

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ РЕЧОВИНИ

ПЛАН

- 1. Класифікація ВМР**
- 2. Методи отримання ВМР**
- 3. Полідисперсність. Середня молекулярна маса ВМР. Методи її визначення**
- 4. Гнучкість макромолекул**
- 5. Фазові і фізичні стани ВМР**

КЛАСИФІКАЦІЯ ВМР

Молекулярна маса ВМР = 10^4 — 10^6 і вище

За походженням:

а) *природні* - білки, вищі полісахариди (крохмаль, целюлоза), натуральний каучук



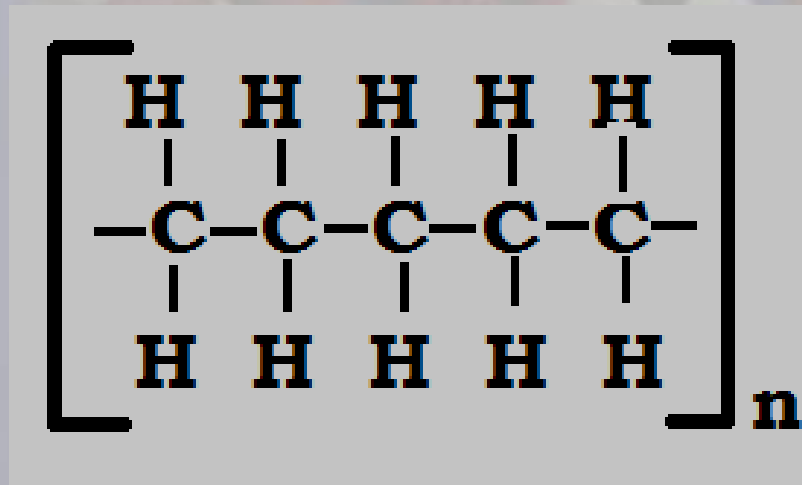
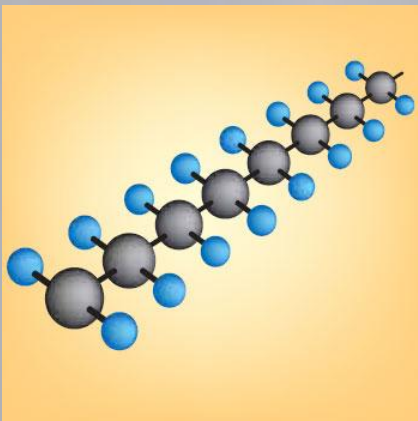
б) *синтетичні* ВМР (реакції полімеризації і поліконденсації)- поліетилен, поліаміди.



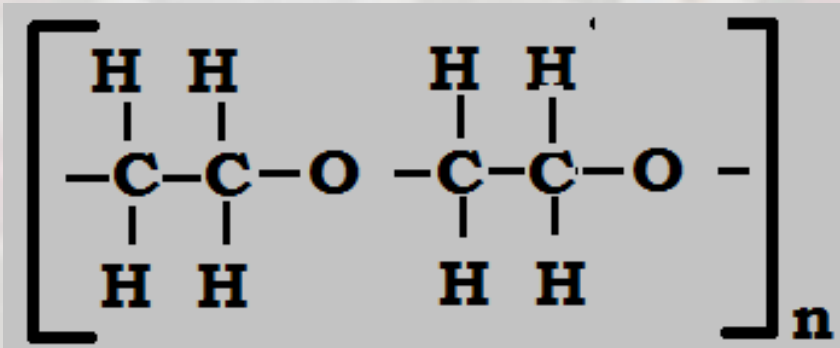
За складом головного ланцюга макромолекул

1. *Карболанцюгові ВМР* – основні полімерні ланцюги побудовані виключно з атомів карбону

Наприклад, поліетилен:

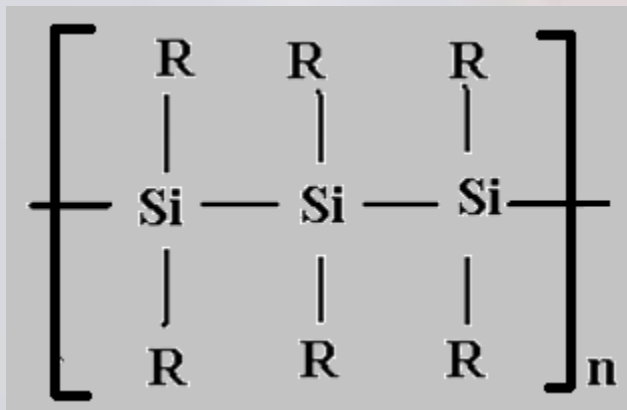


2. *Гетероланцюгові ВМР*- полімерні ланцюги містять гетероатоми (O, S,N,P та ін.)



полігліколь:

3. *Елементоорганічні ВМР*, містять у головних ланцюгах ММ— Si, Al, Ti, Pb, Sb та ін.



кремнійорганічні
полісиланові
сполуки

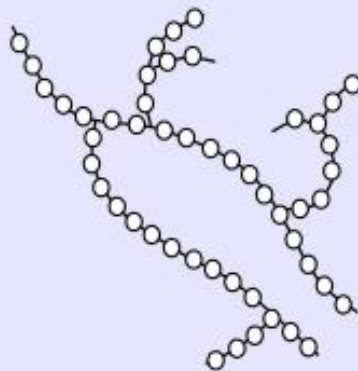


За структурою полімерного ланцюга ВМР:

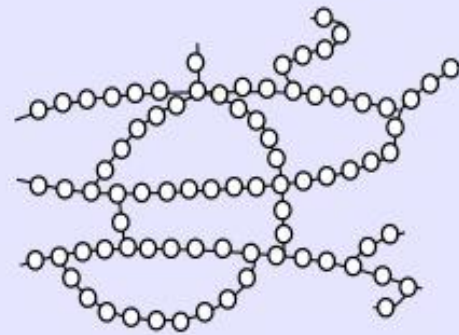
- ✓ *Лінійні* (довгий ланцюг);
- ✓ *Розгалужені* (головний ланцюг з боковими розгалуженнями);
- ✓ *Просторові або сітчасті* (довгий ланцюг, з'єднаний у тривимірну сітку поперечним хімічним зв'язком).



a



б

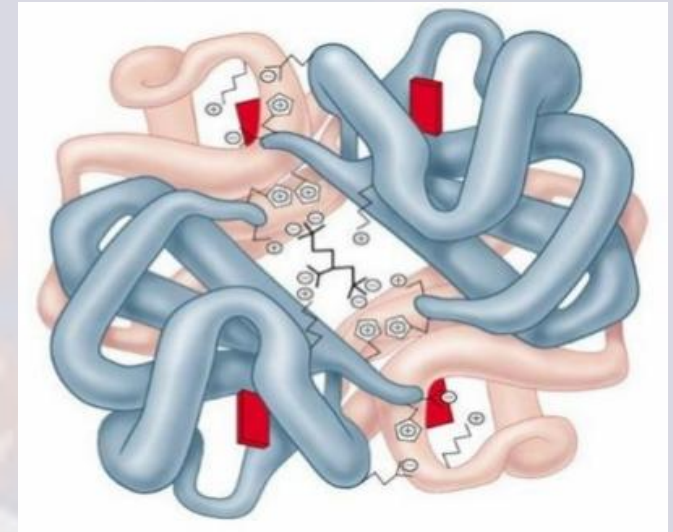


в

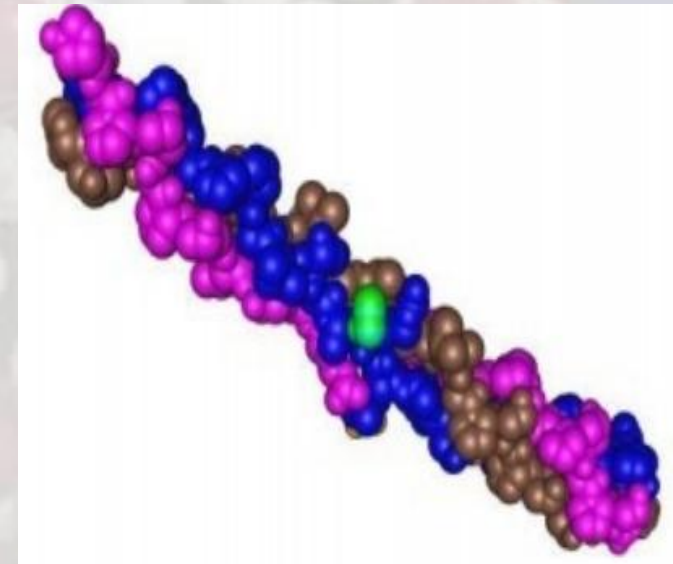
a – лінійна; б – розгалужена; в – просторова

За формою макромолекул ВМР:

А) *глобулярні*— ММ звернуті у глобули (рослинний білок, кров'яні тільця.)



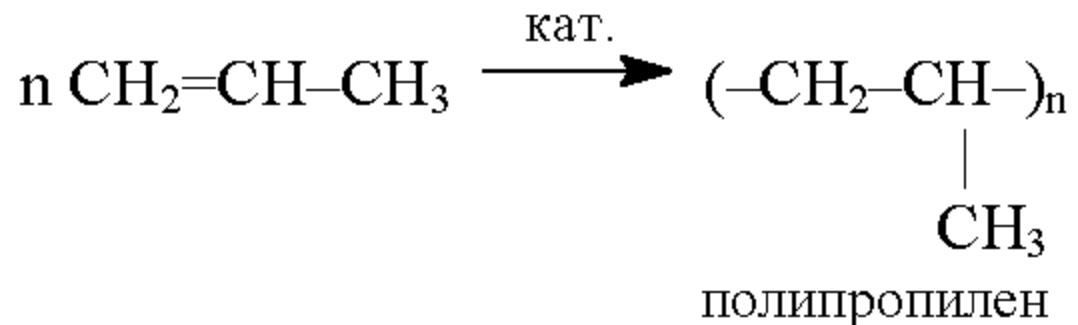
Б) *фібрилярні* -ММ з'єднуються за рахунок міжмолекулярної взаємодії з утворенням пачок молекул — *фібрил*.
(целюлозні волокна, поліакрилат натрію тощо).



2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВМР

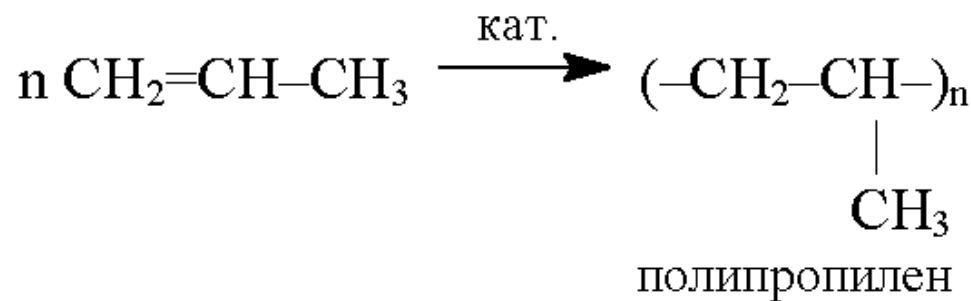
риродні ВМР виділяють з рослинних і тваринних організмів *екстракцією, фракційним осадженням* та інших методів.

Синтетичні ВМР - з низькомолекулярних речовин методами полімеризації та поліконденсації (поліетилен, полівінілхлорид).



Методи:

А) **полімеризації** – процес сполучення великого числа мономерів, які мають кратні зв'язки (реакція не супроводжується виділенням побічних продуктів);



Б) **поліконденсації** – процес сполучення молекул однакової або різної будови, котрий супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин (вихідні мономери повинні мати не менше як дві функціональні групи).

Наприклад, одержання лінійних простих поліефірів:



В) **Метод хімічних перетворень**. У готові ВМР вводять нові функціональні групи, або старі групи заміщують новими, або відбувається зшивання ММ чи їх деструкція.

3. Полідисперсність. Середня молекулярна маса ВМР. Методи її визначення

**ВМР- полідисперсні речовини –мають різну
кількість однакових мономерних
залишків.**

Значення молекулярної маси залежать від
методу визначення.

А) **Середньочисельна** молекулярна маса :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

де N_i — число молекул, які мають молекулярну масу M_i (N_i — фракція з молекулярною масою M_i).

Знаходять методами, які дозволяють визначити число молекул у досліджуваному розчині :
осмотичний, кріоскопічний і ебуліоскопічний методи.

Б) **Середньомасова** молекулярна
маса :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

Визначають методами, якими можна встановити середній розмір молекул у розчині: *дифузії, світлорозсіяння, седиментації*.

$\overline{M}_n = \overline{M}_w$ - ВМР монодисперсна. $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ - ВМР полідисперсна

коефіцієнт полідисперсності. $\overline{M}_w / \overline{M}_n$

Значні розходження між ними - розгалужена будова молекул.

4. ГНУЧКІСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

Специфічні властивості полімерів зумовлені:

- а) існуванням **двох типів зв'язків** — хімічних і міжмолекулярних,
- б) **гнучкістю ланцюгів**, пов'язаної з внутрішнім обертанням ланок ланцюга.

Розрізняють

- **каучукоподібні** - полімери з дуже гнучкими ланцюгами (при кімнатній температурі).
- **пластичні маси** - полімери, ланцюги яких при кімнатній температурі жорсткі

Гнучкість макромолекул залежить від температури.

пластмаси $\xrightarrow{t\uparrow}$ *каучукоподібні полімери*
каучуки $\xrightarrow{t\downarrow}$ *тверді пластмаси.*

Гнучкість ММ пов'язана із здібністю полімерних ланцюгів змінювати свою конформацію.

Конформації — це енергетично нерівноцінні форми молекул, які переходять одна в одну без розриву хімічних зв'язків, шляхом повороту ланок ланцюга під впливом теплового руху або під дією зовнішнього поля

Гнучкість ММ визначають :

- величина потенціального бар'єру обертання ланок ланцюга,
- молекулярна маса ВМР,
- розмір замісників,
- частота просторової сітки,
- температура,
- природа розчинника.

При розчиненні, в залежності від умов, ланцюги полімеру можуть стати як більш гнучкими, так і більш жорсткими.

5. ФАЗОВІ І ФІЗИЧНІ СТАНИ ВМР

Твердий агрегатний стан ВМР має два фазових стани:
кристалічний і аморфний.

Різниця – у ступені упорядкованості молекул у речовині:

- ***Кристалічний*** - тривимірний далекий порядок зберігається на дуже великій відстані. (поліетилен, поліаміди).
- ***Рідкий (аморфний)*** - кристалічна решітка відсутня, є близький порядок (натуральний каучук, целюлоза, синтетичні каучуки).

Аморфні лінійні полімери в залежності від температури можуть бути у трьох фізичних станах:

- **Склоподібному** (наявність коливального руху атомів, що входять до складу ланцюга, біля положення рівноваги)
- **Високоеластичному** (наявність коливального руху ланок, внаслідок якого ланцюг ВМР набуває здатності вигинатися)
- **В'язкотекучому** (рухливістю всієї ММ як єдиного цілого)

При нагріванні полімеру

коливальний рух ланок $\xrightarrow{t \uparrow}$ *рух ланцюгів*

Отже, аморфний лінійний полімер:

склоподібний $\xrightarrow{t \uparrow}$
високоеластичний $\xrightarrow{t \uparrow}$
в'язкотекучий

При зниженні температури - зворотний порядок.