

# КУРТА С.А. ХІМІЯ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

## Лекція №8

### Тема 8. Молекулярна маса полімерних сполук.

**Мета:** представити сучасні теорії визначення та особливості молекулярної маси високомолекулярних речовин, в залежності від надмолекулярної організації полімерів в аморфному та кристалічному станах.

**План:**

- Вплив міжмолекулярних сил на властивості високомолекулярних сполук.
- Надмолекулярна організація полімерів в аморфному та кристалічному станах.
- Середньочислова молекулярна маса ( $M_c$ ) і середньомасова молекулярна маса ( $M_m$ ).
- Середньов'язкісна молекулярна маса ( $M_v$ ).

### Зміст лекції

#### ТЕМА 8. Молекулярна маса полімерних сполук.

##### 8.1. Вплив міжмолекулярних сил на властивості ВМС

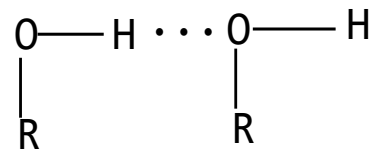
Молекули ВМС ніколи не бувають ізольовані, а завжди перебувають у взаємодії з іншими молекулами. Тому важливо знати не тільки характер валентних зв'язків, а й природу міжмолекулярної взаємодії.

Міжмолекулярні сили, як і звичайні валентні, мають електричну природу, але не викликають переходів або значних зміщень електронів. Міжмолекулярні сили полярних молекул зумовлені взаємодією диполів сусідніх молекул, що призводять до взаємної орієнтації. Орієнтаційний ефект (диполь-дипольна взаємодія) тим більший, чим більший дипольний момент молекули. Молекула, що має постійний дипольний момент, здатна притягувати неполярні молекули в результаті поляризації й утворення у зв'язку з цим індукованих диполів (індукційний ефект). До міжмолекулярних сил належать також квантово-механічний ефект притягання, викликаний взаємодією миттєвих диполів, що виникають у будь-яких молекулах унаслідок того, що електрон міститься на деякій відстані від ядра (дисперсійний ефект). Постійний рух електрона призводить до постійної зміни миттєвого диполя, але за будь-якого взаємного розміщення ядер і електронів у атомі виникають протилежно заряджені полюси, що зумовлюють міжмолекулярне притягання.

Дисперсійні сили, на відміну від орієнтаційних, не залежать від температури. Вони тим більші, чим більша кількість електронів, особливо валентних, віддалених від ядра, тобто чим більша константа іонізації і поляризованість молекули. Орієнтаційний ефект під дією тепла слабне, бо диполь-дипольна орієнтація розладнується від теплового руху.

Міжмолекулярні сили слабші від звичайних (валентних) приблизно в 100 разів. У зв'язку з тим, що енергія притягання обернено пропорційна 6-му ступеню міжмолекулярної відстані, дія міжмолекулярних сил швидко зменшується в разі віддалення молекул. Проте в разі збільшення ММ сумарний ефект міжмолекулярних сил може бути досить відчутним, бо кожен атом є його джерелом. У ВМС сумарний ефект міжмолекулярних сил може бути більшим від величини валентних сил.[1]

На властивості деяких ВМС сильний вплив має водневий зв'язок. Він трапляється в молекулах, де водень безпосередньо зв'язаний із киснем чи азотом у вигляді груп  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ . При цьому виникають так звані “водневі містки”:



Величина енергії водневого зв'язку приблизно 5 ккал/моль.

Властивості ВМС тісно зв'язані з величиною енергії міжмолекулярної взаємодії (набухання, механічні властивості, висока в'язкість розчинів). Це є однією з найважливіших особливостей і причин відмінності між ВМС і НМС.

Про величину сил міжмолекулярної взаємодії можна судити за енергією когезії (сила зчеплення) – повною енергією, необхідною для видалення молекули з рідкого або твердого агрегатного середовища. Вона приблизно дорівнює теплоті випаровування або сублімації. Зі збільшенням ММ енергія когезії збільшується, і коли вона перевищує енергію хімічного зв'язку, то речовина в результаті нагрівання розкладається без випаровування.

Найміцніші зв'язки утворюються між молекулами, які здатні формувати водневі зв'язки, або між молекулами з високою полярністю. Наявність подвійного зв'язку, що легко поляризується, збільшує силу зчеплення. Електронегативні атоми О, Сl, N збільшують орієнтаційний ефект і посилюють зчеплення. Воно ще більше зростає в разі підсилення енергії диполів водневими зв'язками ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ).

Заміна атома Н на групу  $-\text{CH}_3$  ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ ) знову збільшує енергію когезії. На практиці подібні реакції заміщення використовують для регулювання міжмолекулярної взаємодії й зміни властивостей ВМС – розчинності, температури плавлення.

## 8.2. Молекулярна маса полімерів

Молекулярна маса (ММ) має першочергове значення в синтезі й застосуванні полімерів. Механічні властивості суттєво залежать від ММ. Механічна міцність починає виявлятися тільки коли  $\text{ММ} > 5000-10000$ . Велике значення має можливість регулювання ММ шляхом використання різних методів синтезу полімерів.

Поняття молекулярної маси для НМС і ВМС не адекватні. ВМС вирізняються полідисперсністю – неоднорідністю молекулярної маси. Це

зумовлено статистичними закономірностями реакцій їх утворення. Тому навіть “найчистіший” полімер є набором макромолекул з різною довжиною ланцюга, а значить різною ММ.

Коли говорять про молекулярну масу, мають на увазі середню ММ. Існують різні методи визначення середньої ММ полімеру: світлорозсіювання, ультрацентрифугування, осмометричний метод, метод віскозиметрії. Молекулярні маси, визначені різними методами, як правило, не збігаються. Деякі методи малочутливі до молекул великого розміру, а іншими методами погано визначаються ММ невеликих молекул. Тобто для макромолекул залежність параметра, який визначають, від розміру макромолекули не є постійною.[3] Тому залежно від методу визначення розрізняють такі

молекулярні маси ВМС:  
середньочислова (Мч);  
середньомасова (Мм);  
середньов'язкісна (Мв).

### 8.3. Середньочислова молекулярна маса (Мч) і середньомасова молекулярна маса (Мм)

Середньочислова молекулярна маса визначається під час оцінки осмотичного тиску, тобто осмометричним методом. Ебуліоскопія і кріоскопія (найточніші й найзручніші методи для НМС) для ВМС не придатні.

Середньомасову молекулярну масу визначають світлорозсіюванням. Покажемо математичний розрахунок Мч і Мм. Оскільки визначення ММ полімерів приводить до визначення певної середньої величини М, то вона повинна складатися із суми добутків ММ кожної фракції ( $M_1, M_2, \dots, M_x$ ) на частку цієї фракції ( $a_1, a_2, \dots, a_x$ ) у суміші полімергомологів:

$$M = M_1 \cdot a_1 + M_2 \cdot a_2 + \dots + M_x \cdot a_x.$$

Якщо усереднення йде за масою компонентів, то ММ кожного компонента необхідно помножити на його масову частку:

$$a_1 = \frac{M_1 \cdot N_1}{\sum M_x \cdot N_x}; \quad a_2 = \frac{M_2 \cdot N_2}{\sum M_x \cdot N_x}; \quad a_x = \frac{M_x \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

$M_x \cdot N_x$  – маса молекул із ММ = x,

$\sum M_x \cdot N_x$  – загальна маса молекул.

$$M_M = M_1 \frac{M_1 \cdot N_1}{\sum M_x \cdot N_x} + M_2 \frac{M_2 \cdot N_2}{\sum M_x \cdot N_x} + \dots + M_x \frac{M_x \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

$$\bar{M}_M = \frac{\sum M_x^2 \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

Щоб визначити середньочислову ММ, усереднення йде за числом молекул, тобто:

$$a_1 = \frac{N_1}{\sum N_x}; \quad a_2 = \frac{N_2}{\sum N_x}; \quad a_x = \frac{N_x}{\sum N_x}$$

$$M_C = M_1 \cdot \frac{N_1}{\sum N_x} + M_2 \cdot \frac{N_2}{\sum N_x} + \dots + M_x \cdot \frac{N_x}{\sum N_x}$$

$$\bar{M}_C = \frac{\sum M_x \cdot N_x}{\sum N_x}$$

$M_m$  завжди  $> M_c$ .

Ідеально тоді, коли  $M_1 = M_2 = \dots = M_x = M$ :

$\overline{M}_m = \overline{M}_c = M$  – середньомасова і середньочислова  $M_m$  збігаються тільки для ідеального ВМС з однаковим ступенем полімеризації ( $p_1 = p_2$ ) і величиною  $M_{M1} = M_{M2}$ .

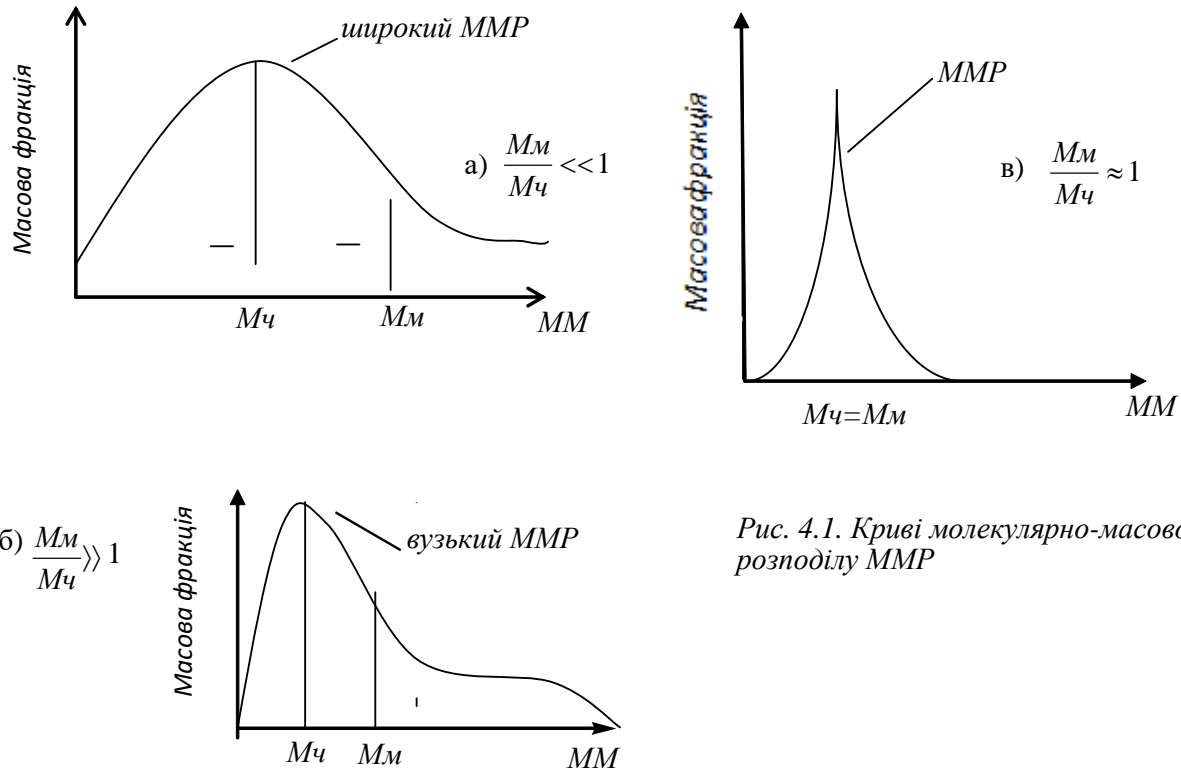


Рис. 4.1. Криві молекулярно-масового розподілу ММР

Оцінка полімеру тільки за  $M_m$  або тільки за  $M_c$  без урахування полідисперсності може призвести до непорозумінь. Властивості полімерів більшою мірою залежать від найдовших макромолекул.

Якщо розглянути гіпотетичну суміш, яка складається на 95% з молекул із  $M = 10000$  і на 5% з молекул із  $M = 100$  (незаполімеризований мономер, домішки), то:

$$M_m = 0,95 \cdot 10000 + 0,05 \cdot 100 = 9505$$

$$M_c = \frac{95/10000}{95/10000 + 5/100} \cdot 10000 + \frac{5/100}{95/10000 + 5/100} \cdot 100 = 1681$$

Орієнтуючись на  $M_c$ , одержимо невірну інформацію про властивості такого полімеру.  $M_c$  частіше користуються для того, щоб мати уявлення про полідисперсність полімеру.

Для оцінки ММР користуються різними методами фракціонування полімеру (температурна розчинність у різних середовищах).

#### 8.4. Середньов'язкісна молекулярна маса ( $M_v$ )

Середньов'язкісну молекулярну масу визначають за допомогою віскозиметрів замірюванням часу витікання дуже розведеного розчину полімеру через капіляр. Користуються узагальненим рівнянням Штаудінгера:

$$[\eta] = K \cdot M^a,$$

де  $[\eta]$  – характеристична в'язкість,  
 $M$  – ММ,  
 $K, \alpha$  – константи.

За допомогою віскозиметра визначають  $\eta$  розведених розчинів полімерів за часом ламінарного витікання заданого об'єму розчину.

$$\eta_{\text{пит.}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0},$$

де  $\eta$  – в'язкість розчину,  
 $\eta_0$  – в'язкість розчинника.

Рівняння Хагінса зв'язує

$$\frac{\eta_{\text{num.}}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c; \quad [\eta] = \frac{\eta_{\text{num.}}}{c} \text{ при } c \rightarrow 0, \quad \frac{\eta_{\text{num.}}}{c} - \text{в'язкість, викликана}$$

вливом концентрації,  $c$  – концентрація полімеру в розчині.

Знаючи константи  $K$  і  $\alpha$  і визначивши  $[\eta]$ , можна з рівняння Штаудінгера визначити ММ.

$\alpha$  – важлива характеристика розчинності полімеру, змінюється від 0,5 до 1 залежно від розчинника: 0,5 – поганий розчинник, 1 – добрий розчинник.

$K$  – характеризує полімергомологічний ряд.

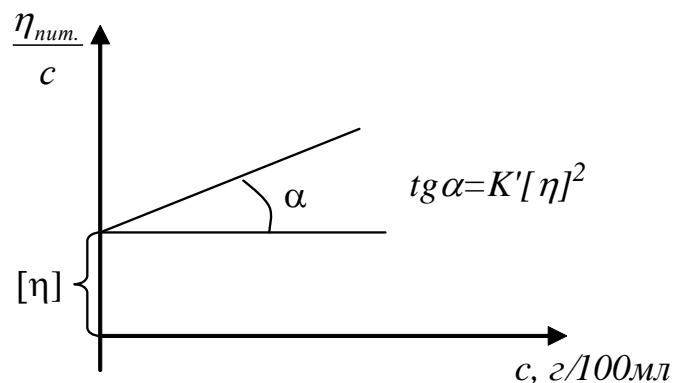


Рис. 4.2. Залежність в'язкості, викликані впливом концентрації, від концентрації.

$$\ln [\eta] = \ln K + \alpha \ln M$$

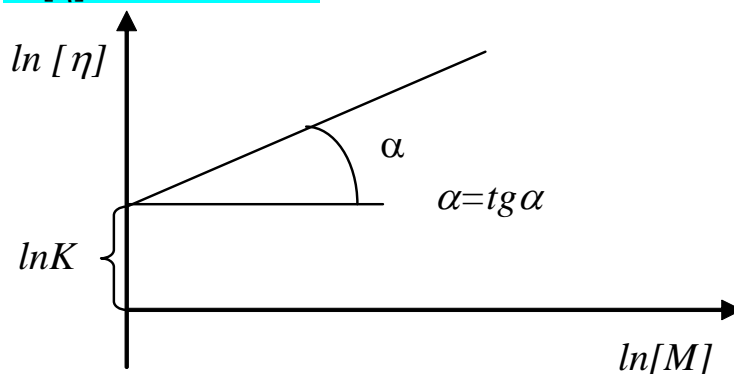


Рис. 4.3. Логарифмічна залежність  $\ln [\eta] - \ln [M]$

Послідовність визначення молекулярної маси полімеру:

- полімер фракціонують;
- визначають ММ незалежним методом;
- визначають  $[\eta]$  полімергомологів;
- визначають  $K$  і  $\alpha$ .

### Висновки

1. Міжмолекулярні сили полярних молекул зумовлені взаємодією диполів сусідніх молекул, що призводять до взаємної орієнтації. Орієнтаційний ефект (диполь-дипольна взаємодія) тим більший, чим більший дипольний момент молекули.
2. Молекула, що має постійний дипольний момент, здатна притягувати неполярні молекули в результаті поляризації й утворення у зв'язку з цим індукованих диполів (індукційний ефект).
3. До міжмолекулярних сил належать також квантово-механічний ефект притягання, викликаний взаємодією миттєвих диполів, що виникають у будь-яких молекулах унаслідок того, що електрон міститься на деякій відстані від ядра (дисперсійний ефект)..
4. Молекулярна маса (ММ) має першочергове значення в синтезі й застосуванні полімерів. Механічні властивості суттєво залежать від ММ. Механічна міцність починає виявлятися тільки коли  $ММ > 5000-10000$ .
5. Середньочислова молекулярна маса визначається під час оцінки осмотичного тиску, тобто осмометричним методом. Ебуліоскопія і кріоскопія (найточніші й найзручніші методи для НМС) для ВМС не придатні.
6. Середньомасову молекулярну масу визначають світлорозсіюванням.
7. Середньов'язкісну молекулярну масу визначають за допомогою віскозиметрів замірюванням часу витікання дуже розведеного розчину полімеру через капіляр.

### Рекомендована література

#### Базова

1. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія і технологія ВМС, навчальний посібник, рекомендовано МОН України, Івано-Франківськ: Видав. «Плай» ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. –291 с., ISBN 966-640-164-9. II доповнене видання. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні, № 25394 від 20.08.2008р.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів.– Л: Центр Європи, 2001.– 864 с.
3. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. – Івано-Франківськ:, 2013.– 599 с. вид-во. Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника.400 екз.
4. Стельмах Г.І., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних та практичних робіт з курсу «Хімія ВМС». МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2019, 92 с.
5. Ю.П.Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія та технологія полімерів, підручник. — Львів.: Бескид Біт, 2006 – 496 с.
6. Ю.П. Гетьманчук, М.М.Братичак. Хімія високомолекулярних сполук, підручник. — Львів, Видав. у-ту «Львівівська політехніка», 2008 – 460 с.
7. Курта С.А. Наповнювачі-синтез властивості та використання. // Навчальний посібник. ISBN 947-966-640-337-0, вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. ім. В.Стефаника, м.Івано-Франківськ, 2012р.-296с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 52698 від 19.02.2013 р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.

8. Хома М.І., Федорченко С.В. Карбамідо-і меламіноформальдегідні олігомери.//навчальний посібник. 2008 р. -156с. кафедра ОАХ, Вид. ВДВ .ПНУ,Івано-Франківськ.
9. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Підп. до друку 30.12.2008., опуб. 12.03.2009 р.,-262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

#### Допоміжна

10. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш,,2007 р.,162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395,від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
11. Курта С.А. Взаимодействие хлористого винила с поверхностью дисперсных окислов. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук. Львов, 1988. -22 с.
12. Курганський В.С. Кинетика синтеза и физико-химическое изучение пероксидных полимерных ПАВ на основе малеинового ангидрида. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. — Львов, 1984. -16с.
13. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
14. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
15. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
16. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського

#### Завдання для самоконтролю

**Питання 1.** Поняття молекулярну масу  $M_n$ . Класифікація молекулярної маси  $M_n$ .

**Питання 2.** Показати математичний розрахунок середнє числової та середньомасової молекулярно ї маси  $M_n$  і  $M_w$ .

**Питання 3.** Користуються узагальненим рівнянням Штаудінгера пояснити значення середньовязкісної молекулярної маси.

**Питання 4.** Вивести рівняння визначення Майо-Люїса для середньочислової і середньомасової молекулярних мас.