

Molekulne mase i raspodjele molekulnih masa

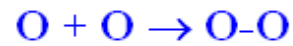
Za razliku od niskomolekulnih organskih ili anorganskih spojeva makromolekulni sustavi, posebice sintetski polimeri ne sastoje se od molekula određene, jednake molekule mase već od molekula različitog broja ponavljanih jedinica.

Disperznost (~~**polidisperznost**~~) je posljedica statističke prirode tijeka ukupne reakcije polimerizacije

disperznost, D (*dispersity*)

molarne mase, D_M

stupnja polimerizacije, D_X



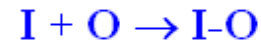
Stupnjevite polimerizacije

Dimer

Trimer

Tetramer

Pentamer



Lančane polimerizacije

O-monomer; **I**-inicijator

Određivanje vrijednosti molekularnih masa
(**raspodjele molekularnih masa**) od velike je
praktičke važnosti jer **većina fizičkih, kemijskih i**
primjenskih svojstava znatno ovisi o njihovim
vrijednostima.

Prosječne vrijednosti molekularnih masa (stupnja polimerizacije)

Različite eksperimentalne metode određivanja prosječnih vrijednosti molekularnih masa - temelje se na utvrđivanju broja, mase, volumena...molekula

Brojčani prosjek relativnih molekularnih masa, \overline{M}_n

Neka su

$$M_1, M_2, M_3, M_4, \dots, M_i$$



$$N_1, N_2, N_3, N_4, \dots, N_i$$

molekulne mase pojedinih skupina molekula u smjesi

broj molekula u pojedinoj skupini

Tada je brojčani prosjek relativnih molekularnih masa

$$\overline{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}$$

$$= \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Vrijednosti \overline{M}_n određuju se mjerenjem **koligativnih svojstava** razrijeđenih polimernih otopina:

Osmotski tlak -Osmometrija

Povišenje vrelišta -Ebulioskopija

Sniženje ledišta -Krioskopija

te metodom određivanja **krajnjih skupina** prisutnih u polimeru nastalih reakcijama stupnjevitih polimerizacija

Maseni prosjek relativnih molekularnih masa, \bar{M}_w

$$M_1, M_2, M_3, M_4, \dots, M_i$$



$$m_1, m_2, m_3, m_4, \dots, m_i$$

m_i ukupna masa
molekula molarne
mase M_i

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

Ukupna masa uzorka

Budući da je $m_i = \frac{N_i M_i}{N_A}$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Metode određivanja:

Rasipanje svjetlosti

Brzina sedimentacije u
ultracentrifugi

“Viši” prosjeci relativnih molekularnih masa,

Z-prosjek relativnih molekularnih masa

$$\overline{M}_z$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

Z+1 -prosjek relativnih molekularnih masa

$$\overline{M}_{z+1}$$

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$$

Viskozni prosjek relativnih molekulnih masa, \overline{M}_v

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

a-konstanta Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada
jednadžbe

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a$$

Zamislamo da imamo polimerni uzorak koji sadrži molekule četiriju različitih molarnih masa: 100 000, 200 000, 500 000 i 1000 000 $g\text{mol}^{-1}$ u omjeru 1:5:3:1

Koliki je brojčani, maseni i z-prosjek?

$$\bar{M}_n = \frac{(1 \cdot 10^5) + (5 \cdot 2 \cdot 10^5) + (3 \cdot 5 \cdot 10^5) + (1 \cdot 10^6)}{1 + 5 + 3 + 1} = 3,6 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_w = \frac{1 \cdot (10^5)^2 + 5 \cdot (2 \cdot 10^5)^2 + 3 \cdot (5 \cdot 10^5)^2 + 1 \cdot (10^6)^2}{(1 \cdot 10^5) + (5 \cdot 2 \cdot 10^5) + (3 \cdot 5 \cdot 10^5) + (1 \cdot 10^6)} =$$
$$= 5,45 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\bar{M}_z = 7,22 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$$

Izračunajte brojčani, maseni i z-prosjek molekulnih masa za uzorak poli(vinil klorida) na temelju sljedećih podataka:

| Interval molnih masa /(kgmol ⁻¹) | Prosječna molna masa unutar intervala/(kgmol ⁻¹) | Masa uzorka unutar intervala/g | Količina/mmol |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------|
| 5-10 | 7,5 | 9,6 | 1,28 |
| 10-15 | 12,5 | 8,7 | 0,70 |
| 15-20 | 17,5 | 8,9 | 0,51 |
| 20-25 | 22,5 | 5,6 | 0,25 |
| 25-30 | 27,5 | 3,1 | 0,11 |
| 30-35 | 32,5 | 1,7 | 0,05 |

$$\sum 37,6$$

$$\sum 2,9$$

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{(1,28 \cdot 7,5) + (0,70 \cdot 12,5) + (0,51 \cdot 17,5) + (0,25 \cdot 22,5) + (0,11 \cdot 27,5) + (0,05 \cdot 32,5)}{2,90} = \\ &= 13 \text{kgmol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{(9,6 \cdot 7,5) + (8,7 \cdot 12,5) + (8,9 \cdot 17,5) + (5,6 \cdot 22,5) + (3,1 \cdot 27,5) + (1,7 \cdot 32,5)}{37,6} = \\ &= 16 \text{kgmol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\bar{M}_z = 19 \text{kgmol}^{-1}$$

Omjer $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$

naziva se (~~“indeks heterogenosti” ili~~

~~“indeks polidisperznosti”~~)

disperznost molarne mase, D_M

disperznost stupnja polimerizacije, D_X (*degree-of-polymerisation dispersity*)

Ako je broj strukturnih (ponavljanih) jedinica u molekuli dovoljno velik u pravilu se zanemaruju male razlike u krajnjim skupinama pa se pretpostavlja da svaka strukturna jedinica jednako doprinosi molekularnoj masi

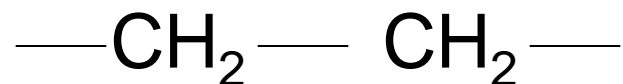
$$M_{DP} = DP \cdot M_o$$

M_o -molekulna masa
ponavljane jedinice

Npr. dugolančani ugljikovodik $C_{100}H_{202}$ može se smatrati **polimetilenom** stupnja polimerizacije **100**, s ponavljajućom jedinicom



ili **polietilenom** stupnja polimerizacije **50** s ponavljajućom jedinicom



Krajnje (terminalne) strukturne jedinice uvijek se razlikuju od “**unutarnjih**”



U točki grananja



Budući da su molekularne mase povezane sa stupnjem polimerizacije, DP

razlikujemo

Brojčani prosjek stupnja polimerizacije

$$\overline{DP}_n$$

Maseni prosjek stupnja polimerizacije

$$\overline{DP}_w$$

Raspodjela molekularnih masa

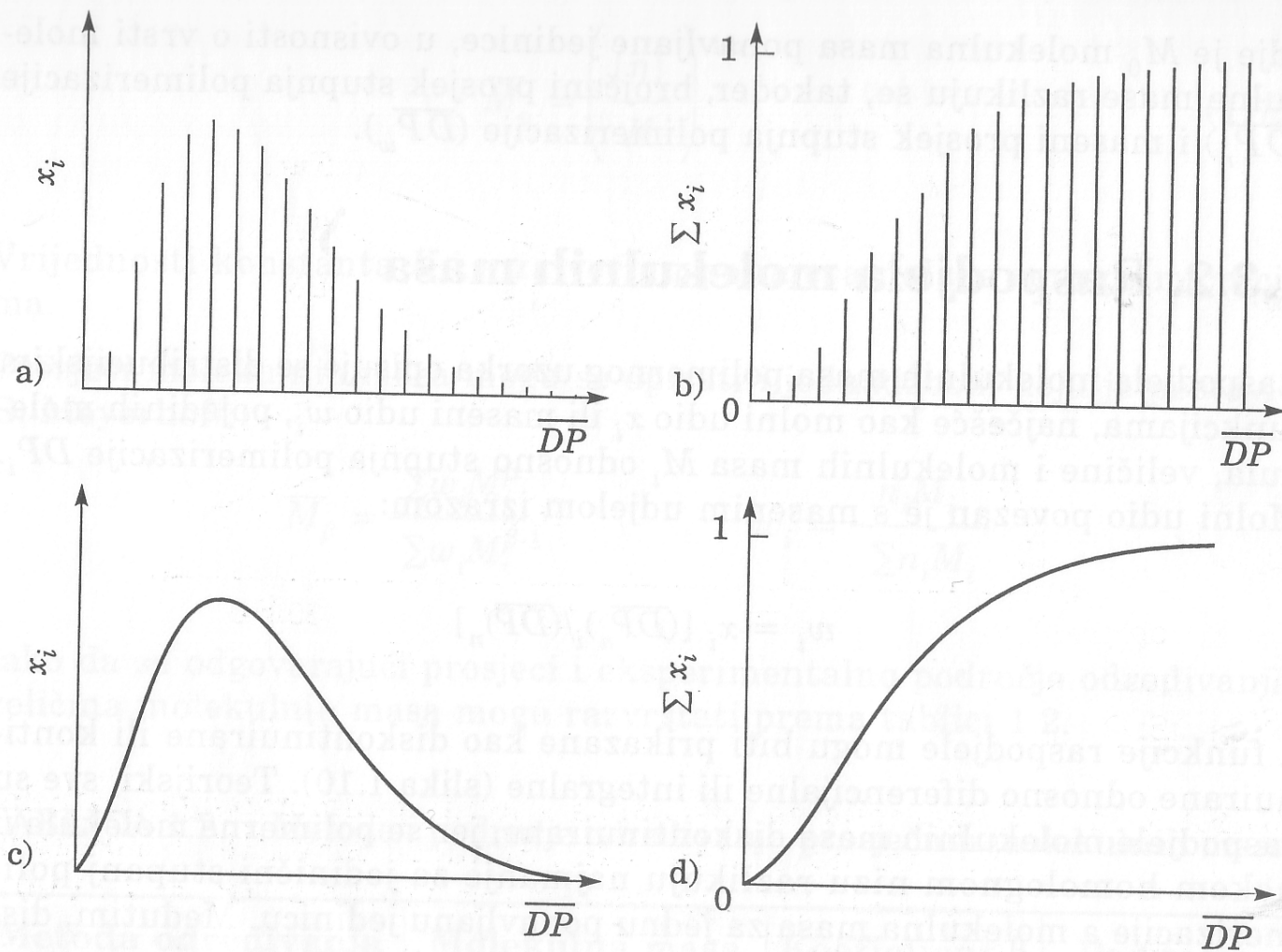
-opisuje učestalost pojavljivanja molekula pojedinog stupnja polimerizacije u uzorku

-opisuje se **distribucijskim funkcijama**, najčešće kao molni udio x_i ili maseni udio w_i , pojedinih molekula, veličine i molekularnih masa M_i odnosno stupnja polimerizacije DP_i

$$x_i = f(DP)$$

$$w_i = f(DP)$$

Funkcije raspodjele mogu biti prikazane kao **diskontinuirane** ili **kontinuirane** odnosno **diferencijalne** ili **integralne**



SLIKA 1.10. Raspodjela molnog udjela (x_i) stupnja polimerizacije (\overline{DP}): a) diskontinuirana diferencijalna, b) diskontinuirana integralna, c) kontinuirana diferencijalna, d) kontinuirana integralna

Teorijski, sve su raspodjele molekularnih masa **diskontinuirane**, jer se polimerne molekule u nekom homolognom nizu razlikuju najmanje za **jedinični stupanj polimerizacije** a molekularna masa za molekularnu masu jedne ponavljane jedinice.

Međutim, diskontinuirana raspodjela može se potpuno zamijeniti s kontinuiranom jer se polimerni uzorak sastoji od velikog broja molekula različitih stupnjeva polimerizacije pa su **razlike u molekulnim masama između M_i i M_{i+1} zanemarivo male**

Najvjerojatnija raspodjela

Floryjeva raspodjela

Schultz-Floryjeva raspodjela

-diskontinuirana

-jednoparametarska jednačba

$$f_w(x) = a^2 x(1-a)^{x-1}$$

X-parametar koji karakterizira dužinu lanca, kao što je **relativna molekularna masa** ili **stupanj polimerizacije**

a-pozitivni, ugodivi parametar

$$a = 1 - p \quad \text{p-doseg reakcije}$$
$$x = DP$$

“masena” raspodjela

$$f_w(x) = a^2 x(1-a)^{x-1}$$

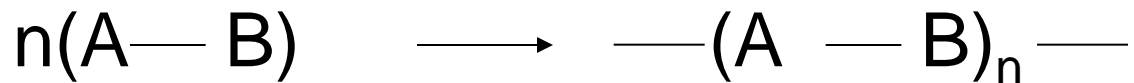
$$f_w(DP) = DP \cdot p^{(DP-1)} \cdot (1-p)^2$$

“brojčana raspodjela”

$$f_n(DP) = p^{(DP-1)} \cdot (1-p)$$

-prikladna za prikaz raspodjele molekularnih masa polimera dobivenih **reakcijama stupjevitih polimerizacija** (npr. reakcije polikondenzacije)

Npr. polimerizacija bifunkcionalnih monomera
A---B



Npr. ako je **A** —COOH skupina

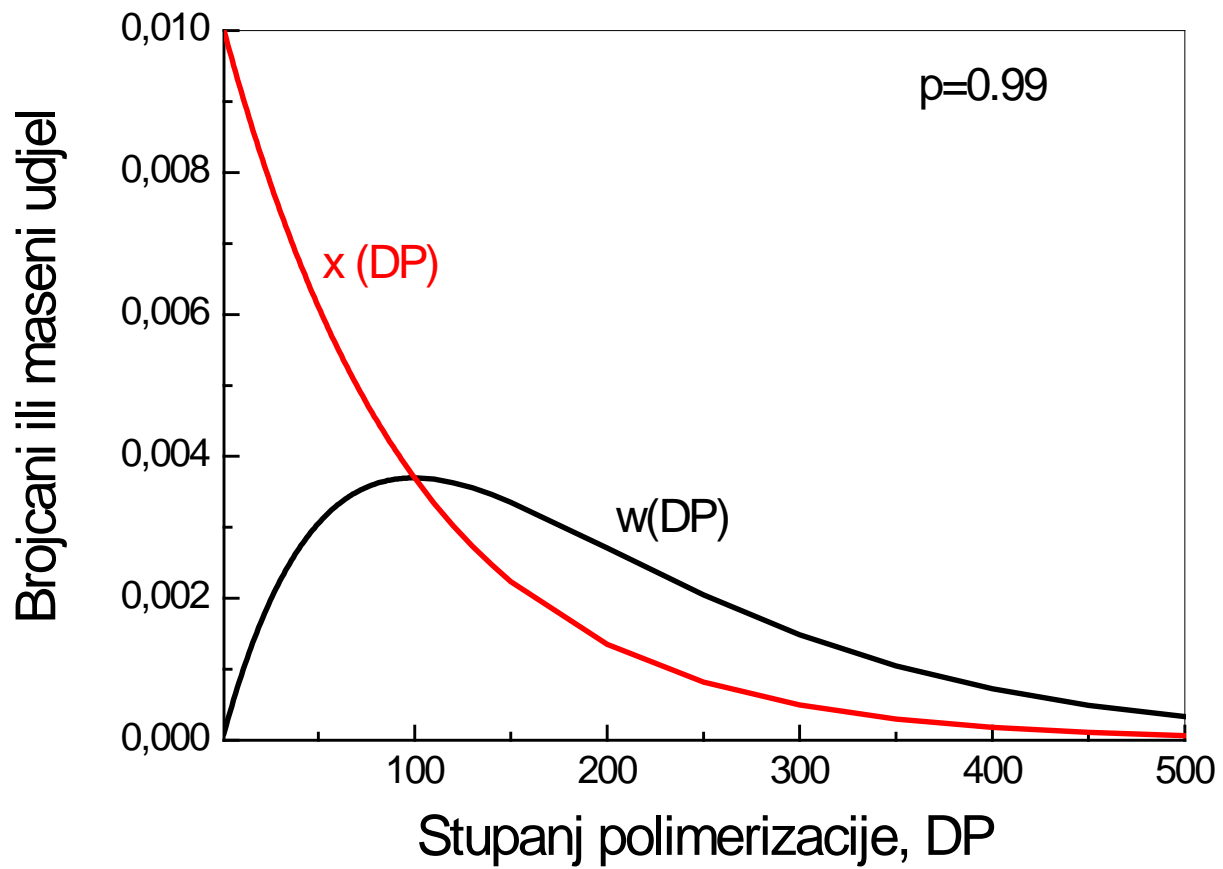
a **B** alkoholna —OH skupina

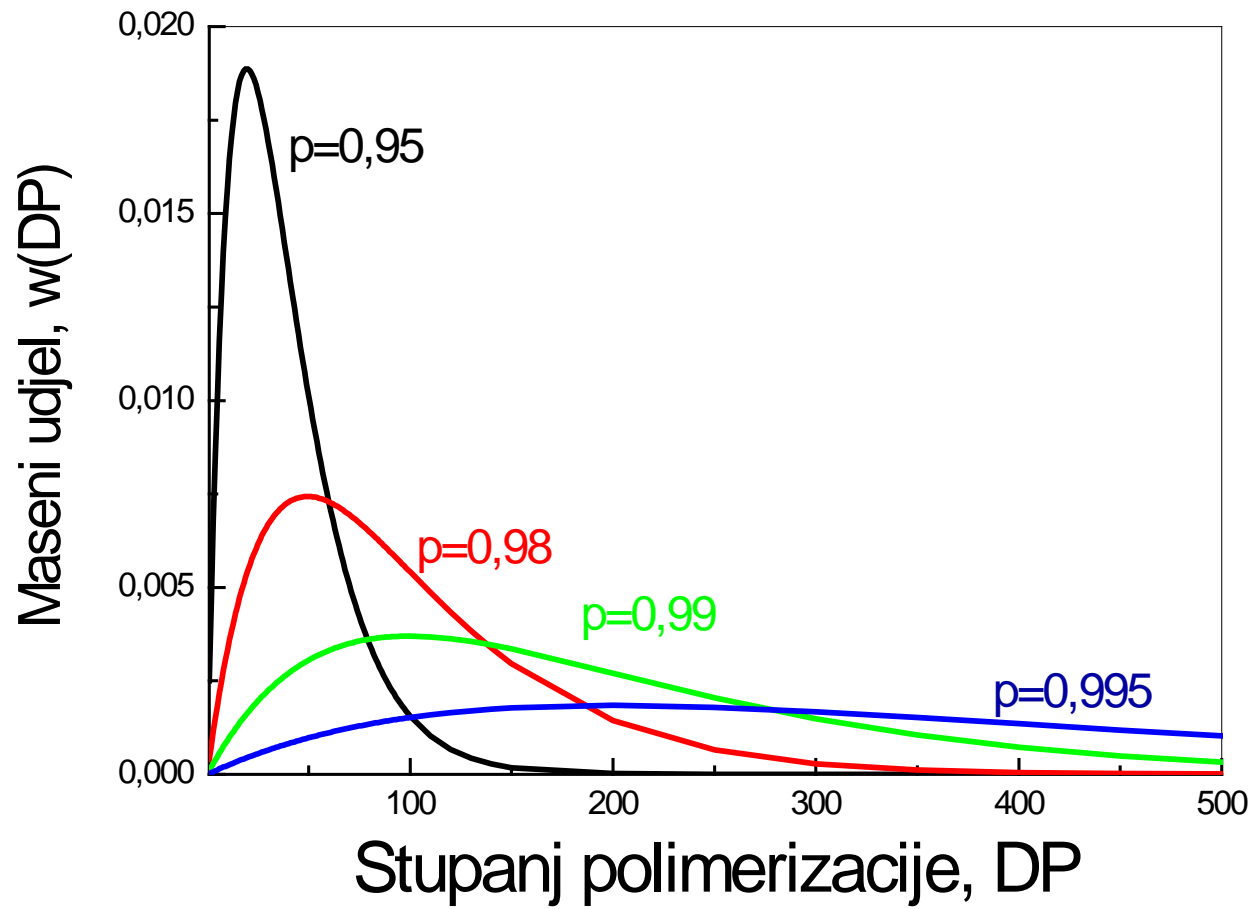
monomer (A—B) može polimerizirati do **poliestera**

Npr. ako je **A** —COOH skupina

a **B** aminska —NH₂ skupina

monomer (A—B) može polimerizirati do
poliamida





Može se pokazati da je:

$$\overline{M}_n = \frac{M_o(1-p)}{(1-p)^2} = \frac{M_o}{1-p}$$

$$p \rightarrow 1 \quad \overline{M}_n \rightarrow \infty$$

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\overline{M}_w = M_o \frac{1+p}{(1-p)}$$

$$p \rightarrow 1 \quad \overline{M}_w \rightarrow \infty$$

$$\overline{DP}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

disperznost

(~~Indeks polidisperznosti~~) za najvjerojatniju (Floryjevu raspodjelu) je:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + p$$

Ako je reakcija **gotovo kompletna** p teži jedinici (p→1)

i **disperznost se približava 2**

Poissonova raspodjela

-diskontinuirana

$$f_w(x) = \frac{x}{a+1} \frac{e^{-a} a^{x-1}}{(x-1)!}$$

$$\overline{DP}_n = a + 1$$

$$\overline{DP}_w = \frac{1}{a+1} (1 + 3a + a^2)$$

Poissonova raspodjela

-prikladna za prikaz raspodjele molekulnih masa polimera dobivenih “živućom” polimerizacijom

Maseni udio molekula sa stupnjem polimerizacije DP_i tom je raspodjelom dan izrazom

$$w_i = \frac{DP_i \cdot (\overline{DP}_n - 1)^{DP_i - 1} \exp(1 - \overline{DP}_n)}{(DP_i - 1)! \overline{DP}_n}$$

Međuviznost masenog i brojčanog prosjeka stupnja polimerizacije

$$\frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = \frac{1}{a+1} \frac{(1+3a+a^2)}{a+1} = 1 + \frac{a}{(a+1)^2}$$

$$\overline{DP}_n = a + 1 \quad a = \overline{DP}_n - 1$$

$$\frac{\overline{DP}_w}{\overline{DP}_n} = 1 + \frac{1}{\overline{DP}_n} - \frac{1}{\overline{DP}_n^2}$$

Pri neizmjernej molekularnoj masi omjer masenog i brojčanog prosjeka stupnja polimerizacije približava se jedinici (**Poissonova raspodjela je vrlo uska u usporedbi s Floryjevom raspodjelom**)

Logaritam normalna raspodjela

-kontinuirana

-dvoparameterska jednažba

$$f_w(x)dx = \frac{1}{a\sqrt{\pi x}} \exp\left(-\frac{1}{a^2} \ln^2 \frac{x}{b}\right) dx$$

a, b -pozitivni ugodivi parametri

Schulz-Zimmova raspodjela

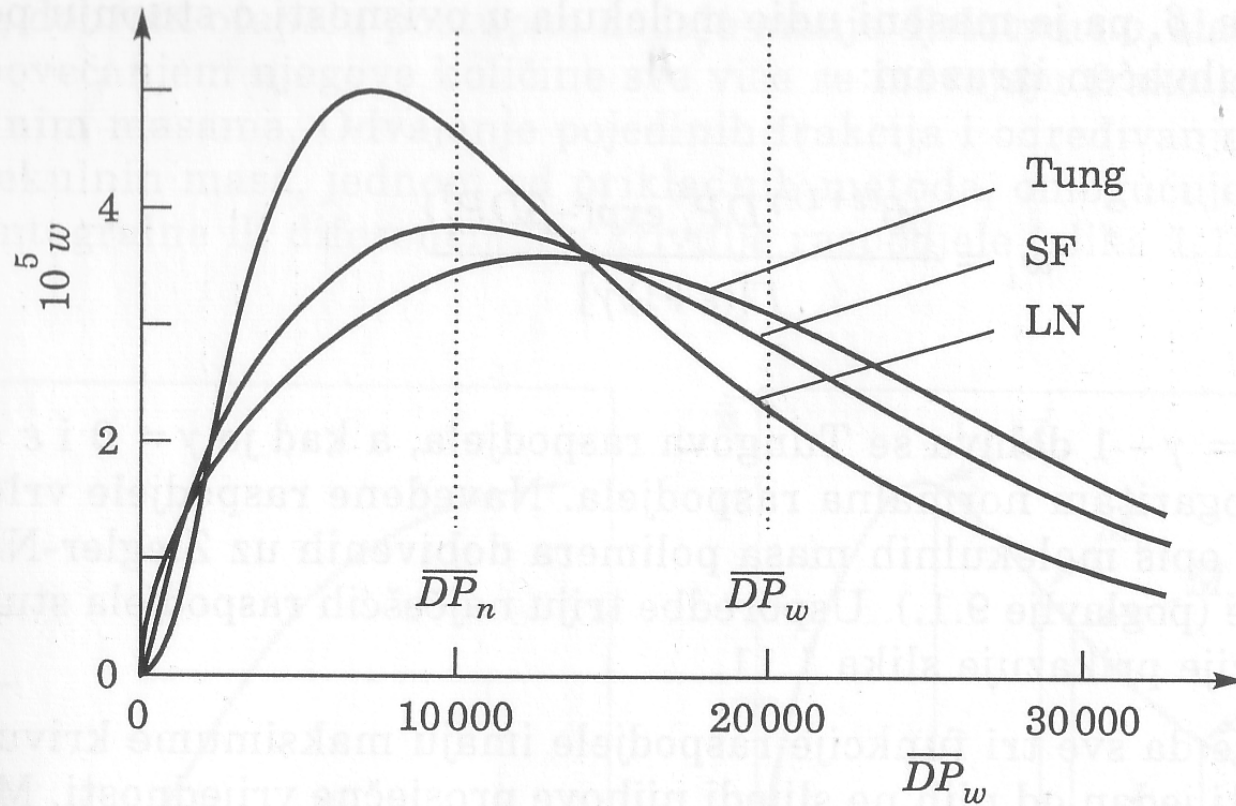
-kontinuirana

$$f_w(x)dx = \frac{a^{b+1}}{\Gamma(b+1)} x^b \exp(-ax)dx$$

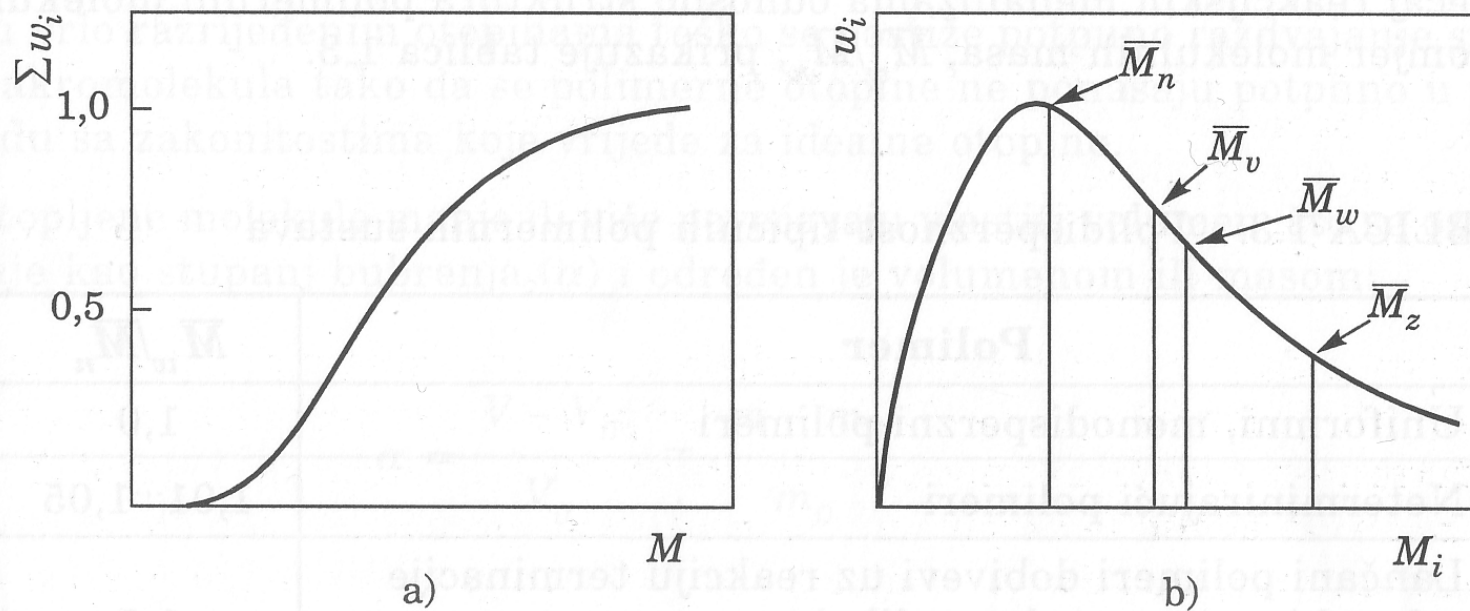
Tungova raspodjela

-kontinuirana

$$f_w(x)dx = a \cdot b \cdot x^{b-1} \exp(-ax^b)dx$$



SLIKA 1.11. Diferencijalna raspodjela stupnja polimerizacije (DP): logaritama normalna (LN), Schulz-Flory (SF) i Tungova raspodjela (Tung) polimernog uzorka s $\overline{DP}_n = 10\ 000$ i $\overline{DP}_w = 20\ 000$



SLIKA 1.12. Raspodjele molekularnih masa: a) integralna krivulja, b) diferencijalna krivulja

$$\bar{M}_z > \bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$