

МИНОБРНАУКИ РФ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

Самарский государственный технический университет

Кафедра «Технологии органического и нефтехимического синтеза»

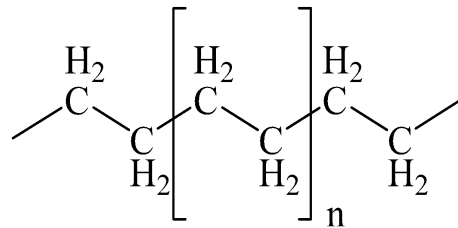
Дисциплина ТОПП

Лекция 2

Молекулярно-массовые
характеристики полимеров

Полимеры

Полимеры – это вещества, состоящие из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев).



$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ звено цепи

полиэтилен

Число звеньев в цепи называется степенью полимеризации (P).

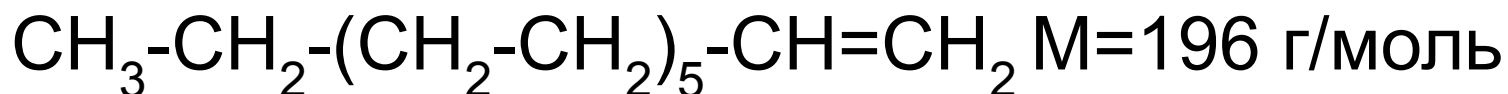
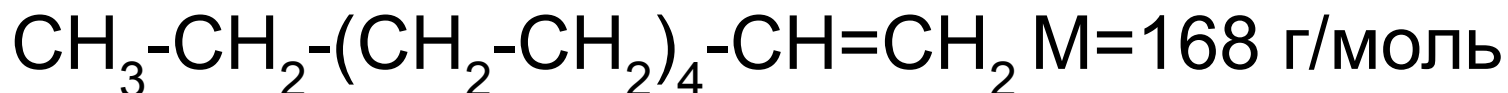
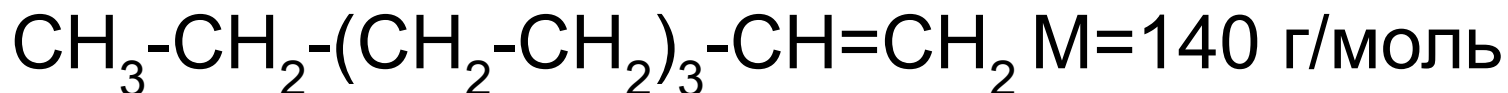
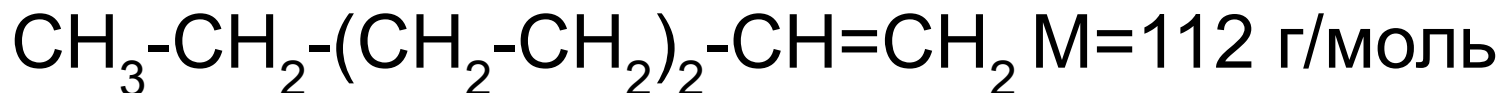
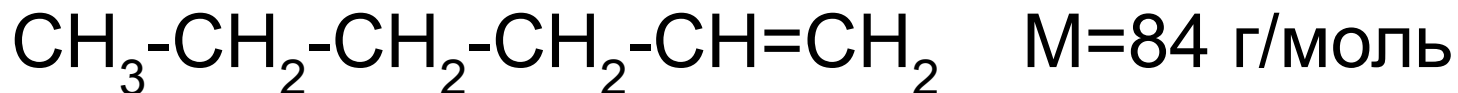
$$P = \frac{Mn}{Mi}$$

Отличие полимеров от низкомолекулярных соединений

Этилен

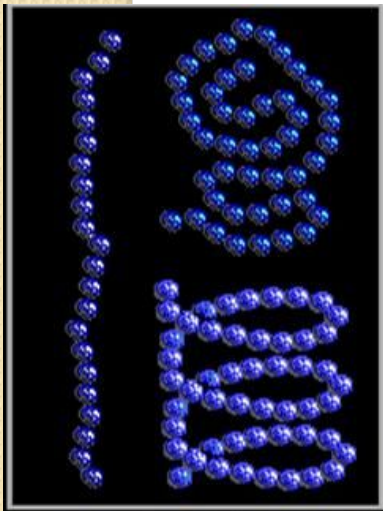


Полиэтилен



Молекулярно-массовое распределение

ММР – соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в образце полимера, т.е. состав полимера по молекулярным массам

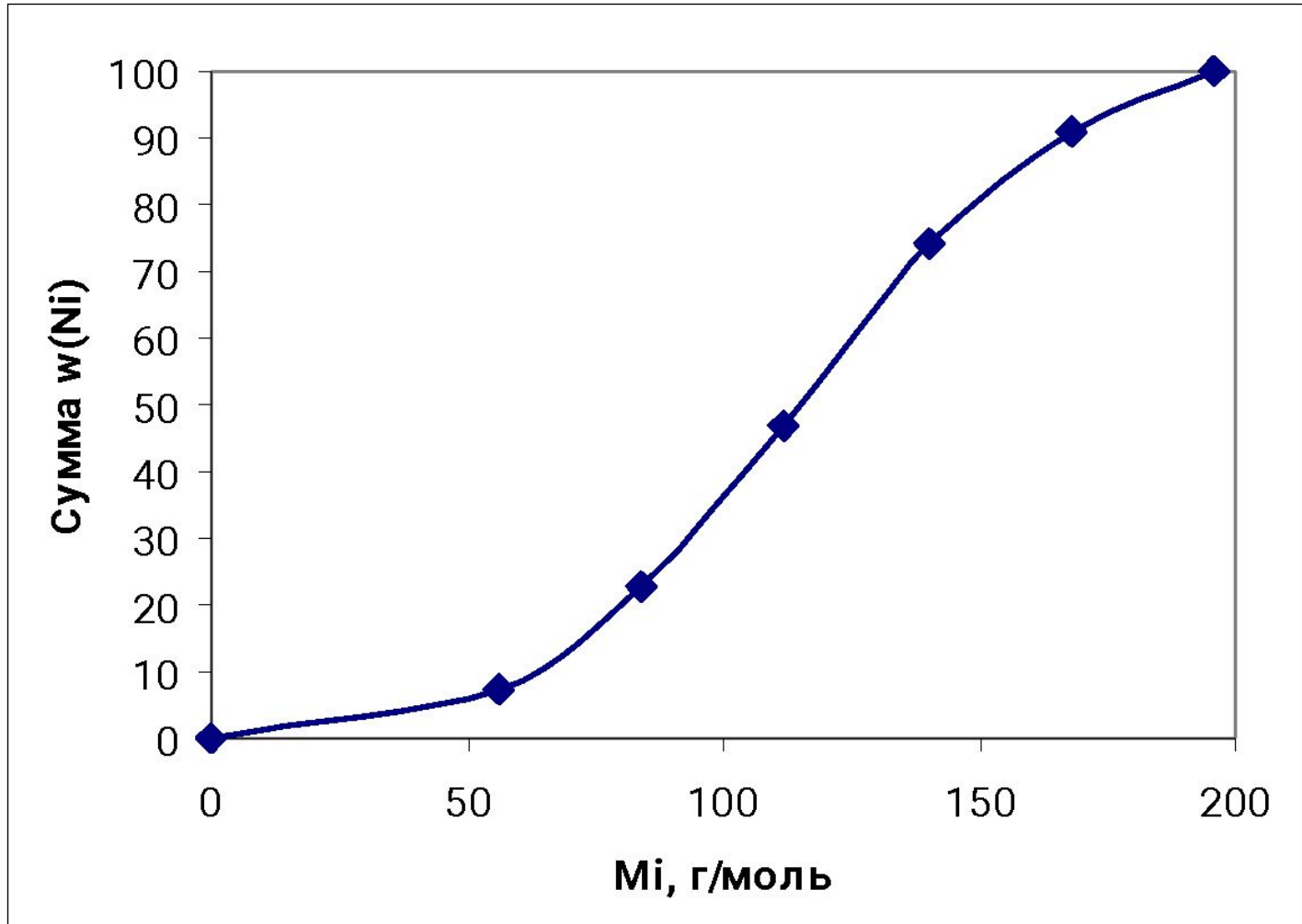


Закон ММР – вероятность обнаружения в данной реакционной смеси макромолекулы длиной в n молекулярных звеньев или определенной молекулярной массой

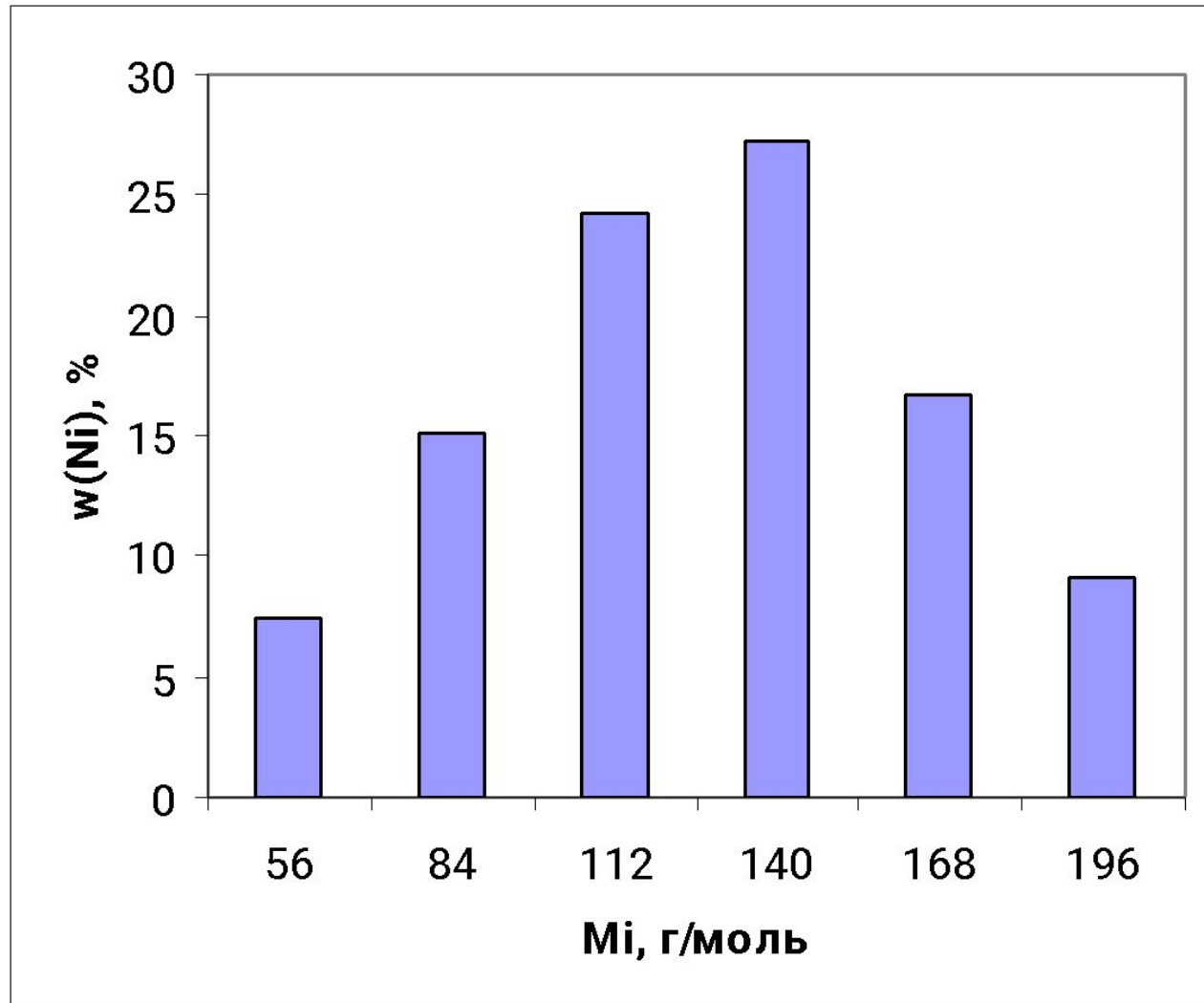
Состав реакционной массы полимеризации

	M_i, г/моль	Ni	$\omega(\text{Ni})$, %	$\Sigma\omega(\text{Ni})$, %
1	56	5	7	7
2	84	10	15	23
3	112	16	24	47
4	140	18	27	74
5	168	11	17	91
6	196	6	9	100
Σ		66	100	

Интегральная кривая ММР



Дифференциальная кривая ММР



Средние молекулярные массы полимеров

Среднечисловая молекулярная масса – является среднеарифметической величиной и равна отношению молекулярной массы образца к общему числу макромолекул:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

Среднечисловая молекулярная масса

	M_i, г/моль	N_i	M_i*N_i
1	56	5	280
2	84	10	840
3	112	16	1792
4	140	18	2520
5	168	11	1848
6	196	6	1176
Σ		66	8456

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i} = \frac{8456}{66} = 128,12 \text{ г / моль}$$

Средние молекулярные массы полимеров

Среднемассовую молекулярную массу – является отношением доли каждой молекулярной массы фракции макромолекул к общей молекулярной массе смеси:

$$\bar{M}_w = \sum M_i \cdot x_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i}$$

Среднемассовую молекулярную массу

	M_i, г/моль	N_i	M_i*N_i	N_i*M_i²
1	56	5	280	15680
2	84	10	840	70560
3	112	16	1792	200704
4	140	18	2520	352800
5	168	11	1848	310464
6	196	6	1176	230496
Σ		66	8456	1180704

$$\bar{M}_\omega = \sum M_i \cdot x_i = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{1180704}{8456} = 139,63 \text{ г / моль}$$

Полидисперсность

Полидисперсность – количественная характеристика степени отклонения ММР от монодисперсного, состоящего из молекул одной величины.

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{139,63}{128,12} = 1,09$$

Коэффициент полидисперсности Шульца

$$\frac{\Delta}{\overline{M}_n^2} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1$$

Средневязкостная молекулярная масса

Уравнение Марка-Хунвика-Флори

$$[\eta] = KM_{\eta}^{\alpha}$$

$$[\eta] =_c \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right)$$

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

Степень разветвленности

Среднечисловая степень разветвления

$$b_n = \sum_b b p_b(M)$$

$$p_b(M) = \frac{\sum_n N_{b,n}}{\sum_n \sum_b N_{b,n}}$$

Среднее число ветвлений

$$\bar{b}' = \frac{\sum_n \sum_b b N_{b,n}}{\sum_n \sum_b n N_{b,n}}$$

