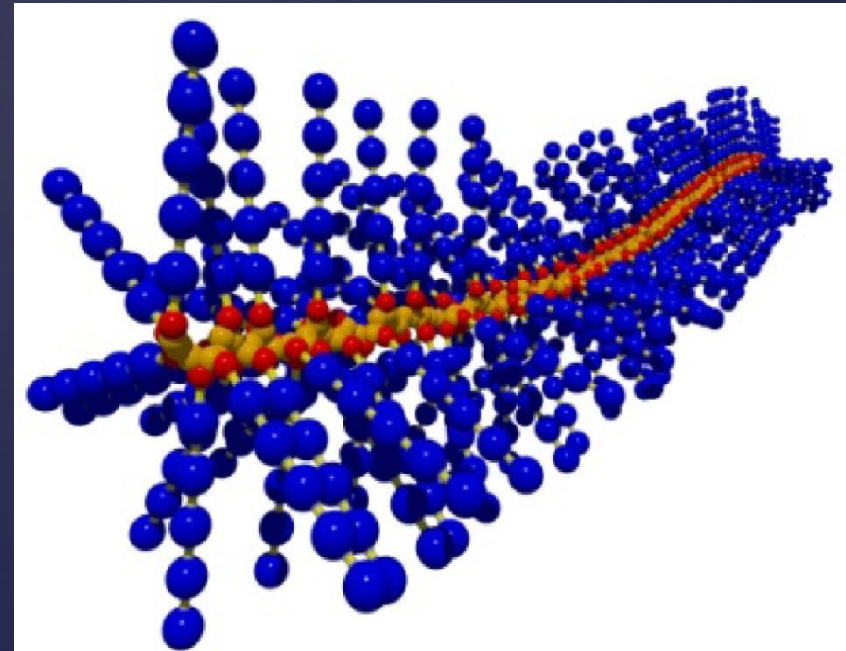
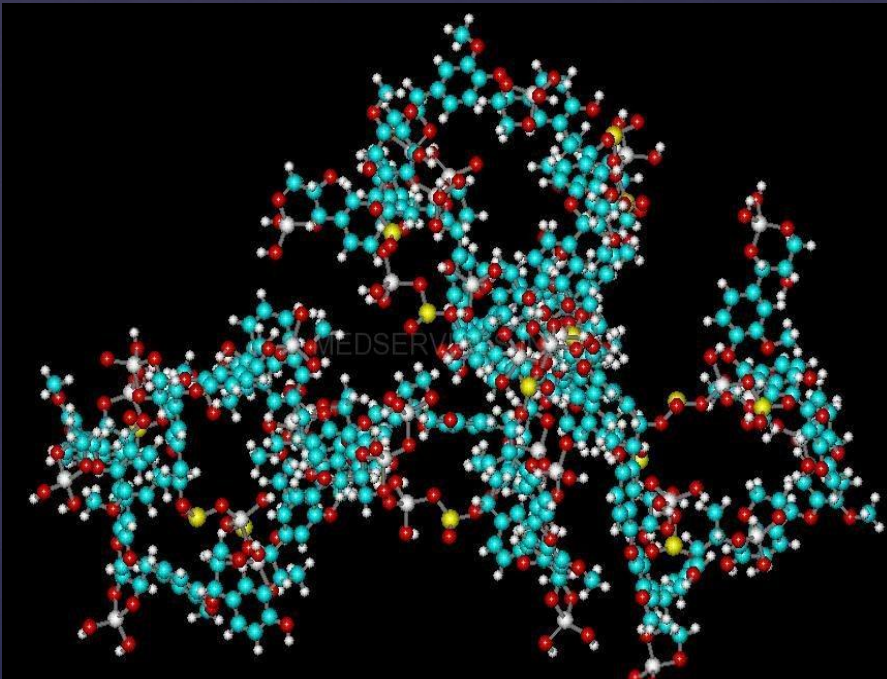


Полимерлердің
молекулалық
массасын
анықтау

Полимерлер (грек. "поли"—көп, "мерос"—бөлшек)
ондаған және жүздеген мың, кейде миллиондаған
атомдардан тұратын үлкен молекулалар



ЖМҚ
молекулалық массасына
байланысты

```
graph TD; A[ЖМҚ молекулалық массасына байланысты] --> B[кіші молекулалы Mn < 500]; A --> C[олигомерлер (500 < Mn < 5000)]; A --> D[үлкен молекулалы M > 5000];
```

кіші
молекулалы
 $M_n < 500$

олигомерлер
($500 < M_n < 5000$)

үлкен
молекулалы
 $M > 5000$

Кіші молекулалы заттар

*өздеріне тән балқу, қайнау температураларымен және басқа да тұрақты шамалармен, яғни константалармен сипатталады

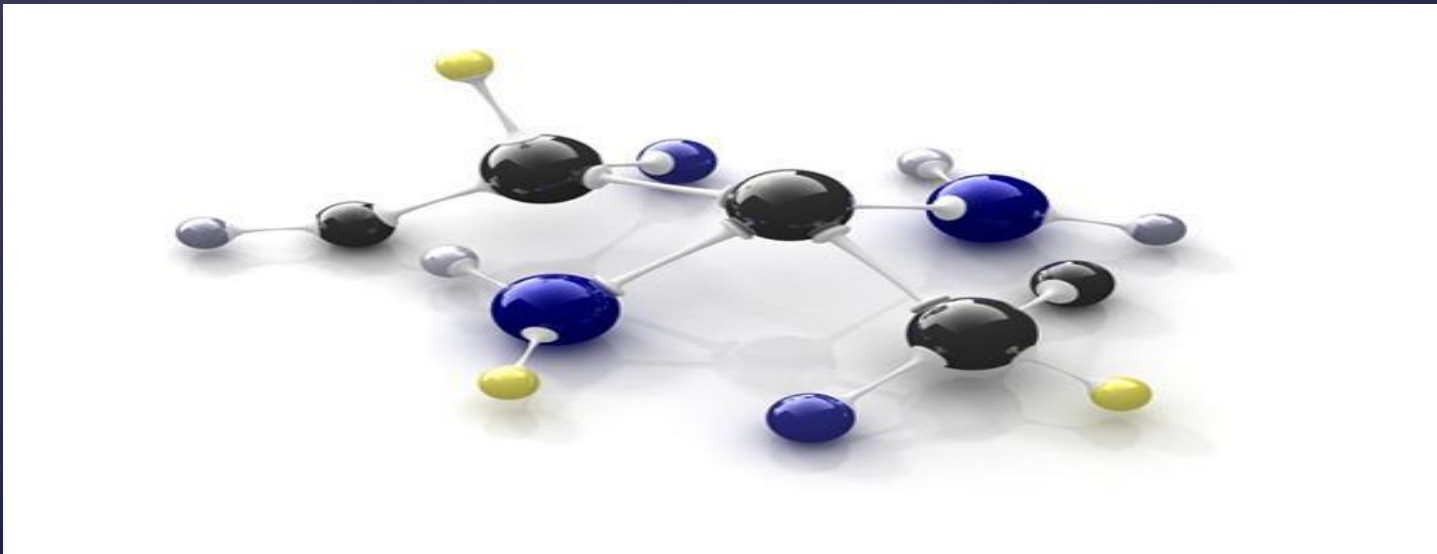
*қасиеттерінің тұрақты болуы, олардың молекулалық массаларының тұрақтылығында

Жоғары молекулалы қосылыстар

*орташа молекулалық масса

*молекулалық массасы құрылым буындарының санына байланысты өзгеріп отырады. Осыған сәйкес қасиеттері де елеулі түрде өзгереді

Полимерлердің қасиеттері әртүрлі әдістер арқылы анықталатын молекулалық массаларға тәуелді болады. Кез-келген табиғи немесе жасанды полимер қашанда әртүрлі молекулалық массасы бар молекулалардың қоспасынан тұрады, сондықтан алғашқы және соңғы молекулалық массалары оны анықтайтын әдістер негізіне бағынатын ұстанымдарға тәуелді болады және ол бірнеше молекулалық бөліктердің орташа мәні болып былады. Полимерлердің орта салмақтық (M_w) және орта сандық (M_n) молекулалық массаларының қатынастары (M_w/M_n) олардың полидисперстілігін көрсетеді.



Полимерлердің молекулалық массасын анықтау үшін келесі әдістерді қолданады :

1. Функционалдық топтарды анықтауға негізделген химиялық әдістер (соңғы топтар)
2. Сұйылтылған полимер ерітінділернің термодинамикалық қасиеттеріне негізделген термодинамикалық әдістер (осмотикалық қысымды өлшеу , криоскопия , эбуллиоскопия)
3. Молекулярлы – кинетикалық әдістер (диффузия жылдамдығын өлшеу), ультрацентрифугирлеу , полимер ерітінділерінің тұтқырлығын өлшеу .
4. Оптикалық әдістер (полимер ерітінділерінде жарықтың шашырауын өлшеуге негізделген)

Соңғы топ әдісі $-OH$, $-COOH$, NH_2 және т.б. реакциялық – қабілетті соңғы топтары бар, кондесаттық жолақты полимерлер үшін қолданылады және 10^3 – тен 10^5 - ке дейін полимерлердің молекулалық массасын анықтауға мүмкіндік береді

Орта сандық молекулалық массаны мына теңдеу бойынша анықтайды

$$M_n = 100ZE/e$$

Мұндағы Z - макромолекуладағы соңғы топтар саны, E – соңғы топтың молярлық массасы, e – эксперименттік табылған соңғы топтар құрамы, %.

Соңғы топтардың санын титриметриялық және колориметриялық әдістермен анықтауға болады.

Орта салмақтық молекулалық масса молекулярлық массамен молекулалардың массалық үлесін анықтауға негізделген өлшеулер нәтижесімен анықталады. Анықтау үшін вискозиметрия, диффузиялық әдістер, ультрацентрифугирлеу және жарық шашырау әдістерін қолданады.

Тұтқырлық ЖМҚ-дың ерітінділерінің айрықша, өздеріне ғана тән қасиетіне жатады. ЖМҚ-ң сұйылтылған ерітінділерінің өзі жоғары тұтқырлық көрсетеді. Бұл жағдай олардың өте үлкен молекулалық массаларымен және тізбектің икемділігімен, сол сияқты макромолекуланың жоғары сольваттану қабілетімен түсіндіріледі.

— ЖМҚ-дың ерітінділерінің тұтқырлығы температура жоғарылағанда төмендейді.

— ЖМҚ-дың тұтқырлығы ағу жылдамдығына және сыртқы қысымға байланысты өзгереді:

а) сұйылтылған ерітінділерде макромолекуланың ағу барысында бағытын өзгертуіне байланысты болады;

б) концентрленген ерітінділерде ішкі құрылымның бұзылуына сәйкес өзгереді (аномальдық немесе құрылымдық тұтқырлық).

Аса сұйылтылған ЖМҚ-дың ерітінділерінің тұтқырлығын сипаттау үшін Штаудингер мынадай теңдеуді ұсынды:

$$\eta - \eta_0 / \eta_0 = KCM^\alpha$$

$$\eta_{\text{мен}} = KCM^\alpha$$

Мұндағы:

— М - молекулалық масса — С - массалық үлес — К және α – константалар

— η_0 - еріткіш тұтқырлығы — η - ерітінді тұтқырлығы

— $(\eta - \eta_0) / \eta_0 = \eta_{\text{салыст}}$ — $\eta_{\text{салыст}} / C = KCM^\alpha$

— $\eta_{\text{салыст}} / C = KM^\alpha$ — $\eta_{\text{салыст}} / C$ – келтірілген тұтқырлық деп аталады

— $[\eta] = KM^\alpha$ – сипаттаушы тұтқырлық

ЖМҚ-дың мольдік массасын анықтау үшін $M = [\eta] / K$

Полимердің тұтқырлығын анықтау үшін, еріткіш пен полимер ерітіндісінің капиллярлы вискозиметрдің түтікшесінен өту уақыттарын белгілі бір температурада анықтайды.

Салыстырмалы тұтқырлық - ерітіндінің капиллярлы вискозиметр түтікшесінен өту уақытының, еріткіштің өту уақытының (бірдей жағдайда өлшенген) мәндерінің қатынасына тең болады. $\eta_{\text{сал}} = \tau / \tau_0$.

Меншікті тұтқырлық - ерітінді мен еріткіштің тұтқырлықтарының айырмасының еріткіш тұтқырлығына қатынасын көрсетеді. $\eta_{\text{мен}} = \tau - \tau_0 / \tau_0$.

Келтірілгеі тұтқырлық - деп, полимердің меншікті тұтқырлығының оның концентрациясына байланыстылығын айтады. $\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{мен}} / C$.

Өзіндік (сипаттамалы) тұтқырлық деп, полимер ерітіндісінің концентрациясы нольге ұмтылған кезде, келтірілген тұтқырлықтың мәнін атайды. Өзіндік тұтқырлықтың мәні графиктен (өрнектен) полимердің концентрациясы нольге ұмтылған кездегі мәнін экстраполяциялау арқылы табады. $[\eta] = (\eta_{\text{мен}} / C) \text{ } C \rightarrow 0$.

Молекуулалық массаны есептеу үшін Марк-Кун-Хаувинг теңдеуін логорифмдік түрде қолданады:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M;$$

$$\lg M = (\lg[\eta] - \lg K) / \alpha$$

Эбулиоскопия — ерітіндінің қайнау нүктесінің жоғарылауымен молекулалық массаны анықтау әдісі .

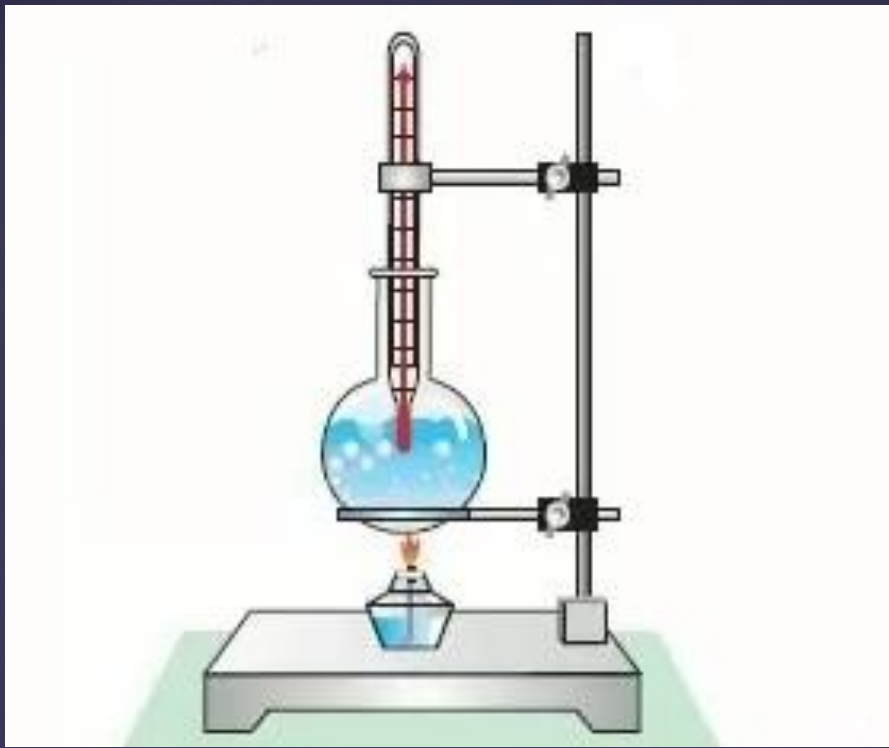
$$\Delta T_{\text{кип}} = T - T_0 = \left[\frac{RT_0^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{исп}} H_1 \cdot 1000} \right] m_2 = E \cdot m_2$$

Мұндағы M_1 — еріткіштің молярлық массасы , $\Delta_{\text{исп}} H_1$ — еріткіштің булану энтальпиясы , m_2 — ерітінді молярлығы моляльность раствора (еріген заттың моль саны 1 кг еріткішке саналған); E — эбулиоскопиялық тұрақты , бір молярлы ерітіндінің қайнау температурасының таза еріткіштің қайнау температурасымен салыстырғанда жоғарылауына . E шамасы еріген зат емес , еріткіштің қасиеттерімен анықталады .

Криоскопия – ерітіндінің қату температурасының төмендеуімен молекулалық массаны анықтау әдісі .

$$\Delta T_{\text{зам.}} = \left[\frac{RT_{\text{пл}}^2 M_1}{\Delta_{\text{пл}} H_1 \cdot 1000} \right] m_2 = K \cdot m_2$$

M_1 — еріткіштің молярлық массасы , $\Delta_{\text{пл}} H_1$ — еріткіштің балқу энтальпиясы, m_2 — ерітінді молярлығы; K – бірге тең , ондағы еріген заттың молярлығымен еріткіштің қату температурасының төмендеуіне тең болатын , еріткіштің қасиетіне тәуелді криоскопиялық тұрақты



Эбулиоскопиялық әдіс үшін құрылғы

Криоскопиялық әдіс үшін құрылғы

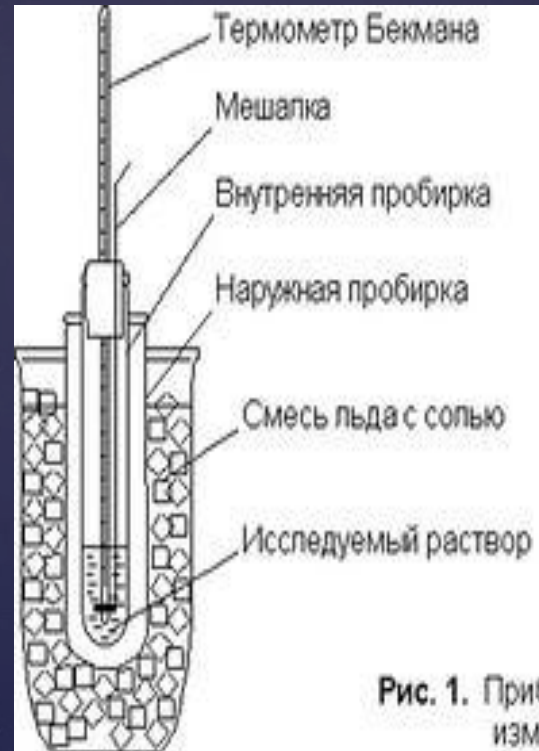


Рис. 1. Прибор для криометрических измерений.

Ультрацентрифугирлеу — жоғары молекулалық қосылыстарды , вирустарды ультрацентрифуга көмегімен бөлу және анықтау әдісі .

Әдіс , ақуыздар центрифугирлік сынауықта ультрацентрифуганың роторына салынуында . Роторды айналдырғанда ақуыздардың тұнуы олардың молекулалық массасына пропорционал болады : ауырлау ақуыздар кюветаның түбінде , жеңілдеуі – үстіңгі жағында фракция түзеді ;

