $\Delta m = f(c)$ կախման կոտրվածքի արժեքի օգնությամբ, որոշում են ՄԿԿ-ի արժեքը:

Գործնական աշխատանքներ

1. *Մակերևութային ակտիվ նյութերի (նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատ և նատրիումի դոդեցիլսուլֆոնատ) հետազոտում մածուցիկաչափության և լուսացրման մեթոդներով:*

2. *Մածուցիկաչափության մեթոդով հետազոտել ածող մոլեկուլային զանգվածներով պոլիէթիլենգլիկոլների (ՊԷԳ) ազդեցությունը նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի գոյացրած միցելային համակարգի միցելային բնութագրերի վրա: Ուսանողների յուրաքանչյուր զույգ հետազոտում է ՊԷԳ-ի որոշակի մոլեկուլային զանգված: Ամփոփել և մեկնաբանել ստացված տվյալները:*

3. *Գործնական աշխատանքներ հեղուկային ինտերֆերոմետրով աշխատելու տեխնիկայի յուրացման նպատակով:*

Հավելված 1. Մակրոմոլեկուլների (Z) ասիմետրիայի գործակցի և $P(90^0)$ ներքին ինտերֆերենցիայի ֆակտորի կախվածությունը L/λ -ից

L/λ	Ձող		Կծիկ		Գունդ	
	Z	$1/P(90^0)$	Z	$1/P(90^0)$	Z	$1/P(90^0)$
0,05	1,006	1,006	1,014	1,012	1,011	1,010
0,10	1,032	1,023	1,065	1,045	1,061	1,041
0,15	1,070	1,050	1,135	1,108	1,136	1,090
0,20	1,127	1,089	1,257	1,183	1,255	1,171
0,25	1,200	1,144	1,410	1,290	1,441	1,280
0,30	1,279	1,207	1,585	1,432	1,695	1,439
0,35	1,372	1,288	1,790	1,612	2,080	1,622
0,40	1,495	1,377	2,020	1,809	2,657	1,930
0,45	1,620	1,486	2,283	2,049	3,692	2,341
0,50	1,758	1,608	2,534	2,320	5,810	2,780
0,55	1,895	1,744	2,796	2,650		
0,60	1,971	1,850	3,060	2,982		
0,65	2,058	2,010	3,303	3,413		
0,70	2,106	2,193	3,521	3,814		
0,75	2,150	2,361	3,745	4,348		
0,80	2,200	2,500	3,915	4,776		

Հավելված 2. Մարկի-Գունի-Հաուվինկի $[\eta] = K_\eta M^\alpha$ հավասարման K_η և α հաստատունները (C=100գ/սմ3) Զանազան պոլիմերների համար

Համակարգ		$K_\eta \times 10^4$	α	^oC	Մեթոդ	$M \times 10^{-6}$
Պոլիմեր	Լուծիչ					
	Կարբոշղթայավոր պոլիմերներ					
Պոլիէթիլեն	1 քլորնաֆթալին	5,55	0,648	130	Օ, լ	1-70
<<	1,2,4,եռաքլորբենզոլ	3.92	0,725	130	Օ, լ	1-70
Քլորսուլֆոպոլիէթիլեն	Տոլուոլ	6,53	0,602	25	Օ	1,27
Պոլիպրոպիլեն	Դեկալին	7,4	0,64	135	Լ	23-53
<<	Դեկալին	1,15	0,799	135	Լ	19-190
Պոլիիզոբութիլեն	Իզոամիլիզովալերատ	11,4	0,5	22,1	Լ	16-170
<<	Ն հեպտան	1,63	0,7	25	Լ	16-470
<<	Իզոօկտան	0,75	0,576	20	Լ	0,8-3
Պոլիպենտեն ատակտիկ	Բենզոլ	4,47	0,61	30	Օ	3-60
<<	Իզոօկտան	3,50	0,65	30	Օ	3-60
<<	Ցիկլոհեքսան	2,82	0,68	30	Օ	3,60
Պոլիպենտեն իզոտակտիկ	Բենզոլ	4,22	0,63	30	0	2,5-130
<<	Իզոօկտան	3,24	0,67	30	Օ	2,5-130
ՏրանսՊոլիպենտենամեր	Տոլուոլ	5,21	0,69	30	Լ	2-52
<<	Իզոամիլացետատ	2,34	0,50	38	Լ	2-52

Պոլիհեքսեն 1	Ցիկլոհեքսան	0,614	0,83	25	Օ	1,200
<<	Տետրահիդրոֆուրան	0,499	0,րփ	25	Օ	3-40
<<	Ֆենետոլ	2,36	0,63	61,5	Օ	3-80
Պոլիիզոպրեն	Բենզոլ	5,5	0,62	25	ԷՕ	0,05-1
<<	<<	6,6	0,62	25	ԷՕ	0,05-1
Պոլիքլորոպրեն գել չպար.	Բենզոլ	Օ,20	Օ,70	25	Լ	6-100
<<	Մեթիլէթիլկետոն	7,0	0,54	25	Լ	6-100
Պոլիբութադիեն	Բենզոլ	5,4	0,67	25	ԷՕ	0,06-0,8
<<	Դիօքսան	27,6	0,80	20	ԷՕ	0,09-06
<<	Բենզոլ	1,6	0,75	25	ԿԳ	0,09-0,7
<<	Բենզոլ	2,5	0,75	25	ԿԳ	0,08-0,5
Ցիս-Պոլիբութադիեն	Հեպտան	13.8	0,525	5	ՍԴ	0,5-100
1,2-Պոլիբութադիեն	Տոլուոլ	,901	0,81	25	Օ	2,3-88
Պոլիբութադիեն	Տոլուոլ	28,5	0,5	25	Օ	0,04-01
Պոլիբութադիեն զծային	Հեքսան	12,8	0,545	20	S	1,3-170
Պոլիմեթիլմետակրիլատ	Ացետոն	0,56	0,75	25	Լ	7-90
<<	Մեթիլէթիլկետոն	0,8	0,72	21	ՍԴ	7-300
<<	Էթիլացետատ	1,1	0,69	35	Լ	30-150
<<	Տոլուոլ	2,1	0,60	35	Լ	30-150
Պոլիէթիլակրիլատ	Ացետոն	0,88	0,72	20	Լ	5-90
<<	Ացետոն	4,15	0,61	35	Լ	40-170
<<	Մեթիլէթիլկետոն	2,03	0,66	35	Լ	40-170
<<	<<	0,863	0,808	30	Օ	30-360

<<	<<	0,268	0,803	30	Լ	30-360
Պոլիպրոպիլակրիլատ	<<	1,309	0,70	30	Օ	70-170
Պոլի-ն-բութիլակրիլատ	Ացետոն	0,52	0,73	25	Լ	3-90
<<	Քլորոֆորմ	1,31	0,60	20	Լ	3,90
<<	Մեթիլէթիլկետոն	0,89	0,73	21	ՍԴ	4-95
Պոլիէթիլ-2- հեքսիլակրիլատ	Բութանոն	02,04	0,60	25	0	7-60
Պոլիօկտիլակրիլատ	Դեկալին	1,8	0,65	21	ՍԴ	12-310

Պոլիօկտիլակրիլատ	Հեպտան	1,8	0,65	21	ՍԴ	6-110
<<	Իզոամիլսպիրտ	8,6	0,44	21	ՍԴ	6-110
Պոլիդեցիլակրիլատ	Հեպտան	1,38	0,62	21	ՍԴ	5-140
<<	Հեպտան	1,7Բո	0,65	21	ՍԴ	6-110
<<	Բութիլացետատ	4,47	0,50	15,2	ՍԴ	5-1300
Պոլիօկտադեցիլակրիլատ	Հեպտան	1,02	0,67	21	ՍԴ	18-360
Պոլիմետակրիլաթթու	HCLջրային լուծույթ	1,53	0,62	21	ՍԴ	15-200
Պոլիմեթիլմետակրիլատ	Բենզոլ	2,55	0,635	35	Օ	3-40
Պոլիէթիլմետակրիլատ	Տոլուոլ	0,85	0,72	35	Լ	80-500
Պոլիբութիլմետակրիլատ	Ացետոն	1,1	0,65	20	Լ	6-50
Պոլիիզոբութիլմետակրիլատ	Քլորոֆորմ	0,696	0,78	25	Օ	50-120
<<	Ացետոն	2,34	0,66	25	0	50-120
Պոլիցիկլոհեքսիլմետակրիլատ	Դիօքսան	1,197	0,64	25	Լ	10-430
<<	Ն-բութանոլ	4,46	0,50	23	Լ	10-420

Պոլիդոդեցիլմետակրիլատ	Ն-ամիլսպիրտ	2,85	0,50	29,5	Լ	15-300
<<	Տետրահիդրոֆուրան	0,655	0,70	25	Լ	15-300
Պոլիացետիլմետակրիլատ	Հեպտան	0,392	0,75	21	ՍԴ	140-1300
<<	<<	0,725	0,65	25	Լ	9-240
<<	Մեթիլ. բութիլ-ացետատ 32,4:67,8Մ	3,16	0,5	25	Լ	9-240
Պոլիֆենիլմետակրիլատ	Դիօքսան	0,542	0,73	25	Լ	30-500
<<	Ացետոն	1,494	0,62	25	Լ	30-500
Պոլի-4-քլորֆենիլմետակրիլատ	Դիօքսան	0,61	0,70	25	Լ	11-560
<<	<<	1,11	0,68	25	Օ	6-65
Պոլիակրիլոնիտրիլ	Դիմեթիլֆորմամիդ	3,35	0,72	30	Լ	16-53
Պոլիացենաֆթալին	Բենզոլ	6,50	0,50	21	ՍԴ	1-10
Պոլիվինիլաուրատ	Հեպտան	2,8	0,60	25	ՍԴ	10-100
Պոլի-վինիլպիրեն	Քլորոֆորմ	,10	,50	25	Լ	3,5-50
<<	Օ-դիքլորբենզոլ	1,17	0,655	25	Լ	3,5-50
Պոլի-2-վինիլպիրիդին	Էթանոլ	1,603	0,70	25	Լ	25-125
<<	<<	1,48	0,729	25	Լ	3,5-85
<<	Դիմեթիլֆորմամիդ	1,162	0,69	25	Լ	25-125
Պոլի-2-վինիլպիրիդին իզոտակ.	Մեթանոլ	2,52	0,64	25	Լ	10-50
<<	0,01NHCL+Մեթանոլ	0,151	1,02	25	Լ	10-50
Պոլի4վինիլպիրիդին	Քլորոֆորմ	4,16	0,62	21	ՍԴ	1-85
Պոլի2մեթիլ5վինիլպիրիդին	Էթիլացետատ	2,5	0,61	21	ՍԴ	10-140
Պոլի2մեթիլ5վինիլպիրիդինբրոմ	Էթիլացետատ 0,1N	0,321	0,8	25	ՍԴ	5-60

իդ	KBr					
ՊոլիNվինիլկարբազոլ	Բենզոլ	3,05	0,58	25	Լ	0,8-45
<<	Տետրաքլորէթան	1,29	0,68	25	Լ	2-45
<<	Տոլուոլ	7,62	0,56	25	Լ	4-230
Պոլիվինիլդիմեթիլամիլսիլան	Բենզոլ	29,0	0,62	25	լ	9-100
<<	Դեկալին	1,2	0,82	25	լ	9-100
Պոլիվինիլտրիմեթիլսիլան	Ն-հեպտան	4,84	1,03	25	լ	8,46
<<	Քլորբենզոլ	2,84	0,78	25	Լ	8,46
Պոլիվինիլսպիրտ	Ջուր	2,0	0,77	25	0	2-5
Պոլիվինիլքլորիդ	Ցիկլեհեքսանոն	1,38	0,78	25	Լ	1-30
<<	<<	0,85	0,75	25	Լ	4-30
<<	Ցիկլեհեքսանոն	1,78	0,806	25	Օ	2-15
<<	Տետրահիդրոֆուրան	1,50	0,77	25	Լ	1-30
<<	<<	1,051	0,818	25	Օ	2-15
Պոլիվինիլբութիլեթեր	Բութանոն	4,34	0,57	20	Լ	21-150
Պոլիվինիլֆենիլեթեր	Բենզոլ	0,698	0,892	20	ԻՋ	0,07-0,2
Պոլիվինիլցինկոմատ	Մեթիլէթիլկետոն	7,62,	0,50	21	ՍԴ	5-70
Պոլիդիմեթիլիտակոնատ	Բենզոլ	0,99	0,72	21	ՍԴ	5-70
<<	Բրոմոֆորմ	0,515	0,68	25	Լ	4-120
Պոլիդիեթիլիտակոնատ	Տոլուոլ	0,148	0,80	25	Լ	5-60
ՊոլիՆպրոպիլիտակոնատ	<<	0,162	0,78	25	Լ	13-110
ՊոլիՆբութիլիտակոնատ	<<	0,570	0,70	25	Լ	20-105
<<	Ացետոն	26,8	0.41	25	Լ	90-100

Պոլի՝Նհեքսիլիտակոնատ	Տոլուոլ	0,371	0,72	25	Լ	12-120
Պոլիօկտիլիտականատ	<<	0,367	0,71	25	Լ	11-165
Պոլիդեցիլիտականատ	<<	0,801	0,64	25	Լ	13,82
<<	<<	1,0	0,61	25	Լ	9-250
Պոլիստիրոլ	<<	1,15	0,73	25	Լ	25-300
Պոլի α մեթիլստիրոլ	Ցիկլոհեքսան	7,3	0,50	34,5	ԼՕ	4-750
<<	Տոլուոլ	7,06	0,744	25	Լ	4-750
Պոլի-մ-մեթիլստիրոլ	Բենզոլ	0,736	0,76	30	Օ	8-115
Պոլի-ռմեթիլստիրոլ	Տոլուոլ	0,886	0,74	30	Լ	20-180
Պոլիոմեթօքսիստիրոլ	<<	0,63	0,75	25	Օ	3-40
<<	<<	1,05	0,70	25	Լ	6-160
Պոլի-ն-բրոմստիրոլ	Տոլուոլ	1,82	0,57	30	Լ	60-390
Պոլի-ն-քլորստիրոլ	<<	1,18	0,65	30	Լ	20-140
<<	Էթիլբենզոլ	2,17	0,601	30	Լ	20-120
<<	Քլորբենզոլ	5,20	0,50	30	Լ	8-180
<<	Քլորոֆորմ	1,48	0,65	30	Լ	7-180
Պոլի-օ-քլորստիրոլ	Տոլուոլ	1,43	0,65	30	Լ	23-150
Պոլիվինիլցիկլոհեքսան	Ցիկլոհեքսան	1,58	0,70	20	Լ	2-55
Ակրիլոնիտրիլի և Բութադիենի սոպոլիմեր (30:10)	Տոլուոլ Օլեինաթթվի նիտրիլ	0,158 0,532	0,84 0,60	18 18	Լ Լ	0,9-2 0,9-3,5
Նույնը՝ (82-18)	Տոլուոլ	35,1	0,50	25	Օ	0,06-1,3
<<	<<	0,64	0,82	18	Լ	0,8-3
<<	Քառաքլորածխածին	0,78	0,74	18	Լ	1,6-3

<<	Էթիլացետատ	1,60	0,62	18	Լ	0,8-3
<<	Ացետոն	3,00	0,60	18	Ի	1,1-3
<<	Մեթիլէթիլկետոն+իզո-պրոպանոլ 59:41	20,4	0,50	20	Լ	3-30
Նույնը՝ 74-26	Տոլուոլ	26,0	0,50	25	Օ	0,1-0,4
<<	<<	0,870	0,71	18	Լ	0,6-3
<<	Մեթիլէթիլենկետոն+ցիկլոհեքսան 36:64	17,8	0,50	21	ՍԴ	5,40
<<	Բենզոլ+N-հեպտան 81,5:18,5	17,8	0,50	19	ՍԴ	5.40
<<	Ացետոն-Իզոպրո-պանոլ 61,5:38,5	18,6	0,50	21	ՍԴ	5.40
Նույնը՝ 60-40	Քլորոֆորմ	8,10	0,64	25	Ս	1-26
<<	Բենզոլ	4,2	0,64	25	Ս	1-26
<<	Մեթիլէթիլկետոն - ցիկլոհեքսան 47:53	19,1	0,50	25	Ս	1-26
Նույնը՝ 46-54	Մեթիլէթիլկետոն-ցիկ լոհեքսան74:26	19,4	0,52	21	ՍԴ	2-10
<<	Դիմեթիլֆորմամիդ:իզոպրոպանոլ48:52	21,1	0,50	38	ՍԴ	2-10
Սոպ. Բութադիեն-Մետակ-րիլաթթու 93:7	Բենզոլ	10	0,58	25	ԷՕ	0,2-5
Սոպ.Մեթիլմետակրիլատ-	Քլորոֆորմ	0,42	0,8	20	Լ	2-74

բութիլակրիլատ 21-79						
Նույնը՝ 46-54	Ացետոն	0,51	0,75	20	Լ	2-71
Սոպ. Մեթիլմետակրիլատ-	Քացախաթթու	0,25	0,507	25	Լ	39-81
մետակրիլաթթու						
Բութիլմետակրիլատ50:50	Քլորոֆորմ	0,31	0,82	20	Լ	7-43
Սո. մեթիլմետակրիլատ	Հեպտան	8,5	0,38	25	Լ	4-47
Ացետիլմետակրիլատ75:25	Ն-պրոպիլացետատ	1,71	0,62	25	Լ	4-47
Նույնը 62:38	Հեպտան	0,69	0,65	25	Լ	15-195
<<	Ն-պրոպիլացետատ	5,36	0,50	25	Լ	15-165
Նույնը 50:50	Հեպտան	3,20	0,52	25	Լ	5-150
<<	Ն-պրոպիլացետատ	9,13	0,43	25	Լ	5-150
Սոպ.մեթիլմետակրիլատ-	Էթիլացետատ	75,8	0,70	25	Լ	30-600
էթիլենդիմեթիլմետակրիլատ						
Սոպ.մեթիլմետակրիլատ-	Քլորոֆորմ	35,08	0,450,3	25	Լ	7-80
վինիլպիրրոլիդոն58:42	Բենզոլ	5,5	1	25	Լ	7-80
<<	Քլորբենզոլ	31,60	0,40	50	Լ	18-80
Սոպ.մեթիլմետակրիլատ-	Քացախաթթու	0,89	0,60	25	Լ	38-50
վինիլսուլֆոթթու						
Սոպ.մեթիլմետակրիլատ-	Ացետոն	0,65	0,71	20	ՏՄ	4-22
վինիլբութիլ եթեր67:33	Բենզոլ	4,09	0,63	20	ՏՄ	4-22
Սոպ. մեթիլմետակրիլատ-	Էթիլացետատ	89,5	0,715	25	Լ	39-110
մեթիլվինիլպիրիդին						
Սոպ.ստիրոլ-ակրիլոնիտրիլ 50-	դիմեթիլֆորմամիդ	1,8	0,71	20	Լ	1-100

50						
Սոպ. ստիրոլ-մեթիլմետ-ակրիլատ 73-27	Տոլուոլ	1,09	0,60	25	Լ	6-40
70,5:9,5	<<	1,28	0,71	25	Լ	-,35
51:49	<<	1,17	0,63	25	Լ	6-23
41:59	<<	0,97	0,715	25	Լ	5-40
33:67	<<	0,90	0,71	25	Լ	4-20
25:75	<<	0,66	0,67	25	Լ	6-21
Սոպ,բութադիեն-մետակրիլամիդ 90:10	Դիբութիլֆտալատ	43,7	0,50	56	Օ	2,51
Սոպ,բութադիեն-ստիրոլ 84:16	Մեթիլպրոպիլ-կետոն	47;2	0,40	23,8	Օ	2<51
Նույնը՝ 75:25	Ն-օկտան	16,7	0,50	21	ՄԴ	0,4-80
Սոպ.բութադիեն-մեթիլվինիլպիրիդին 90:10	Տոլուոլ <<	16,2 30,9	0,50 0,50	25 25	Օ Օ	0,07-1 11,40
Սոպ.իզոբութիլենիզոպրեն 2045	Տոլուոլ Քառաքլորած-խածին	6,6 1,07	0,50 0,78	25 25	Լ Օ	11,40 11,40
Սոպ.մոնոբութիլիտակոնատդիբ ութիլիտակոնատ 41:59	Ացետոն Մեթանոլ	57,5 35,4	0,32 0,32	25 25	Լ Լ	-9-70 9-70
Սոպ.վինիլացետատ-վինիլկապրոլակտամ	Ացետոն	1,1	0,7	22	ԴՄ	8-65
Սոպ. վինիլքլորիդ-	Տետրահիդրոֆուրան	1,87	0,746	25	0	1-10

վինիլացետատ 85-15						
Սոպ, մեթիլմետակրիլատ-ակրիլաթթու 75 ;25	Մեթանոլ Ացետոն	14 72	0,50 0,18	25 25	ՍՄ ՍՄ	4-20 4-20
Սոպ,Մեթիլմետակրիլատ-մեթիլակրիլատ 50:50	Ացետոն Քլորոֆորմ	0,75 0,51	0,75 0,81	20 20	Լ Լ	22-66 22-66
Սոպ.Ստիրոլ:մեթիլակրիլատ 50:50	Էթիլացետատ	4,16	0,57	35	Լ	18-115
Սոպ. Ստիրոլ:էթիլակրիլատ 80-20	Մոթիլէթիլկետոն	1,25	0,69	35	Լ	18-35
Նույը՝ 50:50	<<	1,29	0,70	35	Լ	30-150
Սոպ: ստիրոլ-մետակրիլաթթու	Դիօքսան	8,34	0,53	20	Լ	20-130
Սոպ. ստիրոլ:մեթիլմետակրի-լատ 29:71	Տոլուոլ	1,14	0,70	30	ՕԼ	7-100
<<	1-քլոր-ն-բութան	2,65	0,60	30	ՕԼ	-100
<<	Ցիկլոհեքսան	9,73	0,47	68	ՕԼ	7-100
Նույնը՝ 56:44	Տոլուոլ	1,32	0,71	30	ՕԼ	4-80
<<	1-քլոր-ն-բութան	2,49	0,63	20	ՕԼ	4-80
<<	Ցիկլոհեքսան	7,00	0,51	64	ՕԼ	4-80
Նույնը՝ 70:30	Տոլուոլ	0,83	0,75	30	ՕԼ	5-50
<<	1-քլոր-ն-բութան	1,76	0,67	30	ՕԼ	5-50
<<	Ցիկլոհեքսան	7,16	0,51	64	ՕԼ	5-50
Սոպ.ստիրոլ-է թիլմետակրիլատ 50:50	Էթիլացետատ	3,25	0,50	35	Լ	20-60

Սոպ. ստիրոլբութիլմե-տակրիլատ 50:50	Մեթիլէթիլկետոն Ցիկլոհեքսան	0,598 0,788	0,75 0,70	35 35	Լ Օ	20-60 20-00
Սոպ.ստիրոլ-մալեինանհիդրիդ	Տետրահիդրոֆուրան Ացետոն	0,507 0,869	0,81 0,74	30 30	Օ Օ	13-76 13-70
Սոպ.ստիրոլ-մետօքսիստիրոլ 73,6:26,4	Տոլուոլ	1,86	0,68	25	Լ	6-70
74:26	<<	0,82	0,755	25	Օ	5-35
47-53	<<	3,7	0,615	25	Լ	6-180
46,2-53,8	<<	0,73	0,755	25	0	3-70
24.4-75,6	<<	1,60	0,.67	25	Լ	8-170
<<	<<	0,70	0,75	25	Լ	4-42
Սոպ.մեթիլստիրոլ;էթիլեն	<<	3,7	0,66	30	Լ	8-170
Նույնը՝	Ցիկլոհեքսան	6,5	0,6	30	U0,8	0,8-6
Նույնը	Տոլուոլ	3,2	0,68	30	U	0,8-6
<<	Ցիկլոհեքսան	9,2	0,56	30	U	0,7-6
<<	Տոլուոլ	5,6	0,58	30	U	2-6
<<	Ցիկլոհեքսան	11,2	0,50	30	U	2-6
Սոպ,;խլորոպրեն-դիքլորբութադիեն 60:40	Բենզոլ+մեթանոլ 4.7-	10,6	0,50	38,5	Լ	3-60
Նույնը	Տետրաքլորմեթան	0.6	0,77	20	Լ	3-60
Սոպ. էթիլենվինիլացետատ 91;9	Քսիլոլ	9,4	0,62	105	Լ	2-6
84,6-15,4	<<	9,4	0,62	105	Լ	2-8
55-45	Մեթիլէթիլկետոն	11,0	0,60	30	Լ	1-3

29,4:70,6	<<	5,2	0,66	30	Լ	1-5
Սոպ.բութադիեն-իզոպրեն 8020	Բենզոլ	13,0	0,56	25	Է	0,1-1
Սոպ.մեթիլստիրոլ-ակրիլո-նիտրիլ-վինիլացետատ 5:81;14	Դիմեթիլֆորմոմիդ	0,017	0,825	25	Օ	4-30
Հետերոշղթայավոր պոլիմերներ						
Պոլիամիդ ՊԱ-548	Մեթանոլ	0,24	0,98	20	ՄՍ	1-3
Պոլիհեքսամեթիլենադիպիմադ	Կրեզոլ	0,40	1,00	130	Օ	1-3
Պոլիդիֆենիլտերեֆտալամիդ	Դիմեթիլֆորմամիդ	1,4	0,80	25	ՏՄ	1-12
Պոլիհեքսամեթիլենսեբացինադ	Մեթիլէթիլեն	23,6	0,50	33	ՍԼ	1-9
<<	Տոլուոլ	12,6	0,595	22	ՍԼ	1-9
Պոլիդեկամեթիլենսեբացինատ	Մեթիլէթիլկետոն	21,9	0,50	44	ՍԼ	1-9
<<	Տոլուոլ	12,2	0,585	44	ՍԼ	1-9
Պոլիկապրոլակտամ	Մրջնաթթու+ջուր65:	2,29	0.,50	25	Լ	1-12
<<	35 Տրիֆտորէթանոլ	5,36	0,75	25	Լ	1-12
Պոլիպիրրոլիդոն	Կրեզոլ	3,98	0,77	20	U	1-30
Պոլիիմիդ	Դիմեթիլսուլֆօքսիդ	1,68	0,83	20	U	0,5-2-
<<	Դիմեթիլսուլֆօքսիդ	13,1	1,11	20	U	0,5-2
Պոլիիմիդ	Դիմեթիլսուլֆօքսիդ	8,91	0,56	20	U	2-140
Պոլիկապրոլակտոն	Բենզոլ	0,994	0,82	30	ՍԼ	1-15
Պոլիարիլատ	Տետրահիդրոֆուրան	0,032	1,14	20	ՍԼ	1-4
Պոլիարիլատ F2		5,09	0,69	20	ՍԼ	0,5-3
Պոլիարիլատ(Դիմեթիլդիան+տերե	Տետրաքլորէթան	2,17	0,81	20	Լ	1-13

ֆտալաթթու)						
Պոլիարիլատ	Քլորոբոֆորմ	4,74	0,71	35	Ս	0,2-2
Պոլօօքսիդեկամեթիլեն	Բենզոլ	19	0,53	25	Գխ	0,1-100
<<	Քառաքլորածխածին	3,53	0,64	50	ԳԽ	0,1-100
<<	Մեթիլիզոբութիլկետոն		0,46	35	ԳԽ	0,1-100
Պոլիօքսիէթիլեն	Բենզոլ	1,59	0,685	25	ԼՄ	15-900
Պոլիօքսիբութիլեն	<<	0,339	0,75	25	ԼԳՔ	5-120
<<	<<	11,1	0,84	30	Լ	20-230
<<	Իզոպրոպանոլ	8,65	0,50	30	ԳԽ	5-120
<<	<<	0,679	0,50	30	Լ	20-230
Պոլիօքսիստիրոլ	Տոլուոլ	0,155	0,766	25	ԼՄ	1-81
Պոլիէպիքլորհիդրին	Տետրահիդռոֆուրան	2,50	0,89	30	ԿԳ	3-40
Օլիգոէթիլգլիկոլի եթեր	<<	2,20	0,71	30	ԿԳ	0,1-1
Պոլիէթիլենտերեֆտալատ	Կրեզոլ	4,25	0,72	20	ՍԴ	2-10
<<	Քլորֆենոլ	3,00	0,69	25	ՍԴ	2-10
<<	<<	1,90	0,74	25	ՍԴ	2-10
<<	<<	0,89	0,81	25	ԿԳ	2-10

Պոլիէթիլենիմին	Էթանոլ	3,64	0,89	20	ԿԳ	1-4
Պոլիուրետան	Դիմեթիլֆորմամիդ	1,29	0,71	25	Լ	1-12
Պոլիդիմեթիլսիլօքսան	Բենզոլ	0,24	0,68	25	Լ	0,3-4
<<	<<	8,41 0,11	0,84	25	Լ	5-180
<<	Մեթիլէթիլկետոն Տոլուոլ	0,75	0,50 0,92	20 25	Լ Լ	0,3-4 5-180
<<	<<	0,50	0,73	25	լ	14-56
<<	Հեպտան	1,49	0,82	25	լ	5-185
<<	Բենզոլ	0,55	0,67	20	Լ	14-56
Պոլիմեթիլֆենիլսիլօքսան	Ցիկլոհեքսան	0,39	0,72	25	Լ	6,70
<<	Տոլուոլ	7,80	0,78	25	Լ	50-150
Պոլիմեթիլդիֆենիլսիլօքսան	Տոլուոլ+էթանոլ 63-37	0,68	0,50	29,5	Օ	7-60
Պոլիդիմեթիլդիֆենիլսիլօքսան	Բենզոլ	0,005	0,80	25	Լ	13-200
<<	Հեպտան	0,55	0,98	20	Լ	13-200
Պոլիդիմեթիլդիֆենիլսիլօքսան	Բենզոլ	0,69	0,78	25	Լ	10-50
<<	Տոլուոլ	4,35	0,68	25	Լ	10-50
Պոլիդիպրոպիլսիլօքսան	Տոլուոլ	8,71	0,58	25	Օ	2,5-30
<<	2-պենտանոլ	2,25	0,50	76	Օ	2,5-30
Պոլի3,3,3-տրիֆտորպրոպիլմե-	Էթիլացետատ	4,47	0,61	25	Օ	6-120

թիլսիլօքսան <<	Էթիլացետատ +բենզոլ 66-34		0,50	38	Օ	6-120
Պոլիիզոբութիլֆենիլսիլօքսան	Ցիկլոհեքսան	0,240	0,5	24	ՍԴ	0,3-75
Պոլիֆենիլսիլօքսան	Բենզոլ	0,077	0,85	25	Լ	0,4-50
<<	<<	0,238	0,90	25	Լ	2-6
Պոլիֆենիլսիլօքսան	<<	0,210	0,85	21	ՍԴ	4-170
<<	<<	1,53	0,88	22	Լ	2-75
Պոլի Ն-ֆենիլենսիլօքսան	<<	10,5	0,75	25	Օ	7-50
<<	Դիմեթիլֆտալատ	7,76	0,500	130	Օ	7,50
Պոլի Մ-ֆենիլենսիլօքսան	Իզոամիլսպիրտ	2,3	0,50	42	Օ	13-90
Պոլիսուլֆոն	Քլորոֆորմ	0,47	0,71	25	Լ	0,4-10
Պոլիպրոպիլենսուլֆիդ	Բենզոլ	3,05	0,83	20	ՍԴ	4-20
Պոլի44իզոպիլլիդենդիֆենիլենդիսուլֆիդֆենիլեն113տրիմեթիլ3ֆենիլեդան45դիկարբօքսիլատ	Տետրահիդրոֆուրան	20,0	0,691	25	Լ	3-30
Պոլիդիօքսոլան	Քլորբենզոլ	4,0	0,5	25	Լ	9-40
Պոլիբութիլզոցիանատ	Տետրաքլորմեթան	8,10	1,26	21	ՍԴ	0,4-10
Ամիլոզա նատիվ	Դիմեթիլսուլֆօքսիդ	9,16	0,91	25	Լ	3-263
Ամիլոզայի ացետատ <<	Նիտրոմեթան+պրոպանոլ Նիտրոմեթան	2,08	0,50 0,73	25 25	Լ Լ	15-310 15-310
Ամիլոզի եռօքսալատ	Պիրիդին 86,7%ջուր	0,20	0,65	25	Լ	50-

						250
<<	Պիրիդին	5,31	0,83	25	Լ	30-250
Ցելյուլոզ չֆրակացանացված	Երկաթագինու կոմպլ.	1,60	0,775	25	Լ	6-64
Ցելյուլոզի ացետատ	Ացետոն	1,20	0,82	25	ՍՄ	3-27
Ցելյուլոզի տրիբուտիրատ	Մեթիլէթիլկետոն	1,90	0,81	21	ՍԴ	6-170
<<	Տետրաքլորէթան	1,80	0,71	21	ՍԴ	6-170
<<	Բրոմոֆորմ	0,143	0,71	21	ՍԴ	6-170
Ցելյուլոզի Տրիկարբոնիլատ	Ացետոն	0,191	0,91	25	Լ	30-210
<<	Ցիկլոհեքսան	0,081	0,86	25	Լ	30-210
<<	Դիօքսան	0,187	0,97	25	Լ	30-210
Ցելյուլոզի սուլֆոեթեր	% NaOH	0,893	0,62	-	ՍՄ	2-22
Բենզիլցելյուլոզ	Բենզոլ	3,98	0,82	25	Օ	3-8
<<	Էթիլացետատ	16,5	0,66	25	Օ	4-14
Օլիգոդեքստրան	Ֆորմամիդ	4,93	0,49	25	Օ,ԿԽ	0,2-3
<<	Ջուր	9,11	0,60	25	Օ,ԿԽ	0,2-3
<<	Մեթանոլ-ջուր(1:9մոլ)	0,047	0,51	25	Օ,ԿԽ	0,2-3
Պոլիգլուտամինաթթու	NaCL-ի ջրային լուծույթ (I=0,11)	2,02	1,115	25.5	Լ	4-15
Պոլի-էթիլ-գլուտամատ	Դիքլորքացախաթթու	0,005	0,73	30	Լ	2-50

<<	Եռաֆտորէթան	1,19	1,3	30	Լ	2-50
Սոպոլի -(մեթիլգլուտամատ)	Կրեզոլ		0,78	25	Օ	3-8
<<	Դիքլորքացախաթթու		0,85	25	Օ	3-8

ՄԵԹՈԴՆԵՐԻ ՀԱՄԱՌՈՏԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ – լուսացրում
ԳԽ – գել-խրոմատոգրաֆիյա
Օ – օսմոմետրիյա,
Ս – սեդիմենտացիյա
Մ – մածուցիկաչափություն
ԾԽ – ծայրային խմբեր
ԴՄ – դիֆուզիյա, մածուցիկաչափություն
Է – էբուլոսկոպիյա
ՍՄ – սեդիմենտացիյա և մածուցիկաչափություն

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. **Г. Моравец**, Макромолекулы в растворе, М., 1967.
2. **В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель**. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.
3. **Վ. Գ. Բարխուդարյան**, Բարձրամոլեկուլային միացությունների ֆիզիկա, Երևան, 2020:**С. Р. Рафиков, В. П. Павлова, И. Е. Твердохлебова.** Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, М., 1963.
4. **С. Р. Рафиков., В. П. Будтов, Ю. Б. Монаков.** Введение в физико-химию растворов полимеров, М., 1978.
5. **А. А.Тагер.** Физико-химия полимеров: Издание 4-е, переработанное и дополненно, М.: Научный мир, 2007. - 544 с.
6. **Х А. Р.охлов, С. И. Кучанов.** Лекции по физической химии полимеров, М.: Мир, 2000. – 192 с.
7. **Цянь Жень Юань.** Определение молекулярных весов полимеров, М., 1962.
8. **В. А. Кабанов.** Практикум по высокомолекулярным соеди- нениям, М., 1985.
9. **Ч. Тенфорд.** Физическая хикия полимеров. –М., Химия, 1978, 544с.
10. **П. Флори** Статистическая механика цепных молекул.-М., Мир, - 440с.
11. **А. П. Гросберг А. Ю. Хохлов.** Физика в мире полимеров. –М., Наука, 1989, 208с.
12. **М. В. Волькенштейн.** Конфигурационная статистика полиумерных цепей. М-Л., Изд. АН СССР, 1959.
13. **Б. В. Г артенев, С. Я. Френкель**. Физика полимеров. 1990 год. 432 стр.
14. **А. М . Шур.** Высоко молекулярные соединения. 1981 год. djvu. 656 стр. 7.4 Мб.
15. **Ю. Д. Семчиков. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов. –** 2-е изд., стер. – М.: «Академия», 2005. 368 с.
16. **В. В. Киреев**. Высокомолекулярные соединения, М.: Высшая школа, 1992.

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

ՎԻԳԵՆ ԳՐԻԳՈՐԻ ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ

ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Բուհական դասագիրք

Համակարգչային ձևավորումը՝ Կ. Չալաբյանի
Կազմի ձևավորումը՝ Ա. Պատվականյանի
Հրատ. սրբագրումը՝ Ա. Գույումջյանի

Տպագրված է «ՎԱՌՄ» ՍՊԸ-ում:
Ք. Երևան, Տիգրան Մեծի 48, բն. 43

Ստորագրված է տպագրության՝ 28.07.2021:
Չափսը՝ 60x84 1/16: Տպ. մամուլը՝ 16.5:
Տպաքանակը՝ 100:

ԵՊՀ հրատարակչություն
ք. Երևան, 0025, Ալեք Մանուկյան 1
www.publishing.ysu.am