

2-дәріс

Аты. Полимерлердің жіктелуі. Полимерлердің молекулалық массасы және оның түрлері. Полимерлердің молекулалық массасын анықтау әдістері.

Мақсаты: келесі танымдық оқыту нәтижелерін қалыптастырады:

- Полимерлердің құрлысына, құрлысына, шығу тегіне байланысты жіктелуін ажырата білуді.
- номенклатураның әртүрлі нұсқаларына негізделген принциптерді тану;
- полимерлерді олардың құрамдас қайталанатын буындарының химиялық формуласы бойынша атау;
- полимерлерді белгілі бір топқа жіктеу белгілеріне сүйене отырып атау;
- полимерлердің молекулалық массасының ерекшеліктерін ажырата білу;
- полимерлердің молекулалық массасын анықтау әдістерін анықтай білу

Дәрістің мазмұны: Полимерлердің номенклатурасы мен классификациясы. Жоғары және төмен молекулалық қосылыстардың ерекшеліктері. Рациональды номенклатура және оның кемшіліктері. Құраушы қайталанатын буынды бөлуге және атауға негізделген реттелген сызықты полимерлердің жүйелі номенклатурасының принциптері. Полимерлердің молекулалық массасының ерекшеліктері. Молекулалық масса- орташаланған шама. Орташа сандық молекулалық масса, анықтау әдістері. Орташа массалық молекулалық масса, анықтау әдістері. Орташа тұтқырлық молекулалық масса, анықтау әдістері.

Сынақ сұрақтары:

Полимерлерді жіктеуге болатын белгілерді атаңыз.

Полимерлердің жалпы жіктелуінің артықшылықтарын түсіндіріңіз.

Полимерлердің жалпы классификациясындағы сатылардың атаулары мен жіктеу белгілерін атаңыз.

Тривиалды және ұтымды номенклатураның кемшіліктерін тізімдеңіз.

Тривиалды, ұтымды және жүйелі номенклатураның артықшылықтарын атаңыз.

1. Полимерлердің молекулалық массасы туралы түсініктер және молекулалық масса таралу функциясын анықтау әдістерін келтіріңіз

2. Полимердің молекулалық массаларын анықтау әдістерін келтіріңіз және мысалдармен түсіндіріңіз

Дәріс мазмұны бойынша әдебиеттер:

1. Ерғожин Е.Е. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Альманах, 2019. - 451 б.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Полимерлердің химиясы мен физикасы. – Алматы: ҚР Жоғары оқу орындарының қауымдастығы, 2012. - 391б.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Print-S, 2008. – 407 б.
4. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді хим. түрлендіру ж/е модиф. // Оқу құр. – Алматы: Қазақ унив, 2003. – 44 б.
5. Абдықалыкова Р.А., Рахметуллаева Р.К., Үркімбаева П.И. Оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2015. – 253 б.
6. Қаржаубаева Р.Ғ. Полимерлеу процестерінің химиясы // Оқу құр. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
7. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: Учебник для вузов. – М.: Академия, 2008. – 366 с.
8. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. Учебник. – М.: Юрайт, 2020. – Т1, 365 с, Т2, 243 с.
9. Зезин А.Б. Высокомолекулярные соединения. Учебник и практикум. – М.: Юрайт, 2017. – 340 с.
10. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2014. – 367 с.

1. Полимерлердің номенклатурасы

Табиғи және кейбір синтетикалық полимерлердің атаулары көптен бері қалыптасқан танымалы **тривиалды** номенклатура бойынша аталады. Мысалы, целлюлоза, лигнин, капрон, лавсан, каучук, тефлон, т.б. Әрине, мұндай атаулар полимердің химиялық құрамы мен құрылымы туралы мәлімет бермейді.

Номенклатураның екінші түрі – **рационалды** номенклатура. Бұл номенклатура бойынша полимерді синтездеуге пайдаланған мономердің алдына «поли» деген сөз қосу арқылы, мысалы, стиролдан алынған полимер полистирол деп аталады. Егер полимер әртүрлі мономерлерден алынса, онда оның атауында екі мономердің аты білінуі қажет. Мысалы, поли-(гексаменленадипамид).

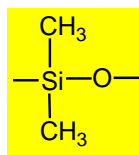
ИЮПАК (International Union Pure and Applied Chemistry) ұсынған номенклатура жүйелі деп аталады. Бұл полимер тізбегіндегі қайталанып келетін бөлікті құрайтын құрылымның атымен байланысты. Мұндай жүйе бойынша да полимердің аты «поли» деген сөзден басталады. Төмендегі кестеде ең кең тараған полимерлердің атаулары рационалды және жүйелік номенклатурамен көрсетілген.

1-кесте

Кең таралған полимерлердің атаулары

Полимер буынының формуласы	Номенклатура бойынша аталуы	
	рационалды	жүйелі
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$	полиэтилен	полиэтилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	полипропилен	поли-1-метилэтилен
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	полибутадиен	поли-1-бутилен
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	полиизопрен	поли-1-метил-1-бутилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	полистирол	поли-1-фенилэтилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	поливинил спирті	поли-1-гидроксиэтилен
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	полиметилметакрилат	поли-(1-метоксикарбонил)-1-метилэтилен

Бейорганикалық полимерлерді ИЮПАК номенклатурасы бойынша, негізгі тізбекке қосылған атомдар мен топтарды және негізгі тізбекті құрайтын элементті атау қажет.



Мысалы: полидиметилсилоксан –

2 Макромолекулалардың молекулалық массасы және молекулалық массалық таралу функциялары

Полимерлі материалдардың көптеген таңғажайып қасиеттері олардың молекулалық массасымен, яғни макромолекуланың өлшемімен тығыз байланысты. Сондықтан макромолекулалардың молекулалық массасын анықтау, зерттеудің маңызы өте зор. Полимерлі қосылыстар мен төменгі молекулалық қосылыстар үшін молекулалық масса ұғымдары бірдей емес.

Төменгі молекулалық қосылыстар үшін молекулалық масса – тұрақты шама, ал оның өзгерісі басқа затқа ауысуды дәлелдейді де, ол өзгеріс қасиеттердің өзгерісіне әкеледі.

Қатаң анықталған және әр полимер үшін бірдей ұзындықты макромолекулалар ақуыз немесе нуклеин қышқылдары сияқты табиғи жоғары молекулалық қосылыстарға тән.

Синтетикалық полимер полимолекулалы немесе полидисперсті болып келеді, яғни әртүрлі молекулалық массасы бар макромолекулалардан құралған. Сондықтан олардың массасы макромолекулалар өлшемінің орташаланған шамасы болады.

Ұзындықтары әртүрлі, бірақ бірдей буындардан тұратын макромолекулалар полимергомологтар деп аталады. Молекулалық массасы өскен сайын полимергомологтар қасиеттерінің айырмашылығы жоғалып, олар өздерінің бейтараптығынан айырылады. Сондықтан жоғары молекулалық полимергомологтарын бөліп, белгілі бір молекулалық массасы бар бейтарап зат алу мүмкін емес. Мұндай полимерлер тұжырымдалған орташа молекулалық массамен өрнектеледі. Орташалау әдісіне байланысты орташа молекулалық массаны үш түрге бөлуге болады:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}; \quad (2)$$

$$\overline{M}_\eta = [\sum M_i^\alpha f_i]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum M_i^{1+\alpha} N_i}{\sum M_i N_i} \right]^{1/\alpha} \quad (3)$$

- 1) орташа сандық молекулалық масса;
- 2) орташа массалық молекулалық масса;
- 3) орташа тұтқырлық молекулалық масса.

Орташа сандық молекулалық массаны анықтау тәсілдеріне полимердің сұйылтылған ерітіндідегі молекулалар санын табу әдістері: ерітіндінің кату температурасының төмендеуі (криоскопия), қайнау температурасының артуы (эбулиоскопия), макромолекуланың соңғы топтарының санын анықтау, ерітіндінің осмостық қысымын өлшеу жатады.

Молекулалық массаның орташа сандық мөлшерін анықтау үшін табылған молекулалық массаның әрбір мәнін сол молекулалық массаға сәйкес молекулалар санына көбейтіп, алынған көбейтіндінің қосындысын барлық молекулалар санына бөледі.

Орташа массалық деп әрбір макромолекуланың молекулалық массалық үлесін анықтауға негізделген әдіс: седиментация жылдамдығын, диффузия жылдамдығын, полимер ерітіндесіндегі жарықтың шашырап таралуын өлшеу аталады.

Орташа массалық молекулалық масса полимердің барлық фракцияларының массаларын олардың молекулалық массаларына көбейтіндісін, бір фракцияның массасына бөлгендегі мәнін көрсетеді.

Жалпы молекулалық массаның ішінен әр молекулалық массаның үлесін анықтау қажет.

Орташа тұтқырлық молекулалық масса сұйытылған полимер ерітіндісінің тұтқырлығын анықтау арқылы табылады.

Егер полимер монодисперсті, яғни макромолекулалардың ұзындықтары бірдей болса, онда әртүрлі әдіспен анықталған молекулалық массалардың қатынасы – $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta$,

ал полидисперсті полимерлер үшін ол қатынас – $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$. Орташа массалық молекулалық массаның орташа сандық молекулалық массаға қатынасы $\overline{M}_w / \overline{M}_n = K$ полидисперстілік коэффициентін көрсетеді.

Егер $K = 1$ болса, онда полимер монодисперсті, яғни ол ұзындықтары және молекулалық массалары бірдей макромолекулалардан тұрады. Полимерлер үшін бұл өте сирек жағдай, тек қана биополимерлерде кездеседі.

Синтетикалық және табиғи полимерлер үшін $K > 1$, яғни полимерлер полидисперсті және K мәні кең өлшемде өзгереді.

Полимерлерді фракциялау

Әдетте полимерлер әртүрлі молекулалық массасы бар макромолекулалардан тұрады. Молекулалық массасы біртекті полимерді алу үшін олардың құрамына кіретін полимергомолоттарды іріктеу қажет. Осы әрекет фракциялау деп аталады. Полимергомолоттардың ерігіштігінің әртүрлігіне байланысты бөлшектеп еріту және бөлшектеп тұндыру әдістерін қолданады. Полимергомолоттардың ерігіштігі молекулалық массаға тікелей байланысты болады, әртүрлі фракцияларды ерітетін еріткіштердің көлемдері бірдей болмайды. Белгілі бір фракцияның құрамына кіретін полимергомолоттардың молекулалық массасы неғұрлым аз болса, оны еріту үшін еріткіш көлемі де соғұрлым аз келеді. Полимер ерітінділеріне тұндырғыш қосатын болсақ, ең алдымен, жоғары молекулалық массасы бар фракциялар тұнбаға түседі.

Бөлшектеп еріту әдісін қолдану полимолекулалы полимерлерге еріткіш пен тұндырғыштан тұратын қосарланған қоспаларды біртіндеп құйып отыруға негізделген және қосарланған қоспаның құрамындағы тұндырғыш көлемі біртіндеп кемітіліп отырады.

Бұл кезде, алдымен, қоспада еріткіш аз, ал тұндырғыш көп болғанда, ерітіндідегі ең төменгі молекулалы полимергомолоттар өтеді, ал содан соң ерітіндідегі еріткіштің көлемін көбейткенде, ерітіндіге жоғары молекулалы полимергомолоттар ауысады. Яғни бірнеше ерітінділер алып, олардың құрамындағы полимер тұндырылады.

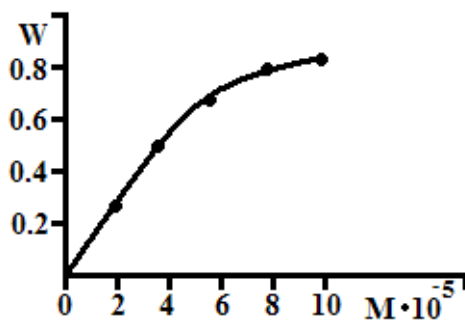
Бөлшектеп тұндыру әдісінің қолданылуы полимерді еріткішпен ерітіп алып, содан соң тұндырғыштың көлемін біртіндеп көбейте отырып қосуға негізделген. Бұл кезде полимердің ең жоғары молекулалық массасы бар фракциясы ерігіштік қасиетін жоғалту себебінен ерітінді лайланады. Жүйе бөлшектеніп әртүрлі екі фракция түзіледі. Біріншісі, ең жоғары молекулалы фракциядан тұрады да тұнбаға түседі, ал екіншісі полимердің басқа фракцияларының қоспасының ерітіндісі болады. Фазаларды бөліп алғаннан кейін полимер ерітіндісіне қайтадан ерітінді лайланғанша тұндырғыш қосылады. Тағы да екі фаза түзіледі, оның біреуі ісінген жоғары молекулалық фракция, ал екіншісі басқа полимергомолоттардың ерітіндісі болады.

Ақырында ісінген полимерлер қатары түзіледі де, олар тұндырғыштың артық мөлшерінен бөлініп алынады. Қорыта келгенде, молекулалық массалары біртектес полимерлер фракциясы түзіледі.

Полимерлерді фракциялаудың молекулалық хроматография, ультрацентрифугалық, турбидиметриялық титрлеу және т.б. сияқты басқа да әдістері бар.

Молекулалық-массалық таралу (ММТ)

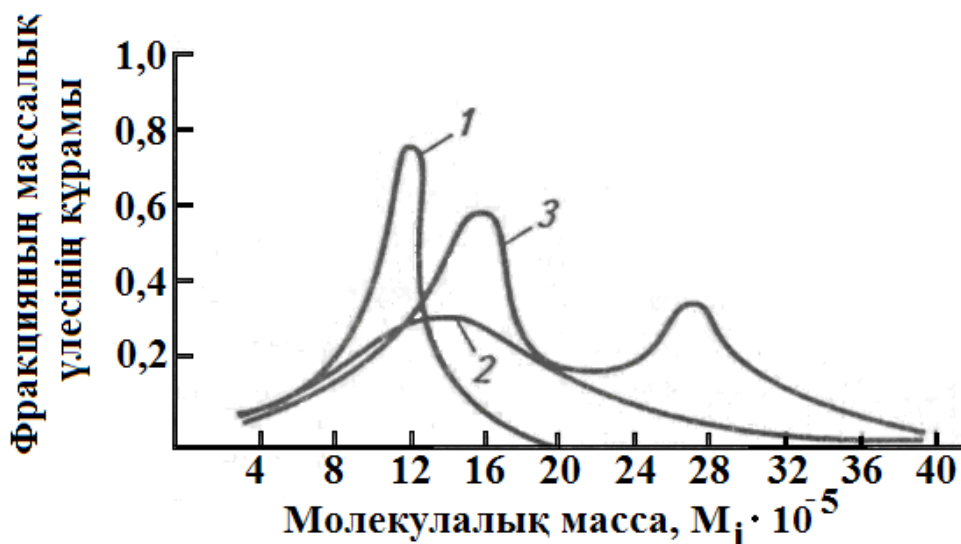
Полимердің полимолекулалығын толық зерттеу үшін молекулалық-массалық таралуды, яғни полидисперстілігін анықтау қажет. Полимолекулалық синтездеу жағдайына байланысты, яғни полимерлеу және поликонденсациялау механизмі туралы қажетті мағлұмат береді. Егер полимерді фракцияға бөліп, әр фракцияның массасын анықтаса, онда молекулалық-массалық таралудың интегралды қисығы алынады:



1-сурет. Молекулалық-массалық таралудың интегралды қисығы:

W – фракция массасы; M – барлық алынған фракциялар массаларының қосындысы

Осы интегралды қисықты дифференциалағанда дифференциалды таралу қисығы алынады:



2-сурет. Дифференциалды таралу қисығы

Дифференциалды қисықтың негізгі сипаттамасы оның шыңының биіктігі мен енін көрсетеді. Қисық неғұрлым енді болса, молекулалық-массалық таралуы да ауқымды келеді, яғни полимер полидисперсті болады.