

Структура полимеров определяется строением макромолекул и характером их взаимной укладки друг относительно друга в конденсированном состоянии (надмолекулярная структура)

1. Гомополимеры:

А) Молекулярная масса.

Б) Молекулярно-массовое распределение.

В) Наличие изомеров



Молекулярная масса полимеров является величиной усредненной по отношению к молекулярным массам отдельных макромолекул.

Среднечисловая молекулярная масса (методы: криоскопия, эбулиоскопия, осмотическое давление растворов полимеров)

$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$, где M_1, M_2, M_i – молекулярные массы полимерных цепей разной длины; N_1, N_2, N_i - число макромолекул данной молекулярной массы.

Среднемассовая молекулярная масса

(методы: светорассеяние, измерение скорости диффузии, скорости седиментации)

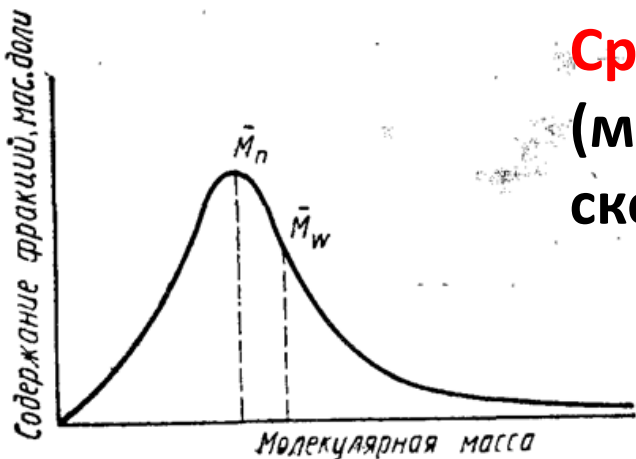


Рис. 5. Кривая молекулярно-массового распределения полимера; положения значений молекулярных масс: \bar{M}_n — среднечисловой, \bar{M}_w — среднемассовой

$\bar{M}_w > \bar{M}_n$ и отношение $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 1$

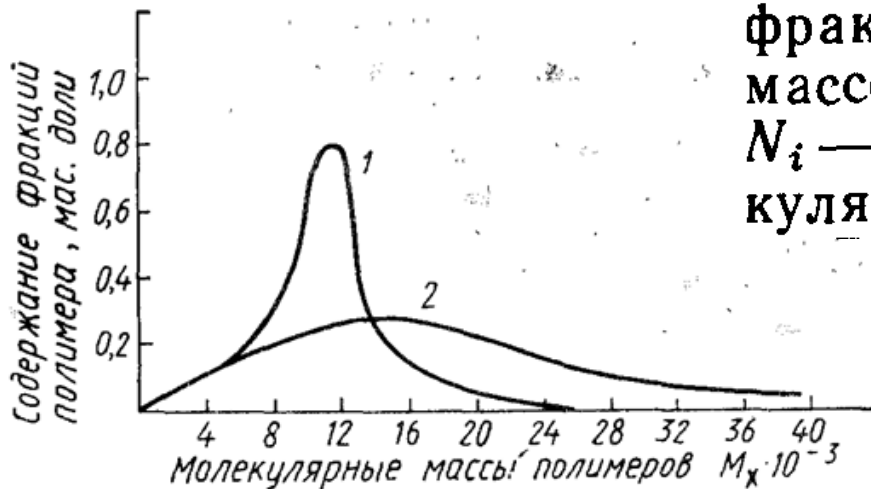
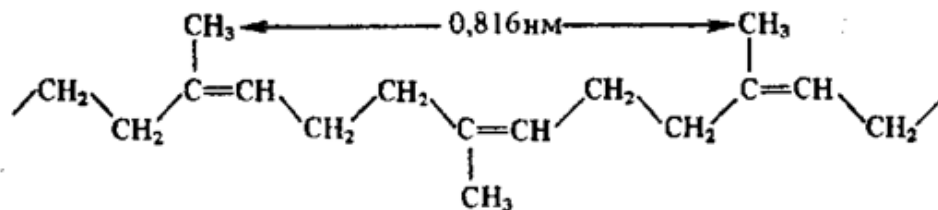


Рис. 4. Дифференциальные кривые для полимеров с различным молекулярно-массовым распределением:

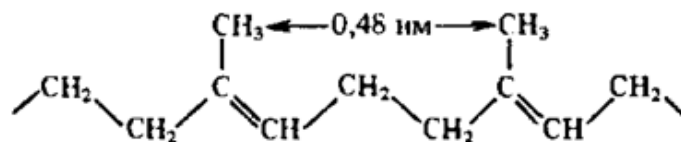
1 — узким (преобладают фракции с молекулярными массами $8-14 \cdot 10^3$); 2 — широким (много фракций с разными молекулярными массами — от $4 \cdot 10^3$ до $32 \cdot 10^3$)

произведение массы всех фракций полимера на молекулярную массу фракции, отнесенное к массе одной фракции: $\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{(\sum N_i M_i)}$, где W_i — масса фракции с молекулярной массой M_i , т. е. $W_i = N_i M_i$; N_i — число молекул с молекулярной массой M_i .

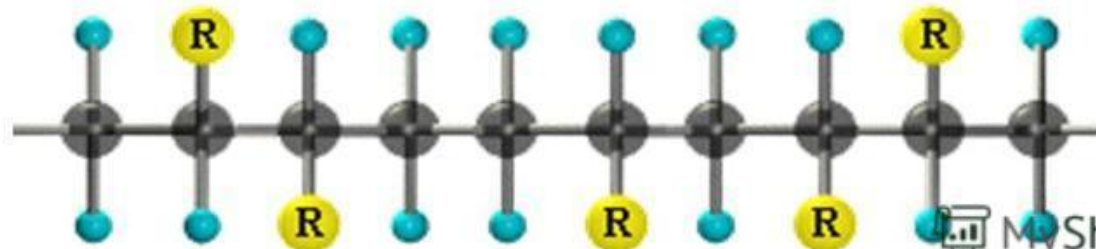
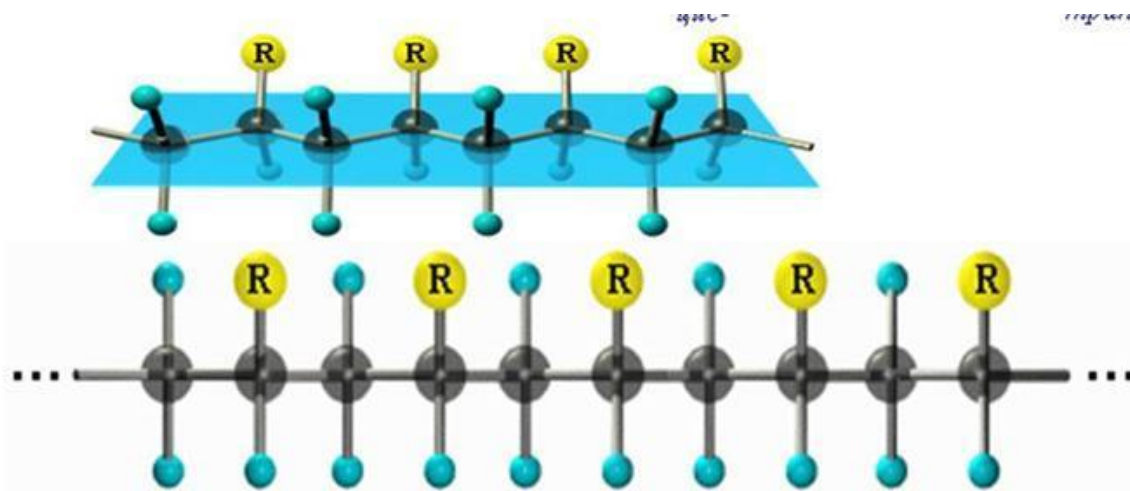
Изомерия



натуральный каучук (цис-)



гуттаперча (транс-)



Надмолекулярная структура

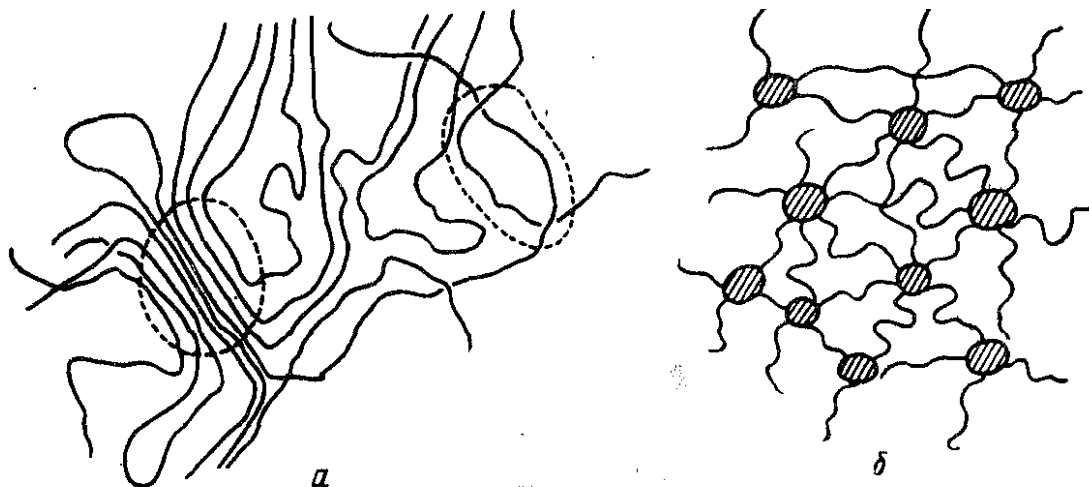


Рис. 7.5. Схематическое изображение строения флуктуационной сетки. Узлы сетки:

a — ассоциат с параллельной укладкой сегментов и узел зацепления (пунктир); *б* — сетка с проходными молекулами, связывающими узлы между собой

Кристаллизация

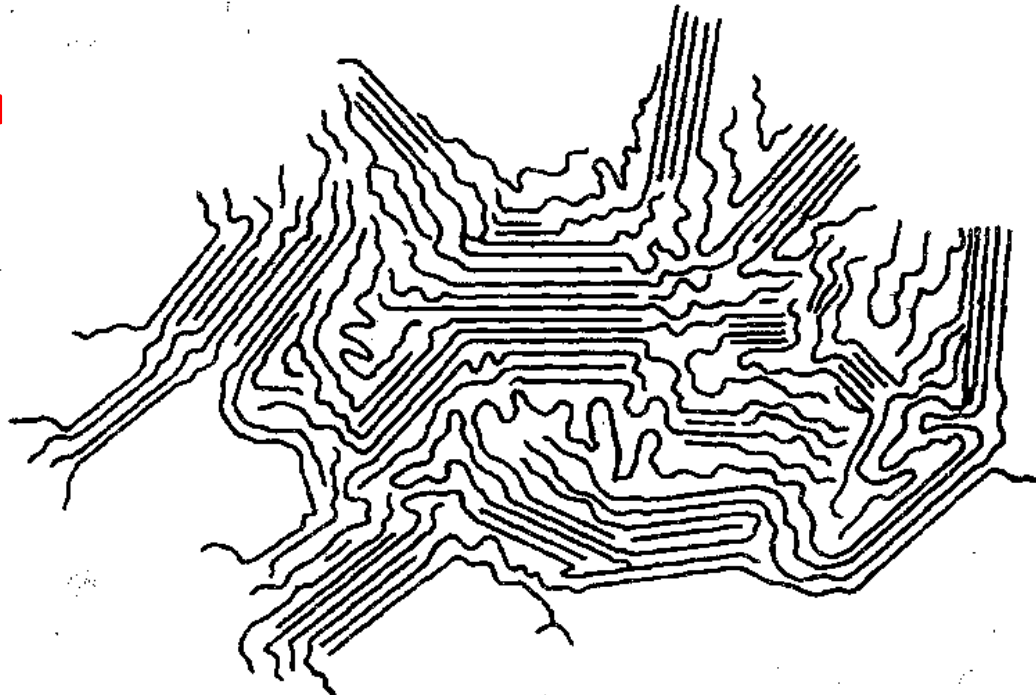
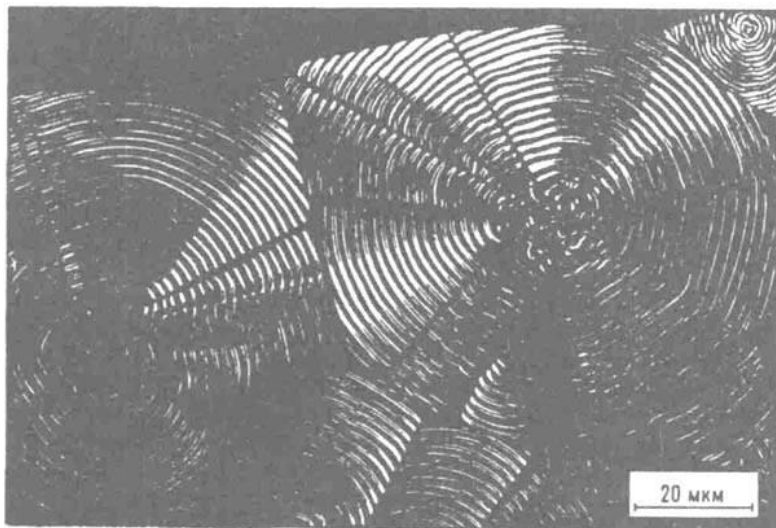


Рис. 7.7. Упрощенная модель возникновения кристаллитов в массе полимера



Сферолит

