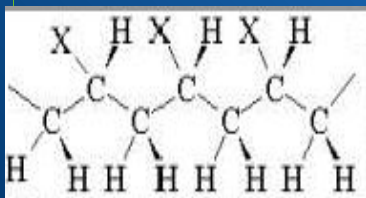


Молекулярно-массовые характеристики ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



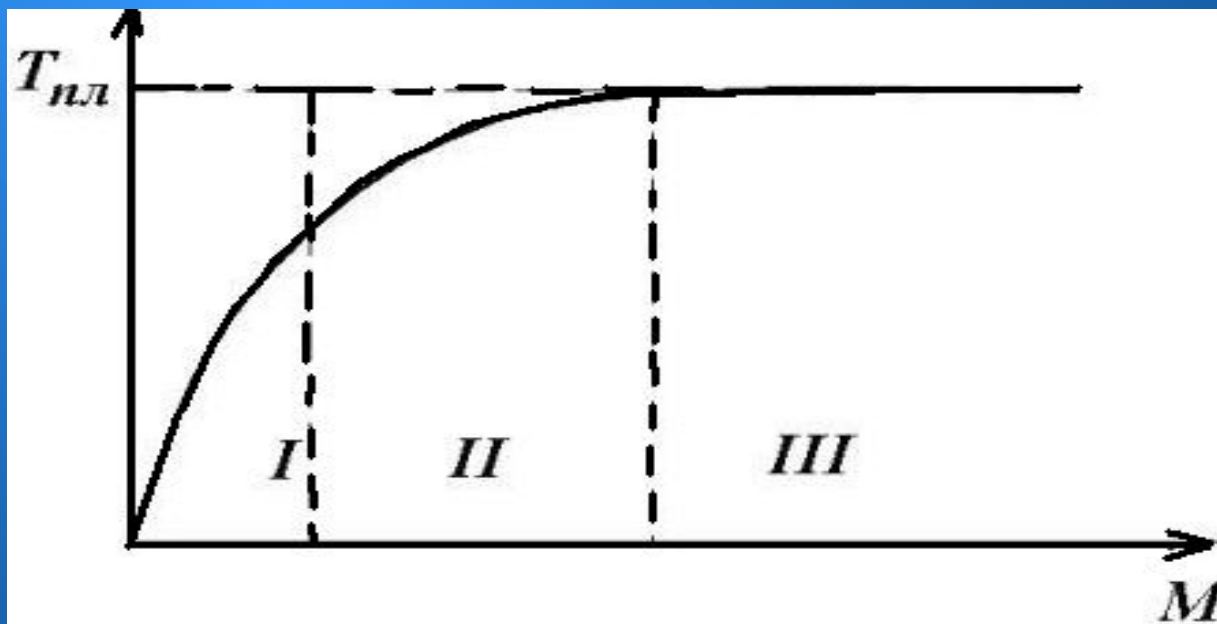
Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Существует зависимость между степенью полимеризации (n) и молекулярной массой полимера (M):

$$n = M / m,$$

где m – молекулярная масса мономерного звена.

Зависимость температуры плавления н-алканов от молекулярной массы



С увеличением массы разница в физических свойствах уменьшается

Алехина Е.А.

Зависимость температуры плавления n-алканов от молекулярной массы

Область I резкого изменения свойства, например $T_{пл}$, приходится на низкомолекулярное соединение (до нескольких сотен у.е.).

Область II является промежуточной, ей соответствуют олигомерные соединения с молекулярной массой от нескольких сотен до нескольких тысяч.

В области III - это область высокомолекулярных соединений (молекулярные массы составляют десятки тысяч и выше, для многих полимеров молекулярные массы составляют несколько сотен тысяч у.е.).

Полимергомологи

Если обычные гомологи, например в ряду предельных или непредельных углеводородов, отличаются друг от друга на гомологическую разность $-\text{CH}_2-$, то **полимергомологи** отличаются друг от друга на одно мономерное звено.

Например: $\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 \dots \text{C}_{40}\text{H}_{82}$ – гомологи,

$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n, [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_{n+1}, [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_{n+2} \dots$
 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_{n+m}$ – полимер-гомологи.

Причины нарушения закона постоянства состава для полимеров

Полидисперсность или полимолекулярность

Концевые звенья макромолекул отличаются от основных, повторяющихся звеньев цепи

При полимеризации возможны нарушения основной структуры цепи, за счет боковых разветвлений различной длины

Средняя молекулярная масса

Определение размеров макромолекул тем или иным методом приводит к некоторой средней величине, к **средней молекулярной массе M** , которая складывается из суммы произведений молекулярных масс каждого компонента (M_1, M_2, M_3, M_4 и т.д) на его долю (a_1, a_2, a_3, a_4) в смеси полимергомологов:

$$M = M_1 a_1 + M_2 a_2 + M_3 a_3 + M_4 a_4 + \dots M_n a_n$$

Среднечисловая молекулярная масса

M_n или M_c

(усреднение производится по числу молекул),

выражаемая частным от деления общей массы образца полимера m на общее число молей молекул $\sum N_i$, содержащихся в этом образце:

$$\overline{M}_n = \frac{m}{\sum N_i} = \frac{\sum (N_i M_i)}{\sum N_i}$$

где N_i – число молей определенного сорта молекул i одинаковой молекулярной массы; M_i – их молекулярная масса.

Среднемассовая молекулярная масса M_w или M_m

(усреднение производится по массе компонентов)

которая может быть рассчитана путем суммирования вкладов массовых долей молекул i каждого сорта (w_i) и их молекулярной массы M_i :

$$\overline{M}_w = \sum (w_i M_i)$$

Температура замерзания, давление пара и осмотическое давление разбавленных растворов полимеров, зависят от M_n , другие свойства, например светорассеяние, седиментация и диффузия, – от M_w .

Среднечисловая M_n и среднemasсовая M_w молекулярные массы

$$M_n \neq M_w.$$

$M_n = M_w$ в случае монодисперсных полимеров, когда все молекулы одинаковы (такое возможно для природных полимеров).

$M_w > M_n$, когда полимер полидисперсен и состоит из смеси полимергомологов.

Z-средняя молекулярная масса M_z

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i}$$

где f – массовая доля каждого компонента
($f = \text{масса молекул с молекулярной массой } M_x / \text{общая масса всех молекул}$).