

Stefan Połowiński

CHEMIA FIZYCZNA POLIMERÓW

Spis treści

Przedmowa

1. Wstęp

2. Charakterystyka fizykochemiczna makrocząsteczek

2.1 Pojęcia podstawowe

2.2 Konfiguracje makrocząsteczki

2.3 Rozmiary i kształt makrocząsteczki

2.4 Roztwory polimerów

2.5 Polidispersja polimerów

2.6 Uśrednienie mas cząsteczkowych

2.7 Metody oznaczania masy cząsteczkowej

2.7.1 Oznaczenie masy cząsteczkowej metodą grup końcowych

2.7.2 Metody kriometryczne i ebuliometryczne

2.7.3 Osmometria

2.7.4 Tonometria

2.7.5 Rozpraszanie światła przez roztwory polimerów

2.7.6 Dyfuzja makrocząsteczek w roztworach

2.7.7 Metoda sedymentacji

2.7.8 Lepkość roztworów polimerów

2.8 Frakcjonowanie polimerów

2.8.1 Frakcjonowane wytrącanie

2.8.2 Frakcjonowane rozpuszczanie

2.8.3 Metody podziału między dwie fazy ciekłe

2.9 Wyznaczanie funkcji rozkładu z wyników frakcjonowania

2.10 Metody wyznaczania funkcji rozkładu bez wyodrębniania frakcji

2.11 Polimery w stanie skondensowanym

2.11.1 Polimery stopione i temperatura zeszklenia

2.11.2 Mechanizm krystalizacji polimerów

2.11.3 Kinetika krystalizacji izotermicznej

3. Procesy polireakcyjne

3.1 Wprowadzenie

3.2 Polikondensacja

3.2.1 Mechanizm i kinetyka polikondensacji

3.2.2 Przykłady otrzymywania tworzyw kondensacyjnych

3.2.3 Reakcje towarzyszące procesowi polikondensacji

3.3 Poliaddycja

3.4 Polimeryzacja

3.4.1 Cechy ogólne procesu polimeryzacji

3.4.2 Polimeryzacja rodnikowa

3.4.2.1 Mechanizm polimeryzacji rodnikowej

3.4.2.2 Kinetika procesu polimeryzacji

3.4.2.3 Praktyczne sposoby prowadzenia polimeryzacji

3.4.3 Polimeryzacja jonowa

3.4.3.1 Cechy szczególne polimeryzacji jonowej

3.4.3.2 Polimeryzacja kationowa

3.4.3.3 Polimeryzacja anionowa

3.4.3.4 Polimeryzacja koordynacyjna

3.5 Kopolimeryzacja

3.5.1 Kopolimeryzacja rodnikowa

3.5.2 Otrzymywanie kopolimerów szczepionych i blokowych

- 3.6 Procesy degradacji
- 3.7 Reakcje chemiczne polimerów
- 4. Polielektrolity
 - 4.1 Wstęp
 - 4.2 Dysocjacja polielektrolitów
 - 4.3 Modele cząsteczki polielektrolitu. Rozmiary i kształt
 - 4.4 Równowaga dializy (Równowaga Donnana)
 - 4.5 Przewodnictwo polielektrolitów
 - 4.6 Wyznaczanie charakterystyk termodynamicznych w poli(kwasie metakrylowym)
- 5. Kompleksy polimerowe
 - 5.1 Wstęp
 - 5.2 Systematyka kompleksów polimerowych
 - 5.3 Przykłady kompleksów polimerowych
 - 5.4 Mechanizm powstawania kompleksów polimerowych
 - 5.5 Równowaga podczas tworzenia kompleksów polimerowych
 - 5.6 Parametry termodynamiczne kompleksowania
 - 5.7 Oddziaływania kooperatywne
 - 5.8 Zastosowanie polikompleksów
- 6. Związek między budową chemiczną a właściwościami polimerów
 - 6.1 Definicja ogólne i wprowadzenie
 - 6.2 Objętość molowa
 - 6.2.1 Objętość molowa polimerów amorficznych
 - 6.2.2 Objętość molowa polimerów semikrystalicznych
 - 6.2.3 Objętość Van der Waalsa V_w
 - 6.2.4 Objętość molowa kopolimerów
 - 6.3 Ciepło molowe i ciepło właściwe
 - 6.4 Refrakcja molowa
 - 6.5 Energia kohezji i wielkości pochodne
 - 6.6 Parachora
 - 6.7 Oszacowanie temperatury zeszklenia
 - 6.8 Równowagowa zawartość wody
 - 6.9 Palność
 - 6.10 Wnioski ogólne

PRZEDMOWA

Skrypt jest przeznaczony dla studentów Wydziału Włókienniczego słuchających wykładu z przedmiotu „*Chemia fizyczna polimerów*” a także ma stanowić pomoc w przedmiocie „Wybrane zagadnienia z chemii fizycznej polimerów” i pokrewnych przedmiotach specjalistycznych. Zagadnienia dotyczące *chemii polimerów*, jako dostępne w krajowej literaturze, zostały w skrypcie skrócone do minimum potrzebnego do zrozumienia przede wszystkim procesów polireakcyjnych. Również skrócony został znacznie materiał dotyczący *fizyki polimerów*, a więc struktury nadcząsteczkowej i właściwości polimerów w stanie skondensowanym. Zagadnienia te omawiane są bowiem na naszym Wydziale obszernie w przedmiocie „Fizyka włókna”.

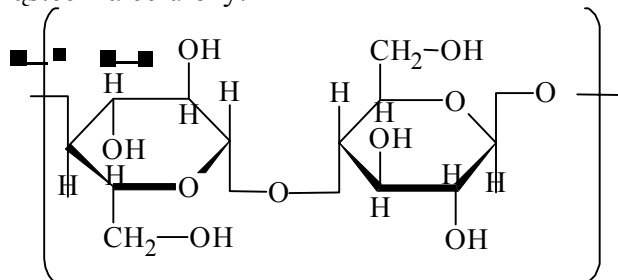
Mimo tytułu „*Chemia fizyczna polimerów*” skrypt ten nie obejmuje całego zakresu tej dyscypliny, a więc na przykład mieszanek polimerowych, reologii itp.

Również materiał zawarty w skrypcie nie został potraktowany równocennie. Pierwsze cztery rozdziały zawierają materiał podstawowy, piąty został potraktowany jako bardziej monograficzny. Szósty rozdział dotyczący właściwości addytywnych został przedstawiony jako praktyczna możliwość projektowania tworzyw polimerowych. Stąd rozdział ten zawiera sporo przykładów obliczeniowych.

Takie potraktowanie materiału zostało podyktowane programem studiów na Wydziale Włókienniczym, ze szczególnym uwzględnieniem kierunku dyplomowania- „*Fizykochemia włókna*”.

1. WSTĘP

Chemia polimerów zajmuje się związkami wielkocząsteczkowymi. Jest to grupa związków chemicznych, które odznaczają się bardzo dużą masą cząsteczkową oraz szczególną budową makrocząsteczki, składającej się z powtarzających się elementów budowy zwanych merami, tak, że cała makrocząsteczka jest wielokrotnością meru. Przykładem może być tu makrocząsteczka celulozy:



Rys. 1 Budowa meru celulozy

Po zbadaniu większej ilości różnych związków wielkocząsteczkowych, okazało się, że nie zawsze polimery wykazują tak prostą budowę, ale mimo to została nazwa poli-mer, czyli związek złożony z wielu merów.

Chemia fizyczna polimerów zajmuje się podstawowymi prawami rządzącymi budową, własnościami związków wielkocząsteczkowych oraz procesami polireakcyjnymi. Szereg podstawowych pojęć fizykochemicznych związanych z budową cząsteczki - więc np. masa cząsteczkowa, kształt i rozmiary makrocząsteczki, jak i właściwości makroskopowych - wymaga w przypadku polimerów specyficznego opisu, często z zastosowaniem metod statystycznych. Może dlatego rozwój chemii oraz chemii fizycznej polimerów nastąpił dopiero po bardziej wnikliwym poznaniu budowy cząsteczek o małej masie cząsteczkowej, mimo że człowiek od niepamiętnych czasów był otoczony polimerami naturalnymi.

Celuloza stanowi przecież podstawowy składnik najwcześniej chyba zastosowanego przez człowieka tworzywa konstrukcyjnego, jakim jest drewno. Polimerem jest również białko - podstawowy składnik organizmów zwierzęcych, w tym sierści, a więc i włókien wełny, skóry itp. Polimerem jest również chityna, która stanowi podstawowy składnik pancerzy skorupiaków i owadów. Nie jest przypadkiem, że natura jako tworzywo konstrukcyjne wybrała właśnie polimery, a nie metale będące tworzywem większości naszych maszyn, czy też beton stanowiący tworzywo konstrukcyjne naszych domów, czy wreszcie półprzewodniki, z których buduje się współczesne komputery. Drewno i włókna naturalne posiadają szereg znanych walorów, naturalna skóra z trudem jest zastępowana syntetyczną, chityna z pancerzy skorupiaków przetrwała w wykopaliskach 60 milionów lat bez zasadniczych zmian, czego by nie zniósł żadna stal.

Polimery, poza swoimi walorami jako tworzywa konstrukcyjne, wykazują także cenne właściwości jako reagenty chemiczne. Polimerami są syntetyczne wymiennicze jonowe, syntetyczne substancje zastępujące osocze krwi, leki, katalizatory i szereg innych.

Reakcje chemiczne polimerów syntetycznych są jeszcze mało zbadane. Znowu wyprzedziły te badania obserwacje procesów naturalnych, a więc na przykład reakcji enzymatycznych, czy innych procesów zachodzących w organizmach żywych. Zadziwiająca jest często selektywność i wysoka wydajność specyficznych reakcji zachodzących na polimerach w organizmach żywych w porównaniu ze zwykłymi

reakcjami chemii organicznej. Ukoronowaniem tych reakcji jest, leżąca u podstaw życia, zdolność do odtwarzania swojej struktury i skomplikowane reakcje fizykochemiczne zachodzące w mózgu- leżące u podstaw świadomości i procesu myślenia. Wszystkie te procesy zachodzą w układach polimerowych.

Połączenie tych dwóch podstawowych cech polimerów- tworzywa i reagenta chemicznego- stwarza, na razie jeszcze w odległej perspektywie możliwości naśladowania organizmów żywych.

Historia chemii fizycznej polimerów zaczyna się właśnie od prób przetwarzania i ulepszania polimerów naturalnych. Powstaje guma jako produkt wulkanizacji kauczuku (rok 1839) nitroceluloza (1851), tworzywa takie jak celuloid (1868), czy galalit- tworzywo z kazeiny mleka (1898). Równolegle są podejmowane pierwsze udane próby formowania włókien sztucznych - jedwabiu z regenerowanej celulozy (H. Chardonnet 1885).

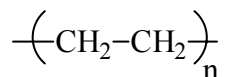
Dopiero w roku 1909 powstało pierwsze całkowicie syntetyczne tworzywo polimerowe- bakelit z fenolu i formaldehydu (Baekeland), tworzywo akrylowe w 1931r, zaś włókna poliamidowe i poliestrowe w latach czterdziestych.

Teoretyczne podstawy chemii polimerów stworzyli H. Staudinger w latach trzydziestych, uhonorowany nagrodą Nobla w roku 1953, W. H. Carothers w latach 1927-39, H. Mark, A.V. Tobolski a przede wszystkim P.J. Flory, który w 1953 r. w monografii "Principles of Polymer Chemistry" zawarł podstawy fizykochemii polimerów, a dopiero w 1974r. doczekał się nagrody Nobla. Burzliwy rozwój fizykochemii polimerów nastąpił w latach pięćdziesiątych. Dotyczyło to również biopolimerów. W roku 1951 L. Pauling odkrył spiralną budowę cząsteczki polipeptydu, a w roku 1953 Watson, Crick i Wilkins ustalili budowę cząsteczki DNA; kształtowały się wtedy współczesne metody badawcze w zakresie chemii fizycznej polimerów. Również w Polsce już w roku 1956 powstała na Politechnice Łódzkiej pierwsza Katedra Chemii Fizycznej Polimerów kierowana przez prof. E. Turską.

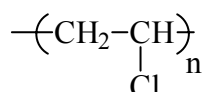
2. CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA MAKROZĄSTECZEK

2.1. Pojęcia podstawowe

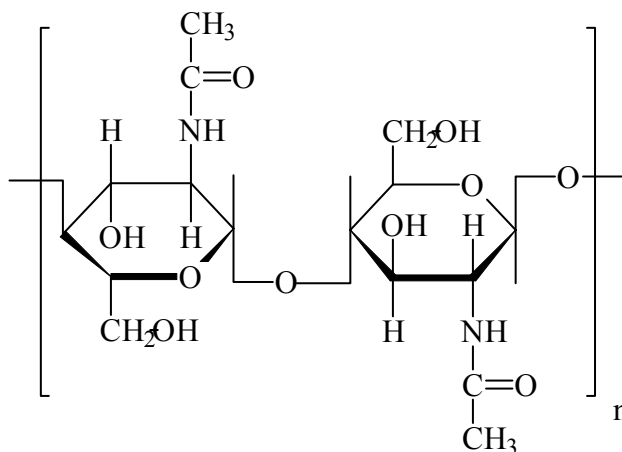
Nazwa polimer sugeruje, że cząsteczka polimeru- zwana również makrocząsteczką- składa się z powtarzających się elementów budowy, zwanych merami. Na przykład polietylen składa się z merów o następującej budowie:



poli(chlorek winylu) może być przedstawiony wzorem:



, a wspomniana chityna posiada cząsteczkę o budowie :



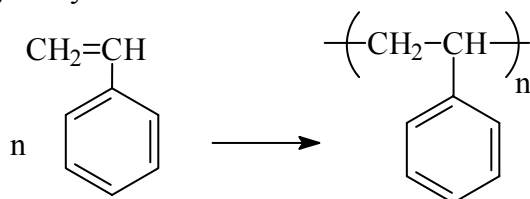
Nie zawsze jednak budowa makrocząsteczki jest taka prosta. Zdarza się, że w makrocząsteczce występuje kilka rodzajów merów połączonych w różny sposób. Takie związki wielkocząsteczkowe nazywamy kopolimerami, np. fragment makrocząsteczki kopolimeru z chlorku winylu i akrylonitrylu przedstawić można następująco:



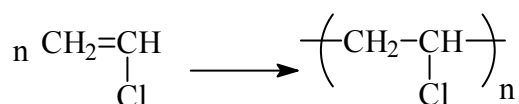
Ilość merów występujących w danej makrocząsteczce nazywa się jej stopniem polimeryzacji. Stopnie polimeryzacji wielu polimerów wynoszą setki, a nawet tysiące, czy setki tysięcy. Zdarzają się jednak związki chemiczne o budowie podobnej do polimerów, ale zawierające w swej cząsteczce zaledwie kilka merów. Takie związki nazywamy oligomerami. Jeśli występują dwa mery, to mówi się o dimerze, gdy trzy- będzie to trimer, cztery- tetramer. Związki te towarzyszą nieraz polimerom wpływając na ich właściwości.

Związek o małej masie cząsteczkowej, z którego można otrzymać polimer nazywa się monomerem. Nieco później zostaną omówione metody takiej syntezy. Teraz, jedynie schematycznie można przedstawić parę przykładów:

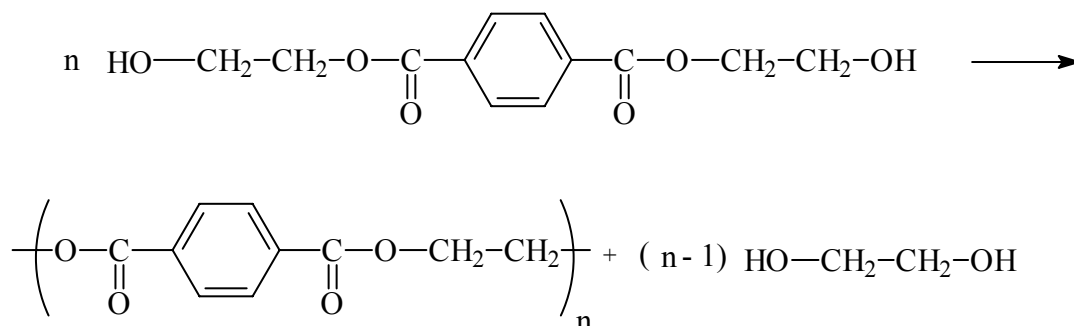
Monomerem polistyrenu jest styren:



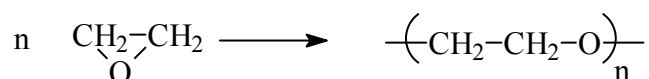
Monomerem poli(chlorku winylu) jest chlorek winylu:



Monomerem poli(tereftalanu etylenowego) jest ester diglikolowy kwasu tereftalowego:

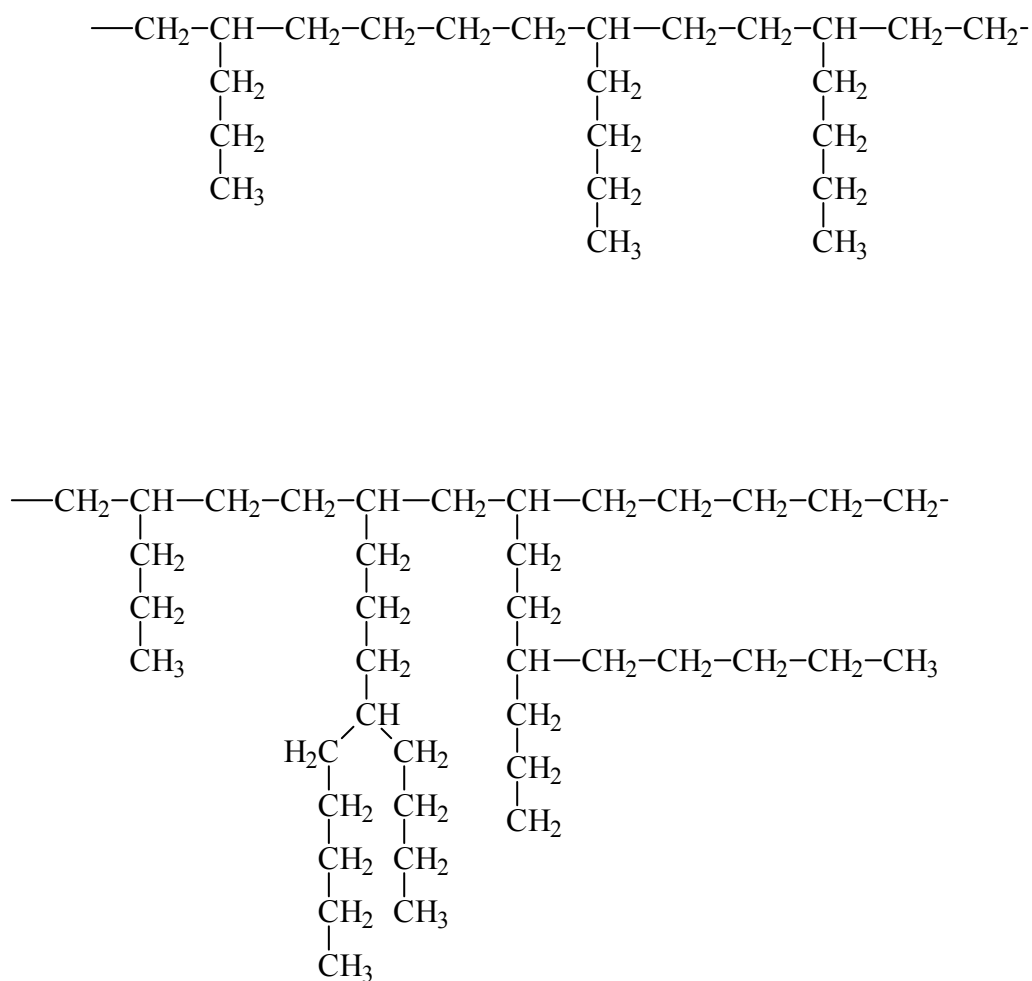


Monomerem poli(tlenku etylenu) jest tlenek etylenu:



Widać, że cząsteczka monomeru ma inną budowę niż mer. W cząsteczce styrenu występuje podwójne wiązanie alifatyczne, którego brak w merze. Nawet ilość i sposób połączenia atomów w monomerze może być inny niż w merze, jak widać na przykładzie poli(tereftalanu etylenowego).

Mery w makrocząsteczce mogą być połączone w długi łańcuch, przypominający sznur koralików. Takie makrocząsteczki nazywa się makrocząsteczkami liniowymi. Występują jednak również makrocząsteczki, w których mery są ze sobą połączone tak, że tworzą rozgałęzienia. Makrocząsteczki rozgałęzione mogą posiadać mniej lub bardziej regularną budowę (rys. 2)



Rys. 2 Budowa polimerów rozgałęzionych na przykładzie polietylenu

Poza makrocząsteczkami liniowymi i rozgałęzionymi występują też makrocząsteczki usieciowane, w których łańcuchy złożone z merów są połączone dłuższymi lub krótszymi mostkami złożonymi z takich samych merów, lub ugrupowań atomów o innej budowie. Przykładem takiego polimeru jest guma, w której makrocząsteczki kauczuku są połączone mostkami (najczęściej siarkowymi) w wyniku procesu wulkanizacji.

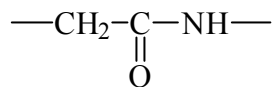
Właściwości tworzywa polimerowego zależą w dużej mierze od tego czy tworzące go makrocząsteczki są liniowe, rozgałęzione czy usieciowane. Polimery włóknotwórcze to przede wszystkim polimery liniowe. Z kolei polimery usieciowane są używane na tworzywa konstrukcyjne- bakelit, ebonit, tworzywa epoksydowe itp.

Nazewnictwo polimerów nie jest jednolite. Często polimery posiadają nazwy tradycyjne. Dotyczy to szczególnie polimerów naturalnych takich jak ; celuloza, chityna, kazeina, fibrynogen, kwas dezoksyrybonukleinowy (DNA) itp.

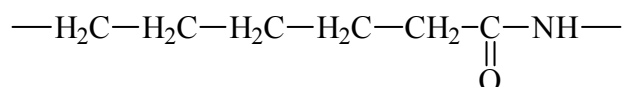
Często nazwa polimeru jest utworzona od nazwy monomeru, przy czym jeśli nazwa jest dwu- lub więcej- członowa, to po przedrostku poli- stosujemy nawias, jeśli zaś nazwa monomeru składa się z jednego wyrazu- nawias opuszcza się; np. polistyren, poli(metakrylan metylu), poli(chlorek winylu), poli(tereftalan etylenowy), poli(tlenek etylenu), polietylen.

Całe grupy związków wielkocząsteczkowych nazywa się często od ugrupowania, jakie występuje w merze, np. :jeśli występuje ugrupowanie estrowe, to mówi się o poliestrach, jeśli występuje grupa amidowa, to polimery nazywamy poliamidami, jeśli mery połączone są wiązaniami eterowymi to takie związki nazywamy polieterami. Często tworzy się umowne

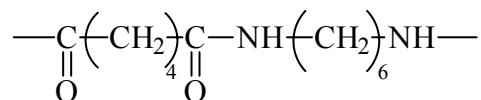
nazwy wywodzące się od takiego właśnie podziału, na przykład poliamidy powstałe z omega-aminokwasów klasyfikujemy w zależności od liczby węgli w merze, np. poliamid 2 będzie posiadał mer o budowie:



zaś mer poliamidu 6 będzie miał budowę:



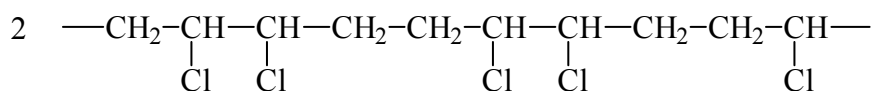
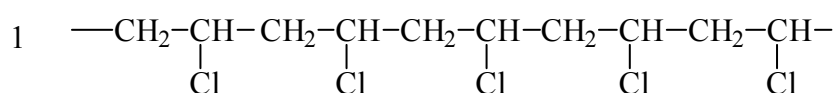
Jeśli poliamid powstaje z kwasu dikarboksylowego i diaminy, to w jego nazwie podajemy ilość węgli w aminie i kwasie oddzielnie, np. poliamid 66 ma następującą budowę meru:



Na pierwszym miejscu podaje się liczbę węgli pochodzących od aminy, na drugim - pochodzących od kwasu.

2.2 Konfiguracje makrocząsteczki

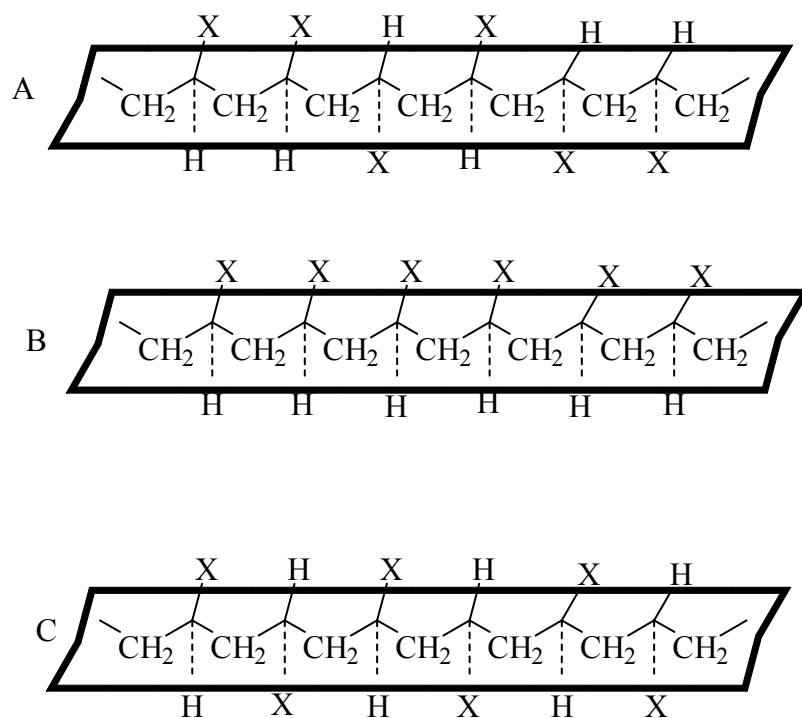
W dalszej części rozważania będą dotyczyć przeważnie makrocząsteczek liniowych zbudowanych z jednego rodzaju merów. Mery te mogą być ułożone w różny sposób. Są to izomery- związki posiadające w cząsteczce tę samą ilość atomów danego rodzaju lecz o innym rozmieszczeniu elementów budowy. Przykładem może być makrocząsteczka poli(chlorku winylu). Mery mogą być w niej połączone tak, że każda grupa metylenowa jest przedzielona ugrupowaniem CHCl, lub też tak, że grupy metylenowe są połączone ze sobą:



Sposób pierwszy nazywa się połączeniem typu głowa-ogon, połączenie drugie- typu głowa-głowa. Mogą też istnieć struktury pośrednie, gdzie część merów połączona jest w pierwszy sposób, a część w drugi sposób. Okazuje się w praktyce, że w większości przypadków występują formy głowa-ogon i bardzo niewielka ilość merów przyłączonych jest według sposobu głowa-głowa.

Innym rodzajem izomerii jest tak zwana taktyczność polimerów. Wynika ona z tetraedrycznej budowy węgla. Można rozpatrzyć ją na przykładzie polimeru złożonego z merów

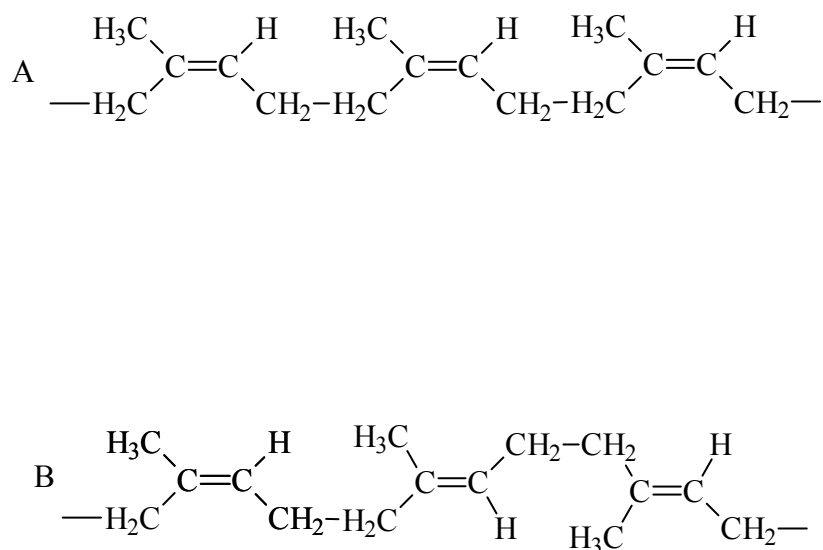
posiadających jedną grupę metylenową i jedną grupę CHX. Jeśli wyprostujemy taką makrocząsteczkę tak, aby wiązania węgiel-węgiel tworzyły płaszczyznę, to można uzyskać przypadek, w którym podstawniki X będą leżeć w sposób zupełnie bezładny nad i pod płaszczyzną. Taki polimer nazywa się polimerem ataktycznym. Jeśli jednak elementy budowy zostały połączone w sposób regularny, tak że wszystkie grupy X znalazły się po jednej stronie płaszczyzny, to jest to polimer izotaktyczny. Jeśli zaś grupy X występują regularnie na przemian raz po jednej, a raz po drugiej stronie płaszczyzny, to taki polimer nazywamy syndiotaktycznym. Podany sposób ilustruje różnice między konfiguracjami makrocząsteczek ataktycznych czy też izo- czy syndio- taktycznych.



Rys 3. Taktyczność polimerów: A/ polimer ataktyczny, B/ polimer izotaktyczny; C/ Polimer syndiotaktyczny

Oczywiście na skutek obrotu wokół pojedynczego wiązania każdą z makrocząsteczek można usytuować tak, że grupy X wypadną po jednej stronie, ale wtedy wiązania węgiel-węgiel nie będą tworzyły płaszczyzny. Opisane konfiguracje są więc trwałymi odmianami polimeru i nie można przejść z jednej konfiguracji do drugiej bez rozerwania wiązań głównych węgiel-węgiel.

Poza opisanymi rodzajami izomerii występuje w przypadku obecności wiązań podwójnych w łańcuchu głównym izomeria cis- trans. Ilustruje to przykład poliizoprenu:



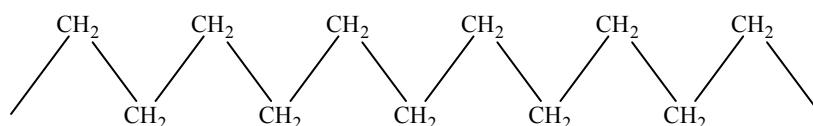
Rys.4. : A/ izomer cis; B/ izomer trans.

Pierwszy z wymienionych izomerów to naturalny kauczuk, drugi - trans jest znany pod nazwą gutaperki i posiada właściwości odmienne od kauczuku.

Izomeria optyczna związana z pozornie niesymetrycznym węglem w łańcuchu polimeru (np. zapisując makrocząsteczkę jako: $\text{R}_1\text{-CHCl-R}_2$) nie występuje. Natomiast w grupach bocznych polimeru mogą występować ugrupowania optycznie czynne.

2.3. Rozmiary i kształt makrocząsteczki

Cząsteczki polimerów w większości zbudowane są z atomów połączonych pojedynczymi wiązaniami. Przykładem tego rodzaju makrocząsteczek są polimery o szkieletie węglowodorowym, w którym łańcuch jest zbudowany z atomów węgla połączonych wiązaniami C-C jednakowej długości. Najprostszym przypadkiem jest polietylen, którego fragment cząsteczki można przedstawić następująco:

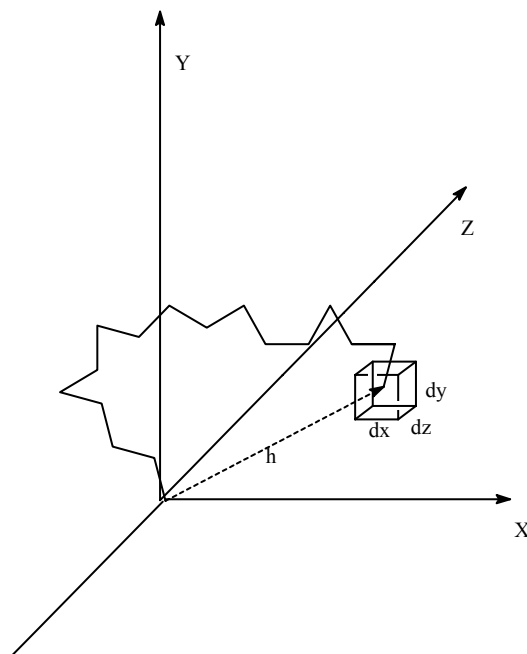


Łańcuch makrocząsteczki, ze względu na możliwość obrotu wokół wiązania C-C , będzie mógł przyjmować w przestrzeni różne położenia. Takie chwilowe położenie elementów budowy makrocząsteczki w przestrzeni nazywamy konformacją. Mówi się, że makrocząsteczka na skutek możliwości rotacji wokół wiązań może przyjmować nieskończenie wiele konformacji. W przeciwieństwie więc do związków o małej masie cząsteczkowej , jak H_2O czy CO_2 , których rozmiary i kształt możemy prosto opisać gdyż są w danych warunkach stałe, makrocząsteczka- na skutek wykonywania ruchów mikrobrownych- stale zmienia swoje wymiary i swój kształt.

Do opisu rozmiarów i kształtu takiej makrocząsteczki trzeba więc użyć metod statystycznych, a określone wartości charakteryzujące rozmiary i kształt traktować jako średnie, uśrednione po wszystkich konformacjach z uwzględnieniem prawdopodobieństwa wystąpienia danej konformacji.

Jest to zasadnicza różnica między polimerami a związkami nazywanymi niskocząsteczkowymi. Wiadomo przecież, że właściwości substancji są ściśle związane z rozmiarami i kształtem tworzących tę substancję cząsteczek chemicznych; stąd ważnym zagadnieniem staje się sposób w jaki można jednoznacznie scharakteryzować rozmiary i kształt makrocząsteczki. Aby to zagadnienie rozwiązać buduje się prosty model fizyczny, na razie dość odległy od rzeczywistej makrocząsteczki. Jest to model pojedynczej izolowanej makrocząsteczki na którą nie działają żadne siły zewnętrzne.

Przyjmijmy model złożony z n elementów nieskończenie cienkich i sztywnych, każdy o długości l . Niech elementy te będą połączone nieskończenie giętkimi wiązaniami (jeden segment w stosunku do drugiego może się przemieszczać o dowolny kąt). Niech na ten model nie działa żadna siła zewnętrzna. Jeden koniec tego modelu umieszczamy w początku prostokątnego układu współrzędnych x, y, z ,



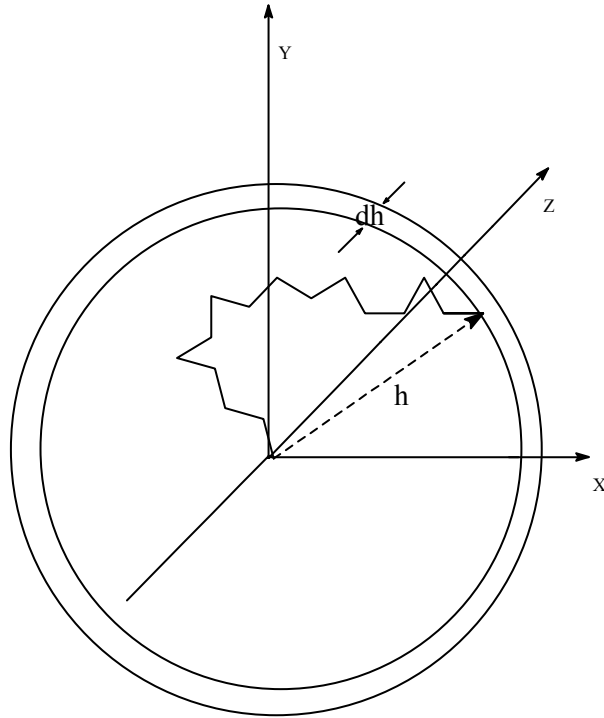
Rys. 5 Model makrocząsteczki.

. Spytajmy, jakie jest prawdopodobieństwo znalezienia drugiego końca tego modelu w objętości $d\tau = dx dy dz$ odległej od początku układu o h . To prawdopodobieństwo oznaczmy przez $W_\tau d\tau$. Można udowodnić, że prawdopodobieństwo to będzie funkcją h oraz liczby segmentów n i ich długości l :

$$W_\tau d\tau = \left(\frac{3}{2\pi n l^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-3h^2 / 2nl^2} d\tau$$

gdzie W_τ - gęstość prawdopodobieństwa, która maleje wraz ze wzrostem h .

Zmodyfikujemy nieco pytanie. Chcemy teraz uzyskać prawdopodobieństwo $W_h dh$ - znalezienia końca modelu w odległości $h: h+dh$, (w czaszy kulistej o grubości dh), co ilustruje rysunek 6



Rys. 6 Model makrocząsteczki

Prawdopodobieństwo to wynosi:

$$W_h = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{3}{2nl^2} \right)^{3/2} e^{-3h^2/2nl^2} h^2 dh$$

Tym razem $W_h = f(h)$ będzie funkcją posiadającą maksimum:

$$h_{\max}^2 = \frac{2}{3} nl^2$$

Można teraz na podstawie tak wyliczonego prawdopodobieństwa zdefiniować średni kwadrat odległości między końcami modelu $\overline{h^2}$

$$\overline{h^2} = \int_0^{\infty} W_h h^2 dh$$

Podstawiając funkcję W_h do tej definicji i wykonując całkowanie po wszystkich możliwych konformacjach otrzymujemy bardzo prosty wynik:

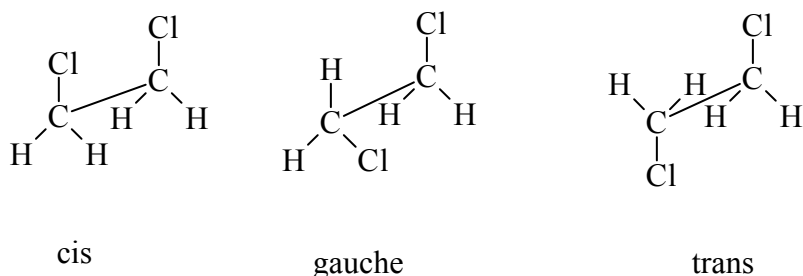
$$\overline{h^2} = nl^2$$

Wartość ta jednoznacznie charakteryzuje rozmiary modelu.

Porównując rozważany model z rzeczywistą makrocząsteczką można zauważyć pewne podobieństwo- makrocząsteczka składa się z pewnej liczby elementów (np. wiązań C-C) o stałej długości. Zasadniczą różnicą jest jednak to, że w rzeczywistej makrocząsteczce kąty między elementami budowy (wiązaniami) są ściśle ustalone. Jeśli przyjąć, że w rozważanym modelu kąty między elementami budowy są stałe i każdy wynosi Θ , to :

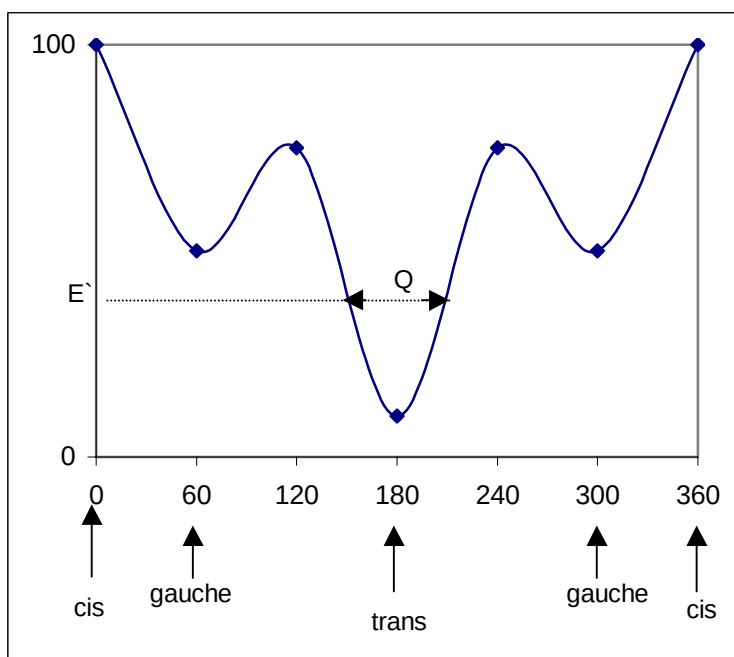
$$\overline{h^2} = nl^2 \frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta}$$

W rzeczywistej makrocząsteczce na skutek oddziaływania między elementami budowy (podstawnikami) występuje hamowana rotacja wokół wiązania węgiel-węgiel. Jeśli prostą cząsteczkę o dwóch atomach węgla pn. dichloroetan, obserwuje się, patrząc w kierunku wiązania C-C, to można zauważyć przy obrocie wokół tego wiązania następujące charakterystyczne położenia (konformacje): cis, trans oraz dwa położenia gauche (czyt. gosz). Ilustruje to rysunek 7.



Rys.7 Konformacje cząsteczki 1,2 dichloroetanu

. . Gdy obraca się “górną grupę w stosunku do “dolnej” poczynając od położenia cis (0°) poprzez gauche (60°), trans (180°) i drugie gauche (300°) i z powrotem do pozycji cis, to musimy włożyć (lub zyskuje się) pewną energię (rys. 8.)



Rys.8 Zależność energii od kąta konformacyjnego

Przejście z pozycji trans do cis przypomina więc napinanie sprężyny. Widać stąd, że tylko przy wysokim poziomie energetycznym jest możliwy całkowity obrót wokół wiązania C-C. Na poziomie niższym (E') są możliwe tylko oscylacje o pewien kąt Q . Kąt ten jest miarą hamowanej rotacji.

Jeśli uwzględnić zjawisko hamowanej rotacji, to poprzednio wyprowadzona zależność na $\overline{h^2}$ ulegnie pewnej modyfikacji

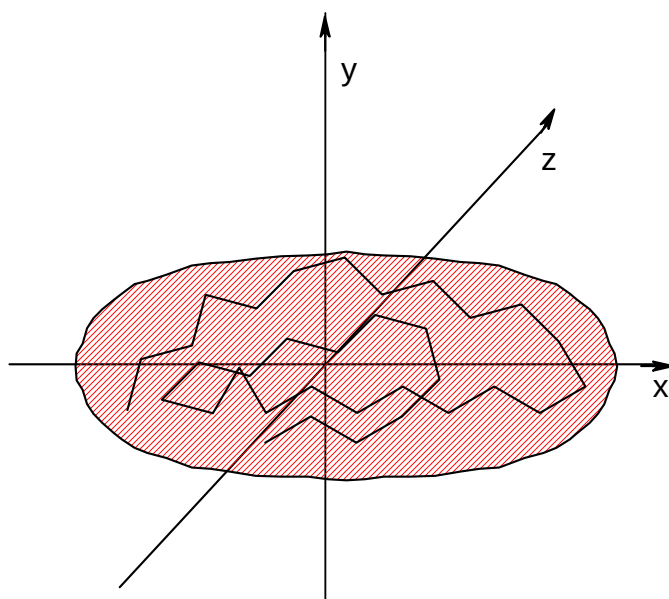
$$\overline{h^2} = nl^2 \frac{1 - \cos \Theta}{1 + \cos \Theta} \frac{1 + \cos Q}{1 - \cos Q}$$

Wprowadzenie stałych kątów i hamowanej rotacji jak gdyby usztywnia makrocząsteczkę. Wyrażenie na $\overline{h^2}$ można zapisać:

$$\overline{h^2} = snl^2$$

gdzie współczynnik s jest miarą sztywności statycznej makrocząsteczki.

Model z uwzględnieniem stałych kątów i hamowanej rotacji jest zbliżony do rzeczywistej makrocząsteczki zbudowanej z merów tworzących łańcuch wiązań węgiel-węgiel i zawierającej jakieś podstawniki jako tak zwane grupy boczne. Można sobie wyobrazić taką makrocząsteczkę, jako kłębek przypominający beładnie zwinięte nici, który ze względu na statystyczne rozmieszczenie elementów budowy nazywany jest kłębką Gausa. Można też dowiedzieć, że trzy osie jakie można przeprowadzić w układzie prostokątnym odpowiadające trzem wymiarom spłaszczonej elipsoidy (lub lepiej przypomina kształtem ziarno bobu) mają się do siebie jak: $2\sqrt{6} : 2 : 1$ Ilustruje to rys 9.:



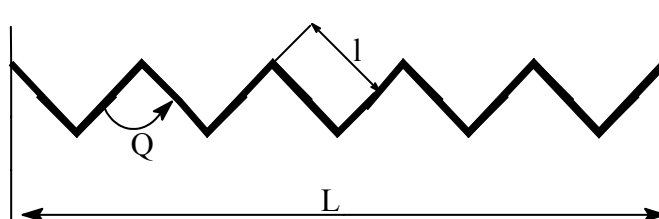
Rys. 9. Makrocząsteczka w postaci kłębka

Odcinki takiego kłębka posiadają położenie w przestrzeni zależne od położenia odcinka poprzedniego, jeśli odcinki te będą odpowiednio krótkie. Jeśli jednak dobierzemy odpowiednio długie odcinki, to można uznać, że można je ułożyć pod dowolnym kątem w stosunku do poprzedniego. Łatwo to sobie wyobrazić układając stosunkowo długie odcinki giętkiej nici. A więc odcinki te spełniają założenia modelu z dowolnymi kątami i nieograniczoną rotacją (model I). Zachodzi jedynie pytanie, jak dobrać odpowiednie długości A takich odcinków które są nazywane segmentami statystycznymi? Aby to wyliczyć

przeprowadza się operację polegającą na nałożeniu na rzeczywistą makrocząsteczkę, charakteryzującą się jakimś $\overline{h^2}$, modelu złożonego z N elementów statystycznych o długości A każdy. Zakłada się przy tym, że długości konturowe (czyli długość wyprostowanych modeli) będą sobie równe, oraz że równe są kwadraty odległości między końcami modelu i makrocząsteczki. Długość konturowa modelu wynosi

$$L = N A$$

gdyż elementy są połączone nieskończenie giętkimi wiązaniami (założenie modelu I). Natomiast długość konturowa makrocząsteczki musi uwzględniać stałe kąty. (rys 10...)



Rys. 10. Model łańcucha węglowego o stałych kątach Q i stałej długości elementów l.

Łatwo znaleźć, że w tym przypadku długość konturowa wynosi:

$$L = nl \sin \frac{Q}{2}$$

wynika że:

$$\overline{h^2} = A^2 N$$

Uwzględniając wzór na długość konturową modelu :

$$\overline{h^2} = AL$$

stąd:

$$A = \frac{\overline{h^2}}{L}$$

i wreszcie wstawiając wyrażenie na długość konturową makrocząsteczki mamy:

$$A = \frac{\overline{h^2}}{nl \sin \frac{Q}{2}}$$

Można więc wyznaczyć długość segmentu statystycznego znając ilość elementów budowy (wiązań C-C), ich długość l, kąt (109° dla łańcucha węglowego) oraz mierząc $\overline{h^2}$

Warto zwrócić uwagę, że prawa strona równania zawiera wielkości związane z makrocząsteczką rzeczywistą, a nie z modelem. Segment statystyczny jest miarą sztywności makrocząsteczki; im jest dłuższy (im dłuższy odcinek musimy dobrać by uznać go za niezależnie ułożony od poprzedniego), tym makrocząsteczka jest bardziej sztywna.

Przykładowo, dla kilku polimerów w tabeli zestawiono wartości A.

Długość segmentu statystycznego może być wyrażona w jednostkach długości (np $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$) lub też ilością merów. Oba te sposoby podane są w tabeli:

Tabela 1

Nazwa polimeru	Budowa meru	Długość segmentu statystycznego x 10^8 cm	Liczba merów w segmencie. statystycznym
Polietylen	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	20,8	8,3
Polipropylen	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3	21,7	8,6
Poli(chlorek winylu)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ Cl	29,6	11,7
Polistyren	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	20,0	7,9
Nylon 6,6	$\text{—NH—(CH}_2\text{)}_6\text{NH—C(=O)—(CH}_2\text{)}_4\text{C(=O)—}$	16,6	6,6
Trójnitroceluloza		200,0	20,0

Widać z tego zestawienia, że nawet stosunkowo duży podstawnik (np. w polistyrenie) nie zwiększa w istotny sposób sztywności, natomiast już dla polietylenu czy polipropylenu segment statystyczny składa się z 8-9 merów. Celuloza i jej pochodne wykazują dość dużą sztywność. Segment statystyczny w tym przypadku jest blisko dziesięciokrotnie dłuższy, a nawet liczony w liczbie merów zawiera ich dwukrotnie więcej niż wymienione polimery o łańcuchu węglowym.

Miarą sztywności makrocząsteczki może być też zaproponowana przez Flory'ego wielkość C_∞ , która dla makrocząsteczek o dużej masie cząsteczkowej wyraża stosunek $\overline{h^2}$ do nl^2 .

Wartości przytoczone przez Flory'ego dla kilku polimerów podaje tabela :

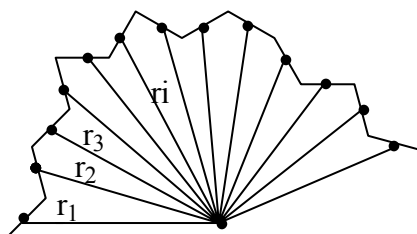
Tabela 2

Polimer	Budowa meru	C_∞
Poli(metakrylan metylu)		
-ataktyczny	$\text{—CH}_2\text{—C—}$ CH_3	6,4-7,4
-izotaktyczny	$\text{—CH}_2\text{—C—}$ C=O	9,1-9,5
-syndiotaktyczny	$\text{—CH}_2\text{—C—}$ O CH_3	6,5-7,2
Polimetylen	$\text{—CH}_2\text{—}$	6,7
Polipropylen ataktyczny	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3	5,3-7,0
Polipropylen izotaktyczny	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$	5,7

Różnice w podanych wartościach są związane z różnymi rozpuszczalnikami, w których wykonywano pomiary $\overline{h^2}$, choć wszystkie one odnosiły się do rozmiarów niezakłóconych.. Z zestawionych wartości widać, że taktyczność dość znacznie wpływa na sztywność makrocząsteczki.

Analogicznie do opisu rozmiarów makrocząsteczki za pomocą $\overline{h^2}$ można posłużyć się pojęciem średniego kwadratu promienia żyracji R^2 . Definiuje się go następująco: znajdziemy środek ciężkości makrocząsteczki i połączmy każdy z N elementów budowy ze środkiem ciężkości promieniem r_i (Rys.11). Znajdziemy średnią wartość promienia po wszystkich konformacjach – to właśnie jest $\overline{R^2}$. Operowanie średnim kwadratem promienia żyracji jest szczególnie przydatne, gdy mamy do czynienia z cząsteczkami rozgałęzionymi i nie możemy zastosować wartości $\overline{h^2}$. Dla liniowych makrocząsteczek w postaci statystycznego kłęбка istnieje prosta zależność wiążąca te dwie wielkości :

$$\overline{R^2} = \frac{1}{6} \overline{h^2}$$

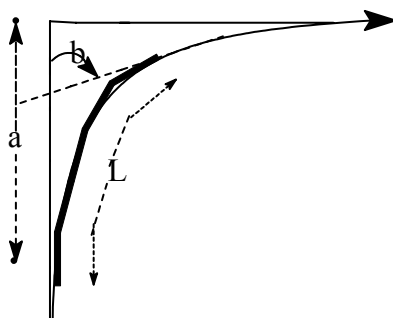


Rys. 11 Promień bezwładności elementów makrocząsteczki

Na podstawie rozważanych dotąd modeli można przedstawić makrocząsteczkę występującą w postaci kłęбка. Szereg polimerów w roztworach zbliża się do tego modelu, a makrocząsteczki występują właśnie w postaci kłębków Gausa. Wymiary ich zmieniają się jednak pod działaniem sił zewnętrznych. Jednakże zdarzają się przypadki w których makrocząsteczki nie występują w postaci kłębków. Jednym z nich jest przypadek, gdy makrocząsteczka jest dość krótka i sztywna, a konkretnie gdy długość całej makrocząsteczki jest rzędu wielkości segmentu statystycznego. Taką makrocząsteczkę można opisać modelem przypominającym kształtem dżdżownicę (worm-like model) zwanym łańcuchem persystentnym.

Kratky i Porod opisali ten model wiążąc długość konturową L, wartość stałej „a” (zwaną długością persystentną) oraz kąt „b” zawarty między stycznymi do początku i końca cząsteczki modelowej (Rys.12) Zależność między tymi wielkościami jest następująca:

$$\langle \cos b \rangle = \exp(-L/a)$$

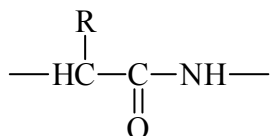


Rys.12 Model łańcucha persystentnego

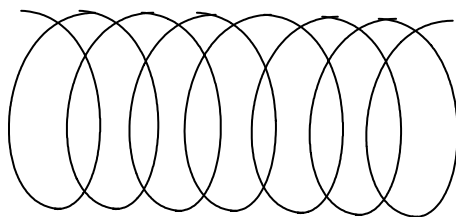
stąd można wyprowadzić zależność na średni kwadrat odległości między końcami dla takiego modelu:

$$\overline{h^2} = 2a\{L - a[1 - \exp(-L/a)]\}$$

Specyficznym rodzajem konformacji jest występowanie makrocząsteczek w formie spirali. Szczególnie występuje taka konformacja w cząsteczkach polipeptydowych, zbudowanych z reszt aminokwasów o budowie:



Ze względu na możliwość występowania silnych oddziaływań typu mostków wodorowych między ugrupowaniami C=O i N-H (odległość 2,72 Å) grupy te dążą do zbliżenia na odległość takiego wiązania. Prowadzić to może w sprzyjających warunkach do wytworzenia konformacji spirali (rys.13) . Cała makrocząsteczka zachowywać się może jak sztywna pałeczka. W warunkach, w których oddziaływania słabną (rozpuszczalnik, temperatura) może nastąpić przejście konformacji spirali w konformację kłębką. Przemiana odwrotna jest także możliwa, gdy warunki sprzyjają tworzeniu mostków wodorowych pomiędzy odpowiednimi grupami.



Rys 13 Makrocząsteczka w formie spirali (helisy).

2.4. Roztwory polimerów.

Układ złożony z makrocząsteczek , na które nie działają żadne siły zewnętrzne - makrocząsteczek izolowanych- można przyrównać do gazu doskonałego. Jednak polimerów nie udaje się przeprowadzić w stan gazowy bez rozkładu. Większość badań fizykochemicznych przeprowadza się więc w roztworach; stąd jest istotne poznanie praw rządzących roztworami makrocząsteczek.

Rozważmy na wstępie sam proces rozpuszczania. Po umieszczeniu polimeru w potencjalnym rozpuszczalniku następuje stosunkowo wolna dyfuzja cząsteczek cieczy do wnętrza polimeru, przy czym w odróżnieniu od związków niskocząsteczkowych polimer ulega pęcznieniu- zwiększa swoje wymiary. Pęcznienie polega na rozsuwaniu się łańcuchów makrocząsteczek i solwatacji ich fragmentów. Pęcznieniu towarzyszy efekt cieplny (ciepło pęcznienia). Jeśli pęcznienie odbywa się w stałej objętości, to obserwujemy wzrost ciśnienia (ciśnienie pęcznienia). Zjawisko to było znane i wykorzystywane już w starożytności (moczono w wodzie kliny do rozsadzania skał).

Pęcznienie może być izotropowe (jednakowe we wszystkich kierunkach) lub anizotropowe (zależne od kierunku, np. inne wzdłuż osi włókien, inne w kierunku poprzecznym).. Jest to związane z orientacją makrocząsteczek w próbce polimeru.

Pęcznienie może być ograniczone lub nieograniczone- prowadzące w końcu do rozpuszczenia.

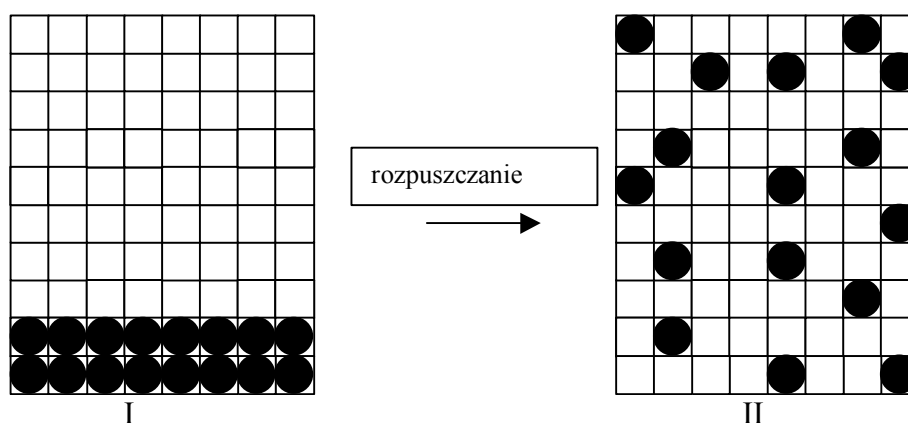
Polimery usieciowane ulegają z reguły pęcznieniu ograniczonemu, również i polimery liniowe często pęcznią w sposób ograniczony (np. włókna celulozowe w wodzie). Dzieje się to wtedy, gdy siły międzycząsteczkowe są odpowiednio duże.

Aby proces rozpuszczania mógł zachodzić samorzutnie musi być spełniony warunek termodynamiczny to znaczy- zmiana potencjału termodynamicznego ΔG musi być ujemna. Proces rozpuszczania przebiega najczęściej w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem. Zmiana potencjału termodynamicznego jest związana ze zmianą entalpii ΔH , oraz ze zmianą entropii ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Rozważmy kolejno czynnik entropowy i entalpijny, używając do tego celu modelu sieciowego.

Rozważania te wymagają pewnych uproszczeń. Zaczniemy od rozważań nad rozpuszczaniem cząsteczek małych- zwykłych substancji niskocząsteczkowych. Zakłada się, że roztwór stanowi pseudokrystaliczną sieć z liczbą koordynacyjną Z , która określa ilość sąsiadujących ze sobą cząsteczek. Każda cząsteczka może zajmować jedną “klatkę” w sieci, a rozmiary cząsteczek substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika są takie same. Zakłada się też, że jedynie najbliższe cząsteczki wykazują oddziaływanie międzycząsteczkowe. Z założeń tych wynika, że proces rozpuszczania (mieszania) nie uwzględnia zmian objętości. Rozpuszczanie związków niskocząsteczkowych jest przedstawione na rys. 14.



Rys 14. Model sieciowy zmian entropii podczas rozpuszczania.

Ilość sposobów na które mogą być rozmieszczone cząsteczki substancji rozpuszczanej nazywamy prawdopodobieństwem termodynamicznym. W . Zgodnie z wzorem Boltzmana entropia układu wynosi:

$$S = k \ln W$$

gdzie k - stała Boltzmana.

Entropia układu II jest wyższa od entropii układu I , bowiem na więcej sposobów można rozmieścić cząsteczki swobodnie poruszające się po całym układzie, w porównaniu ze stanem I gdzie cała substancja jest jeszcze nie rozpuszczona, a więc stanowi odrębną fazę. W procesie rozpuszczania entropia rośnie, ΔS jest dodatnie, a ponieważ $T > 0$, to czynnik entropowy powoduje obniżenie ΔG , a więc sprzyja procesowi rozpuszczania.

Prawdopodobieństwo termodynamiczne dla związków niskocząsteczkowych można łatwo wyliczyć z modelu. Ilość rozmieszczeń N_2 elementów w $(N_1 + N_2)$ kłatkach modelu wynosi:

$$W = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

stąd entropia stanu II:

$$S_{II} = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!}$$

po zastosowaniu wzoru Stirlinga:

$$\ln n! = (n+1/2) \ln n - n + \ln \sqrt{2\pi}$$

który dla bardzo dużych n można uprościć do:

$$\ln n! = n \ln n - n$$

oraz po odjęciu entropii stanu początkowego S , otrzymujemy wzór na zmianę entropii w procesie rozpuszczania:

$$\Delta S = -k(N_1 \ln n_1 + N_2 \ln n_2)$$

gdzie n_1 i n_2 - odpowiednio ułamki molowe rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej.

Dla jednego mola substancji rozpuszczonej

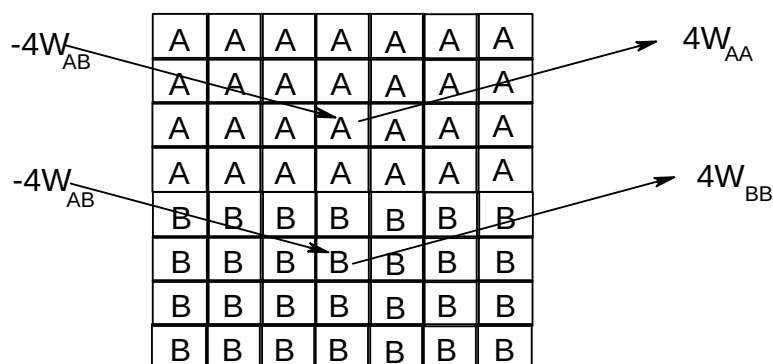
$$\Delta S = -R(n_1 \ln n_1 + n_2 \ln n_2)$$

W przypadku makrocząsteczek polimeru bezpośrednie skorzystanie z tego wzoru nie jest możliwe, bowiem nie spełnione jest założenie, że cząsteczka substancji rozpuszczanej i cząsteczka rozpuszczalnika mają jednakową objętość. Model sieciowy można zastosować do makrocząsteczek jedynie pod warunkiem, że makrocząsteczkę podzieli się na segmenty (najczęściej odpowiadające merowi) i założyć, że takie segmenty będą rozmieszczane w modelu sieciowym. Zauważmy przy tym zasadniczą różnicę: poprzednio elementy były rozmieszczane niezależnie od siebie, teraz umieszczenie pierwszego elementu (meru) ogranicza możliwości rozmieszczenia drugiego meru do klatek sąsiednich. Widać, że ilość rozmieszczeń makrocząsteczki w modelu sieciowym jest mniejsze w porównaniu ze związkami niskocząsteczkowymi.. Tym nie mniej na podstawie podobnych rozważań jak dla związków niskocząsteczkowych, można znaleźć zmianę entropii przy rozpuszczaniu polimeru. Obliczenia takie przeprowadzone przez Flory'ego i Hugginsa doprowadziły do wzoru na molową zmianę entropii związaną z rozpuszczaniem:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

gdzie ϕ_1 i ϕ_2 - odpowiednio ułamki objętościowe rozpuszczalnika i polimeru.

W celu rozważenia składnika entalpijnego również można posłużyć się modelem sieciowym. złożonym z "klatek" sieci, w których można umieścić cząsteczkę, rozpuszczalnika lub substancji rozpuszczanej. Zakłada się przy tym równość objętości obu rodzajów cząsteczek, tak jak to założono poprzednio dla substancji niskocząsteczkowej. (rys .15)



Rys 15. Sieciowy model rozpuszczania. Zmiany entalpii.

Aby zamienić cząsteczkę A cząsteczką B trzeba zerwać siły wzajemnego przyciągania między cząsteczkami A (dostarczyć energię równą $4W_{AA}$) oraz zerwać siły wzajemnego

oddziaływania typu BB (dostarczyć energię $4W_{BB}$). Po wprowadzeniu cząsteczki B do sieci A (i A do B) zostanie uzyskana energia równa dwukrotnej wartości $4W_{AB}$

W roku 1925 Van Loar i Lorentz wykazali, że siły wzajemnego oddziaływania cząsteczek w przypadku trwałych dipoli oraz sił dyspersyjnych są średnią geometryczną sił oddziaływania między cząsteczkami tego samego rodzaju:

$$W_{AB} = \sqrt{W_{AA}W_{BB}}$$

Uwzględniając powyższe

$$\Delta E = 4[W_{AA} - 2\sqrt{W_{AA}W_{BB}} + W_{BB}]$$

czyli

$$\Delta E = 4[\sqrt{W_{AA}} - \sqrt{W_{BB}}]^2$$

Przeprowadzając podobne rozumowanie dla rzeczywistych cząsteczek Hildebrand i Scott doszli do bardzo podobnej zależności na molową cząstkową entalpię mieszania ΔH .

$$\Delta H = \varphi_1 \varphi_2 V_1 \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2$$

gdzie φ_1 i φ_2 - odpowiednio ułamki objętościowe rozpuszczalnika i polimeru

$\frac{\Delta E_1}{V_1}$ - energia potrzebna do zniszczenia sił wzajemnego oddziaływania substancji 1 tak

jak w modelu W_{AA} , tyle, że przypadającą na jednostkę objętości (np. 1 cm^3), a więc tak jak w modelu "na jedną klatkę".

Sens fizyczny tej wartości to energia potrzebna do zniszczenia sił wzajemnego oddziaływania, a więc np. przeprowadzenia w stan pary (gdyż siły wzajemnego oddziaływania w stanie gazowym są zanedbywalnie małe) 1 cm^3 substancji 1. Analogicznie wyraża podobny stosunek dla substancji "2". Wartości te są nazywane gęstością energii kohezji, a pierwiastek z tej wartości δ - parametrem rozpuszczalności. Tak więc zgodnie z teorią Hildebranda można energię procesu rozpuszczania (a więc w przypadku braku zmiany objętości entalpię mieszania) wyrazić wzorem:

$$\Delta H = V_1 \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Przeprowadzając podobne rozumowanie dla makrocząsteczek trzeba pamiętać, że rozpatrując model sieciowy należy rozmieścić w nim mery, a nie całe makrocząsteczki.. Rozważane oddziaływania mają więc charakter oddziaływań rozpuszczalnika i fragmentu makrocząsteczki. Nie powoduje to jednak istotnych zmian i wzór Hildebranda można zastosować do opisu ΔH w procesie rozpuszczania polimerów.

Można teraz napisać wyrażenie na zmianę potencjału termodynamicznego:

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) + V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2$$

po przekształceniu, podstawiając $\varphi_1 \cong n_1$ otrzymuje się

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_1 \varphi_2)$$

gdzie: $\chi = \frac{V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}$

Jest to równanie Flory-Hugginsa, a współczynnik χ . charakteryzuje oddziaływania polimer-rozpuszczalnik.

To uproszczone rozumowanie prowadzące do wzoru Flory-Hugginsa było krytykowane, bądź modyfikowane. Można stwierdzić, że współczynnik oddziaływań będący miarą odchylenia od roztworu doskonałego jest związany nie tylko z czynnikiem entalpijnym, jak to było pokazane, lecz wpływają nań również zmiany entropii wywołane w pierwszym rzędzie ograniczeniami w rozmieszczeniu makrocząsteczki w modelu sieciowym.. W wyniku modyfikacji wspomnianego równania otrzymano w zasadzie postać analogiczną, z tą jednak różnicą, że współczynnik oddziaływania należy traktować jako sumę dwóch składowych: entalpijnej χ_H i entropowej χ_S

$$\chi = \chi_H + \chi_S$$

Teria roztworów rozcieńczonych bierze też pod uwagę fakt, że makrocząsteczki w postaci kłębków zawierają pewną objętość niedostępną dla rozmieszczenia segmentów innej makrocząsteczki, wypełnioną cząsteczkami rozpuszczalnika niejako z nią związanymi. Tę objętość nazywamy objętością wyłączoną. Krigbaum i Flory wiążą objętość wyłączoną "u" z drugim współczynnikiem wirialnym (patrz niżej) za pomocą zależności:

$$A_2 = \frac{N_A}{2M^2} u$$

gdzie N_A - liczba Avogadro

M- masa cząsteczkowa.

Równanie Flory-Hugginsa pozwala na znalezienie bardzo ważnych zależności, np różniczkując je względem n_1 otrzymuje się przyrost potencjału chemicznego rozpuszczalnika w roztworze, a dzieląc tę wartość przez objętość molową rozpuszczalnika V_1 otrzymuje się wyrażenie na aktywność rozpuszczalnika a_1

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 - \left(1 - \frac{V_1}{V_2}\right) \varphi_2 + \varphi_2^2 \chi$$

po przekształceniu uwzględniając, że $\ln \varphi_1 = \ln(1 - \varphi_2)$

$$\ln a_1 = -\varphi_2 \frac{V_1}{V_2} - \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \varphi_2^2 - \frac{1}{3} \varphi_2^3 - \dots$$

stąd można wyprowadzić równanie na ciśnienie osmotyczne roztworu

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + \frac{d_r}{M_r d_p^2} \right) \left(\frac{1}{2} - \chi \right) (c + A_3 c^2 \dots)$$

lub

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 + A_3 c^2 + \dots \right)$$

gdzie

d_r, d_p - gęstość rozpuszczalnika i polimeru

M, M_r - masa cząsteczkowa polimeru i rozpuszczalnika

c- stężenie polimeru (wagowe)

A_2, A_3 - drugi i trzeci współczynnik wirialny.

Z podanych wzorów widać, że zarówno współczynnik χ

.. jak i A_2 wyrażają odchylenia od roztworu doskonałego. Gdy $\chi = 1/2$, natomiast $A_2=0$ wtedy

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}$$

a więc w tym przypadku roztwór spełnia prawa roztworu doskonałego. (znajduje się w stanie Θ)

Dotychczasowe rozważania dotyczące makrocząsteczki modelowej na którą nie działały żadne siły zewnętrzne prowadziły do zależności

$$\overline{h^2} = snl^2$$

W rzeczywistości, na przykład w roztworze, makrocząsteczka znajduje się w polu sił wytwarzanym przez sąsiadujące cząsteczki rozpuszczalnika. Powoduje to, że przeważnie rozmiary kłęбка makrocząsteczki $\overline{h^2}$ są większe niż obliczone dla modelu $\overline{h_\Theta^2}$.

Miarą tego dodatkowego “spęcznienia” kłęбка jest współczynnik ekspansji zwoju zdefiniowany następująco:

$$\alpha^2 = \frac{\overline{h^2}}{\overline{h_\Theta^2}}$$

Tak więc rozmiary makrocząsteczki w roztworze są zależne od sił oddziaływania polimer-rozpuszczalnik (związanych z α) od sztywności makrocząsteczki wynikającej z kątów wartościowości i hamowanej rotacji (związanej z “s”) oraz liczby segmentów n i ich długości l.

$$\overline{h^2} = \alpha^2 snl^2$$

Dobierając odpowiedni rozpuszczalnik i zmieniając temperaturę można wpłynąć na rozmiary makrocząsteczki. W szczególności można tak dobrać warunki by $\overline{h^2} = \overline{h_\Theta^2}$ (czyli $\alpha=1$)

Takie warunki nazywa się warunkami theta Θ . Znając rozpuszczalnik mówi się często o temperaturze theta. Jak widać z tej definicji w warunkach theta makrocząsteczka przyjmuje rozmiary “modelowe” - tak jak gdyby nie działały na nią żadne siły zewnętrzne. Dokładniej, temperatura theta, jest to temperatura, w której różnica potencjałów chemicznych związana z oddziaływaniem segment polimeru-rozpuszczalnik jest równa zero.

Przeważnie temperaturę taką można wyznaczyć doświadczalnie dokonując pomiarów osmometrycznych w różnych temperaturach.

Przykładowo wyniki pomiarów dla polistyrenu w cykloheksanonie są podane w tabeli..3..

Tabela 3. Zależność A_2 od temperatury.

Temp. [°C]	$A_2 \times 10^4$ [cm ³ g ⁻² mol]
34,0	-0,0520
37,5	+0,1145
41,0	+0,2846
46,0	+0,4150

Sporządzając wykres i odczytując temperaturę, dla której $A_2=0$ wyznacza się $T=\Theta$

Inny sposób wyznaczania temperatury Θ wiąże się z temperaturą krytyczną, (poniżej której następuje wytrącenie polimeru z roztworu) T_c . Temperatura ta jest bliska temperaturze Θ

, gdyż przy wzroście sił oddziaływania polimer-polimer następuje agregacja i wypadanie osadu, a dzieje się to właśnie poniżej temperatury θ . T_c zależy jednak również od masy cząsteczkowej polimeru M w myśl równania

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{\Theta} \left[1 + \frac{b}{M^{0.5}} \right]$$

Przeprowadzając więc pomiary T_c dla polimerów o różnych masach cząsteczkowych i ekstrapolując do $M \rightarrow \infty$ znajdujemy θ . Zależność wiążąca współczynnik oddziaływania χ z temperaturą theta może być wyrażony funkcją:

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right)$$

Funkcja Ψ ma tę właściwość, że dla $T = \Theta$ $\chi = 1/2$

Jak wynika z przedstawionych powyżej rozważań odchylenie od stanu roztworu doskonałego można wyrazić używając różnych wielkości. W warunkach, gdy roztwór spełnia równania roztworu doskonałego, a więc w warunkach theta, spełnione są następujące równości

$T = \Theta$; $A_2 = 0$; $\chi = 1/2$; $\alpha = 1$

Dla roztworu w dobrym rozpuszczalniku:

$T > \Theta$; $A_2 > 0$; $\chi < 1/2$; $\alpha > 1$

wszystkie te wielkości są ze sobą związane. Jednym z przykładów może być zależność:

$$A_2 = \frac{\bar{V}}{V_0} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) F(\alpha^2 - 1)$$

gdzie $\bar{V}$ - objętość właściwa polimeru

V_0 - objętość molowa rozpuszczalnika

$F(\alpha^2 - 1)$ - funkcja współczynnika ekspansji zwoju.

Z równania Hilebranda i wprowadzonych parametrów rozpuszczalności wynika, iż rozpuszczają się w sobie takie substancje, których współczynniki rozpuszczalności są zbliżone. Widać to z równania:

$$\Delta H = V_1 \phi_1 \phi_2 (\delta - \delta_{21})^2$$

W tym przypadku ΔH jest bliskie zeru i stąd $\Delta F < 0$. Wniosek ten jest bardziej precyzyjnym sformulowaniem „średniowiecznej zasady alchemików” podobne rozpuszcza się w podobnym”.

Dla cieczy łatwo lotnych gęstość energii kohezji, a więc i parametr rozpuszczalności może być zmierzony na podstawie pomiaru ciepła parowania. Przykłady tak wyznaczonych parametrów rozpuszczalności zawarte są w tabeli.4

Tab. 4. Parametry rozpuszczalności dla cieczy.

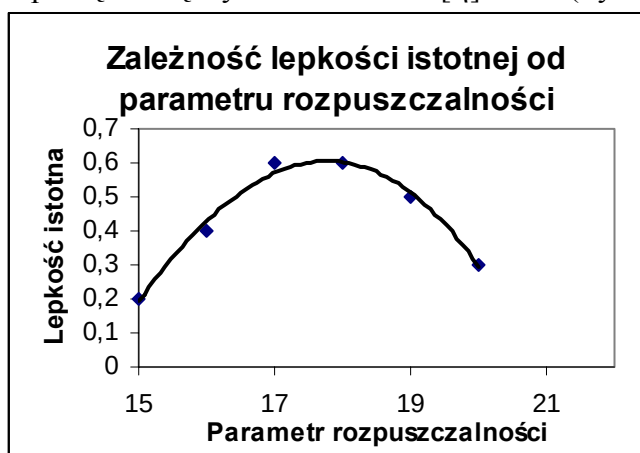
Ciecz	δ [J/cm ³] ^{1/2}	Ciecz	δ [J/cm ³] ^{1/2}
n-perfluorobutan	10,4	Chloroform	18,6
n-perfluoroheksan	11,2	Chlorobenzen	19,0
n-pentan	14,1	Naftalen	19,8
n-heksan	14,6	Tetrachloroetan	20,4
n-heptan	14,8	Dimetylformamid	24,2
n-dekan	15,5	Etanol	25,4
cykloheksan	16,4	Dimetylosulfotlenek	26,8
czterochlorek węgla	17,2	Fenol	29,0
toluen	17,8	Metanol	29,0
0-ksylen	18,0	woda	46,4
benzen	18,3		

W przypadku polimerów nie można bezpośrednio wyznaczyć parametrów rozpuszczalności, można natomiast posłużyć się metodą pośrednią, porównując parametr rozpuszczalności polimeru i cieczy. Najczęściej stosowanymi metodami są: metoda oznaczania lepkości istotne w różnych rozpuszczalnikach, oraz metoda pęcznienia. W metodzie pomiaru lepkości istotnej stosuje się zależność:

$$[\eta] = [\eta]_{\max} e^{V_1(\delta_1 - \delta_2)^2}$$

gdzie V_1 - objętość molowa rozpuszczalnika.

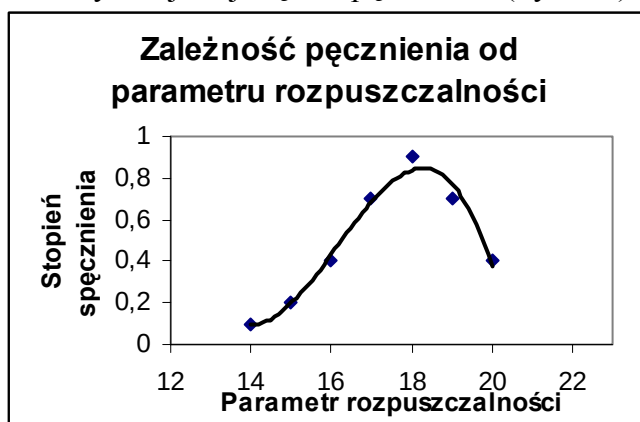
Po dokonaniu pomiarów lepkości istotnej w rozpuszczalnikach o różnych parametrach rozpuszczalności δ_2 ... sporządza się wykres zależności $[\eta]$ od δ_2 (rys. 16.).



Rys. 16

Maksimum na wykresie odpowiada parametrowi rozpuszczalności badanego polimeru δ_1 . Metodę tą stosuje się oczywiście w przypadku gdy badany polimer jest w stosowanych rozpuszczalnikach całkowicie rozpuszczalny.

Drugą często stosowaną metodą jest metoda pęcznienia. Polimer w tej metodzie musi być usieciowany bądź przez wulkanizację (w przypadku kauczuków), bądź przez dodatek niewielkich ilości związków sieciujących, czy też radiacyjnie. Polimer umieszcza się w cieczach spęczniających o różnym δ_2 i mierzy stopień spęcznienia (np. względny przyrost masy lub lepiej przyrost objętości) . Za parametr rozpuszczalności polimeru przyjmuje się wartość dla której polimer wykazuje największe pęcznienie. (rys.17..)



Rys. 17

Tak wyznaczone parametry rozpuszczalności zestawione są w tab 5.

Tabela 5. Parametry rozpuszczalności dla polimerów

Polimer	δ Metoda pęcznienia [(J cm ³) ^{1/2}]	δ Metoda wiskozymetryczna [(J cm ³) ^{1/2}]
Poli(czterofluoro etylen)	12,7	-
Poli(metakrylan metylu)	18,2-19,0	18,2-18,6
Poli(akrylan metylu)	20,2	20,2
Polietylen	15,8	-
Polistyren	18,2	17,2-18,2
Poli(chlorek winylu)	19,0	19,0
Poli(tereftalan etylenowy)	19,9-21,9	-

Parametr rozpuszczalności polimeru można też wyliczyć jako wielkość addytywną, co będzie omówione w dalszej części skryptu.

Z teorii roztworów polimerów Flory-Hugginsa wynika, że polimer rozpuszcza się wtedy gdy współczynnik oddziaływania polimer -rozpuszczalnik χ jest mniejszy od wartości krytycznej χ_c , przy czym

$$\chi_c = 0,5 \left(1 + \frac{1}{m} 0,5 \right)^2$$

gdzie m- stosunek objętości molowej polimeru do objętości molowej rozpuszczalnika (zazwyczaj m jest bliskie stopniowi polimeryzacji P). Dla bardzo dużej masy cząsteczkowej $\chi_c = 0.5$.

Z teorii roztworów można określić zakres parametrów rozpuszczalności (maksymalną różnicę parametrów rozpuszczalności, przy której następuje jeszcze rozpuszczenie) $\Delta_{\max}$

$$\Delta_{\max} = (\delta_1 - \delta_2)_{\max}$$

$$\Delta_{\max}^2 = (\chi_c - \chi_s) \frac{RT}{V_s}$$

gdzie χ_s ...- składowa entropowa współczynnika oddziaływań.

Z niezłą dokładnością można przyjąć $\chi_s = 0.2$. Oszacowując tę wartość można przyjąć, że np dla polimeru o $P=200$ $\Delta_{\max} = 3 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$, zaś dla $P = \infty$ $\Delta_{\max} = 2,7 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2}$

Stąd wynika, że gdy parametr rozpuszczalności polimeru będzie się różnił o 2,7 jednostek od parametru rozpuszczalności cieczy to polimer będzie rozpuszczalny. Na przykład polistyren powinien rozpuszczać się we wszystkich rozpuszczalnikach o δ w granicach 20,9-15,5.

Na podstawie tabeli 4 i 5... można stwierdzić, że polistyren będzie się rozpuszczał w cykloheksanie, toluenie, benzenie, chloroformie, chlorobenzenie, natomiast nie będzie się rozpuszczał w heksanie, heptanie czy alkoholu metylowym, etylowym i w wodzie. Jest to zgodne z doświadczeniem. Jednakże często zakres ten jest mniejszy.

Na podstawie zmierzonych, lub obliczonych parametrów rozpuszczalności można dobrać właściwe rozpuszczalniki dla polimerów; np. kopolimer styrenu i butadienu o $\delta=16,2$ nie rozpuszcza się w pentanie o $\delta=14,1$ i octanie etylu o $\delta = 18,2$ natomiast rozpuszcza się w mieszaninie (1:1) tych rozpuszczalników.

Parametry rozpuszczalności są również pomocne w rozważaniach dotyczących mieszanek polimerowych. Ze względu na bardzo małą entropię mieszania dwóch polimerów (np. stopionych) rzeczywisty roztwór polimeru w polimerze powstaje niezmiernie rzadko i oczywiście tylko wtedy gdy parametry rozpuszczalności składowych polimerów są bardzo zbliżone. Przeważnie następuje separacja faz. Jednakże przykładem istotnego wpływu parametrów rozpuszczalności na morfologię może być porównanie dwóch bardzo podobnych kopolimerów blokowych typu ABA (patrz rozdział dotyczący kopolimerów) styren-izopren - styren tworzy łatwiej strukturę mikrodwufazową (odpowiednio δ dla polistyrenu 17,6; poliizoprenu 16, w porównaniu z kopolimerem styren-butadien-styren (odpowiednio δ 17,6 i 16,8).

Istnieje również korelacja między parametrami rozpuszczalności polimeru i parametrem rozpuszczalności cieczy a zwilżalnością. Jakościowo można stwierdzić, że tym gorzej będzie zwilżany polimer przez daną ciecz, im różnica parametrów rozpuszczalności będzie większa. Doskonałym tego przykładem jest “ idealna niezwilżalność” wodą powierzchni teflonu.

Można wreszcie powiązać gęstość energii kohezji z hipotetyczną maksymalną wytrzymałością na rozerwanie nieorientowanego amorficznego polimeru. Podobnie można przewidzieć idealną (maksymalną teoretycznie) wytrzymałość złącza dwóch polimerów.

Teoria rozpuszczalności w dotąd podanej formie nie wyjaśniała szeregu obserwowanych anomalii. Np. według tej teorii poliakrylonitryl powinien rozpuszczać się w etanolu (odpowiednio- δ_{PAN} 25,5 δ_{et} = 25,4) , poli(chlorek winylu) w benzenie (odp. 19,1 i 18,) a poli(tereftalan etylenowy) w izobutanolu (oba parametry rozpuszczalności równe 21,4). Przyczyn tych anomalii upatrywano w uproszczeniach zastosowanych przy definiowaniu rozpuszczalności , przede wszystkim w przyjęciu, że siły między dwoma rodzajami cząsteczek W_{AB} są średnią geometryczną sił W_{AA} i W_{BB} . Gdy tak nie jest można zdefiniować współczynnik Φ jako stosunek:

$$\Phi = \frac{W_{AB}}{\sqrt{W_{AA}W_{BB}}}$$

Dotychczasowe założenia były równoznaczne z przyjęciem $\Phi=1$. Uwzględniając że parametr ten nie jest równy 1, Good wiąże napięcie powierzchniowe polimeru γ_p z napięciem powierzchniowym krytycznym cieczy zwilżającej γ_c następującym wzorem:

$$\gamma_p = \gamma_c / \Phi^2$$

Inne podejście uwzględnia trzy rodzaje sił działających między cząsteczkami. Doprowadziło to do wyodrębnienia trzech składowych energii kohezji: składowej związanej z siłami dyspersyjnymi δ_d^2 , składowej sił polarnych (dipolowych) δ_p^2 oraz składowej związanej z tworzeniem się mostków wodorowych δ_h^2 . Energię kohezji można więc przedstawić jako sumę trzech składowych

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Odpowiednie równanie na zmianę entalpii przyjmuje postać:

$$\Delta H = V\phi_1\phi_2 \left[(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 \right]$$

Według propozycji Hansena, Bagley`a i Henryego jest wygodnie wprowadzić

$$\delta_v = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2}$$

Wtedy warunek rozpuszczalności polimeru (1) w rozpuszczalniku (2) przyjmuje postać:

$$\Delta_{\max} = \left| \sqrt{(\delta_{v1} - \delta_{v2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2} \right| \leq 5$$

Składowe wielkości można obliczyć zakładając addytywność jak pokazano w dalszej części skryptu.

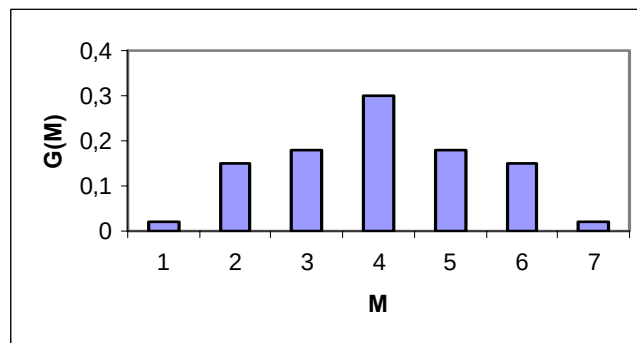
Zastosowanie tej teorii prowadzi np. do wniosku, że w przypadku wspomnianego poprzednio układu poliakrylonitryl- etanol różnica parametrów rozpuszczalności jest tak duża iż poliakrylonitryl nie rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku, co jest oczywiście zgodne z doświadczeniem.

Jednakże nawet tak rozszerzona teoria nie obejmuje wszystkich anomalii, między innymi- gdy rozpuszczaniu towarzyszy efekt egzotermiczny. Obecnie zastosowanie parametrów rozpuszczalności należy traktować jako przybliżenie, dogodne do oszacowania rozpuszczalności, pęcznienia, zwilżalności i pokrewnych zjawisk.

2.5. Polidispersja polimerów

Próbki polimeru wykazują zjawisko polidispersji lub inaczej są polimolekularne. Oznacza to, że w próbce znajdują się makrocząsteczki o różnych masach cząsteczkowych. Oznaczona średnia masa cząsteczkowa nie zawsze określa w sposób jednoznaczny właściwości polimeru. Chcemy wiedzieć ile - jakich makrocząsteczek znajduje się w danym polimerze. Aby jednoznacznie odpowiedzieć na to pytanie należy zdefiniować odpowiednie funkcje.

Jeśli dostępna jest jedynie informacja, ile (jaki ułamek molowy, czy wagowy) cząsteczek zawiera się w granicach od 0 do 100, od 100 do 200 itp. to można pogrupować makrocząsteczki występujące w próbce w takie (idealne) frakcje i skonstruować wykres: ułamek molowy (lub wagowy) takiej frakcji jako funkcja masy cząsteczkowej. (rys 18)

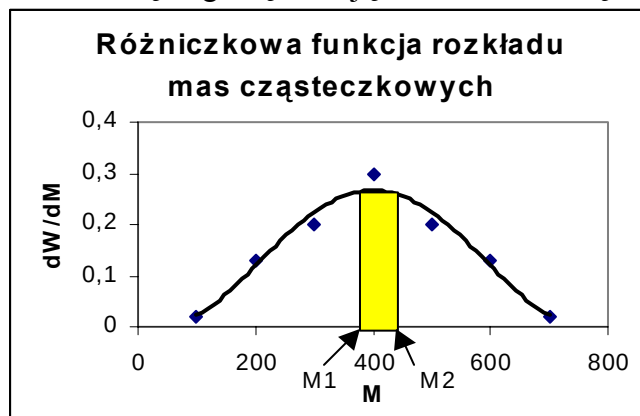


Rys 18

Funkcja tak określona była by funkcją nieciągłą. W rzeczywistości masy cząsteczkowe zmieniają się skokowo. Mogą być jedynie wielokrotnością masy meru. Wprowadzenie funkcji dyskretniej było by jednak niewygodne. Zamiast więc określać ułamek frakcji w skończonym przedziale określa się ten ułamek przypadający na nieskończenie mały przedział masy cząsteczkowej tj. wyznaczamy dw/dM . Budujemy funkcję ciągłą dw/dM jako funkcję M

$$dw/dM = f(M)$$

Funkcję tę nazywamy różniczkową wagową funkcją rozkładu mas cząsteczkowych. (rys.19)



Rys.19

Stosując ułamki molowe zamiast ułamków wagowych można zdefiniować w sposób analogiczny molową (liczbową) różniczkową funkcję rozkładu mas cząsteczkowych:

$$dn/dM = f^*(M)$$

Funkcje te dają jednoznaczną odpowiedź na pytanie ile makrocząstek (jaki ułamek wagowy lub molowy) znajduje się w dowolnym przedziale np. od M_2 do M_1 . Jeśli jest wyznaczona taka funkcja (np. w sposób graficzny) to odpowiedź na postawione pytanie ilustruje rys. 19. Ilość ta jest równa stosunkowi powierzchni zakreskowanej (całka od M_2 do M_1) do całej powierzchni pod krzywą. Całka od 0 do nieskończoności jest równa 1, gdyż suma wszystkich ułamków wagowych jest równa jedności. Jest więc:

$$dw = f(M)dM; \int_{M_2}^{M_1} dw = \int_{M_2}^{M_1} f(M)dM$$

zaś

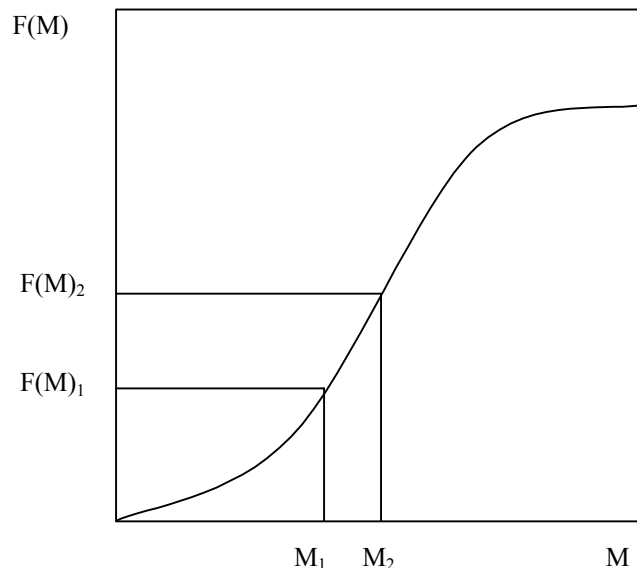
$$\int_0^{\infty} dw = 1$$

Często zamiast funkcji różniczkowych stosujemy funkcje całkowe, czyli dystrybuanty rozkładu. Definiujemy je następująco:

$$\int_0^M f(M)dM = F(M)$$

Funkcja całkowa przedstawiona za pomocą wykresu pozwala również łatwo określić ułamek wagowy cząstek w dowolnym przedziale mas cząsteczkowych. Ułamek ten jest odczytywany (rys.20) na osi rzędnych jako różnica wartości funkcji dla M_2 i M_1 .

$$W_{M_2-M_1} = F(M)_2 - F(M)_1$$



Rys.20 Całkowa funkcja rozkładu mas cząsteczkowych.

Kształt krzywej obrazującej funkcje rozkładu (zarówno całkowe jak i różniczkowe) nie zawsze jest taki prosty. Występują rozkłady dwu lub więcej modalne, posiadające np. dwa maksima.

Funkcję różniczkową w postaci graficznej można otrzymać przez różniczkowanie graficzne dystrybuanty, i odwrotnie przez całkowanie graficzne krzywej różniczkowej otrzymujemy krzywą całkową.

Funkcje rozkładu mogą być jednak przedstawione nie tylko graficznie, lecz również analitycznie. Z analizy mechanizmu i kinetyki procesu syntezy polimeru można wyprowadzić, jak to zrobiło kilku autorów, postać analityczną funkcji rozkładu.

I tak na przykład Tung podał następującą postać funkcji

$$F(M) = 1 - e^{-AM^B}$$

$$f(M) = AB e^{-AM^B} M^{B-1}$$

Funkcja ta, ze względu na swą dogodną postać jest dość często stosowana. Zawiera dwa parametry A i B które dobiera się eksperymentalnie dla danej próbki badanego polimeru. Inną postacią funkcji jest funkcja Schulz'a, najczęściej stosowana w formie różniczkowej

$$f(M) = \frac{(-\ln \alpha)^{b-2}}{\Gamma(b-2)} M^{b+1} \alpha^M$$

gdzie Γ funkcja gamma

b i α - parametry rozkładu

Kolejną funkcją jest funkcja Lasinga-Kraemera

$$f(M) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} \frac{1}{M} \exp\left[-\frac{1}{\beta^2} \ln^2 \frac{M}{M_0}\right]$$

gdzie β i M_0 są parametrami rozkładu dobieranymi doświadczalnie.

Maksymalna wartość $M_{\max}$ jest związana z parametrami rozkładu zależnością:

$$M_{\max} = M_0 e^{\frac{\beta^2}{2}}$$

Wreszcie dla polimerów kondensacyjnych (otrzymanych na drodze polikondensacji) stosujemy często funkcję wyprowadzoną z mechanizmu reakcji syntezy przez Flory'ego:

$$f(x) = x(1-p)^2 p^{x-1}$$

$$F(x) = 1 - p^x [1 + x(1-p)]$$

Jest to funkcja jednoparametrowa; parametrem jest tu wartość p.

Z postaci analitycznej funkcji można wyprowadzić wzory na średnie masy cząsteczkowe lub średni stopień polimeryzacji.

-n.p dla funkcji Flory'ego:

$$\overline{x_w} = \frac{1+p}{1-p}$$

$$\overline{x_n} = \frac{1}{1-p}$$

gdzie $\overline{x_w}$ i $\overline{x_n}$ - odpowiednio wagowo i liczbowo średni stopień polimeryzacji.

2.6. Uśrednienie mas cząsteczkowych

Z faktu, że w próbce polimeru występują makrocząsteczki o różnych stopniach polimeryzacji, a tym samym o różnych masach cząsteczkowych, wynika, że można wyznaczyć średnią masę cząsteczkową lub średni stopień polimeryzacji. Różny jednak może być sposób uśredniania. Jeśli operować ułamkiem molowym, to definiuje się wartość średnią jako:

$$\overline{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i$$

Tak uśrednioną wielkość nazywa się liczbowo średnią masą cząsteczkową; n_i i M_i to odpowiednio ułamki molowe i masy cząsteczkowe frakcji jednorodnych na jakie myślowo możemy podzielić badaną próbkę.

Wzór ten można przekształcić, pamiętając że z definicji ułamek molowy jest to stosunek ilości moli danej substancji (w tym przypadku i-tej frakcji polimeru) do sumy ilości moli w układzie.

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}; \text{ stąd } \overline{M}_n = \sum \frac{N_i}{\sum N_i} M_i$$

Wyłączając $\sum N_i$ (jako stałe) przed znak sumy mamy:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Podobnie stosując ułamek wagowy w_i , można zdefiniować wagowo średnią masę cząsteczkową jako:

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i$$

Pamiętając jednak, że ułamek wagowy jest równy:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

gdzie m_i - masa i-tej frakcji, oraz że $m_i = N_i M_i$

$$\overline{M}_w = \sum \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} M_i \text{ czyli: } \overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Przez analogię można również zdefiniować tak zwaną z-średnią masę cząsteczkową:

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

Warto od razu zauważyć, że jeśli wszystkie cząsteczki posiadają identyczną masę cząsteczkową, to występuje tylko jeden składnik sumy i wtedy:

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_z$$

Dzieje się tak np. w przypadku “zwykłych” związków chemicznych, gdzie wszystkie cząsteczki są jednakowe. Stąd w tym przypadku nie ma różnych średnich (różnych sposobów uśredniania) a rozliczne metody oznaczenia mas cząsteczkowych dają w granicach błędu doświadczenia identyczne wyniki. Inaczej jest z polimerami. Tam różne średnie mogą się różnić kilka, czy nawet kilkunastokrotnie.

Rozważmy przypadek ogólny, gdy dana metoda oznaczania masy cząsteczkowej opiera się na pomiarze jakiejś wielkości fizycznej F , najczęściej mierzonej w roztworze. Niech wielkość ta będzie związana z masą cząsteczkową jednorodnej frakcji (zawierającej takie same cząsteczki) o masie cząsteczkowej M_i , oraz stężeniem (ρ ilością gramów w jednostce objętości) jej w roztworze c_i zależnością:

$$F_i = KM_i^\alpha c_i$$

Gdzie K - jest stałą proporcjonalności. Taką wielkością F może być np. względne obniżenie prężności pary nad roztworem, czy też obniżenie temperatury krzepnięcia roztworu. Wtedy wzór powyższy przyjmuje postać:

$$\Delta T = K \frac{c}{M}$$

i wobec tego $\alpha = -1$.

Jeśli w zbiorze makrocząsteczki posiadają różne masy cząsteczkowe, to z warunku addytywności wielkość F dla całego zbioru wynosi :

$$F = \sum KM_i^\alpha c_i$$

Żądając, aby było spełnione równanie :

$$F = K(\overline{M_F})^\alpha \sum c_i$$

i pytając, jak musi być uśrednione $\overline{M_F}$ aby spełniona była równość prawych stron powyższych równań mamy:

$$\sum KM_i^\alpha c_i = K(\overline{M_F})^\alpha \sum c_i$$

Skracając przez K , jako stałe mamy:

$$(\overline{M_F})^\alpha = \frac{\sum M_i^\alpha c_i}{\sum c_i}$$

ponieważ

$$c = \frac{NM}{V}$$

gdzie N - liczba moli

M - masa cząsteczkowa

V - objętość

więc

$$(\overline{M_F})^\alpha = \frac{\sum M_i^\alpha M_i N_i \frac{1}{V}}{\sum N_i M_i \frac{1}{V}}$$

Skracając przez $1/V$ mamy:

$$\overline{M}_F = \left(\frac{\sum M_i^{\alpha+1} N_i}{\sum M_i N_i} \right)^{1/\alpha}$$

Jest to równanie na sposób uśrednienia masy cząsteczkowej, który związany jest z metodą pomiarową (a ściślej z współczynnikiem "a"). W przytaczanej jako przykład metodzie kriometrycznej $\alpha = -1$ stąd:

$$\overline{M}_F = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

co odpowiada zdefiniowanej poprzednio liczbowo średniej masie cząsteczkowej. Jest to dowód, że w metodzie kriometrycznej otrzymujemy uśrednioną wielkość odpowiadającą $\overline{M}_n$.

Z przytoczonych rozważań można wyciągnąć wniosek ogólny: w metodach, w których wielkość mierzona jest odwrotnie proporcjonalna do masy cząsteczkowej, a więc w metodzie kriometrycznej, ebulliometrycznej, osmometrycznej - otrzymujemy liczbowo średnią masę cząsteczkową.

Gdy mierzona wielkość jest wprost proporcjonalna do masy cząsteczkowej $\alpha = 1$ i wzór na M_F przekształca się w:

$$\overline{M}_F = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

a więc w tym przypadku otrzymuje się wagowo średnią masę cząsteczkową. W pewnych przypadkach można otrzymać "z"-średnią masę cząsteczkową:

Po omówieniu różnych sposobów uśrednienia masy cząsteczkowej powróćmy na chwilę do rozmiarów makrocząsteczki opisywane przez $\overline{h^2}$. Wielkość ta uśredniona jest dla pojedynczej cząsteczki po wszystkich konformacjach. Ale dla zbioru makrocząsteczek o różnych masach cząsteczkowych jest konieczne jeszcze jedno uśrednienie - po wszystkich makrocząsteczkach występujących w zbiorze. W zależności od metody pomiaru jest i tu możliwe różne uśrednienie: liczbowe, wagowe czy też "z". Aby to zaznaczyć stosujemy następujące oznaczenia:

$$\langle \overline{h^2} \rangle_n ; \langle \overline{h^2} \rangle_w ; \langle \overline{h^2} \rangle_z$$

Analogicznie jak średnim kwadratem odległości między końcami makrocząsteczki można się posłużyć średnim kwadratem promienia żyracji.

Stąd też mamy:

$$\langle \overline{R^2} \rangle_n ; \langle \overline{R^2} \rangle_w ; \langle \overline{R^2} \rangle_z$$

2.7. Metody oznaczania masy cząsteczkowej

2.7.1. Oznaczanie masy cząsteczkowej metodą grup końcowych.

W wielu przypadkach na końcach makrocząsteczek znajdują się ugrupowania o znanej budowie, wynikającej z metody syntezy, nazywane grupami końcowymi. Oznaczenie ilości tych grup końcowych prowadzi do wyznaczenia masy cząsteczkowej makrocząsteczek liniowych, zaś w przypadku makrocząsteczek rozgałęzionych może prowadzić w połączeniu z inną metodą (np. osmometrią) do wyznaczenia stopnia rozgałęzienia.

Przyjmijmy dla uproszczenia, że wszystkie makrocząsteczki są liniowe i są zakończone łatwą do oznaczenia grupą końcową np. COOH, NH₂ lub OH. Z podanej poprzednio definicji liczbowo

średniej masy cząsteczkowej wynika, że $\overline{M}_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i$, ale jeśli oznaczyć masę i-tej frakcji przez $m_i = N_i M_i$, , zaś suma tych iloczynów daje ogólną masę próbki, to otrzymuje się wzór:

$$\overline{M}_n = \frac{m}{N}$$

gdzie N- jest ogólną ilością moli. Inaczej wzór ten wyraża masę cząsteczkową jako iloraz masy próbki przez ilość moli. Wystarczy więc oznaczyć w próbce o znanej masie m ilość moli np. przez miareczkowanie grup końcowych -COOH. Ilość moli w tym przypadku jest równa $N = v n / 1000$

gdzie v- ilość mililitrów zużytego do miareczkowania odczynnika o normalności n; stąd

$$\overline{M}_n = \frac{m 1000}{v n}$$

Im większa jest masa cząsteczkowa, tym mniejsza ilość mililitrów używana do miareczkowania 1 g próbki. Już powyżej kilku tysięcy należy stosować metody miareczkowania o większej czułości (np. konduktometryczne czy potencjometryczne). Nawet przy ich zastosowaniu nie można oznaczyć $\overline{M}_n$ powyżej 50 tysięcy. Wyższe masy cząsteczkowe można oznaczyć jedynie w tych przypadkach, gdy grupy końcowe zawierają specjalnie wprowadzone izotopy promieniotwórcze. Wtedy mierząc aktywność promieniotwórczą można wyznaczyć masy cząsteczkowe nawet kilku milionów. Jeśli badane makrocząsteczki zawierają na obu końcach jednakowe grupy np. COOH, a ich oznaczenie dało w wyniku N' ilości moli, to oczywiście $N = N' / 2$ i wzór na masę cząsteczkową pozostanie bez zmian.

2.7.2. Metody kriometryczne i ebulliometryczne

Zasada metod kriometrycznej i ebulliometrycznej jest analogiczna jak dla związków o niskiej masie cząsteczkowej i polega na pomiarze obniżenia temperatury krzepnięcia lub podwyższeniu temperatury wrzenia roztworów. Jedyną różnicą, ze względu na najczęściej występujące w przypadku polimerów spore odchylenia od właściwości od właściwości roztworów doskonałych jest konieczność ekstrapolacji zredukowanej różnicy temperatur $\Delta T/c$ do stężenia zerowego. Wykonuje się więc pomiary dla kilku roztworów o znanych stężeniach, przeprowadza ekstrapolację, najczęściej graficzną do $c=0$, znajduje wartość $\lim_{c \rightarrow 0} \Delta T/c$ i wylicza masę cząsteczkową z wzoru:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{c} = \frac{K}{\overline{M}_n}$$

gdzie K jest stałą kriometryczną lub stałą ebulliometryczną.

Ponieważ masa cząsteczkowa jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości mierzonej ΔT , to dla dużych mas cząsteczkowych pomiary muszą odznaczać się bardzo dużą precyzją. Szczególnie komplikującym staje się zjawisko przegrzania w metodzie ebulliometrycznej oraz przechłodzenia w metodzie kriometrycznej. Stąd metody te stosowane są do pomiaru niezbyt dużych mas cząsteczkowych (maksymalnie 20-50 tys.)

2.7.3. Osmometria

Z pomiarów osmometrycznych można uzyskać informacje o masie cząsteczkowej polimeru oraz wyznaczyć drugi współczynnik wirialny, a stąd współczynnik oddziaływania Flory'ego χ dla badanego układu polimer-rozpuszczalnik.

Zasadą metody osmometrycznej jest pomiar różnicy ciśnień hydrostatycznych pomiędzy dwoma częściami układu - roztworem polimeru i rozpuszczalnikiem - oddzielonymi od siebie błoną półprzepuszczalną. Na skutek zjawiska osmozy rozpuszczalnik przenika przez błonę do roztworu podwyższając poziom cieczy, aż do wytworzenia ciśnienia hydrostatycznego równoważącego ciśnienie osmotyczne π

$$\pi = h d g$$

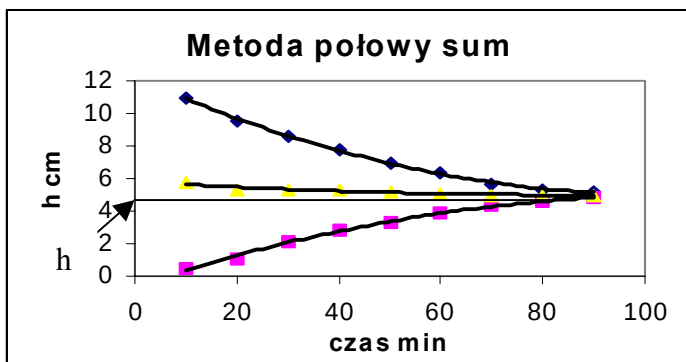
gdzie h - wysokość słupa cieczy, g - przyspieszenie ziemskie, d - gęstość cieczy. Istnieje bardzo wiele typów osmometrów przeznaczonych do oznaczania mas cząsteczkowych polimerów, zarówno osmometrów konwencjonalnych jak i tzw. osmometrów automatycznych. Osmometry konwencjonalne można podzielić na osmometry jednokomorowe i dwukomorowe. W osmometrach pierwszego typu komora zawierająca roztwór polimeru jest oddzielona dwoma membranami (osmometry Zimm-Myerson, Immergut-Stabin, Pinner-Stabin) od rozpuszczalnika, w którym zanurzony jest cały osmometr. W osmometrach dwukomorowych (Gilbert, Graff-Baker, Fuoss-Mead, Helfritz) są dwie komory oddzielone membraną. Jedna zawiera roztwór, druga rozpuszczalnik. Pomiar ciśnienia osmotycznego może być dokonany metodą statyczną, dynamiczną lub "metodą połowy sum"; w każdym przypadku polega na wyznaczeniu wysokości słupa cieczy odpowiadającej ciśnieniu hydrostatycznemu w stanie równowagi. Metoda statyczna polega na zmierzeniu wysokości słupa cieczy po czasie dostatecznie długim na to aby ustalił się stan równowagi. Metoda dynamiczna polega na pomiarze szybkości wznoszenia się (znak +) lub opadania (znak -) słupa cieczy ustawionej na kilku dowolnie wybranych poziomach h . Z wykresu odczytuje się H równowagowe odpowiadające szybkości zerowej (stanowi równowagi). Ilustruje to rys. 21.



Rys.21

Każda z wymienionych metod posiada swoje zalety i wady. Metoda statyczna jest prosta ale długotrwała. Trudno jest uniknąć błędów związanych z kilkugodzinnym temostatowaniem. Ponadto w tak długim czasie może zachodzić dyfuzja mniejszych makrocząstek przez błonę półprzepuszczalną co zniekształca pomiar. Metoda dynamiczna jest szybsza, małe

makrocząsteczki nie zdążą przeniknąć przez błonę, ale przy zmianach poziomu cieczy trudno jest uniknąć odkształcenia błony (tzw. efekt balonowy) co często poważnie zniekształca wyniki. W celu skrócenia czasu pomiaru, a jednocześnie ograniczenia dyfuzji Fuoss i Mead zaproponowali metodę połowy sum. Zasadę tej metody ilustruje rys .22.



Rys.22 Sposób wyznaczania wysokości równowagowej metodą połowy sum.

Ustawia się menisk cieczy w kapilarze pomiarowej 1-2 cm powyżej przewidywanego poziomu równowagowego, obserwuje się poziom cieczy przez pewien czas, a następnie ustawia się poziom poniżej spodziewanego h -równowagowego i prowadzi pomiary przez kilkadziesiąt minut. Na wykresie dzieli się różnice między odpowiednimi punktami na pół, nanosi punkty i przeprowadza styczną do otrzymanego wykresu w kierunku czasów długich. Przecięcie otrzymanej stycznej z osią rzędnych wyznacza h równoważnikowe.

Prawidłowy pomiar osmometryczny wymaga bardzo czystych rozpuszczalników, dokładnego termostatowania (0.01-0.05 °C) oraz odczytu wysokości słupa cieczy za pomocą precyzyjnych katetometrów z dokładnością 0.001cm- lub co najmniej 0.01 cm.

Ważne jest też kondycjonowanie błony półprzepuszczalnej przed pomiarem oraz staranne sprawdzenie szczelności.

Obliczenie masy cząsteczkowej oraz A_2 dokonuje się w oparciu o wzór wyprowadzony dla roztworów niedoskonałych z teorii Flory-Hugginsa:

$$\frac{\pi}{RTc} = \frac{1}{M} + A_2c + A_3c^2 + \dots$$

przy czym najczęściej pomija się trzeci i dalsze współczynniki wirialne. Prowadząc pomiar dla kilku stężeń przeprowadzamy ekstrapolację do stężenia zerowego wartości π/c . uzyskując wartość $\lim_{c \rightarrow 0} \pi/c = [\pi/c]$.

Czasem zamiast takiej ekstrapolacji przeprowadzamy ekstrapolację h/c a następnie przeliczamy tę wartość tak by uzyskać $[\pi/c]$.

Masę cząsteczkową wyliczamy z wzoru:

$$[\pi/c] = RT/M$$

Wymiar R dobiera się w zależności od wymiaru stężenia wyrażanego zazwyczaj w g/ml lub w g/L

Czasem dogodne jest stosowanie stężenia wyrażonego w g na 100 g roztworu (c') i wtedy wstawiając R w odpowiednich jednostkach uzyskujemy wzór:

$$M=847.9 \text{ T/[h/c']}$$

Drugi współczynnik wirialny wylicza się najczęściej z zależności π/c od c z wzoru:

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

gdzie d_1 - gęstość rozpuszczalnika,

d_2 - gęstość polimeru

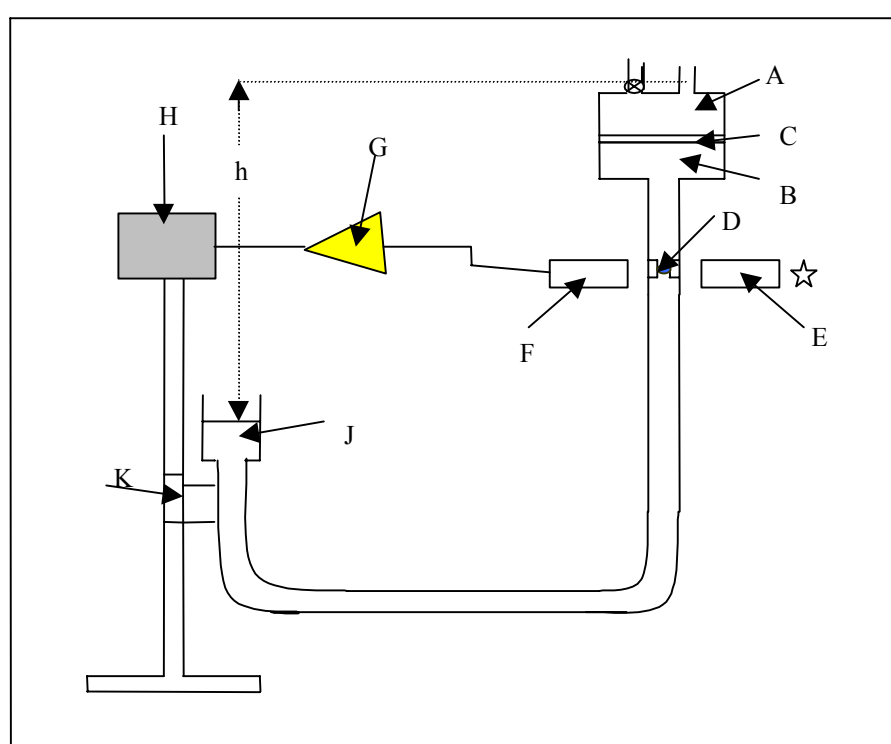
M_1 - masa cząsteczkowa rozpuszczalnika (liczba gramów na 1 mol).

Otrzymana wartość A_2 posiada wymiar $[\text{cm}^3 \cdot \text{mol} / \text{g}^2]$.

Mając A_2 łatwo z tego wzoru wyliczyć parametr oddziaływania Flory`ego-Hugginsa χ .

Coraz częściej obecnie stosowane są osmometry automatyczne produkowane przez kilka firm i różniące się szeregiem rozwiązań technicznych. Najczęściej spotykane osmometry wyprodukowane przez firmy Hewlett Packard, Hallikainen, Knauer działają na zasadzie pomiaru metodą statyczną, z tym, że stan równowagi jest bardzo szybko ustalany przez urządzenie, które dopasowuje ciśnienie hydrostatyczne za pomocą odpowiedniego mechanizmu (Hewlett Packard) lub bezpośrednio mierzy ciśnienie czułą diafragmą (Hallikainen) czy bardzo czułym przekąźnikiem (Knauer).

Schemat osmometru Hewlett Packarda przedstawiony jest na rys 23.



Rys23. Schemat osmometru automatycznego Hewlett-Packard

. Główną częścią osmometru jest komora z roztworem A, komora z rozpuszczalnikiem B, oddzielone od siebie błoną półprzepuszczalną C. Komora B jest połączona ze zbiorniczkiem J

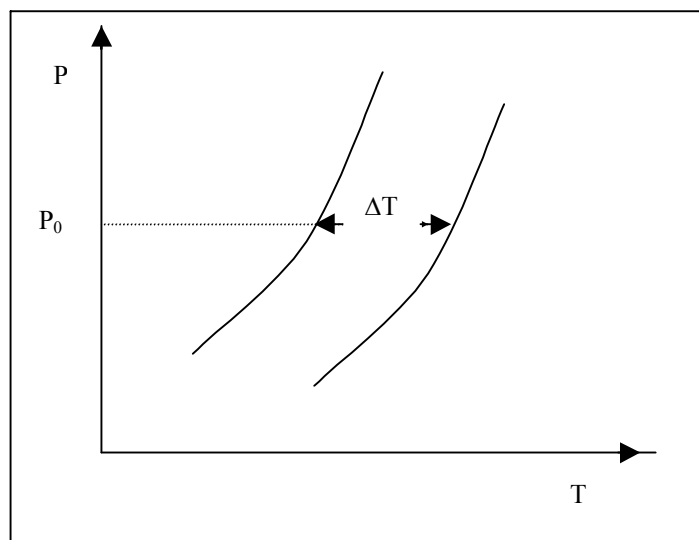
zawierającym nadmiar rozpuszczalnika rurką, w której znajduje się pęcherzyk powietrza D. Zbiorniczek J jest umieszczony na uchwycie K, który jest przesuwany w górę lub w dół przez motor H. Gdy w komorze B wzrośnie ciśnienie pęcherzyk D przesunie się w dół, ale natychmiast przez urządzenie złożone z źródła światła i detektora optycznego F i urządzenia elektronicznego oznaczonego symbolicznie przez G zostanie przekazany impuls prądowy do silnika, tak, że zbiorniczek J zostanie podniesiony. Gdy wysokość zbiorniczka będzie dostatecznie duża, to pęcherzyk zacznie się poruszać w dół i impuls prądowy zmieni kierunek obrotów silnika. Tak więc w krótkim czasie 2-4 minut zbiorniczek osiąga stan równowagi. Równowagową wysokość h możemy odczytać bezpośrednio na mierniku przyrządu, lub z wykresu rysowanego przez sprzęgnięty z osmometrem pisak.. Po dokonaniu pomiaru dla jednego stężenia, strzykawką lekarską wprowadza się roztwór o innym stężeniu do komory A, płucze tym roztworem kilkakrotnie i dokonuje kolejnego pomiaru. Tak więc w ciągu godziny można dokonać pomiarów dla 4-5 stężeń i uzyskać wyniki wystarczające do wyliczenia masy cząsteczkowej i drugiego współczynnika wirialnego. Ogromną zaletą krótkiego czasu ustalania się równowagi w osmometrach automatycznych jest to, iż nie zdąży w tym czasie zajść dyfuzja małych makrocząsteczek i zakres stosowalności metody jest szerszy niż w klasycznej osmotrii (10 tys do miliona.).

Oczywiście i w przypadku osmometrów automatycznych zasadnicza część osmometru musi być termostatowana. Układ służący do tego celu pominięto przy powyższym opisie.

2.7.4. Tonometria

Do oznaczania niezbyt dużych mas cząsteczkowych używany jest często tak zwany “ osmometr prężności par „ (vapor pressure osmometer). Zasada działania tego przyrządu wywodzi się z prawa Roulta, nie mierzy on jednak ciśnienia osmotycznego, nie jest więc ściśle rzecz biorąc osmometrem.

Z prawa Roulta wynika, że prężność pary nad roztworem jest niższa od prężności pary nad czystym rozpuszczalnikiem. Parowanie czystego rozpuszczalnika jest więc intensywniejsze od parowania tego rozpuszczalnika z nad roztworu. Jeśli parowaniu podlegają dwie kropelki- jedna rozpuszczalnika, a druga roztworu jakiejś nielotnej substancji, to wytwarza się między nimi różnica temperatury ΔT . Na rysunku 24 jest przedstawiona zależność prężności pary od temperatury i pokazana różnica temperatur pomiędzy parującym roztworem a rozpuszczalnikiem. Jeśli dwa termistory, zmieniające swój opór elektryczny wraz z temperaturą, umieści się w naczyniu termostatowanymi na jeden z nich wprowadzi się kropelkę rozpuszczalnika a na drugi kropelkę roztworu, to można zmierzyć różnicę temperatur poprzez pomiar różnicy oporności.



Rys.24. Zależność prężności par od temperatury dla rozpuszczalnika (krzywa górna) i roztworu (krzywa dolna)

Zależność między różnicą temperatur ΔT , a stężeniem c oraz masą cząsteczkową M rozpuszczonej substancji dla roztworu doskonałego można wyrazić wzorem podobnym do stosowanego w osmometrii lub ebuliometrii:

$$\frac{\Delta T}{c} = \frac{K'}{M}$$

Można przyjąć, że ilość działek przyrządu pomiarowego A jest proporcjonalna do różnicy temperatur między termistorami pomiarowymi $A = k\Delta T$; stąd:

$$\frac{A}{c} = \frac{K''}{M}$$

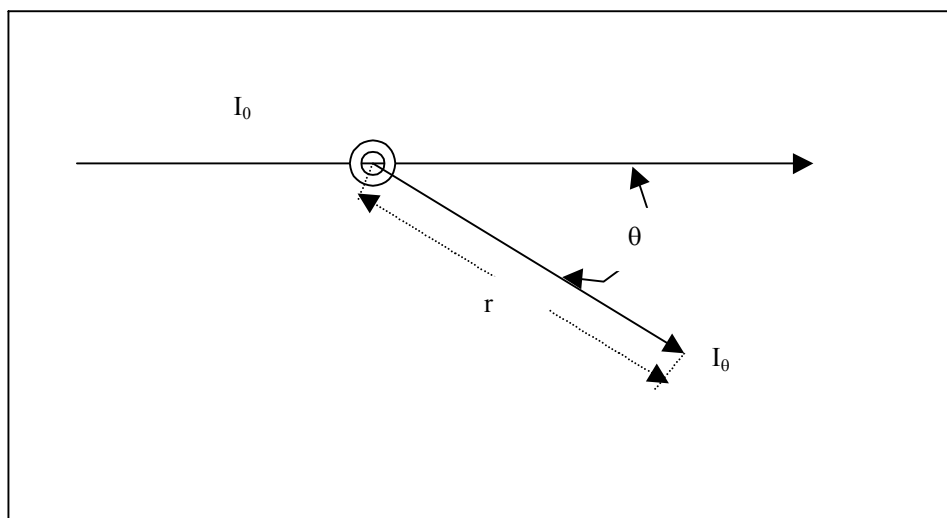
Mierząc A dla roztworu substancji wzorcowej można wyznaczyć wartość współczynnika proporcjonalności. Jednakże trzeba pamiętać, że roztwory polimerów z reguły nie są roztworami doskonałymi. przeprowadzić więc należy ekstrapolację do stężenia zerowego, jak w metodzie osmometrycznej., znajdując granicę wartości zredukowanej A/c przy c dążącym do zera.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{A}{c} = \frac{K''}{c}$$

Najczęściej dokonuje się pomiarów porównawczo - dla wzorca o znanej masie cząsteczkowej M_{wz} , oraz mierząc w analogicznych warunkach wartość A dla próbki o nieznanym M .

2.7.5 Rozpraszanie światła przez roztwory polimerów

Zjawisko rozpraszania światła przedstawiono na rysunku .25.



Ryas.25. Schematyczne przedstawienie zjawiska rozpraszania światła.

Na obiekt rozpraszający (np. ciecz w kuwecie cylindrycznej) pada promień światła o natężeniu i_0 . Z objętości v tej cieczy pochodzi promień rozproszony pod kątem θ o natężeniu i_θ . mierzonym w odległości r od obiektu. Wtedy można napisać wielkość:

$$R_\theta = \frac{i_\theta r^2}{i_0 v}$$

Wartość R_θ nazywa się liczbą Rayleigh'a. Dla cieczy jednorodnych (benzen, woda, CCl_4) wartość R jest stała dla danej długości fali świetlnej i zależy jedynie od rodzaju substancji (tak jak np. współczynnik załamania światła). Wartości liczby Rayleigh'a dla kilku cieczy zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Wartości stałych Rayleigh'a dla kilku cieczy.

Substancja	Wartość R_θ [cm^{-1}] $\times 10^6$
Dwusiareczek węgla	83,9
Toluen	18,4
Benzen	16,3
Czterochlorek węgla	5,38
n-dekan	4,95

Mierząc rozproszenie światła danym przyrządem (stałe r , i_0 , v) można zauważyć, że wartość liczby Rayleigh'a jest proporcjonalna do intensywności światła rozpraszanego.; stąd w większości monografii i podręczników mówi się o intensywności światła rozpraszanego, lecz w obliczeniach wyraża się w jednostkach cm^{-1} i oznacza przez I lub I_θ dla danego kąta rozpraszania θ .

Gazy i cieczy jednorodne rozpraszają światło na skutek fluktuacji (lokalnych, zmiennych w czasie zmian gęstości, a co za tym idzie polaryzowalności dodatkowej czy zmiany współczynnika załamania światła). Roztwory rozpraszają światło bardziej intensywnie niż cieczy jednorodne ze względu na dodatkowe fluktuacje stężenia. Podstawową zależnością wiążącą intensywność światła rozpraszanego I ze stężeniem c jest wzór wyprowadzony przez Einsteina:

$$I = \frac{Hc}{\frac{1}{RT} \frac{d\pi}{dc}}$$

gdzie $d\pi/dc$ - zależność ciśnienia osmotycznego od stężenia,

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A}$$

n_0 - współczynnik załamania światła dla rozpuszczalnika,

N_A - liczba Avogadro (π tu 3 .1415...)

Z zależności tej otrzymuje się:

$$I_{\theta} = \frac{Hc}{\frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 +}$$

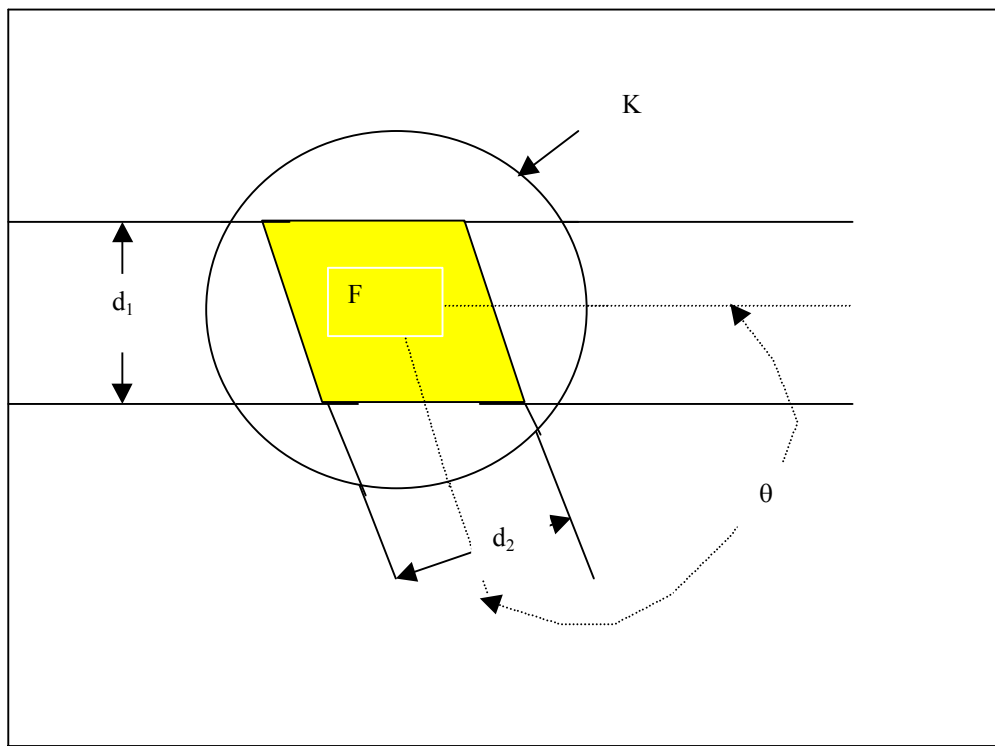
Zatem dla roztworów doskonałych

$$I_0 = HcM$$

Dla cząsteczek małych ($\sqrt{h^2} < \frac{1}{20} \lambda$) można posłużyć się tym wzorem w celu wyznaczenia

masy cząsteczkowej, prowadząc ekstrapolację wyrażenia I_0/cH do stężenia zerowego i dokonując pomiarów przy $\theta = 90^\circ$

Jeżeli jednak makrocząsteczki są duże, to intensywność światła rozpraszanego zależy od kąta rozpraszania i pomiary muszą być dokonywane dla różnych kątów. Wiąże się to przede wszystkim z dwoma zjawiskami - zmianą objętości substancji rozpraszającej, oraz zjawiskiem polaryzacji. Pierwsze zjawisko ilustruje rys. 26.



Rys.26. Schemat ilustrujący poprawkę na objętość.

Na kuwetę cylindryczną K z roztworem polimeru pada wiązka światła posiadająca szerokość d_1 ; również pewną szerokość d_2 posiada wiązka docierająca do detektora D. Detektor rejestruje światło rozpraszane pochodzące nie z całej kuwety, lecz z pewnej jej części (przekrój tej objętości zaznaczony jest na rys. przez F). Łatwo jest zauważyć, że przy stałych szerokościach szczelin warunkujących szerokość wiązek światła (co w praktyce jest związane ze stosowanym układem optycznym) objętość, z której pochodzi światło rozproszone, jest zależna od kąta θ

$$V = V_{90} \cdot \sin \theta$$

Chcąc za tym wprowadzić “poprawkę na objętość” trzeba mierzoną wartość v pomnożyć przez $\sin \theta$. Ze względu na zachodzącą polaryzację światła należy również wprowadzić poprawkę. Rozważając najczęściej stosowany przypadek, w którym światło padające nie jest spolaryzowane, trzeba wyniki pomiarów pomnożyć przez $2/(1+\cos^2 \theta)$. Rozpraszane światło pochodzące od substancji rozpuszczonej (polimeru) a nie całego układu (roztworu), wyznacza się odejmując od wartości zmierzonej (I_m) wielkość rozpraszania czystego rozpuszczalnika I_r wyznaczaną w oddzielnym pomiarze. Otrzymuje się ostatecznie wyrażenie na skorygowaną intensywność światła rozpraszanego

$$I_{\theta} = (I_m - I_r) \frac{2 \sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$$

Okazuje się jednak, że tak skorygowana wielkość światła rozpraszanego dla dużych makrocząsteczek zależy od θ . Zależność tę można wyrazić wzorem:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{I_{\theta}}{Hc} = M \cdot P(\theta)$$

Funkcja $P(\theta)$ ma tę właściwość, że jest równa 1 gdy $\theta = 0$; stąd, aby wyznaczyć masę cząsteczkową dużych makrocząsteczek trzeba przeprowadzić podwójną ekstrapolację - do stężenia zerowego i do kąta zerowego.

$$\lim_{c \rightarrow 0; \theta \rightarrow 0} \frac{I_{\theta}}{Hc} = M$$

Często można spotkać w podręcznikach i monografiach poprawkę z pominięciem dwójki

A więc:
$$\frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$$

wtedy jednak wartość stałej optycznej H jest wyrażana jako

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{\lambda^4 N_A}$$

Bardzo istotnym w prawidłowym wykonaniu pomiarów metodą rozpraszania światła jest staranne odpylenie roztworów - usunięcie z roztworów przeznaczonych do badań cząstek stałych zawieszonych w cieczach (kurzu, pyłu). Ponieważ duże cząsteczki rozpraszają światło bardziej intensywnie niż małe, to jedna cząstka kurzu (o “masie cząsteczkowej” ogromnej w porównaniu do makrocząsteczek) może całkowicie zniekształcić pomiar. Odpylenia można dokonać przez wirowanie na wirówkach o ilości obrotów rzędu kilku tysięcy na minutę, bądź metodą sączenia. W tym drugim przypadku stosuje się specjalne filtry o bardzo jednorodnych porach o znanej średnicy, najczęściej 0,5-0,2 μm . Również wszystkie naczynia z którymi styka się roztwór i kuwety pomiarowe muszą być starannie odpylone przez przemywanie rozpuszczalnikiem destylowanym w układach zamkniętych.

Niezależnie od pomiarów rozpraszania światła, należy wyznaczyć stałą H . W tym celu należy zmierzyć współczynnik załamania światła przy różnych stężeniach i wyznaczyć t.zw. inkrement współczynnika załamania światła dn/dc . Pomiary takie przeprowadza się najczęściej za pomocą refraktometru różnicowego lub interferometru. Metody te dają możliwość precyzyjnego pomiaru różnicy współczynników załamania światła roztworu i rozpuszczalnika w ściśle jednakowej temperaturze. W przypadku użycia zwykłego refraktometru błędy pomiarowe są większe. Dla wielu układów polimer-rozpuszczalnik wartości dn/dc są wyznaczone i stabelaryzowane.

Tabela 7. Wartości dn/dc dla kilku polimerów

Polimer	Rozpuszczalnik	Długość fali świetlnej		Temperatura [°C]
		436nm	546nm	
Polistyren	Benzen	0,112	0,106	25
Polistyren	Chloroform	0,161	0,169	25
Polistyren	Metyloetylo keton	0,232	0,223	25
Poli(metakrylan metylu)	Aceton	0,130	0,128	20
Poli(metakrylan metylu)	Chloroform	0,063	0,0628	25
celuloza	Cadoxen	0,132	0,193	25

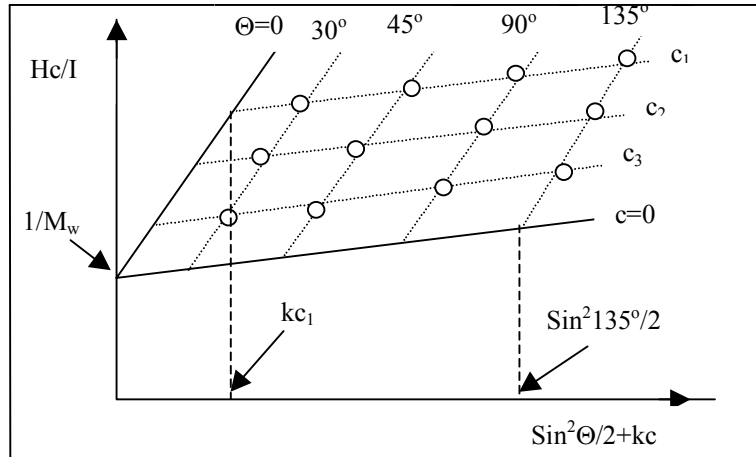
Jak widać z tabeli inkrement współczynnika załamania światła zależy również od temperatury i długości fali światła.

Podwójną ekstrapolację wyników pomiaru rozpraszania światła najczęściej przeprowadza się metodą zaproponowaną przez Zimma, sporządzając odpowiedni wykres.

Na osi rzędnych odклада się wartości Hc/I_{θ} (lub wartości pomiarowe proporcjonalne), zaś na osi odciętych wartości funkcji pomocniczej $\sin^2(\theta/2) + kc$, gdzie k jest dowolną stałą (np. 100, 500 lub 1000) dobieraną tak aby wykres był jak najbardziej czytelny. Wartość stałej nie wpływa na wynik przeprowadzanych ekstrapolacji.

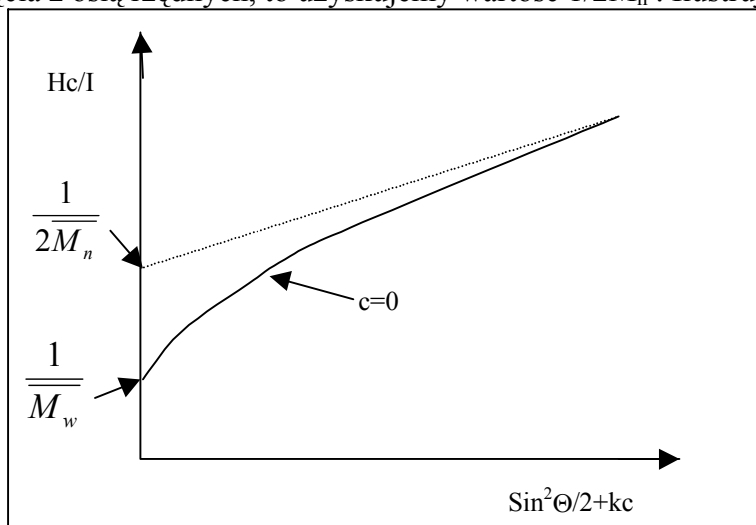
Otrzymane na wykresie punkty łączy się tak, aby powstały linie (najczęściej proste) łączące punkty odpowiadające temu samemu stężeniu, a różnym kątom. Następnie przedłuża się te linie w kierunku małych kątów i oznacza punkt ekstrapolowany odpowiadający $\theta = 0$ (czyli o odciętej kc). Podobnie postępuje się dla następnego stężenia c_2, c_3 itd. Otrzymane punkty łączy się i przedłuża linię łączącą aż do przecięcia z osią rzędnych (czyli do stężenia zerowego). Punkt ten wyznacza odwrotność wagowo średniej masy cząsteczkowej badanego polimeru.

Aby przeprowadzić wyznaczenie dokładniej przeprowadza się podwójną ekstrapolację jeszcze raz, ale w odwrotnej kolejności. Łączy się najpierw punkty odpowiadające danemu kątowi (np. 30°), ale dla różnych stężeń i przedłuża otrzymaną linię ekstrapolacyjną do przecięcia z prostą wystawioną prostopadle do osi odciętych dla odciętej $c=0$ czyli wartości $\sin^2 \theta/2$. Postępuje się tak dla innych kątów wyznaczając punkty ekstrapolacyjne. Przez te punkty prowadzi się linię która powinna przeciąć oś rzędnych w tym samym punkcie co dla poprzedniej ekstrapolacji (t.j. dla odwrotności wagowo średniej masy cząsteczkowej). Jeśli punkty z pierwszej i drugiej ekstrapolacji nie pokrywają się to jest to jedynie wynikiem błędów ekstrapolacji graficznej i przyjmujemy wtedy wartość średnią. Sposób konstrukcji wykresu Zimma pokazuje rys 27



Rys. 27. Wykres Zimma

Zależność kątowa rozpraszania światła ekstrapolowana dla $c=0$ (linia otrzymana z drugiej ekstrapolacji opisaney poprzednio) nosi nazwę indykatrysy rozpraszania. Nie zawsze jest to linia prosta. Na kształt indykatrysy wpływa polidispersja badanego polimeru. Pozwala to na wyznaczenie niezależnie od wagowo średniej - również liczbowo średniej masy cząsteczkowej.. Jeśli prowadzi się styczną do indykatrysy w zakresie kątów dużych, a następnie przedłuża styczną do przecięcia z osią rzędną, to uzyskujemy wartość $1/2M_n$. Ilustruje to rys.28.



Rys.28.Sposób wyznaczania niejednorodności molekularnej polimeru.

Pomiary rozpraszania światła dają więc możliwość bezpośredniego wyznaczenia współczynnika niejednorodności Schulza

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 = U$$

Łatwo jest zauważyć, że w przypadku gdy wagowo średnia masa cząsteczkowa jest dwukrotnie większa od liczbowej to współczynnik ten wynosi 1, indykatrysa na wykresie Zimma jest prostą, a oba punkty przecięcia z osią rzędną leżą w jednym miejscu.

Z indykatrysy rozpraszania można również wyznaczyć, co jest ogromną zaletą tej metody, wymiary makrocząsteczki. Ograniczmy rozważania jedynie do kłębków Gausa. Przeprowadzając styczną do indykatrysy w punkcie przecięcia z osią rzędną, wyznacza się jej nachylenie (

stosunek rzędnej do odciętej w odpowiednich jednostkach). Oznaczając wartość rzędnej w punkcie przecięcia przez A (w odpowiednich jednostkach) otrzymujemy wyrażenie na średni kwadrat odległości między końcami makrocząsteczki:

$$\langle \overline{h^2} \rangle_z = \frac{9\lambda^2 s}{8\pi^2 A}$$

Niekiedy dogodną metodą wyznaczania rozmiarów makrocząsteczki jest wyznaczenie asymetrii rozpraszania (z). Asymetrią nazywamy stosunek intensywności światła rozpraszanego pod kątem 45° do intensywności pod kątem 135°

$$z = I_{45}/I_{135}$$

Warto zauważyć, że zamiast I_θ można tu użyć wielkości proporcjonalnych (np. działek przyrządu pomiarowego) , gdyż jednostki się skrócą.

Wartość z zależy od stężenia, więc należy przeprowadzić ekstrapolację do stężenia zerowego w celu znalezienia wartości granicznej [z]

$$[z] = \lim_{c \rightarrow 0} z$$

Często dla ułatwienia ekstrapolacji (linearyzacji) stosuje się funkcję pomocniczą $1/(z-1)$ i tę funkcję ekstrapoluje się do $c=0$, a następnie oblicza [z]. Dla kłębków Gausa istnieje prosty związek między asymetrią a rozmiarami makrocząsteczki:

$$[z] = +6,565 \left(\frac{\overline{h^2}}{\lambda^2} \right)$$

stąd znając λ łatwo jest wyznaczyć średni kwadrat odległości między końcami.

Wartość wyprowadzonej poprzednio funkcji $P(\theta)$ jest równa , dla danego kąta, stosunkowi liczb Rayleigh'a $P(\theta) = R_\theta/R_0$. Często stosuje się odwrotność tej funkcji $P^{-1}(\theta)$, której wartość można bezpośrednio odczytać z wykresy Zimm'a np. dla 90°

Wyliczając z wykresu Zimma tę wartość oraz [z] wyznaczyć można nie tylko rozmiary, ale również wnioskować o kształcie makrocząsteczek. Oznaczmy D jako parametr charakteryzujący

rozmiar makrocząsteczki i przyjmijmy, że dla kłębków: $D = \sqrt{\overline{h^2}}$; dla sztywnych pałeczek D jest ich długością, dla formy kul czy dysków - średnicą. W celu znalezienia rozmiarów i kształtu musimy posłużyć się tabelą lub też skorzystać z funkcji pomocniczych w postaci wykresu.

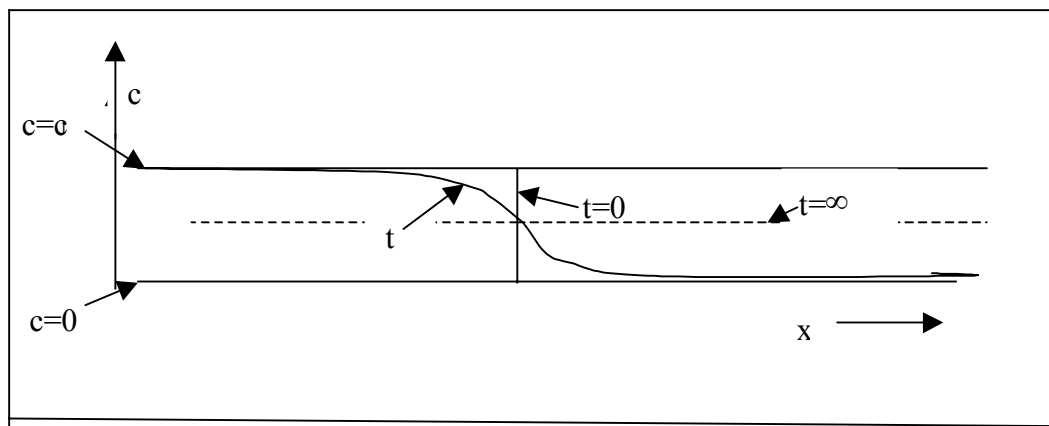
Skrócona tabela podana jest poniżej

Tabela 8. Wartości asymetrii rozpraszania

D/λ	Kłębki		Pałeczki		Kule		Dyski	
	[z]	P ⁻¹ (90)	[z]	P ⁻¹ (90)	[z]	P ⁻¹ (90)	[z]	P ⁻¹ (90)
0.10	1.063	1.044	1.031	1.022	1.058	1.040	1.048	1.03
0.20	1.255	1.183	1.126	1.090	1.257	1.173	1.204	1.141
0.30	1.583	1.430	1.280	1.207	1.700	1.440	1.516	1.344
0.40	2.027	1.806	1.508	1.379	2.692	1.941	2.073	1.688
0.50	2.538	2.325	1.754	1.608	5.292	2.912	2.991	1.249
0.60	2.953	2.849	1.933	1.827	11.59	4.423	4.000	2.932
0.70	3.530	3.815	2.118	2.193			5.49	4.506
0.80	3.940	4.778	2.197	2.503			6.114	6.366
0.90	4.279	5.881	2.239	2.795			6.235	8.492

2.7.6 Dyfuzja makrocząstek w roztworach

Najprostszy opis dyfuzji makrocząstek jest związany z przypadkiem, gdy w jednej części nieskończonej długiej rury znajduje się roztwór polimeru, a w drugiej czysty rozpuszczalnik. Obie części oddzielone są od siebie początkowo ostrą granicą rozdziału. Początkowo ostra granica zaczyna się “rozmywać” - cząsteczki rozpuszczalnika przenikają do roztworu, a makrocząsteczki dyfundują do obszaru początkowo zajmowanego przez czysty rozpuszczalnik. (Rys. 29)



Rys.29 Zależność stężenia od odległości x.

Powyższy proces można opisać wzorami znanymi jako I i II prawo Ficka. Jeśli zdefiniujemy strumień dyfuzyjny jako ilość gramów m dyfundujących przez prostopadłą powierzchnię A w czasie t, to możemy to wyrazić wzorem: $L=m/At$

Prawo Ficka można przedstawić w postaci:

$$L=-D \frac{dc}{dx} \quad \text{oraz} \quad \frac{dc}{dt}=D \frac{d^2c}{dx^2}$$

gdzie x- odległość wzdłuż kierunku dyfuzji

c stężenie

t- czas

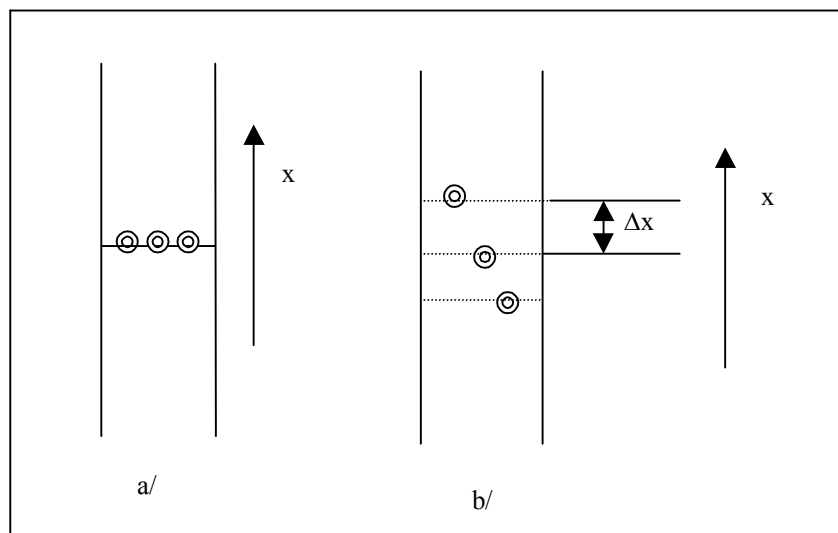
D - współczynnik dyfuzji substancji dyfundującej.

Rozwiązanie tych równań daje opis rozkładu stężeń w czasie, który może być przedstawiony następującym równaniem:

$$c = c_1 + \frac{\Delta c}{2} \left[1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Y e^{-Y^2} dY \right]; \dots Y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

gdzie Δc - różnica stężeń będąca siłą napędową procesu (czyli przy dyfuzji do czystego rozpuszczalnika $\Delta c= c_1$), natomiast przy dyfuzji do roztworu o stężeniu c_2 : $\Delta c= c_1-c_2$

Rozkład stężeń substancji dyfundującej można wyznaczyć doświadczalnie, np. metodą pływaków. Do naczynia, w którym przebiega dyfuzja wprowadza się kulki szklane o znanej gęstości, leżące pomiędzy gęstością roztworu a gęstością czystego rozpuszczalnika. Początkowo wszystkie pływaczki będą się znajdować na jednym poziomie (Rys.30a)



Rys.30 Metoda pływaków

Po pewnym czasie, gdy zajdzie dyfuzja, pływaczki rozmieszczą się na różnych poziomach, odpowiednich do ich gęstości, a również odpowiadających różnemu stężeniu substancji dyfundującej. (Rys.30 b). Mierząc więc poziom (x) pływaków wiadomo jakie x odpowiada określonemu stężeniu.

Jeśli przez $\Delta\rho$ oznaczyć różnicę gęstości pływaczka i gęstości roztworu na pierwotnej granicy rozdziału, czyli dla stężenia $c_1/2$, to

$$\Delta\rho = \frac{\Delta c \Delta x}{2\sqrt{D\pi}\sqrt{t}} \quad \text{lub} \quad \Delta\rho = \text{const} \frac{\Delta x}{\sqrt{t}}$$

Wynika z tego, że zależność Δx od $\sqrt{t}$ jest liniowa. Mierząc dla stałego $\Delta\rho$ wartości Δx jako funkcję $\sqrt{t}$ i wyznaczając współczynnik kierunkowy otrzymanej prostej równy:

$$\frac{\Delta c}{2\sqrt{D\pi}} \frac{1}{\Delta\rho}, \text{ a stąd możemy łatwo wyznaczyć wartość } D.$$

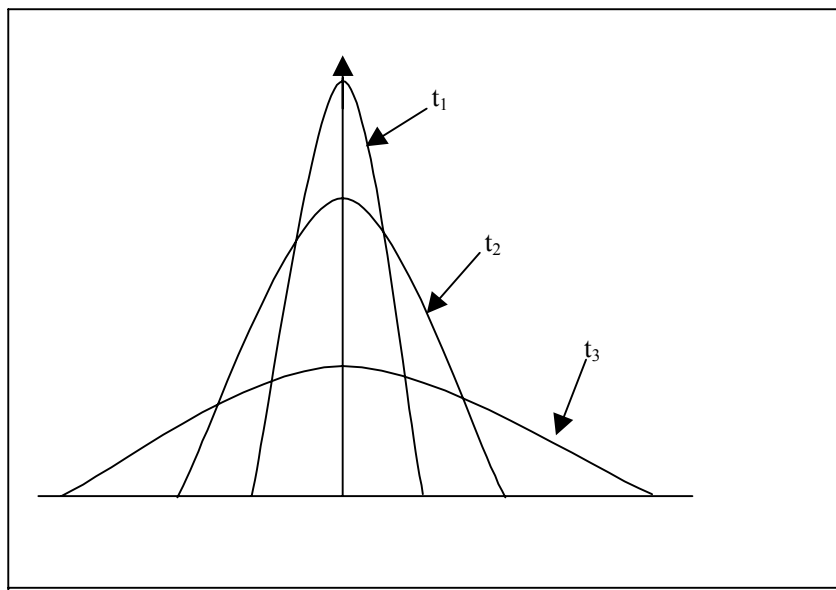
Jeżeli oznacza się bezpośrednio nie stężenie, a gradient stężenia dc/dx , to można skorzystać z postaci różniczkowej poprzednio cytowanego równania:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\sqrt{2\pi}\delta^2} e^{-x^2/2\delta^2}$$

lub:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

gdzie δ^2 jest równe $2Dt$ i jest wariancją rozkładu stężeń, a więc kwadratem odchylenia standardowego. Przebieg funkcji dc/dx ilustruje wykres (Rys.32.)



Rys.31. Rozkład stężeń. Krzywe różniczkowe.

Zamiast zmian stężenia można rejestrować wartość proporcjonalną, np. zmiany współczynnika załamania światła. Wtedy:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n - n_0}{\sqrt{2\pi}\delta^2} e^{-x^2/2\delta^2}$$

Do pomiaru gradientu współczynnika załamania światła może służyć metoda fotografowania skali, lub inne metody optyczne z zastosowaniem specjalnych układów optycznych, np. układu Philipota-Svenssona.

2.7.7. Metoda sedymentacji

Makrocząsteczki nie ulegają sedymentacji w grawitacyjnym polu ziemskim. Jednakże gdy pole to sztucznie zwiększyć, np. przez zastosowanie szybkoobrotowej wirówki (ultrawirówki), to można zaobserwować sedymentację makrocząsteczek. Ultrawirówka, została zastosowana po raz pierwszy przez Svedberga do wyznaczania mas cząsteczkowych białek.

Za pomocą ultrawirówki można śledzić szybkość sedymentacji, lub ustalanie się równowagi sedymentacyjnej.

Rozważmy przypadek badania szybkości sedymentacji. Opisujemy ruch cząstki materialnej o masie m , gęstości d_p , zawieszonej w ośrodku o gęstości d_r . Jeśli cząstka ta będzie znajdować się w kuwecie wirującej z prędkością kątową W i będzie odległa od osi obrotu wirówki o x , to działa na nią siła odśrodkowa równa:

$$F_o = m [1 - d_r/d_p] W^2 x$$

Poruszającej się cząstce przeciwdziała siła tarcia równa:

$$F_t = f dx/dt$$

gdzie $f = kT/D$,

D - współczynnik dyfuzji; k - stała Boltzmana.

Wstawiając :

$$m = M/N_A \quad \text{oraz} \quad k = R/N_A$$

gdzie N_A - liczba Avogadro; M - masa cząsteczkowa ; R - uniwersalna stała gazowa.

Dla stanu równowagi:

$$F_o = F_t$$

stąd

$$M(1 - d_r/d_p) W^2 x = RT/D (dx/dt)$$

$$\text{Oznaczając przez } S = \frac{1}{W^2 x} \frac{dx}{dt} \quad \text{lub} \quad S = W^{-2} d \ln x / dt$$

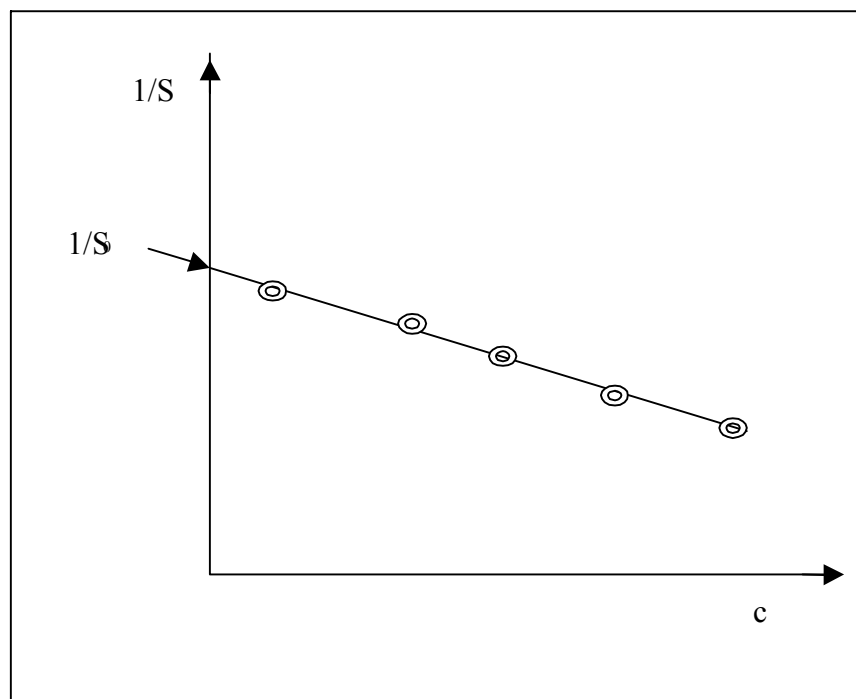
otrzymuje się

$$M = \frac{SRT}{D \left(1 - \frac{d_r}{d_p} \right)}$$

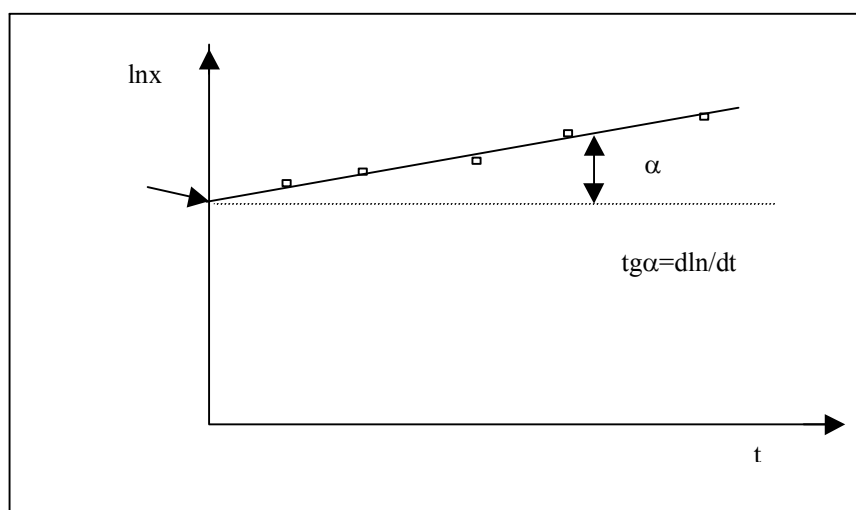
Współczynnik sedymentacji zależy od stężenia, stąd z reguły wyznacza się stałą sedymentacji jako wartość ekstrapolowaną do stężenia zerowego. Najczęściej przeprowadza się ekstrapolację w układzie $1/S$ jako funkcję stężenia, gdyż funkcja ta jest w przybliżeniu liniowa zgodnie z zależnością:

$$1/S = 1/S_0(1 + k_s c)$$

Ilustruje to rys 32..



Rys 32. Ekstrapolacja współczynników sedimentacji.
Również najczęściej graficznie wyznacza się wartość $d \ln x / dt$ (rys 34)



Rys. 33. Graficzny sposób wyznaczania $d \ln x / dt$

Ponieważ współczynnik dyfuzji także zależy od stężenia i najczęściej stosuje się wartość graniczną D_0 , to wzór do wyznaczania masy cząsteczkowej przyjmuje ostatecznie postać:

$$M = \frac{S_0 RT}{D_0 \left(1 - \frac{d_r}{d_t} \right)}$$

Wzór ten znany jest pod nazwą wzoru Svedberga.

Potrzebne dane do wyznaczenia szybkości segmentacji otrzymuje się najczęściej przez zastosowanie do ultrawirówki układu optycznego Philpota-Svenssona, omówionego przy okazji badania dyfuzji. Przesuwanie się maksimum krzywej dyfuzyjnej rejestruje się przez dokonywanie zdjęć fotograficznych w ustalonych odstępach czasu. Jeśli jest znana budowa chemiczna badanego polimeru, rozpuszczalnik i temperatura, to można wyznaczyć masę cząsteczkową, podobnie jak z pomiarów lepkości, bezpośrednio z zależności:

$$S_0 = K_s M^{1-b}$$

Wartości K_s i b są stabelaryzowane i związane z współczynnikiem "a" z równania lepkości wzorem:

$$b = \frac{1}{3}(a + 1)$$

Inny sposób pomiaru masy cząsteczkowej polega na wyznaczaniu równowagi sedymentacyjnej. W metodzie tej zmieniając szybkość obrotową wirówki można doprowadzić do ustalenia się równowagi polegającej na stałym rozkładzie stężeń w kuwecie. Dzieje się to z reguły przy mniejszej szybkości obrotowej, w porównaniu z metodą pomiaru szybkości sedymentacji. Równowaga między sedymentacją a dyfuzją prowadzi do zależności, z której wyznaczyć można wagowo średnią masę cząsteczkową:

$$\overline{M}_w = \frac{2rt(c_b - c_a)}{\left(1 - \frac{d_r}{d_p}\right) \omega^2 c_0 (x_b^2 - x_a^2)}$$

gdzie c_0 - stężenie początkowe polimeru, c_b i c_a - stężenia odpowiednio na dnie kuwety i przy menisku, x_b i x_a odpowiednio - odległości od osi obrotu dna kuwety, oraz menisku.

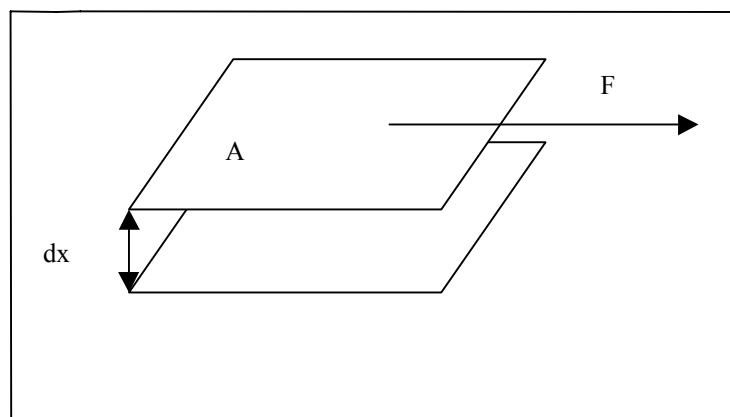
2.7.8. Lepkość roztworów polimerów

Laminarny przepływ cieczy może być opisany znanym wzorem Newtona, definiującym Współczynnik lepkości:

$$F = \eta A \frac{dv}{dx}$$

gdzie F - siła jaką trzeba przyłożyć, aby przesunąć dwie warstwy cieczy odległe od siebie o dx z prędkością dv

A - powierzchnia tych warstw. Ilustruje to rys.34.



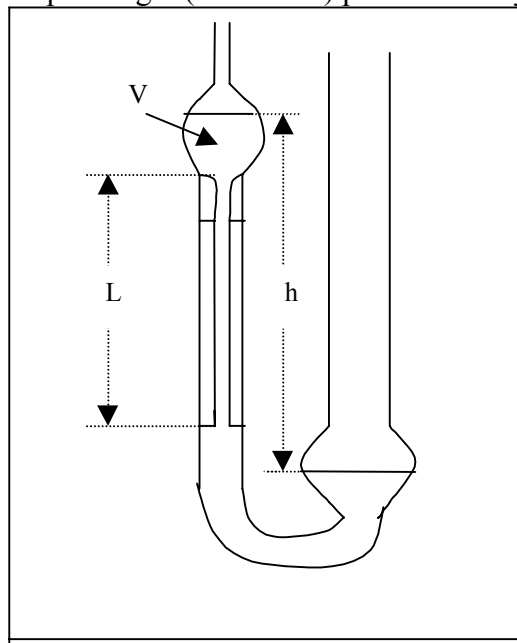
Rys.34. Schemat przesuwających się względem siebie warstewek cieczy.

Najprostsza metoda wyznaczania lepkości cieczy opiera się na wzorze Poisseuille'a, opisującym przepływ laminarny przez rurę o długości L , promieniu r , przy użyciu różnicy ciśnień między wlotem, a wylotem rury Δp

$$\eta = \frac{\pi r^2 \Delta p t}{8VL}$$

gdzie V - objętość cieczy wypływającej przez rurę w czasie t .

W oparciu o ten wzór łatwo jest wyznaczyć lepkość względną η_{wz} mierząc przepływ cieczy w wiskozymetrze kapilarnym. Lepkość względna jest to stosunek lepkości badanej cieczy do lepkości cieczy wzorcowej. W przypadku roztworów polimerów przyjmujemy, że jest to stosunek lepkości roztworu polimeru, do lepkości czystego rozpuszczalnika. Schemat najprostszego wiskozymetru kapilarnego (Ostwalda) przedstawiony jest na rysunku .36.



Rys 35. Wiskozymetr Ostwalda.

Ciecz wypływa ze zbiorniczka o objętości V pod ciśnieniem hydrostatycznym $\Delta p = h d g$.

Dokonując dwóch pomiarów (dla rozpuszczalnika i dla roztworu i pisząc dwa równania zgodnie ze wzorem Poisseuille'a i dzieląc je stronami otrzymujemy:

$$\eta_{wz} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t d}{t_0 d_0}$$

gdzie indeksem "0" oznaczono odpowiednie wielkości dla rozpuszczalnika, bez indeksu- dla roztworu polimeru. Dla roztworów rozcieńczonych możemy często zaniedbać różnicę gęstości; $d_0 = d$ i ostatecznie

$$\eta_{wz} = t/t_0$$

Po wyznaczeniu lepkości względnej łatwo jest wyznaczyć lepkość właściwą η_{wl} będącą stosunkiem przyrostu lepkości spowodowanym obecnością polimeru do lepkości rozpuszczalnika:

$$\eta_{wl} = \Delta\eta / \eta_0$$

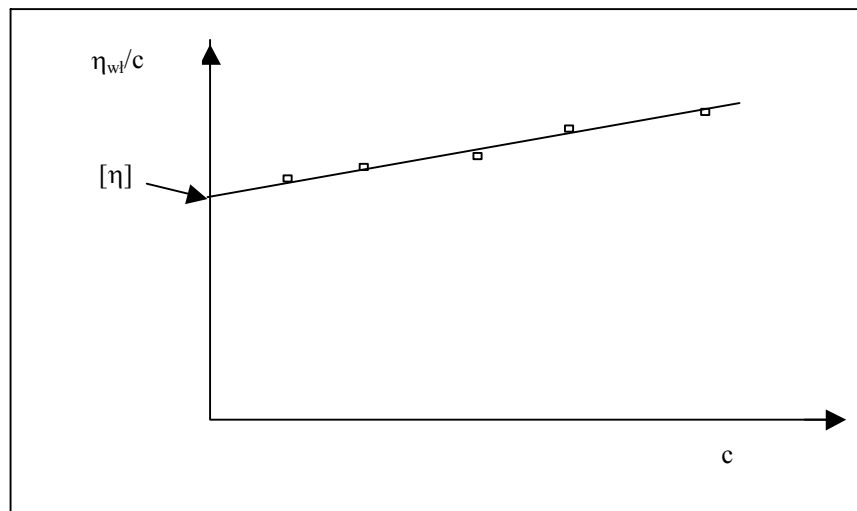
stąd

$$\eta_{wl} = \eta_{wz} - 1$$

W przypadku roztworów polimerów interesującą wielkością jest lepkość zredukowana, którą wylicza się dzieląc lepkość właściwą przez stężenie. Wreszcie, aby uzyskać wielkość najlepiej charakteryzującą substancję rozpuszczaną (polimer) można znaleźć granicę lepkości zredukowanej przy stężeniu dążącym do zera - nazywaną lepkością istotną lub czasem graniczną liczbą lepkościową:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{wl}/c = [\eta]$$

Ekstrapolację do stężenia zerowego przeprowadza się najczęściej graficznie (rys 36)



Rys 36. Wyznaczanie lepkości istotnej.

Zależność lepkości zredukowanej od stężenia, dla niewielkich stężeń , jest liniowa. Wyraża to wzór zaproponowany przez Hugginsa:

$$\eta_{wl}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$$

Stała k' nazywana jest stałą Hugginsa. Również spotyka się nieco inną postać tego równania:

$$(\ln \eta_{wz})/c = [\eta] + k''[\eta]^2c$$

Zależność lepkości zredukowanej od stężenia roztworu opisuje się też czasem za pomocą innych wzorów empirycznych: -

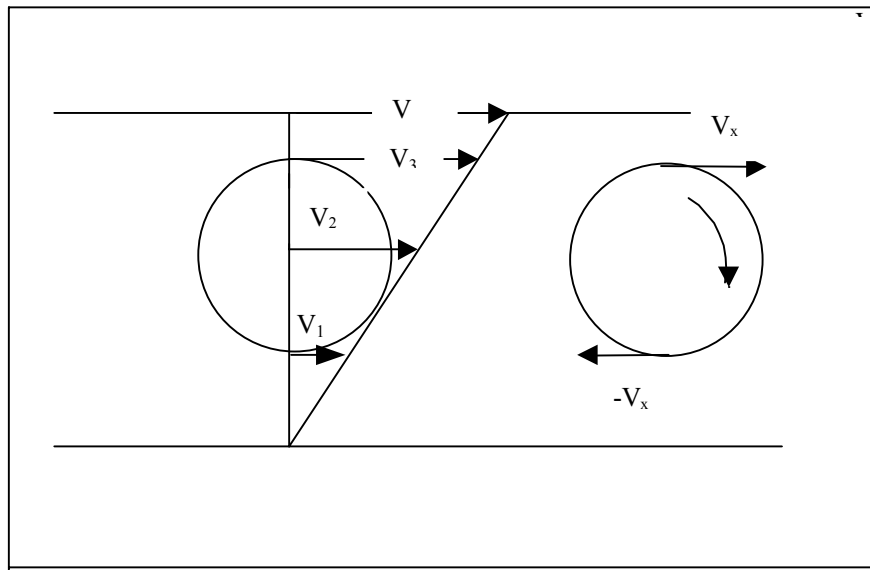
wzór Martina:

$$\eta_{wl}/c = [\eta] e^{k[\eta]c}$$

- wzór Schultza-Blaschke` go:

$$\eta_{wl}/c = \frac{[\eta]}{N} \eta_{wl} + [\eta]$$

Zmiana lepkości spowodowana obecnością w roztworze zawieszonych cząstek jest związana ze stratą energii spowodowaną tarcie. Rozważmy prosty model : sztywną kulę w strudze płynącej cieczy o liniowym gradiencie prędkości (rys.37)



Rys.37. Kulka w płynącej cieczy.

Wyobraźmy sobie, że kulka porusza się względem dolnej warstwy cieczy z szybkością v_1 . Szybkości cieczy (liczone względem nieruchomej warstwy dolnej) wynoszą odpowiednio v_1 , v_2 , v_3 - na poziomie dolnej części , środka i górnej części kulki. Zmieńmy jednak układ odniesienia i przenieśmy początek układu do środka kulki. Szybkości liczone względem środka kulki wyniosą odpowiednio v_x i $-v_x$. Mamy więc parę sił wytwarzającą moment obrotowy. A więc kulka nie tylko płynie w strudze cieczy (z prędkością v_2), ale również obraca się. Na tarcie kulki o ciecz jest zużywana dodatkowa energia. Tym samym lepkość takiego układu będzie większa od lepkości czystego rozpuszczalnika (strata energii przy tarcu warstw cieczy o siebie) o tę właśnie stratę energii zużytą na tarcie przy ruchu obrotowym. Takie rozumowanie doprowadziło Einsteina do sformułowania wzoru opisującego lepkość zawiesin cząstek kulistych. Wzór ten jest znany w postaci:

$$\eta_{wz} = 1 + 2.5 \varphi$$

gdzie φ - ułamek objętościowy cząstek w zawiesinie czyli v/V

Objętość cząstek można wyrazić jako iloczyn objętości jednej cząstki v_0 i ich liczby $n=m/m_0$, gdzie z kolei m -jest masą wszystkich cząstek, m_0 masą jednej cząstki.

Stąd:

$$\eta_{wz} - 1 = 2.5 \frac{v_0 m}{V m_0}$$

Uwzględniając, że lewa strona jest równa lepkości właściwej (a dla bardzo małych stężeń lepkości istotnej) oraz wprowadzając m/V - stężenie i przyjmując v_0/m_0 bliskie jedności

mamy: $[\eta] = 2.5$ (gdy stężenie wyrazimy w g/cm^3). Jeśli stężenie, jak najczęściej w przypadku roztworów polimerów , wyrazimy w g/100 cm^3 , to $[\eta] = 0.025$.

Liczne prace dotyczące hydrodynamiki makrocząsteczek w roztworze opierały się na rozważaniach, w których przyjmowano model łańcucha pereł, traktując mery jak kulki (perełki) tworzące przenikliwy dla rozpuszczalnika kłębek. Jeśli kłębek gaussowski, złożony z połączonych ze sobą “perełek” będzie się znajdował w płynącej cieczy, to tarcie związane z ruchem obrotowym kłębka wystąpi nie tylko na powierzchni zewnętrznej (jak w przypadku poprzednio rozważanej kulki) lecz na powierzchni każdego z elementów. W konsekwencji takich rozważań (na podstawie prac W. oraz H. Kuhnów, H. Marka, Fikenschera, Kirkwooda i Risemana i wielu innych) znaleziono zależność między lepkością istotną, a masą cząsteczkową, która może być zapisana w postaci ogólnej:

$$[\eta] = K M^a$$

Wzór ten jest znany pod nazwą wzoru Marka-Houwinka (Kuhna, Sakurady) . Ma on podstawowe znaczenie praktyczne, bowiem służy do wyznaczania masy cząsteczkowej w najprostszy sposób. Stałe K i a są wyznaczone i stabelaryzowane dla większości znanych polimerów. Wystarczy znaleźć w tabelach K i a dla danego polimeru, rozpuszczalnika i temperatury(czasem także zakresu mas cząsteczkowych) oraz wyznaczyć doświadczalnie lepkość istotną roztworu danego polimeru, a z wzoru Marka-Houwinka można wyliczyć masę cząsteczkową. Jest to, zgodnie z poprzednio opisanymi zależnościami, masa cząsteczkowa wiskozymetrycznie średnia. Sposób uśrednienia zależy od współczynnika “a”. Wyraża się ona wzorem:

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

Jak widać z wzoru, sposób uśrednienia zależy, (choć w niewielkim stopniu) od rodzaju rozpuszczalnika w którym dokonuje się pomiary.

Gdy wartości K i a nie są znane , aby można było zastosować metodę wiskozymetryczną trzeba dokonać wzorcowania. Inną metodą (np. rozpraszaniem światła) oznaczamy masy cząsteczkowe próbek możliwie jednorodnych molekularnie, na wykresie odkładamy logarytm masy cząsteczkowej w funkcji logarytmu lepkości istotnej (zmierzonej dla tych próbek w opisany poprzednio sposób) i graficznie otrzymujemy wartości K i a .

Flory wykazał ponadto związek między lepkością istotną a rozmiarami makrocząsteczki w postaci kłębka:

$$\left[\eta = \Phi \frac{(\overline{h^2})_{\Theta}^{3/2}}{M} \right]$$

gdzie Φ - uniwersalna stała Floryego wynosząca $2.84 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, gdy c w g/cm^3 zaś gdy c w g/100cm^3 - $\Phi = 2.84 \times 10^{21}$

Ponieważ w temperaturze Θ - jak to wynikało z rozważań modelowych - $\overline{h^2}$ jest proporcjonalne do M, to dla tych warunków

$$[\eta]_{\Theta} = K M^{0.5}$$

Okazało się, że wzór Flory'ego w podanej formie jest słuszny tylko dla warunków Θ . W innych warunkach można stosować zależność:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\overline{h^2})_0^{3/2}}{M} \alpha^3$$

gdyż

$$(\overline{h^2})_0^{0,5} = \alpha (\overline{h^2})_0^{0,5}$$

Inni autorzy wprowadzają pojęcie efektu objętościowego (Pticyń, Ejzner) i piszą równanie w postaci:

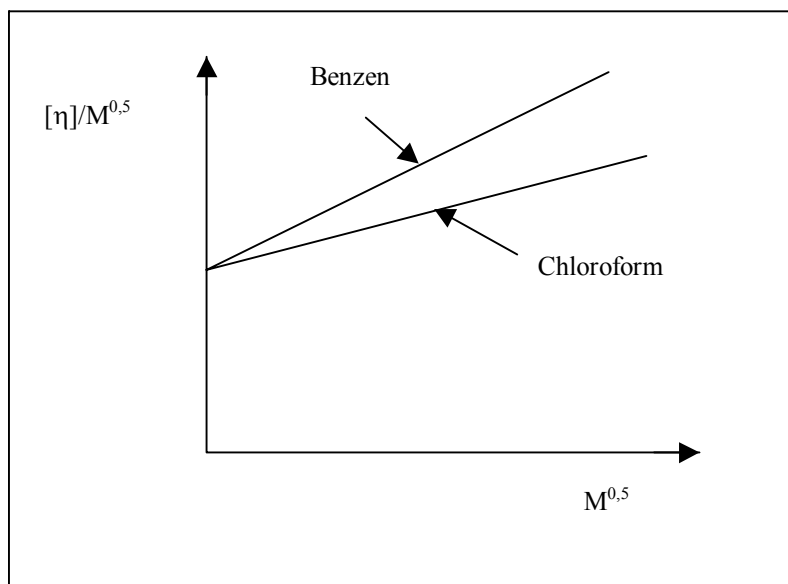
$$[\eta] = \Phi(\varepsilon) \frac{(\overline{h^2})_0^{3/2}}{M}$$

gdzie $\Phi(\varepsilon) = 2.86 \times 10^{23} (1 - 2.63 \varepsilon + 2.86 \varepsilon^2)$

Jeszcze inną modyfikację wzoru wiążącego lepkość istotną z masą cząsteczkową podał Stockmayer i Fixman:

$$[\eta] = M^{1/2} \{ \Phi(A^3 + 0.51 B M^{1/2}) \}$$

Współczynniki A i B charakteryzują odpowiednio oddziaływania tzw. bliskiego (A) i dalekiego (B) zasięgu. Upraszczając zagadnienie można by powiedzieć, że A zależy tylko od budowy samej makrocząsteczki, zaś B od oddziaływań polimer-rozpuszczalnik. Dla dwóch różnych rozpuszczalników uzyskujemy w układzie $[\eta]/M^{0.5}$ w funkcji $M^{0.5}$ proste o różnym nachyleniu (proporcjonalnym do B) lecz przecinające się w tym samym punkcie (rys .38) .



Rys 38. Wykres według wzoru Stockmayera-Fixmana

Tabela 9
Stałe viskozymetryczne

Polimer	Rozpuszczalnik	temp. ° C	K.10 ⁵	a
Polipropylen ataktyczny	dekalina	135	54,3	0,65
Polipropylen izotaktyczny	dekalina	135	10	0,80
Poli(alkohol winylowy)	woda	25	67	0,55
Poli(chlorek winylu)	chlorobenzen	30	71,2	0,59
Polistyren ataktyczny	cykloheksan	28	108	0,479
Polistyren ataktyczny	cykloheksan	34	90,2	0,50
Polistyren ataktyczny	cykloheksan	35	70	0,50
Polistyren ataktyczny	cykloheksan	40	41,6	0,554
Polistyren ataktyczny	chloroform	25	7,16	0,76
Polistyren izotaktyczny	chloroform	30	25,9	0,734
Poliakrylonitryl	dimetyloformamid	20	17,7	0,78
Poliamid 6	m-krezol	25	20	0,62
Kauczuk naturalny	benzen	30	18,5	0,74
Poli(tereftalan etylenowy)	m-krezol	25	0,77	0,95
Celuloza	125 wodny roztw. dietylenoaminy +0.175nNaOH	25	18	0,77
Nitroceluloza	aceton	20	2,8	1,00

Dotychczasowe rozważania dotyczyły makrocząsteczek liniowych występujących w postaci kłębka gausowskiego o dostatecznie dużej przenikalności. Dla makrocząsteczek bardziej sztywnych o małej przenikalności modelowe rozważania prowadzą do wniosku, że współczynnik we wzorze Marka-Houwinka jest większy i wynosi:

1,0 - dla półsztywnych cząsteczek przenikalnych

1,33- dla półsztywnych cząsteczek z zygzakowatym połączeniem segmentów

1,7- dla sztywnych cząsteczek pałeczkowatych.

Dla cząsteczek rozgałęzionych stosuje się wyrażenie:

$$[\eta]_g / [\eta]_l = g^r$$

gdzie $[\eta]_g$ i $[\eta]_l$ - lepkości istotne polimeru odpowiednio rozgałęzionego i liniowego o tym samym stopniu polimeryzacji, g- jest stosunkiem kwadratów promieni żyracji odpowiednio rozgałęzionego i liniowego:

$$g = \frac{\left(\overline{R^2}\right)_g}{\left(\overline{R^2}\right)_l}$$

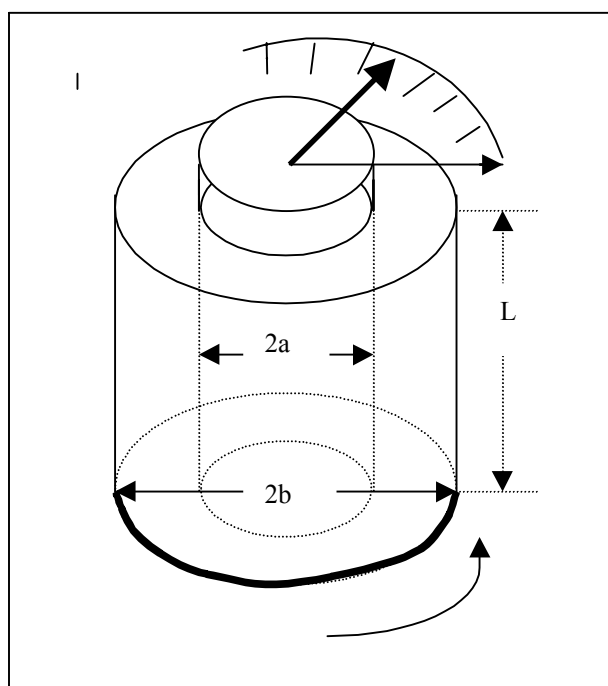
Do roku 1959 zakładano $r = 3/2$; w późniejszych pracach wykazano, że r może przyjmować wartości od 1/2 do 3/2 w zależności od stopnia i rodzaju rozgałęzień, a także przenikliwości kłębków. Parametr g jest też miarą stopnia rozgałęzienia oraz sposobu rozgałęzienia; np. dla rozgałęzień statystycznych, trójfunkcyjnych, stosunek lepkości rozgałęzionego polimeru o m

rozgałęzieniach na jedną cząsteczkę do lepkości istotnej polimeru liniowego o tym samym stopniu polimeryzacji może być wyliczony z wzoru:

$$\frac{[\eta]_g}{[\eta]l} = \left[\left(1 + \frac{m}{7} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{4m}{9} \right]^{-\frac{1}{4}}$$

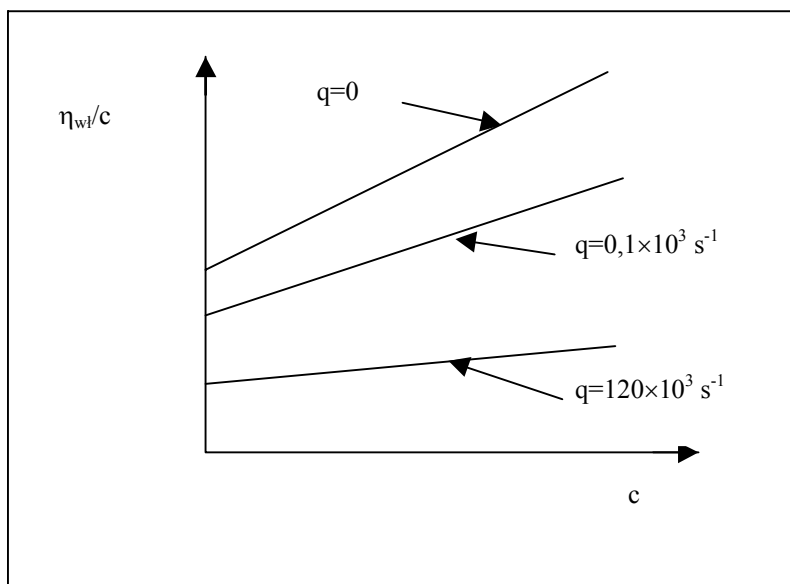
Na podstawie tych zależności można wykazać, że stała w równaniu Marka -Houwinka dla polimerów rozgałęzionych przyjmuje wartość mniejszą niż dla polimerów liniowych. W przypadku kłębków polimerów silnie rozgałęzionych o małej przepuszczalności wartość “a” jest równa 0,33, a więc mniejsza niż dla makrocząsteczek liniowych w warunkach theta (a=0,5). Dotychczasowe rozważania dotyczyły pomiarów lepkości przy bardzo małych gradientach prędkości. W takich przypadkach można najczęściej pominąć deformację makrocząsteczki spowodowaną przepływem.

Zarówno lepkość zredukowana jak i lepkość istotna roztworów polimerów, ściśle rzecz biorąc, zależą od gradientu prędkości.. Badanie zależności lepkości od gradientu ścinania daje informacje zarówno o kształcie makrocząsteczki jak i ich odkształcalności pod wpływem przyłożonych sił (giętkość dynamiczna). Do tego celu służą wiskozymetry rotacyjne różnych konstrukcji. Najwygodniej stosować jest wiskozymetry rotacyjne o liniowym gradientie prędkości, który można zmieniać przez zmianę liczby obrotów. Schemat najprostszego wiskozymetru rotacyjnego pokazany jest na rys 39



Rys.39. Schemat wiskozymetru rotacyjnego.

Przebieg zależności lepkości zredukowanej od stężenia przy różnych gradientach prędkości ilustruje rys 40.



Rys. 40 Zależność lepkości zredukowanej dla różnych gradientów prędkości.

Jak widać z rysunku, wyznaczana lepkość istotna zależy również od gradientu prędkości, i jest tym mniejsza im gradient ten jest większy.

Szczególnie wyraźnie efekt ten uwydatnia się dla cząsteczek sztywnych w formie pałeczkowatej. Dla polimerów wykazujących właściwości polielektrolitów obserwuje się anomalia od podanego tutaj opisu. Zależność lepkości zredukowanej od stężenia nie jest liniowa a może wykazywać maksimum, lub monotonicznie spadać. Będzie to omówione bardziej szczegółowo w rozdziale poświęconym polielektrolitom.

2.8. Frakcjonowanie polimerów

2.8.1 Frakcjonowane wytrącanie.

W celu wyznaczenia eksperymentalnie funkcji rozkładu mas cząsteczkowych stosuje się frakcjonowanie. Również frakcjonowanie polimerów prowadzi się w celach otrzymania wzorcowych próbek polimerów o wąskim rozkładzie mas cząsteczkowych.

Frakcjonowanie, jest to proces polegający na podziale próbki badanego polimeru na frakcje różniące się masą cząsteczkową i posiadające większą jednorodność niż próbka wyjściowa.

Podstawą większości metod frakcjonowania - frakcjonowanego wytrącania, rozpuszczania czy podział pomiędzy dwie fazy ciekłe- jest różnica w rozpuszczalności makrocząsteczek o różnym stopniu polimeryzacji. Podstawy teoretyczne rozpatrzmy na przykładzie frakcjonowanego wytrącania.

Wyobraźmy sobie naczynie z roztworem polimeru, ochładzane w sposób powolny, przy ciągłym mieszaniu. Po obniżeniu temperatury poniżej temperatury theta rozpocznie się wytrącanie polimeru. Część polimeru będzie się znajdować w postaci żelu, część w roztworze. Jeśli teraz ustali się temperaturę i wyłączy mieszanie, to układ rozdzieli się na fazę żelu i fazę roztworu. Ustali się równowaga termodynamiczna którą można opisać wprowadzając pojęcie współczynnika podziału δ równego stosunkowi ułamka objętościowego polimeru w fazie roztworu φ_I do ułamka objętościowego w fazie żelu φ_{II} :

$$\delta = \varphi_I / \varphi_{II}$$

Dla polimeru o stopniu polimeryzacji x można za tym znaleźć δ_x . Wartość ta zależy od x . .
Przeważnie, im wyższa masa cząsteczkowa (większe x) tym więcej polimeru znajduje się w fazie żelu (indeks II) i współczynnik podziału jest mniejszy. Ilościowo zależność tą przedstawia wzór:

$$\delta_x = \exp (-\delta_s x)$$

gdzie δ_s zależy tylko od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika

Można więc napisać

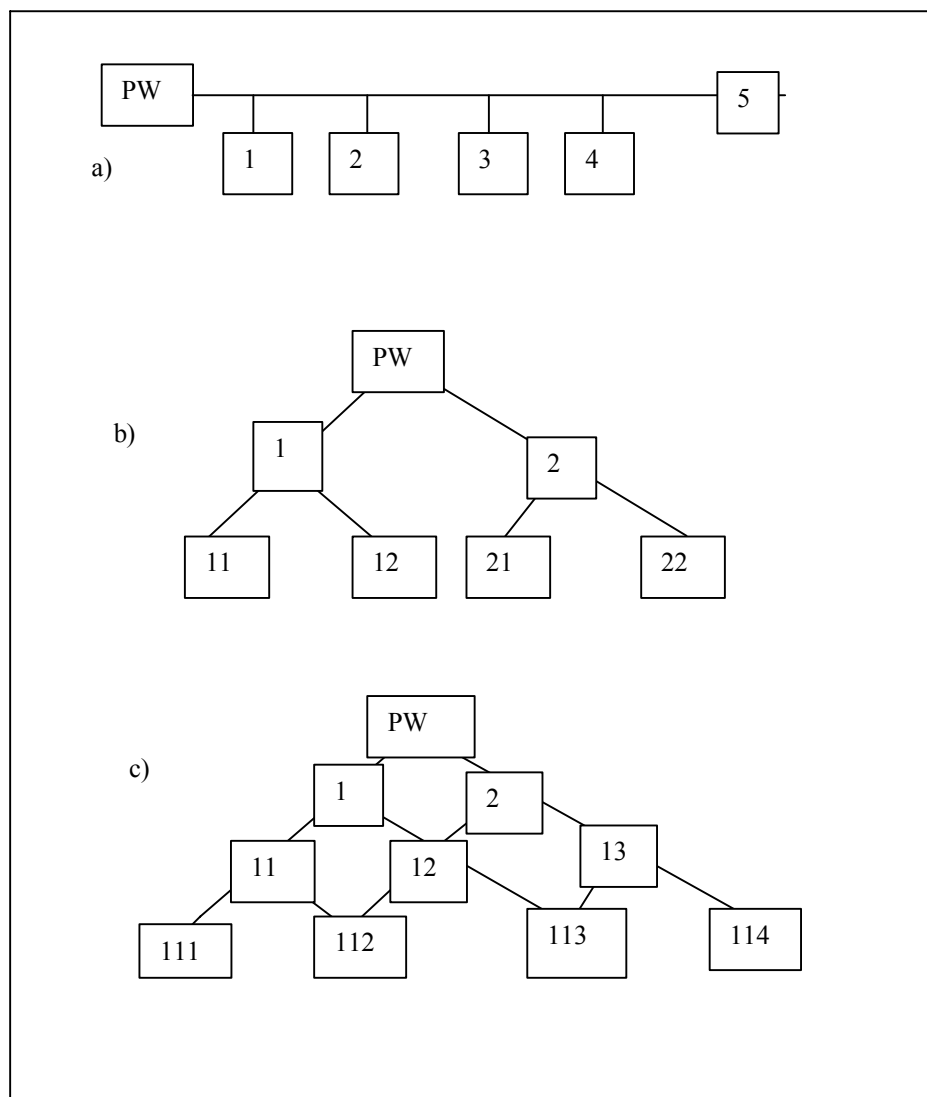
$$\varphi_{x,I} / \varphi_{x,II} = e^{-\delta_s x}$$

stąd łatwo jest wyliczyć ułamek (wagowy) polimeru o stopniu polimeryzacji x znajdujący się w fazie roztworu w_{xI} oraz w fazie żelu w_{xII} , przy czym oczywiście $1-w_{xI}=w_{xII}$. Stąd po przekształceniach:

$$\frac{1}{W_{I,x}} = 1 + \frac{1}{\frac{V_I}{V_{II}} e^{-\delta_s x}}$$

Praktycznie frakcjonowane wytrącanie wykonuje się za pomocą obniżenia temperatury lub też przez dodatek nierozpuszczalnika, ewentualnie przez odparowanie bardziej lotnego rozpuszczalnika z mieszaniny rozpuszczalnik-nierozpuszczalnik. W każdym przypadku można przeprowadzić podobne rozumowanie i wykazać, że im wyższa jest masa cząsteczkowa, tym mniejszy ułamek danego x -meru znajduje się w fazie roztworu. Stąd wniosek, że wytrącona frakcja (frakcja żelu) jest bogatsza w makrocząsteczki o większej masie cząsteczkowej, zaś roztwór wzbogaca się w cząsteczki o mniejszej masie cząsteczkowej. Istnieje tu pewna analogia do rozdzielania mieszaniny cieczy o różnej lotności za pomocą pojedynczej destylacji (oddestylowania pewnej objętości cieczy). Destylat będzie bogatszy w składniki bardziej lotne, zaś zawartość kotła - bogatsza w składniki mniej lotne. Na drodze takiej pojedynczej destylacji nie następuje całkowite rozdzielanie składników. Również przy frakcjonowaniu nie następuje całkowite rozdzielanie x -merów, lecz tylko wzbogacenie frakcji w polimer o wyższej (żel) lub niższej (roztwór) masie cząsteczkowej.

W najczęściej stosowanym przypadku, gdy prowadzi się frakcjonowane wytrącanie przez dodawanie nierozpuszczalnika, można stosować różne schematy pokazane na rys 41



.:Rys.41. Schematy frakcjonowania.:a/ kolejne oddzielanie frakcji ; b/ podział na dwie części
c/ schemat uwzględniający powtórne mieszanie frakcji

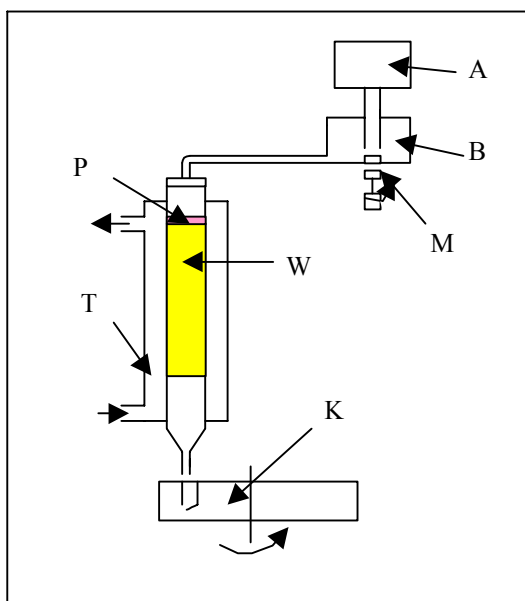
Do frakcjonowania- niezależnie od wybranego schematu najczęściej służy naczynie umieszczone w termostacie zaopatrzone w mieszadło, wkraplacz do dodawania nierozpuszczalnika. Aby układ znajdował się w pobliżu równowagi termodynamicznej niezbędne jest efektywne mieszanie i bardzo powolne wkraplanie nierozpuszczalnika. Wpływa to na selektywność frakcjonowania. Czasem zamiast nierozpuszczalnika wkrapla się mieszaninę rozpuszczalnik-nierozpuszczalnik, aby uniknąć lokalnych niejednorodności stężenia. Po ustaleniu się stanu równowagi, oraz wyłączeniu mieszania, co trwa niekiedy kilkanaście godzin, frakcje rozdziela się albo przez zdekantowanie, albo odlewarowanie roztworu z nad żelu, lub też przez wypuszczenie żelu przez zawór w dnie naczynia. Frakcje przeważnie rozpuszcza się ponownie i albo używa do dalszego frakcjonowania, albo wytrąca wlewając do nadmiaru nierozpuszczalnika, odsącza się i suszy.

Zaletą metody frakcjonowanego wytrącania jest dość duża selektywność, prosta aparatura i możliwość uzyskania frakcji o dość dużej masie, gdy użyjemy dużą- nawet kilkudziesięciogramową próbkę. Wadą tej metody jest jej czasochłonność. Metoda ta nie

nadaje się również do frakcjonowania polimerów które mogą częściowo krystalizować z roztworu (lub w fazie żelu). Przebiegający równolegle proces krystalizacji deformował by uzyskane wyniki.

2.8.2. *Frakcjonowane rozpuszczanie*

Schemat frakcjonowanego rozpuszczania jest jakby odwróceniem frakcjonowanego wytrącania. Próbkę polimeru w postaci żelu (np. spęczniona błonka) jest poddawana działaniu mieszaniny cieczy- rozpuszczalnik- nierozpuszczalnik o składzie coraz bogatszym w rozpuszczalnik. Frakcje o niższej masie cząsteczkowej będą rozpuszczane w większym stopniu niż frakcje o wyższym stopniu polimeryzacji. Jeśli w każdym momencie takiego procesu układ będzie się znajdował w pobliżu stanu równowagi, to selektywność frakcjonowania może być podobna jak w przypadku frakcjonowanego wytrącania. Najczęściej wykonujemy frakcjonowanie w wersji kolumnowej i stosujemy schemat kolejnego oddzielania frakcji. Polimer osadzony jest w postaci cienkiej błonki na kulkach szklanych, ziemi okrzemkowej, krzemionce lub innym obojętnym w stosunku do polimeru nośniku. Warstwę nośnika z osadzonym polimerem umieszcza się na wierzchu kolumny wypełnionej również obojętnym wypełnieniem. Od góry wprowadza się ciecz o zmiennym składzie zawierającą coraz to więcej rozpuszczalnika. Frakcje w postaci roztworu zbiera się używając najczęściej automatycznych kolektorów. Zaletą tej metody jest krótki czas frakcjonowania i możliwość automatyzacji. Metoda nie może być jednak stosowana do polimerów krystalizujących. Schemat urządzenia do frakcjonowania przedstawia rys .42.



Rys 42 Schemat urządzenia do frakcjonowanego rozpuszczania.

W zbiorniku A znajduje się rozpuszczalnik, zaś w zbiorniku B początkowo nierozpuszczalnik. Mieszadło magnetyczne M ujednolica skład cieczy wzbogacany w miarę jej wypływu w rozpuszczalnik dopływający ze zbiornika A. Pasma osadzonego polimeru P znajduje się w górnej części kolumny wypełnionej nośnikiem. Kolumna jest termostatowana za pomocą płaszcza grzejnego połączonego z termostatem T. Frakcje zbierane są przez kolektor frakcji K.

2.8.3. Metoda podziału pomiędzy dwie fazy ciekłe

Metoda polega na wprowadzeniu polimeru do układu dwóch faz ciekłych, pomiędzy które następuje podział. Współczynnik podziału danej frakcji (x -meru) jest zależny, podobnie jak przy frakcjonowaniu wytrącaniu, od masy cząsteczkowej. Układ użyty do frakcjonowania jest często układem wieloskładnikowym. Przykładem może być tu frakcjonowanie poliamidów w układzie fenol, glikol etylenowy, woda. Przy odpowiednim stosunku składników taki układ rozdziela się na dwie fazy ciekłe - bogatszą w fenol, oraz fazę bogatszą w wodę, przy czym obie fazy zawierają wszystkie trzy składniki. Jeśli do takiego układu wprowadzi się poliamid, to ulegnie on podziałowi. W fazie bogatszej w fenol (dolnej) zgromadzą się cząsteczki o większej masie cząsteczkowej, zaś w fazie bogatszej w wodę makrocząsteczki o mniejszej masie cząsteczkowej. Można zastosować tu schemat podziału polimeru na dwie części. Każdą z faz po rozdeleniu można uzupełnić odpowiednio w składniki; fenol, glikol bądź wodę i powtórnie przeprowadzić rozdział.

Do takiego frakcjonowania służy najczęściej kolba z kranem u dołu, zaopatrzona w mieszadło, wkraplacz i umieszczona w termostacie. Do kolby wprowadza się roztwór poliamidu w mieszaninie bogatej w fenol i przy intensywnym mieszaniu dodaje glikol i wodę w takich ilościach, aby nastąpił podział na dwie fazy ciekłe. Układ pozostawia się w stałej temperaturze bez mieszania rozdziela wypuszczając warstwę dolną przez kran lub lewaruje warstwę górną. Wadą tej metody jest długi czas frakcjonowania. Zaletą- możliwość stosowania jej do polimerów zdolnych do krystalizacji, bo przez cały okres frakcjonowania polimer znajduje się w roztworze, gdzie krystalizacja nie zachodzi. Metoda odznacza się też przeważnie bardzo dobrą selektywnością.

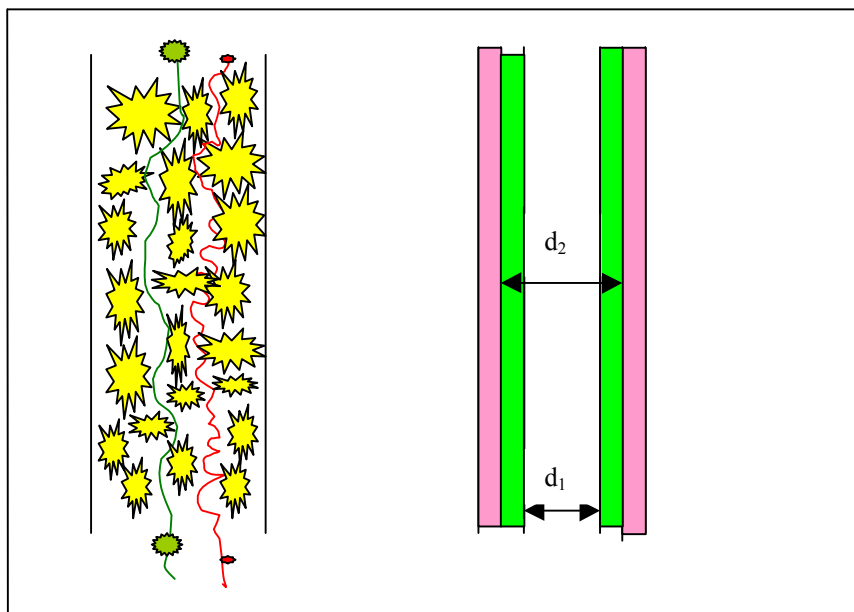
2.8.4. Metody chromatograficzne.

Do frakcjonowania polimerów znajdują zastosowanie różne rodzaje chromatografii, a więc chromatografia adsorpcyjna, lub chromatografia podziałowa. W pierwszej- rzadziej stosowanej- zasadą podziału polimeru na frakcje jest różnica adsorpcji makrocząsteczek o różnej masie cząsteczkowej. Brak ogólnej teorii tego procesu oraz niewielkie zmiany w zdolności do adsorpcji wraz z masą cząsteczkową sprawia, że zastosowanie tej metody ogranicza się do wybranych układów. Chromatografia podziałowa - częściej stosowana- polega na podziale polimeru między dwie fazy ciekłe (podobnie jak w poprzednio omówionej metodzie) przy czym jedna z faz - nieruchoma- osadzona jest na nośniku (np. porowatym żelu krzemionkowym, bibule), druga zaś faza jest ruchomą i przepływa przez kolumnę lub przesuwa się na pasku bibuły na skutek jej włóskowości. A więc chromatografia podziałowa może być stosowana jako kolumnowa, bibułowa, a obecnie najczęściej- cienkowarstwowa. W tym przypadku nośnik (tlenek glinu, specjalnie spreparowany proszek celulozowy, poliamidowy) nasycony fazą nieruchomą osadzony jest na płytce szklanej. Naniesione na płytkę pasmo chromatograficzne jest rozwijane za pomocą fazy ruchomej metodą wstępującą lub zstępującą. Najczęściej jedna stosowana jest wersja kolumnowa. Kolumny, kolektory frakcji, urządzenia zasilające są podobne jak w metodzie frakcjonowanego rozpuszczania. Stosuje się tu czasem gradient temperatury wzdłuż kolumny (u góry grzejnik, u dołu chłodzenie) umieszczając całość kolumny w bloku metalowym.

2.8.5. Metoda chromatografii żelowej

Metoda chromatografii żelowej (GPC- gel permeation chromatography) zajęła ostatnio zupełnie wyjątkową pozycję w grupie metod frakcjonowania i instrumentalnych metod wyznaczania funkcji rozkładu mas cząsteczkowych. Metoda opiera się na spostrzeżeniu, że przy przetłaczaniu roztworu polimeru przez porowate żele następuje rozdzielanie makrocząsteczek, przy czym jako

pierwsze przechodzą cząsteczki największe. Rozdział polimeru zależy od rozmiarów porów używanego żelu.



Rys. 43. Schemat rozdziału w chromatografii żelowej

Jakościowo można ten proces wyjaśnić następująco. Duże makrocząsteczki nie wnikają w subtelne pory żelu i ich droga przez kolumnę jest krótsza od cząsteczek, które wnikają w małe pory żelu. (rys.43) Można to inaczej wyjaśnić przyjmując, że przekrój poprzeczny kolumny jest różny dla cząsteczek dużych i małych. Dla cząsteczek dużych przekrój jest mniejszy (wykluczone są prawie całe ziarna żelu), dla cząsteczek małych przekrój poprzeczny kolumny jest większy (mniejsza objętość wyłączona). Za tym szybkość przepływu cząsteczek dużych jest większa (mniejszy przekrój przy tym samym wydatku cieczy), zaś szybkość przepływu cząsteczek małych będzie mniejsza.

2.9. Wyznaczanie funkcji rozkładu z wyników frakcjonowania

W celu wyznaczenia funkcji rozkładu mas cząsteczkowych trzeba otrzymane frakcje poddać analizie- wyznaczyć ułamek wagowy i średnie masy cząsteczkowe poszczególnych frakcji. Ułamek wagowy łatwo wyznaczyć, znając sumaryczną masę wszystkich frakcji i masy tych frakcji. W wyniku frakcjonowania następują nieuniknione straty, mimo że prowadzi się proces ilościowo. Straty te nie powinny być jednak większe od 1%. Straty te rozkłada się proporcjonalnie i dodaje do mas poszczególnych frakcji, uzyskując masę skorygowaną, którą następnie używamy do wyliczenia ułamka wagowego w_i . Oprócz ułamka wagowego należy wyznaczyć masy cząsteczkowe. Można zastosować do tego celu którąś z omówionych poprzednio metod. Najczęściej stosowana jest metoda wiskozymetryczna lub metoda rozpraszania światła. Metody te, jak wiadomo, charakteryzują się nieco innym stopniem uśrednienia. Gdy jednak frakcje odznaczają się dużą jednorodnością molekularną różnice te można najczęściej zaniedbać. Zatem, w wyniku frakcjonowania można uzyskać dane zestawiane najczęściej w następującej tabeli:

Nr.	Masa frakcji	Masa frakcji+ straty w_i	Ułamek wagowy	Masa cząsteczkowa

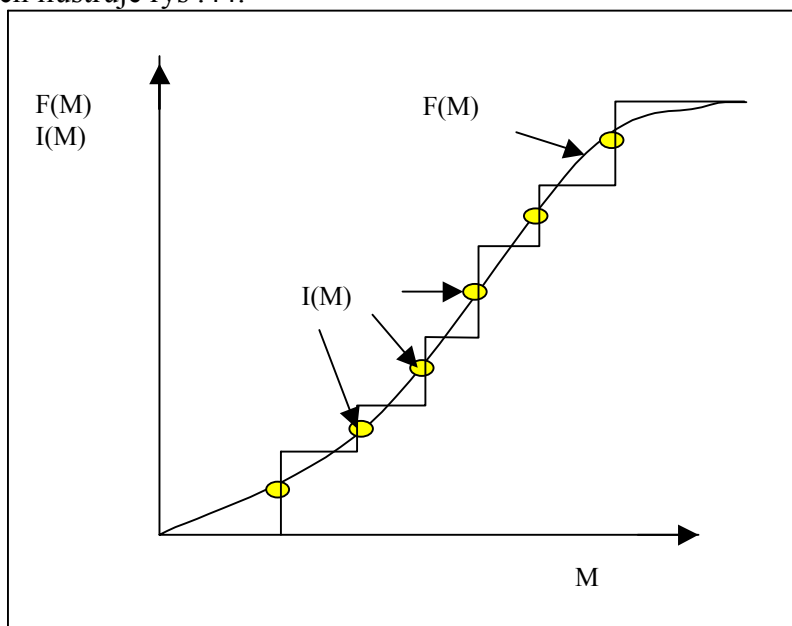
Przyjmując, że rozkład mas cząsteczkowych w obrębie frakcji jest symetryczny, budujemy funkcję pomocniczą:

$$I(M) = \frac{1}{2} w_x + \sum_{x=0}^{x-1} w_i$$

Odkładając wartość funkcji $I(M)$ w funkcji M i łącząc wyznaczone punkty otrzymuje się całkową funkcję rozkładu mas cząsteczkowych.

Chcąc znaleźć funkcję różniczkową należy przeprowadzić różniczkowanie graficzne.

Geometryczny sposób wykreślenia krzywej obrazującej funkcję całkową bezpośrednio z danych eksperymentalnych ilustruje rys .44.



Rys. 44. Metoda graficzna wyznaczania funkcji rozkładu mas cząsteczkowych.

. Metoda taka jest nazywana metodą schodkową. Środki schodków odpowiadają wartościom funkcji pomocniczej $I(M)$.

Jednak przy założeniu postaci analitycznej funkcji całkowej można opracować wyniki w inny sposób. Zakłada się, że funkcja $F(M)$ ma przebiegać jak najbliżej punktów wyznaczonych przez funkcję pomocniczą $I(M)$. Jeśli założyć postać funkcji proponowaną przez Tunga:

$$F(M) = 1 - e^{-AM^B}$$

to trzeba ją przedstawić w formie funkcji liniowej; wtedy logarytm naturalny z obu stron wynosi:

$$\ln \frac{1}{1 - F(M)} = AM^B$$

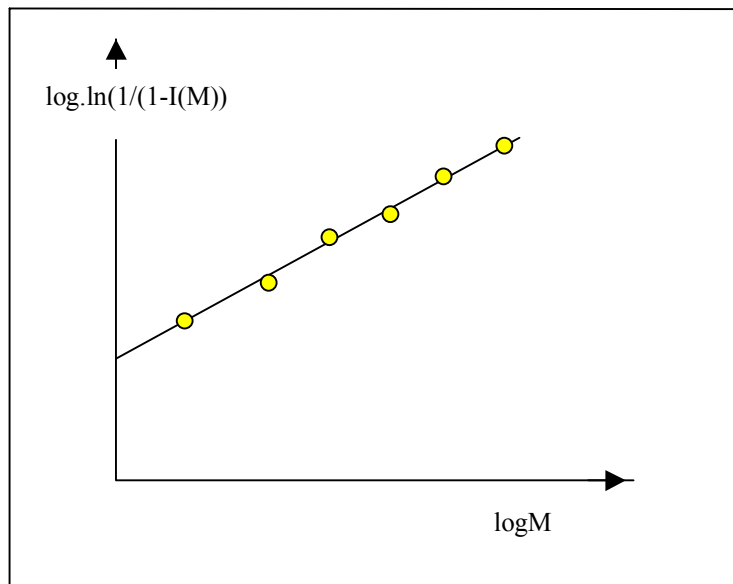
a logarytm dziesiętny

$$\log \cdot \ln \frac{1}{1-F(M)} = \log A + B \log M$$

Kładąc dla wartości funkcji pomocniczej $I(M)=F(M)$ oblicza się wartości lewej strony równania dla zmierzonych wielkości M i odkłada się wyniki na wykresie w układzie

$$\log \cdot \ln \frac{1}{1-I(M)}$$

w funkcji $\log M$. Otrzymujemy prostą i łatwo z punktu przecięcia odczytać $\log A$, zaś z kąta nachylenia wartość B . (Rys.45)



Rys. 45 Wykres Tunga.

Wyznaczając tą metodą funkcję rozkładu można jednocześnie eksperymentalnie potwierdzić, że rozkład rzeczywiście jest zgodny z funkcją proponowaną przez Tunga i wtedy punkty eksperymentalne układają się na prostej. Można też zastosować testy statystyczne, a do wyznaczenia prostej użyć metodę najmniejszych kwadratów, co powoduje że metoda ta jest w pełni obiektywna. Ponadto znacznie łatwiej jest wyznaczyć funkcję różniczkową, unikając obciążonego dużym błędem różniczkowania graficznego.

Wystarczy wyznaczone współczynniki A i B wstawić do wzoru:

$$f(M) = A B e^{-A M^B} M^{B-1}$$

pochodzącego z różniczkowania całkowitej funkcji Tunga. Możemy też sporządzić wykres funkcji różniczkowej wstawiając dowolne wartości M do wyznaczonego równania. Możemy też wyznaczyć dowolne średnie masy cząsteczkowe badanego polimeru.

2.10. Metody wyznaczania funkcji rozkładu bez wyodrębniania frakcji

Jeśli chcemy wyznaczyć rozkład mas cząsteczkowych, a nie zależy nam na preparatywnym wydzielaniu frakcji stosujemy najczęściej metody analityczne wśród których wymienić można metodę opartą na chromatografii żelowej, oraz metodę miareczkowania turbidymetrycznego. Obecnie metoda GPC jest dominującą i wyparła prawie całkowicie inne, stosowane metody np. metody ultrawiórowania.

Jak wynika z poprzednio opisanego działania chromatografii żelowej w kolumnie chromatograficznej następuje rozdział badanego polimeru i w strudze płynącego rozpuszczalnika najpierw pojawiają się makrocząsteczki duże a potem coraz mniejsze.

Z opisu zawartego w poprzednim rozdziale wynika, że do wyznaczenia funkcji rozkładu masy cząsteczkowej potrzebne są masy poszczególnych frakcji i ich masy cząsteczkowe.

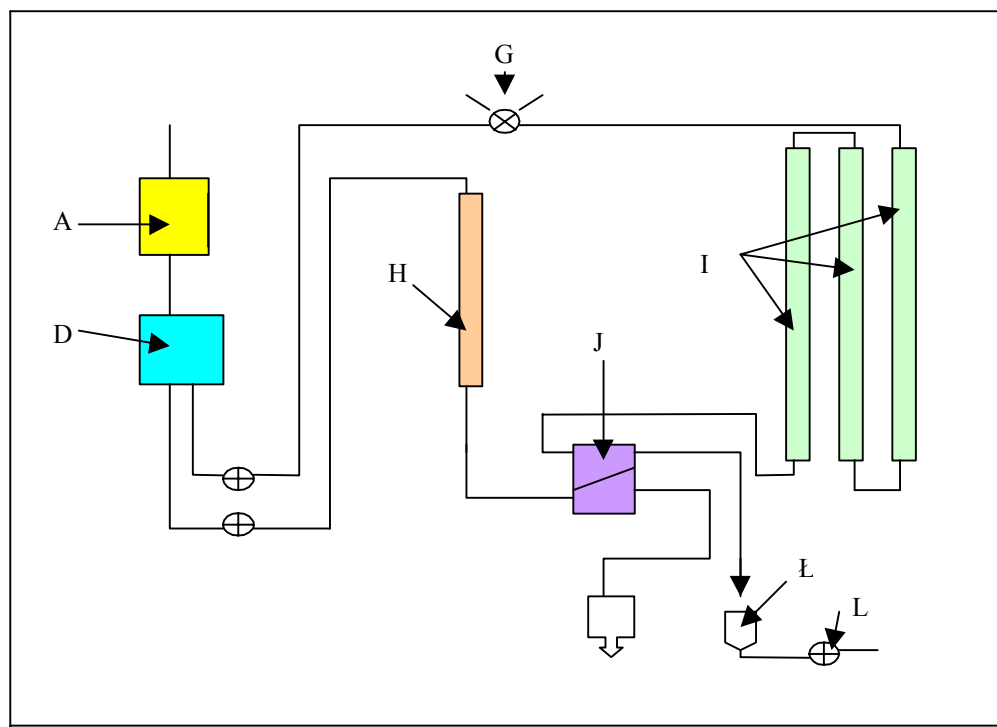
Te informacje mogą być uzyskane w chromatografii żelowej nie tylko bez wyodrębniania frakcji, ale po prostu w trakcie wypływu roztworu z kolumny. Masę frakcji możemy uzyskać przez pomiar stężenia montując na wylocie kolumny np. refraktometr różnicowy. Znając, po przeprowadzeniu odpowiedniej kalibracji, współczynnik załamania światła możemy określić ile polimeru w jednostce objętości aktualnie znajduje się w płynącej strudze roztworu. Natomiast masa cząsteczkowa tego polimeru jest skorelowana z tzw. objętością retencji V_r , to jest objętością cieczy przepływającej przez kolumnę potrzebną do wydzielenia danej frakcji. W pewnym zakresie mas cząsteczkowych zależność ta może być opisana wzorem:

$$V_r = -B \log M + C$$

Wyznaczenie stałych B i C w tym równaniu wymaga kalibracji próbkami o znanej masie cząsteczkowej. Stosuje się do tego celu najczęściej wzorcowe próbki polistyrenu o bardzo dokładnie znanej masie cząsteczkowej. Po takiej kalibracji wiemy już że np. po przepłynięciu 70 cm³ roztworu przez kolumnę pojawi się na wylocie kolumny polimer o masie cząsteczkowej 45 000. Oczywiście kalibracja taka dotyczy danej kolumny i dla innej kolumny, wypełnionej innym żelem lub o innym przekroju wartości te będą zupełnie inne.

Jednakże dla skalibrowanej kolumny możemy rejestrować, najczęściej automatycznie objętość retencji i wskazania refraktometru i z tych danych uzyskać niezbędne dane do wyliczenia funkcji rozkładu mas cząsteczkowych. Opisana procedura jest podstawą zastosowania GPC jako metody analitycznej prowadzącej do analizy polimolekularności próbek.

Typowa aparatura służąca do takiej analizy przedstawiona jest na rys.46)



Rys 46. Schemat aparatury do chromatografii żelowej. A-zbiornik z rozpuszczalnikiem; D- Pompa dozująca; G- Urządzenie do wstrzyknięcia próbki; H- Filtr lub kolumna w obiegu rozpuszczalnika; I- Bateria kolumn chromatograficznych ; J- refraktometr różnicowy; L, Ł- odpływ .

Drugą metodą analityczną , obecnie znacznie rzadziej stosowaną jest miareczkowanie turbidymetryczne. Metoda polega na dodawaniu nierozpuszczalnika w sposób kontrolowany, do bardzo rozcieńczonych roztworów polimerów z równoczesnym pomiarem mętności. Przy bardzo dużym rozcieńczeniu nie następuje wypadanie polimeru z roztworu a jedynie powstaje subtelna zawiesina o mniej więcej jednorodnym rozmiarze cząstek. Wraz ze wzrostem stężenia nierozpuszczalnika wzrasta ilość wytrąconego polimeru. Miara ilości cząstek zawieszonych w suspensji jest mętność. Tak więc mętność określa nam ułamek wagowy wytrąconego polimeru. Natomiast skład mieszniny rozpuszczalnik- nierozpuszczalnik, a więc ilość dodanego nierozpuszczalnika może być skorelowana z masą cząsteczkową. Z reguły, im masa cząsteczkowa większa, tym mniej trzeba nierozpuszczalnika aby pojawiło się zmętnienie. Eksperymentalnie uzyskujemy więc zależność mętności w funkcji ilości dodanego nierozpuszczalnika, najczęściej rejestrowany automatycznie. Na podstawie wzorcowania i dość skomplikowanych operacji matematycznych można uzyskać z prezentowanych krzywych funkcje rozkładu masy cząsteczkowej, jednak częściej stosuje się metodę miareczkowania turbidymetrycznego jako prostą i szybką metodę półilościową , porównawczą.

2.11 Polimery w stanie skondensowanym

2.11.1. Polimery stopione i temperatura zeszklenia

Pod pojęciem stanu skondensowanego rozumiemy stan stały i stan ciekły. W stanie skondensowanym znajdują się więc polimery zarówno stopione jak i znajdujące się poniżej temperatury topnienia, często niemożliwej do wyznaczenia lub wręcz nieistniejącej. Istnieją

polimery które nie wytwarzają w ogóle struktury uporządkowanej, choćby częściowo krystalicznej, inne mogą wytwarzać strukturę częściowo krystaliczną, bardzo rzadko można wytworzyć monokryształy polimerowe. Strukturę krystaliczną mogą wytwarzać nie całe makrocząsteczki lecz ich fragmenty (mery, grupy atomów). Najprościej można poznać strukturę polimerów w stanie skondensowanym śledząc zależność ich właściwości od temperatury. Stopione polimery w dość wysokiej temperaturze, oczywiście poniżej temperatury rozkładu, mogą występować w postaci cieczy o dużej lepkości. W tym stanie makrocząsteczki mogą poruszać się niezależnie od siebie, gdyż siły wzajemnego oddziaływania są dość małe. Jeśli jednak siły wzajemnego oddziaływania nawet w wysokiej temperaturze są duże, to polimer może nie występować wcale w postaci cieczy. Przykładem może być tu celuloza lub poli(alkohol winylowy) w których to polimerach na skutek licznych wiązań wodorowych oddziaływania międzycząsteczkowe są bardzo duże. Jeśli jednak polimer da się stopić, to tworzy układ bezładnie splątanych łańcuchów makrocząsteczek. Jedynie w wyjątkowych przypadkach polimery tworzą struktury ciekłokrystaliczne. Stopiony polimer nie zawsze jest cieczą newtonowską. Jeśli jednak w przybliżeniu można traktować stopiony polimer jako ciecz newtonowską, to jej zależność od masy cząsteczkowej można najczęściej opisać wzorem:

$$\eta = A M^B$$

gdzie B w wielu przypadkach posiada wartość zbliżoną do 3,5, zaś A zależy od rodzaju polimeru i od temperatury. Wraz z obniżeniem temperatury lepkość polimeru rośnie.

Ogólnie można przyjąć, że lepkość zależy od temperatury w sposób następujący:

$$\eta = A e^{E/RT}$$

Energia aktywacji lepkiego płynięcia E zależy od masy cząsteczkowej w zakresie niezbyt wysokich mas cząsteczkowych. Dla dostatecznie dużych mas cząsteczkowych można przyjąć, że E zależy tylko od rodzaju polimeru.

Jeśli obniża się temperaturę, a polimer nie wykazuje zdolności do krystalizacji, to struktura jest taka jak dla stopionego polimeru: makrocząsteczki tworzą kłębki wzajemnie splątane o bezładnym rozmieszczeniu elementów budowy i taką strukturę nazywamy amorficzną. W stanie amorficznym występować może pewien rodzaj uporządkowania, na przykład orientacja, brak jednak typowego dla stanu krystalicznego uporządkowania trójwymiarowego.

Dynamiką ruchów makrocząsteczek zajmuje się fizyka polimerów. Tu zostaną przytoczone tylko pewne pojęcia dotyczące ruchu u fragmentów makrocząsteczki, niezbędne do zrozumienia podstawowych właściwości fizykochemicznych polimerów w stanie skondensowanym.

Można wyróżnić pewne typy ruchów związane z budową makrocząsteczek. Na przykład prosta makrocząsteczka polipropylenu składa się z łańcucha węglowego i grup bocznych CH₃. W różnych temperaturach grupy metylowe, segmenty łańcucha o różnej długości lub całe makrocząsteczki uzyskują możliwość ruchów mikrobrownowskich.

Badając zjawiska zasygnalizowane wyżej, nie wchodząc bliżej w znaczenie wartości pomiarowych, można znaleźć zależność kąta stratności tgδ od temperatury. Wartość ta jest miarą dynamicznych właściwości makrocząsteczki. Poglądowo można stwierdzić, że każdy pik na wykresie takiej zależności związany jest z występowaniem specyficznych ruchów grup lub fragmentów cząsteczki. W temperaturach niskich możliwość obrotu mają jedynie grupy małe np. grupy metylowe.

W temperaturze nieco wyższej pojawia się drugi pik, przypisywany pojawieniu się ruchu kolankowego- możliwości obrotu w obrębie jednego meru. Temperaturę w której zachodzi ten proces oznacza się T_{gg}. Przeważnie nie ma ona szczególnego znaczenia. Najistotniejsza przemiana związana jest z kolejnym pikiem. Następuje tu uruchomienie kilkunastu

fragmentów łańcucha. Temperatura, w której zachodzi ta przemiana nosi nazwę temperatury zeszklenia T_g . Temperatura ta ma podstawowe znaczenie przy wyznaczaniu właściwości polimerów i zostanie omówiona bardziej szczegółowo.

Ostatnie maksimum na widmie relaksacyjnym jest związane z możliwością przemieszczania się całych cząsteczek (lub bardzo długich fragmentów) względem siebie. Odpowiada ono w zasadzie temperaturze topnienia T_t .

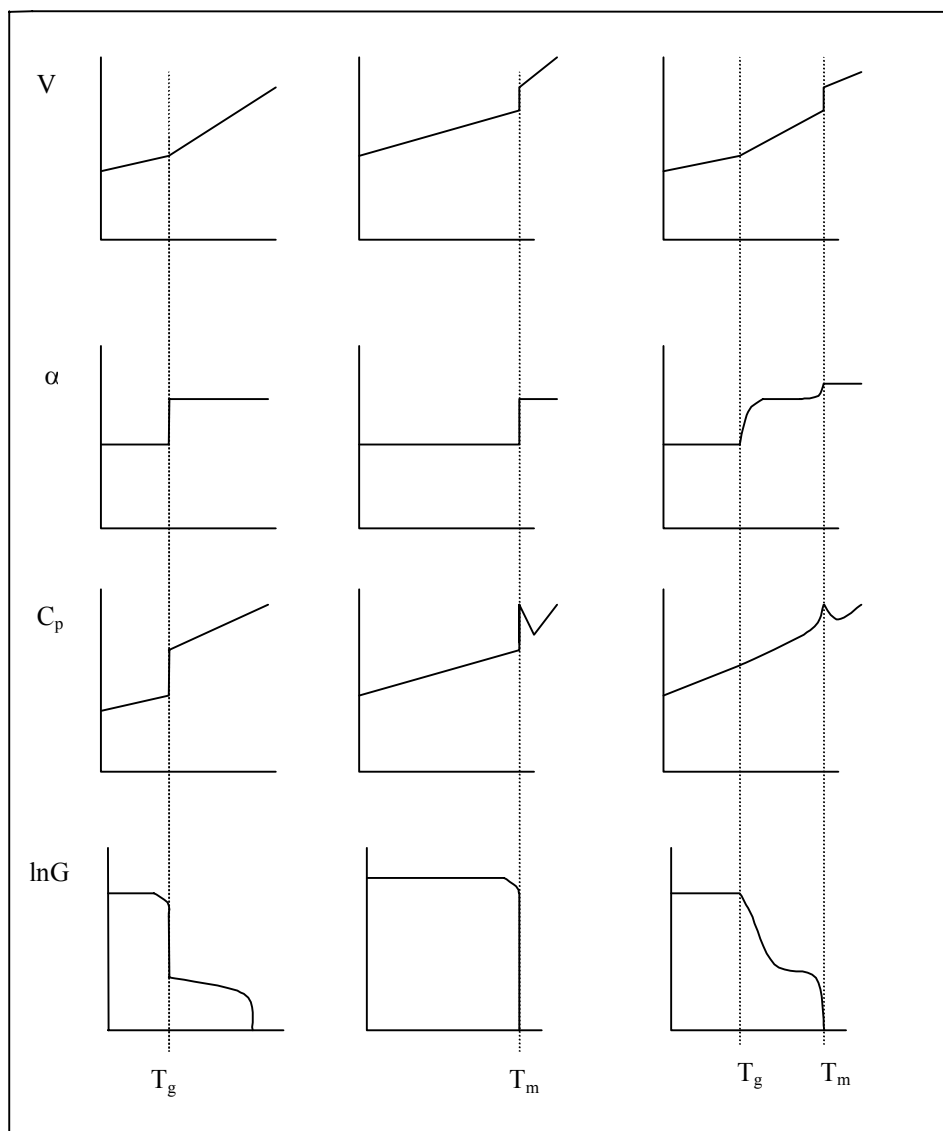
Przedstawiony przykład dotyczył olefin, ale podobne zmiany występują w przypadku innych polimerów.

Temperatury zeszklenia nie są wielkościami termodynamicznymi. Zależą od szybkości przemian np ogrzewania, częstości zmian. Poniżej została przytoczona tabela temperatur zeszklenia i temperatur topnienia kilku najbardziej znanych polimerów.

Tabela 11. Temperatury zeszklenia kilku polimerów.

Polimer	T_g °C	T_t °C
Poli(dimetylo siloksan)	-125	-
Polietylen	-120	141
cis-poliizopren	-70	36-74
Poli(tlenek etylenu)	-47	-
poli(akrylan metylu)	10	-
Poli(tereftalan etylenowy)	70	270
Poli(chlorek winylu)	80	285
Polistyren	100	240
Poli(metakrylan metylu)	105	200

Temperatury zeszklenia i topnienia zależą od masy cząsteczkowej, ale praktycznie tylko dla niewielkich mas cząsteczkowych. Potem wartości dążą asymptotycznie do stałej przyjmowanej jako wartość podstawowa. Kolejny rysunek przedstawi zmianę szeregu właściwości polimerów w zależności od temperatury.



rys.47. Zależność właściwości polimeru od temperatury. V - objętość molowa; α - współczynnik rozszerzalności; C_p - ciepło molowe; G - moduł sztywności

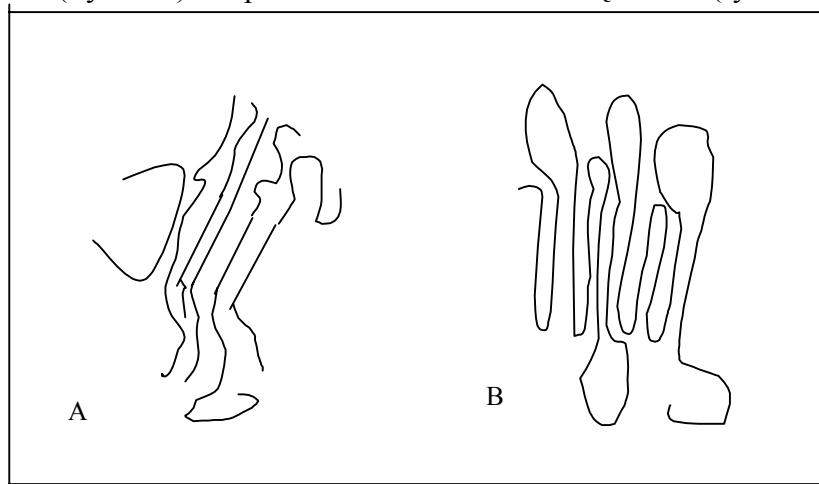
Jak widać szereg właściwości szczególnie moduły wytrzymałości (przykładowo moduł elastyczności) zmieniają się drastycznie w temperaturze zeszklenia.

2.11.2 Mechanizm krystalizacji polimerów

Szczegółowe omówienie struktury nadcząsteczkowej polimerów w stanie skondensowanym wchodzi w zakres fizyki polimerów. Zagadnienia dotyczące tego działu nauki o polimerach zostaną tu omówione jedynie skrótowo. Jak już wspomniano, w polimerze stopionym (w wysokiej temperaturze) makrocząsteczki występują najczęściej w postaci splątanych z sobą kłębków. Dotyczy to oczywiście polimerów które mogą ulegać stopieniu bez rozkładu. Przy bardzo szybkim schłodzeniu polimeru poniżej T_g struktura cieczy zostaje zamrożona. Ponieważ większe fragmenty makrocząsteczek są w tej temperaturze unieruchomione, to makrocząsteczki nadal przyjmują formę kłębków, których rozmiary, jak wykazały badania rozpraszania

neutronów są zbliżone do rozmiarów kłębków w stanie niezakłóconym. Polimer znajduje się w stanie amorficznym i przyjmuje się, że uporządkowanie elementów budowy jest najmniejsze. Jeśli przeniesie się polimer znajdującą się poniżej temperatury zeszklenia do temperatury powyżej T_g , lecz poniżej temperatury topnienia, to na skutek możliwości poruszania się kilkumerowych fragmentów makrocząsteczki może nastąpić pewne uporządkowanie elementów budowy. Będzie podobnie, gdy ochłodzimy stopiony polimer poniżej temperatury topnienia ale zostanie utrzymana temperatura powyżej temperatury zeszklenia.. Wtedy zajść może również częściowa krystalizacja.

Warunkiem, aby można było traktować układ jako krystaliczny jest wytworzenie trójwymiarowego uporządkowania. Polimery, poza pewnymi zupełnie wyjątkowymi przypadkami, nie mogą wytwarzać sieci krystalicznej której elementami były by całe makrocząsteczki. Elementem budowy może być więc tylko mer. Uporządkowanie merów jest jednak nierozdzielnie związane z uporządkowaniem przynajmniej pewnych odcinków łańcuchów makrocząsteczek. Może się to odbywać przez ułożenie równoległe łańcuchów w pewnych obszarach (rys.48 a) lub przez sfaldowanie makrocząsteczek (rys.48.b)



Rys.48. Ułożenie cząsteczek w fazie skondensowanej: A) frędzlowe, B) sfaldowane.

Z rysunku wynika, że w pewnych obszarach może w takim przypadku dojść do trójwymiarowego uporządkowania merów. Warto jednak podkreślić, że samo ułożenie równoległe fragmentów makrocząsteczek nie jest równoznaczne z osiągnięciem w tym obszarze struktury krystalicznej. Mery muszą być w takim obszarze rozmieszczone w odpowiednich odległościach w trzech kierunkach w przestrzeni. Polimery, poza szczególnymi przypadkami nie mogą wytwarzać struktury całkowicie krystalicznej. Mówi się najczęściej o polimerach częściowo krystalicznych (semikrystalicznych). Można czasem wyróżnić w utworzonej już strukturze obszary amorficzne i obszary krystaliczne, nie są one jednak najczęściej oddzielone od siebie wyraźnymi granicami rozdziału. Ponadto obszary krystaliczne mogą zawierać liczne defekty budowy, natomiast obszary amorficzne mogą wykazywać pewne uporządkowanie, którego jednak nie można zaliczyć do uporządkowania krystalicznego. Niekiedy jednak można zaobserwować obszary krystaliczne, które są widoczne na przykład w mikroskopie optycznym lub elektronowym, posiadają specyficzne rozmiary i kształt i przypominają drobne kryształki zawieszone w fazie bezpostaciowej. Takie twory nazywamy krystalitami.

2.11.3 Kinetyka krystalizacji izotermicznej

W procesie krystalizacji można wyróżnić trzy zasadnicze etapy: nukleację, wzrost krystalitów i krystalizację wtórną. Nukleacja polega na wytworzeniu zarodków krystalicznych, na których może zachodzić krystalizacja. Zarodek powinien posiadać odpowiednie wymiary i budowę. Może on tworzyć się z fragmentów makrocząsteczek na skutek ich ruchów termicznych i wtedy proces taki nazywamy nukleacją termiczną. Gdy liczba i kształt zarodków nie zależą od temperatury, na przykład zarodki są cząstkami obcych substancji lub nie stopionymi krystalitami, to proces nukleacji nazywamy nukleacją atermiczną.

Wzrost krystalitów może się odbywać w różny sposób. Rosnący krystalit może zwiększać jeden ze swoich wymiarów i wtedy otrzymujemy struktury fibrylarne. Wzrost może się odbywać dwukierunkowo i wtedy otrzymuje się krystality blaszkowe. Najczęściej zdarza się, że krystality wzrastają w trzech kierunkach i wtedy otrzymujemy twory sferolityczne, przy czym ich forma geometryczna może być różna. Wreszcie wzrost może się odbywać w sposób snopowy. Po wytworzeniu trójwymiarowej struktury przestrzennej w pewnym obszarze, dalsze części krystalitu zakrzywiają się tworząc kształt snopka słomy, a łącząc się ze sobą tworzą krystality o zaokrąglonych konturach. Po zakończeniu krystalizacji właściwej często zachodzi krystalizacja wtórna polegająca na dalszym porządkowaniu struktury amorficznej, czy dobudowywaniu się sferolitów na powierzchni już istniejących.

Proces krystalizacji metali został opisany przez Avrami`ego następującym równaniem:

$$m_A/m_0 = \exp(-kt^n)$$

gdzie m_A i m_0 masa odpowiednio części amorficznej oraz całkowita masa próbki

k , n - stałe charakterystyczne dla układu

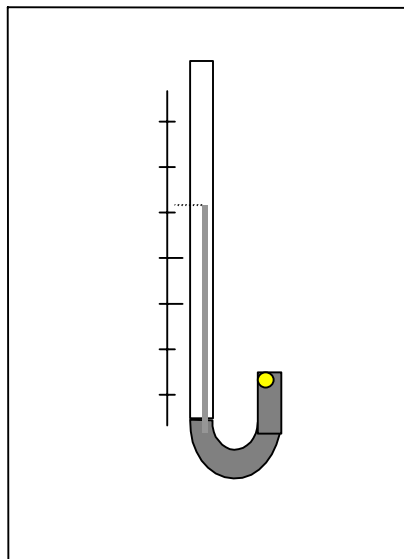
t - czas krystalizacji.

Równanie to zostało zaadoptowane do opisu kinetyki krystalizacji polimerów. Istotnym mankamentem tego równania w zastosowaniu do polimerów był fakt, że, jak to wynika z równania po nieskończone długim czasie cały polimer powinien ulec krystalizacji. Tak jednak nie jest. Polimery najczęściej krystalizują tylko w stopniu ograniczonym, nawet po czasie bardzo długim. Praktyczne zastosowanie równania Avramiego wiąże się ze spostrzeżeniem, że na skutek większego upakowania elementów budowy gęstość polimeru krystalicznego jest większa niż amorficznego. Przy stałej masie próbki oznacza to, że w procesie krystalizacji objętość próbki maleje. Uwzględniając to, oraz częściową krystalizację polimerów za Mandekernem możemy napisać:

$$\frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n}$$

gdzie V_0 , V_t , V_∞ - objętość próbki odpowiednio- początkowa, po czasie t , po czasie nieskończone długim.

Pomiar szybkości krystalizacji w oparciu o powyższe równanie odbywa się najczęściej przez pomiar objętości w dylatometrze (rys.49)



Rys 49. Dylatometr

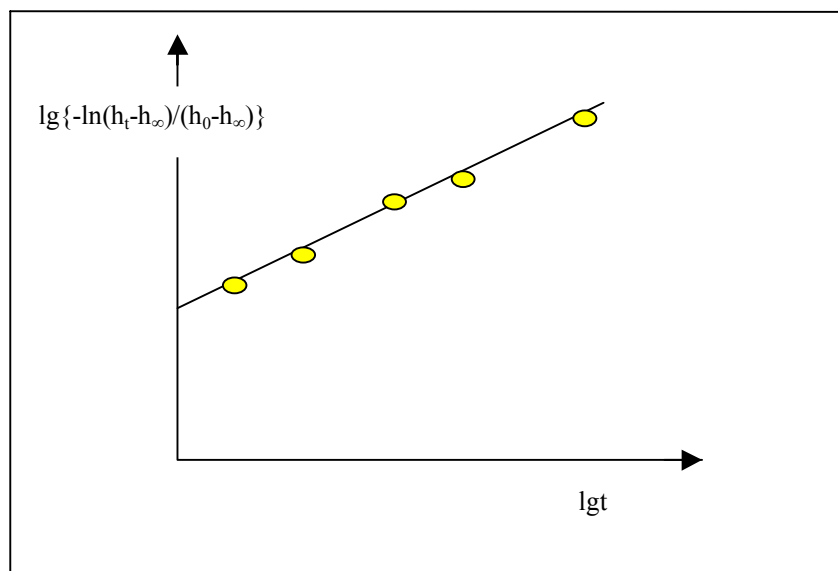
Próbkę polimeru odpowietrzoną przy użyciu pompy próżniowej zalewa się rtęcią (lub inną cieczą dylatometryczną), zalutowuje dylatometr i umieszcza w termostacie o stałej temperaturze, w której ma przebiegać krystalizacja. Jeśli prowadzi się krystalizację izotermicznie, to polimer należy stopić i następnie przenieść szybko do temperatury krystalizacji. Obserwuje się obniżanie słupka cieczy na skutek zachodzącej krystalizacji. Jeśli oznaczyć przez h_{∞} najniższy poziom słupka rtęci, przez h_0 poziom początkowy, a przez h_t - poziom po czasie t to można przekształcić równanie opisujące kinetykę krystalizacji następująco:

$$\frac{h_t - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}} = e^{-kt^n}$$

logarytmując dwukrotnie mamy:

$$\lg \left(-\ln \frac{h - h_{\infty}}{h_0 - h_{\infty}} \right) = \lg k + n \lg t$$

Otrzymuje się postać funkcji, którą łatwo zastosować do analizy sporządzając wykres Rys..50



Rys.50. Wykres Avramiego

Punkt przecięcia otrzymanej prostej z osią rzędnych daje $\lg k$; zaś z nachylenia prostej można wyliczyć n .

Niekiedy punkty eksperymentalne odchylają się od przebiegu prostoliniowego dla czasów długich. Świadczy to o zachodzeniu krystalizacji wtórnej. Bardzo często uzyskuje się z początkowej części wykresu wartość n zbliżoną do niewielkiej liczby naturalnej. Okazuje się, że n można związać z mechanizmem krystalizacji badanego układu. Ilustruje to tabelka:

Związek między współczynnikiem n w równaniu kinetycznym a mechanizmem krystalizacji

n	Nukleacja	Wzrost krystalitów
1	atermiczna	liniowy
2	termiczna atermiczna	liniowy dwuwymiarowy (blaszkowy)
3	termiczna atermiczna	dwuwymiarowy trójwymiarowy (sferolityczny)
4	termiczna atermiczna	trójwymiarowy snopowy

W przypadku włókien lub folii poddawanych rozciąganiu występuje orientacja makrocząsteczek. Orientacja dotyczy zarówno części amorficznej jak i krystalicznej. Orientacja części amorficznej jest związana z położeniem w przestrzeni osi elementów budowy makrocząsteczek. Włókna są orientowane wzdłuż osi podłużnej, folie mogą być orientowane w dwóch kierunkach. Orientacja części krystalicznej polega na ustawieniu w przestrzeni osi charakterystycznych krystalitów względem wyróżnionego kierunku układu.

Orientację agregatów krystalicznych we włóknie nazywa się niekiedy teksturą.

Orientacja polimerów powoduje występowanie anizotropii szeregu właściwości polimerów.

Najbardziej znana jest anizotropia optyczna. Współczynnik załamania światła zależy od kierunku

w jakim przeprowadza się pomiar, na przykład dla włókien współczynnik załamania światła mierzony prostopadle do osi włókna jest inny niż mierzony wzdłuż osi. Anizotropia dotyczy nie tylko promieniowania widzialnego ale i np. podczerwieni. Również właściwości mechaniczne, elektryczne, szybkość rozchodzenia się dźwięku, a także pęcznienie wykazują anizotropię.

Szczegółowy opis orientacji i metod pomiaru jest przedmiotem fizyki włókna. Ogólnie można powiedzieć, że charakterystyka budowy nadcząsteczkowej polimeru w stanie stałym obejmuje stopień krystaliczności, rozmiary krystalitów i ich formy geometryczne, a także orientację części amorficznej i krystalicznej. Wszystkie te cechy budowy nadcząsteczkowej warunkują właściwości fizyczne i fizykochemiczne polimerów w stanie stałym i wytworzonych z nich wyrobów.

3. PROCESY POLIREAKCYJNE

3.1. Wprowadzenie

Procesy polireakcyjne można podzielić na trzy zasadnicze grupy:

1 Synteza polimerów obejmuje procesy polikondensacji, polimeryzacji i poliaddycji. Jest to proces, w którym ze związku o małej masie cząsteczkowej (monomeru) powstaje polimer.
2. Degradacja i destrukcja polimerów to proces, w którym następuje zmniejszanie się masy cząsteczkowej bez istotnych zmian składu chemicznego.

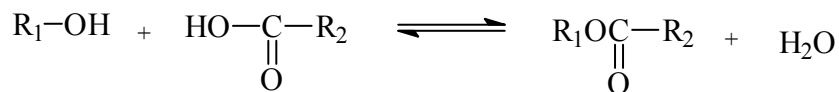
3. Reakcje chemiczne polimerów to proces zachodzący w utworzonym już polimerze prowadzący do zmiany budowy chemicznej, bez istotnej zmiany stopnia polimeryzacji.

Te trzy zasadnicze grupy procesów polireakcyjnych nie obejmują wszystkich możliwości, a także nie zawsze granice między nimi są ostre i wyraźne. Na przykład łączenie się dwóch makrocząsteczek, tworzenie kompleksów, sieciowanie - może być zaliczane do syntezy jak i do reakcji chemicznych polimerów. Destrukcja prowadzi czasem do istotnych zmian budowy chemicznej, ale równocześnie zmienia się stopień polimeryzacji.

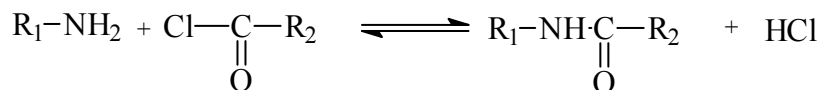
Przedstawiony podział systematyzuje jednak omówienie procesów polireakcyjnych i w tym celu będzie tu zastosowany.

3.2. Polikondensacja

Polikondensacja to proces jak gdyby wielokrotnego powtórzenia reakcji zwanej dawniej kondensacją. Przykładem kondensacji jest powstawanie estrów

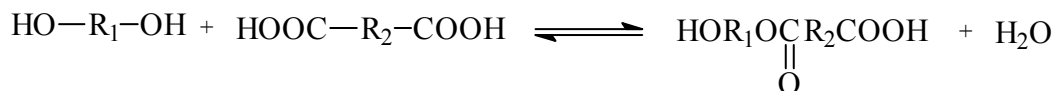


amidów kwasowych

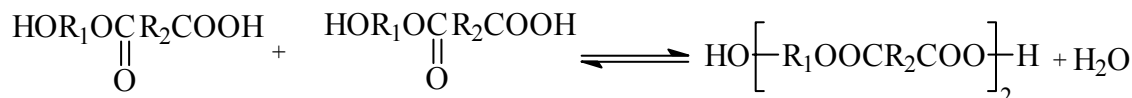


lub eterów, siloksanów itp.

Aby otrzymać związek wielkocząsteczkowy, związki wyjściowe zawierać muszą w swoich cząsteczkach co najmniej po dwie grupy zdolne do reakcji, a więc muszą to być np. diole oraz kwasy dwukarboksylowe. W tym przypadku w pierwszym etapie powstaje związek:

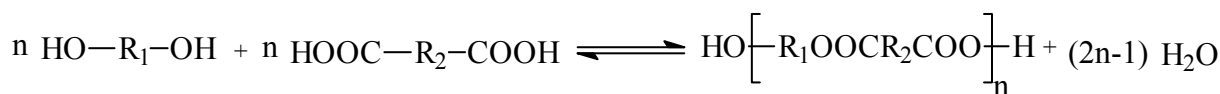


zaś wytworzona cząsteczka może reagować z analogiczną cząsteczką:

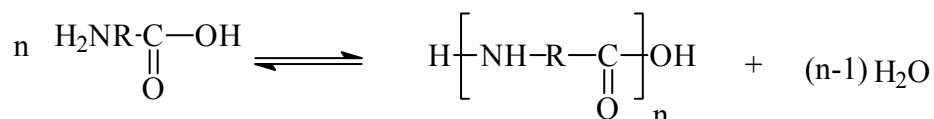


i dalej wytworzone cząsteczki reagując z sobą wytwarzają produkt o coraz to większej masie cząsteczkowej.

Ogólnie możemy napisać:



Omawiany przypadek dotyczy reakcji w której udział biorą dwa rodzaje cząsteczek (monomerów), np. diol i kwas dikarboksylowy. Ten rodzaj polikondensacji nazywamy heteropolikondensacją. Natomiast homopolikondensacją nazywamy przypadek, gdy w cząsteczce monomeru występują (przynajmniej) dwie różne grupy funkcyjne, np. grupa aminowa i kwasowa – w aminokwasach, czy hydroksylowa i kwasowa - w hydroksykwasach. Reakcję polikondensacji można w tym przypadku przedstawić przykładowo:



W powyższym procesie (tak jak i w przedstawionych wcześniej) występuje cały szereg reakcji, między monomerem, oligomerami i wreszcie makrocząsteczkami. Łączenie poszczególnych cząsteczek monomerów, oligomerów następuje bezładnie, statystycznie, w wyniku czego powstaje produkt polidispersyjny, jednak o coraz to większym stopniu polimeryzacji.. Ogólnie-proces polikondensacji jest procesem stopniowym, statystycznym, odwracalnym na każdym etapie. W procesie tym wydziela się produkt uboczny o małej masie cząsteczkowej.

Jak już wspomniano, istotnym zagadnieniem dla przebiegu procesu polikondensacji jest funkcyjność monomerów. Przez funkcyjność potencjalną rozumiemy liczbę grup np. -OH, -COOH itp. przypadających na jedną cząsteczkę monomeru. Tak więc glikol etylenowy jest dwufunkcyjny, gliceryna trójfunkcyjna, zaś kwas piromelitowy- czterofunkcyjny. Nie zawsze jednak w danych warunkach zachodzenia reakcji reagują wszystkie grupy. Na przykład w glicerynie w temperaturach niezbyt wysokich reagują jedynie grupy -OH związane z grupami metylenowymi, a nie z grupą metinową. Stąd gliceryna jest w tych warunkach rzeczywiście dwufunkcyjna. W odróżnieniu więc od funkcyjności potencjalnej, funkcyjność rzeczywista jest to ilość grup przypadających na jedną cząsteczkę monomeru zdolnych do reakcji w danych warunkach. Jeśli w mieszaninie reakcyjnej występują cząsteczki o różnej funkcyjności, to można określić funkcyjność zastępczą z wzoru:

$$f = \frac{\sum N_x f_x}{\sum N_x}$$

gdzie N_x - liczba moli składnika x

f_x - funkcyjność składnika x

Z funkcyjnością wiąże się też ważna wielkość służąca do oznaczania stopnia przereagowania - stopień postępu reakcji “p”

Ogólnie:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f}$$

gdzie : N_0 - liczba cząsteczek (lub moli) monomeru na początku reakcji

N- liczba danego rodzaju grup funkcyjnych (lub moli) po danym czasie.

Tak więc, dla związku dwufunkcyjnego np. w homopolikondensacji aminokwasów N będzie to aktualna, zmieniająca się w czasie ilość grup aminowych.

$$p = (N_0 - N) / N_0$$

Na początku reakcji $p=0$ gdyż $N=N_0$, zaś pod koniec reakcji, gdy N jest bardzo małe w stosunku do N_0 $p=1$. A więc stopień postępu reakcji zawiera się w tym przypadku między 0 a 1. Można wtedy zauważyć bardzo ważną zależność wiążącą stopień postępu reakcji z liczbowo średnim stopniem polimeryzacji..

$$\overline{P}_n = \frac{N_0}{N}$$

N_0 , jak już wspomniano to ilość cząsteczek monomeru, a więc potencjalnych ogniw (merów) z jakich będą budowane łańcuchy makrocząsteczek. N - jest to liczba grup funkcyjnych w utworzonym już polimerze, a więc liczba łańcuchów (przy założeniu homopolikondensacji). Podany wzór wyraża więc zdanie: z N_0 elementów zbudowano N łańcuchów, za tym średnio w jednym łańcuchu znajduje się N_0/N ogniw (merów). Stąd wynika prosta zależność między stopniem postępu reakcji a liczbowo średnim stopniem polimeryzacji:

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

Warto jednak zaznaczyć, że obliczając stopień polimeryzacji bierze się pod uwagę wszystkie cząsteczki w układzie, a więc także nie przereagowany monomer, oligomery itp.

Dotąd był rozważany przypadek homopolikondensacji lub proces heteropolikondensacji , w której liczba cząsteczek N_A z grupami A (np -OH) była równa ilości cząsteczek N_B z grupami B (np. -COOH). Załóżmy, że $N_A > N_B$ i oznaczmy $N_A/N_B = r$
W tym przypadku

$$\overline{P}_n = \frac{1 + r}{2r(1 - p) + 1 + r}$$

Łatwo zauważyć, że gdy położymy $r=1$ (a więc dla stosunku równomolowego) , to wzór na stopień polimeryzacji sprowadzi się do zależności podanej poprzednio. Powyższe równania można rozciągnąć również na przypadek , gdy do układu dodano monofunkcyjny związek o grupach B w celu obniżenia stopnia polimeryzacji. Jeśli użyte do reakcji polikondensacji monomery są więcej niż dwufunkcyjne, to otrzymuje się polimery rozgałęzione, zaś przy przekroczeniu pewnego granicznego stopnia przemiany - polimery usieciowane, nierozpuszczalne.

3.2.1 Mechanizm i kinetyka polikondensacji

Analizując elementarny akt łączenia się ze sobą grup funkcyjnych można dojść do wniosku, że reakcje te mogą zachodzić według różnych mechanizmów. Z praktycznego punktu widzenia procesy polikondensacji dzieli się na wysokotemperaturowe i niskotemperaturowe. W pierwszym przypadku reakcja wymaga dość wysokiej temperatury i przebiega najczęściej według mechanizmu S_N2 . Może ona przebiegać z udziałem katalizatorów lub bez ich udziału. Najczęściej tak właśnie przebiega polikondensacja ω -hydroksykwasów , ω -aminokwasów czy diamin lub dioli z kwasami dikarboksylowymi.

W przypadku polikondensacji niskotemperaturowej, przebiegającej już w temperaturze niskiej ze znaczną szybkością, reakcja zachodzi najczęściej według mechanizmu S_N1 . Reakcji tej ulegają

chlorki kwasowe z aminami w obecności amin trzeciorzędowych lub niekiedy innych akceptorów chlorowodoru.

Proces polikondensacji zachodzący w takich warunkach, że wydzielający się produkt uboczny znajduje się stale w środowisku reakcji jest nazywany polikondensacją równowagową. Taki właśnie proces był przedmiotem analizy jaką przeprowadził Flory, rozważając modelowy układ polikondensacji równowagowej. Przyjęte przez Flory'ego założenia były następujące:

1/ Reaktywność grup funkcyjnych nie zależy od masy cząsteczkowej reagującego substratu. W rzeczywistości reaktywność szczególnie monomeru- różni się od reaktywności makrocząsteczek, jednak różnice między makrocząsteczkami o różnym stopniu polimeryzacji są rzeczywiście do zaniechania.

2/ Proces odwracalny jest na każdym etapie. W rzeczywistości dzieje się tak z dość dobrym przybliżeniem- w układzie zamkniętym, przy reakcji wysokotemperaturowej, w układzie homogenicznym.

3/Objętość reagującego układu jest stała. Nawet w układzie zamkniętym (np. w zalutowanej ampulce) jest to tylko przybliżenie, bowiem pomija się kontrakcję, oraz objętość produktów opuszczających daną fazę. Różnice są jednak praktycznie niewielkie.

Przyjmujemy te założenia oraz schemat reakcji:



Oznacza to, że grupa A reaguje z grupą B dając ugrupowanie Z i wydzielą się przy tym produkt o małej masie cząsteczkowej "a".

Można w takim przypadku napisać stałą równowagi:

$$K = \frac{[-Z][a]}{[A][B]}$$

Stężenie produktu "a" jest równe N_0/V (gdzie V - objętość układu), zaś stężenie grup Z $[-Z-] = (N_0-N)/V$. Przyjmując także, iż reakcja jest równomolowa, a więc $[A]=[B]$ można napisać:

$$K = \frac{[N_0 - N] \cdot \frac{N_a}{V}}{\left[\frac{N}{V}\right]^2}$$

dzieląc licznik i mianownik przez N_0^2 i skracając mamy:

$$K = \frac{[N_0 - N] / N_0 \cdot \frac{N_a}{N_0 V}}{\left[\frac{N}{N_0}\right]^2 \frac{N_0}{N_0 V}}$$

skąd:

$$K = \frac{pc_a}{\left(\frac{1}{P_n}\right)^2 c_0}$$

gdzie c_a i c_0 odpowiednio stężenia produktu ubocznego i wyjściowe stężenie substratu.

Gdy p jest bliskie 1 (dla dużych stopni przemiany) mamy:

$$\overline{P}_n = \sqrt{\frac{Kc_0}{c_a}}$$

Rozważany przypadek dotyczy polikondensacji równowagowej. Im większe jest stężenie wyjściowych substratów i im mniejsze jest stężenie produktu ubocznego, tym większy stopień polimeryzacji. Aby przesunąć równowagę na korzyść produktu (polimeru) trzeba usuwać produkt uboczny (lub ewentualnie polimer). Ten przypadek nazywany jest polikondensacją nierównowagową i w praktyce jest on stosowany o wiele częściej, niż polikondensacja równowagowa.

Właśnie do polikondensacji nierównowagowej można zastosować klasyczne równania kinetyczne reakcji nieodwracalnych, ale pod warunkiem, że przebiegają one w układzie homogenicznym. W takim przypadku dla reakcji 1-rzędu jest:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

gdzie c_0 i c - stężenie grup funkcyjnych na początku reakcji i po czasie t .

Ponieważ $c_0 = N_0/v$ zaś $c = N/V$ więc

$$\frac{c_0}{c} = \frac{N_0}{N} = \overline{P}_n$$

stąd

$$\ln \overline{P}_n = kt$$

Dla reakcji równomolowej II rzędu jest:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$$

mnożąc obie strony przez c_0 otrzymujemy

$$\frac{c_0}{c} - 1 = c_0 kt$$

i stąd podstawiając analogicznie jak poprzednio mamy:

$$\overline{P}_n = c_0 kt + 1$$

a praktycznie pomijając 1 jako znacznie mniejsze od stopnia polimeryzacji m

$$\overline{P}_n \cong c_0 kt$$

Za tym dla reakcji II rzędu stopień polimeryzacji wzrasta proporcjonalnie do czasu trwania reakcji.

Dla reakcji III rzędu przy równej ilości reagentów jest:

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2kt$$

mnożąc obie strony przez c_0^2 i podstawiając jak poprzednio uzyskujemy:

$$\overline{P}_n^2 = 2ktc_0^2$$

Praktycznie więc w tym przypadku kwadrat stopnia polimeryzacji jest proporcjonalny do czasu reakcji.

Aby więc stwierdzić którego rzędu jest reakcja polikondensacji należy wyznaczyć masy cząsteczkowe (stopień polimeryzacji liczbowo średni) próbek pobranych w różnych czasach reakcji i wykreślić zależność:

1/ $\ln \overline{P}_n$ od czasu

2/ $\overline{P}_n$ jako funkcja czasu

3/ $\overline{P}_n^{-2}$ jako funkcja czasu

Jeśli np. w układzie drugim otrzymujemy zależność prostoliniową, znaczy to, że reakcja jest drugiego rzędu. Warto przypomnieć, że liczbowo średni stopień polimeryzacji odnosi się do całego układu, łącznie z monomerem i oligomerami.

Z badań kinetyki można wnioskować o mechanizmie reakcji, jednak relacje te nie są niekiedy jednoznaczne. Można jednak przypuszczać, że np. reakcja III rzędu zachodzi jako reakcja autokatalityczna itp. Zazwyczaj jednak należy to potwierdzić dodatkowymi badaniami.

W większości przypadków polikondensacja jest rzędu drugiego, jednakże w szeregu procesach technologicznych stosuje się katalizatory, tworzące układy homogeniczne, jak i heterogeniczne. Wyznaczone z równań kinetycznych stałe szybkości spełniają równanie Arheniusa:

$$k = B \exp(-E/RT)$$

E jest tu energią aktywacji, którą można wyznaczyć z powyższego równania po przeprowadzeniu doświadczeń w kilku temperaturach.

Statystyczny model polikondensacji pozwala nie tylko na rozważania równowagi oraz kinetyki procesu nierównowagowego, ale również pozwala przewidzieć postać matematyczną funkcji rozkładu mas cząsteczkowych polimeru powstałego na drodze polikondensacji. Aby to rozważyć, należy powrócić do schematu polikondensacji jako procesu statystycznego, stopniowego, oraz definicji stopnia przemiany, zakładając homopolikondensację monomeru dwufunkcyjnego. Zdefiniujemy prawdopodobieństwo przereagowania dowolnej grupy funkcyjnej i oznaczmy je przez p. Z klasycznej definicji prawdopodobieństwa wiemy, że jest to stosunek grup przereagowanych do początkowej ich ilości czyli:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Tak samo definiuje się stopień postępu reakcji. Stopień postępu reakcji jest więc równy prawdopodobieństwu przereagowania dowolnej grupy funkcyjnej w warunkach doświadczenia.

Na przykład gdy w procesie polikondensacji stopień przemiany wynosi 0,9 to prawdopodobieństwo przereagowania dowolnej grupy funkcyjnej wynosi 0,9.

Operując pojęciem prawdopodobieństwa przereagowania grupy funkcyjnej – p można obliczyć prawdopodobieństwo utworzenia makrocząsteczki o dokładnie x merach. To prawdopodobieństwo oznaczmy przez p_x . Zdarzenie rozważane polega na zajściu x-1 razy przyłączenia cząsteczki monomeru i nie zajściu przyłączenia za x-tym razem. Stąd:

$$p_x = p^{x-1}(1-p)$$

Niech liczba moli cząsteczek x-merowych wynosi N_x , zaś wszystkich cząsteczek – N.

Z podstawowej definicji prawdopodobieństwa wynika, że: $p_x = N_x/N$. Stąd:

$$N_x = N p^{x-1}(1-p)$$

Z definicji stopnia przemiany mamy: $N/N_0 = 1-p$ i stąd:

$$N = N_0(1-p)$$

Wstawiając to wyrażenie do poprzednio wyprowadzonego wzoru:

$$N_x = N_0 p^{x-1}(1-p)^2$$

I przekształcając:

$$N_x/N_0 = p^{x-1}(1-p)^2$$

Otrzymuje się w ten sposób ułamek molowy makrocząsteczek o stopniu polimeryzacji x .

Ułamek wagowy obliczamy z zależności:

$$W(x) = xN_x/N_0$$

Gdzie xN_x jest liczbą merów zaangażowanych w cząsteczki x -merowe a N_0 jest to ogólna (początkowa) liczba wszystkich potencjalnych merów w układzie. Stąd ostatecznie:

$$w(x) = xp^{x-1}(1-p)^2$$

Jest to postać funkcji rozkładu stopni polimeryzacji, którą bez trudu można przekształcić w funkcję rozkładu mas cząsteczkowych. Nosi ona nazwę funkcji Flory'ego lub czasem funkcji rozkładu najbardziej prawdopodobnego. Można na jej podstawie obliczyć następujące zależności:

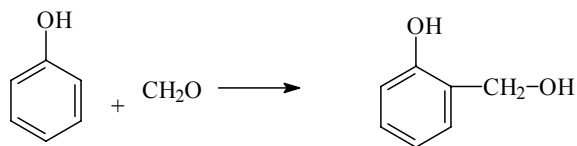
$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p}; \bar{P}_w = \frac{1+p}{1-p}; \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 1+p$$

Dla dużych stopni przemiany mamy więc:

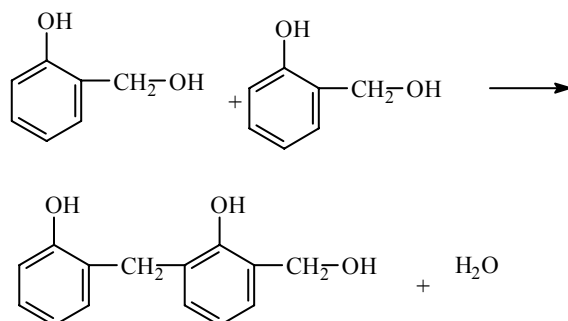
$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 2$$

3.2.2 Przykłady otrzymywania tworzyw kondensacyjnych

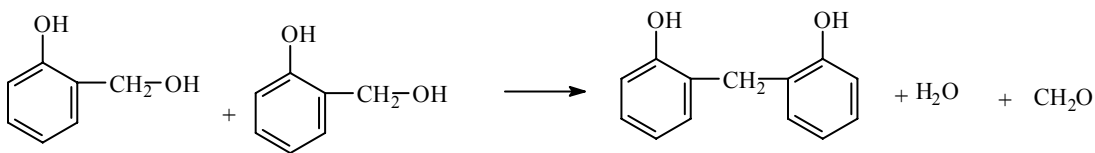
Najwcześniej poznanym procesem polikondensacji była synteza tak zwanych żywic fenolowo-formaldehydowych opatentowana przez Baekelanda już w roku 1909. W wyniku działania na fenol formaldehydem można otrzymać metylolową pochodną w myśl reakcji:



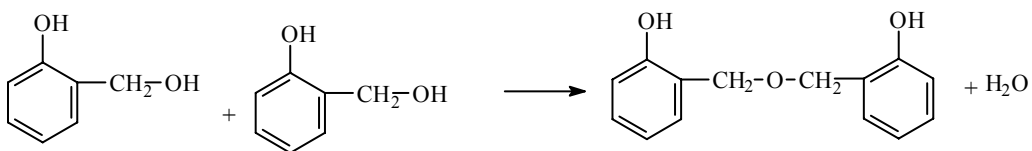
W środowisku kwaśnym zachodzi w przeważającym stopniu reakcja polikondensacji z wytworzeniem liniowego polimeru:



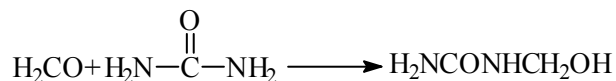
Tak więc w środowisku kwaśnym można uważać fenol za monomer dwufunkcyjny. Powstają w tym przypadku polimery liniowe (nowolaki). W środowisku zasadowym aktywuje się wodór nie tylko w pozycji orto w stosunku do grupy OH, ale również w pozycji para. Fenol jest więc w tych warunkach trójfunkcyjny. W wyniku polikondensacji tworzą się więc polimery usieciowane (rezity). Poza wymienionymi reakcjami związków metylolowych z formaldehydem zachodzą jeszcze reakcje:



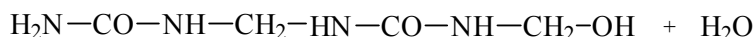
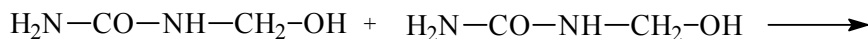
lub też:



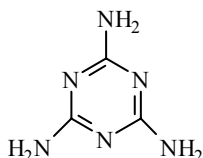
Poza żywicami fenolowo-formaldehydowymi dużą grupę produktów polimerowych otrzymywanych na drodze polikondensacji stanowią aminoplasty- produkty kondensacji formaldehydu z mocznikiem lub jego pochodnymi. W pierwszej fazie w odpowiednich warunkach tworzyć się mogą pochodne metylolowe, np:



Produkt tej reakcji może ulegać polikondensacji dając związek o przeważnie niezbyt dużej masie cząsteczkowej:

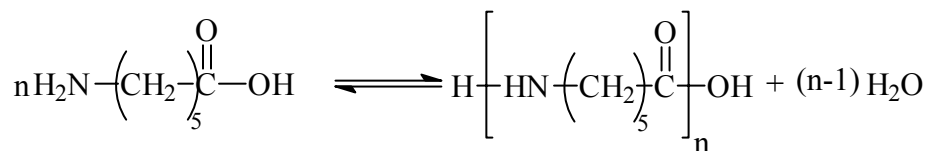


Możliwe jest jednak również powstanie wiązań amidowych i powstanie produktu usieciowanego. Produkty usieciowane powstają również w wyniku kondensacji formaldehydu z melaminą:

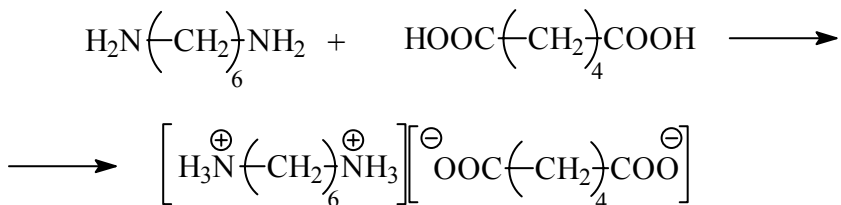


Wymienione żywice są bardzo często stosowane jako tworzywo lakiernicze oraz na apretury. W pierwszym etapie są wytwarzane produkty liniowe, lub rozgałęzione, rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach organicznych, a następnie już na powierzchniach wyrobów poddaje się je sieciowaniu, przez co otrzymuje się powłoki nierozpuszczalne. Są to żywice chemo-(lub termo-) utwardzalne.

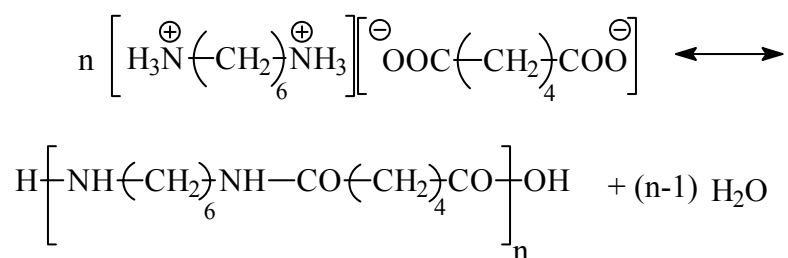
Bardzo ważną grupą związków otrzymywanych na drodze polikondensacji są poliamidy, w tym poliamidy włóknotwórcze. Aczkolwiek poliamid 6 (stilon) jest otrzymywany na skalę przemysłową z kaprolaktamu (a mechanizm procesu nie jest prostą polikondensacją), to można go otrzymać również na drodze polikondensacji kwasu aminokapronowego:



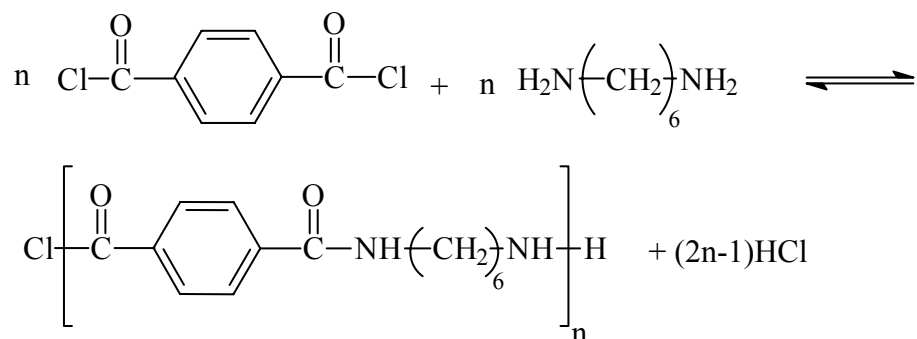
Drugi, podstawowy poliamid włóknotwórczy- poliamid 66 (nylon) jest otrzymywany z sześciometylenodiaminy i kwasu adypinowego. W pierwszym etapie wytwarza się związek:



tzw. sól nylonowa. Sól taka jest związkiem krystalicznym, łatwym do oczyszczenia przez krystalizację, co zapewnia równomolowość grup funkcyjnych w następnym etapie polikondensacji:

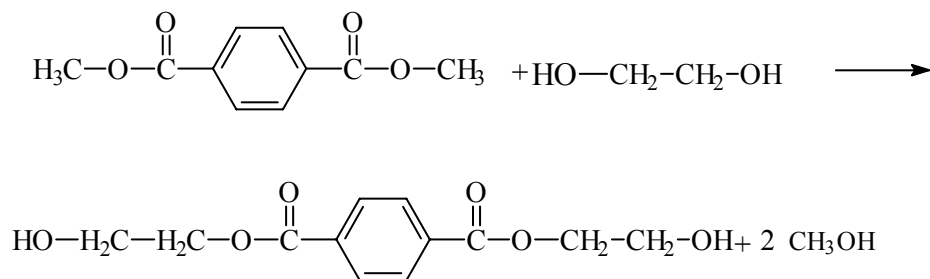


Na drodze polikondensacji otrzymuje się również poliamid T, często używany w produkcji poliamidowych włókien dwuskładnikowych:

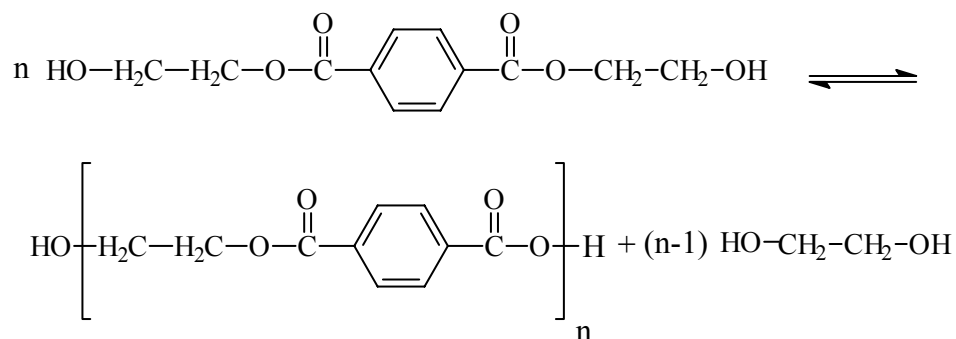


Można też na podobnej drodze uzyskać całkowicie aromatyczne poliamidy np. z p-fenylenodiaminy i chlorku kwasu tereftalowego. Poliamid taki jest szczególnie odporny na wysokie temperatury i posiada bardzo dużą wytrzymałość mechaniczną.

Na drodze polikondensacji są również otrzymywane poliestry, w tym najważniejszy poliester włóknotwórczy- poli(tereftalan etylenowy). W syntezie tej substratami są ester dimetylowy kwasu tereftalowego i glikol etylenowy. W pierwszym etapie prowadzi się przeestrowanie, aby otrzymać ester diglikolowy:



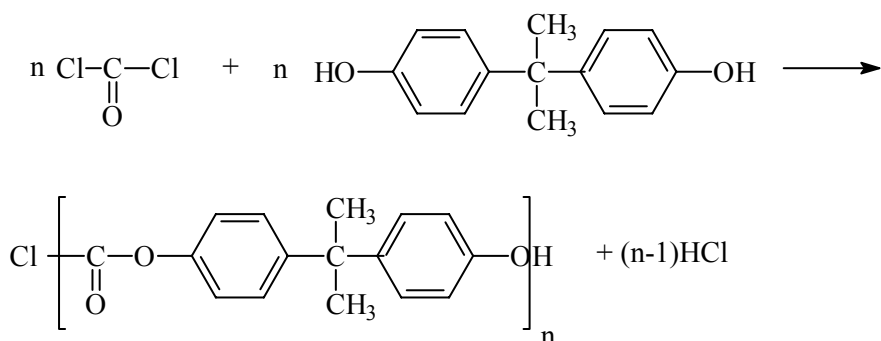
a następnie prowadzimy polikondensację zachodzącą według reakcji:



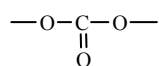
usuwając powstający glikol.

Przy otrzymywaniu poli(trereftalanu etylenowego) stosuje się odpowiednie katalizatory, zarówno w procesie przeestrowania, np. $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, jak też i w procesie polikondensacji np tlenek bizmutu.

Następną ważną grupą polimerów otrzymywaną na drodze polikondensacji są poliwęglany. Otrzymać je można na przykład przez działanie fosgenem na bisfenol A zgodnie z reakcją:



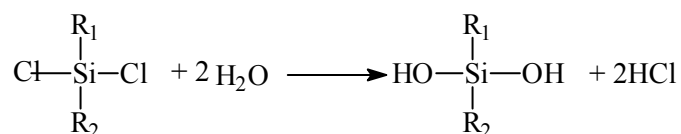
Poliwęglany posiadają charakterystyczne ugrupowanie :



Można je otrzymać również stosując diole alifatyczne, a także zamiast fosgeny używając bischloromrówczany.

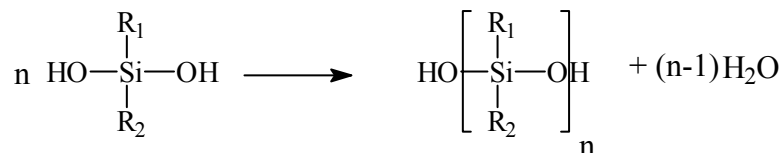
Drogą polikondensacji otrzymać można ważną grupę polimerów krzemoorganicznych-polisiloksany.

Związki takie jak alkilo- czy arylo- dichlorosilany dają na skutek hydrolizy silandiole:



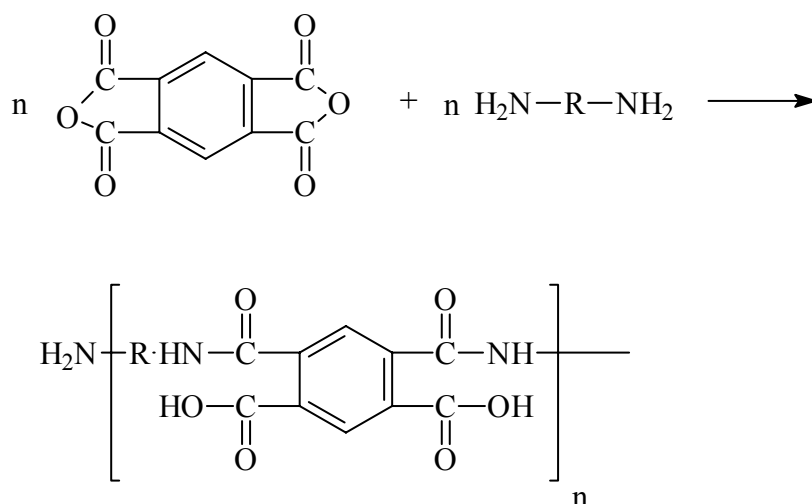
gdzie R_1 i R_2 może być grupą alkilową lub arylową.

Silandiole ulegają polikondensacji dając polisiloksany:

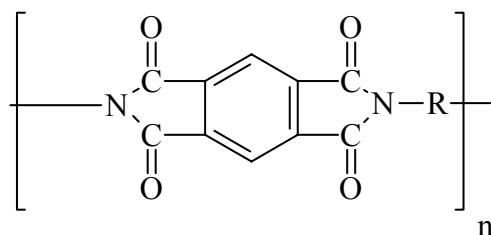


Pochodne metylowe polisiloksanów, są odporne na wysokie temperatury. Używane są jako cenne oleje smarne, media grzejne, chłodzące itp. Pochodne fenyłowe są tworzywami również odpornymi na wysokie i niskie temperatury. Zastosowanie związków trójfunkcyjnych (wychodząc z trichlorosilanów) prowadzi do otrzymania tworzyw usieciowanych. Otrzymuje się tą drogą kauczukopodobne tworzywa elastomerowe.

Cenne tworzywa polimerowe, odporne na wysokie temperatury używane w postaci włókien, folii czy powłok lakierniczych to poliimidy. Otrzymać je można np. z bezwodnika kwasu piromelitowego i diamin w procesie dwustopniowej polikondensacji. W pierwszym etapie powstają poliamidy:

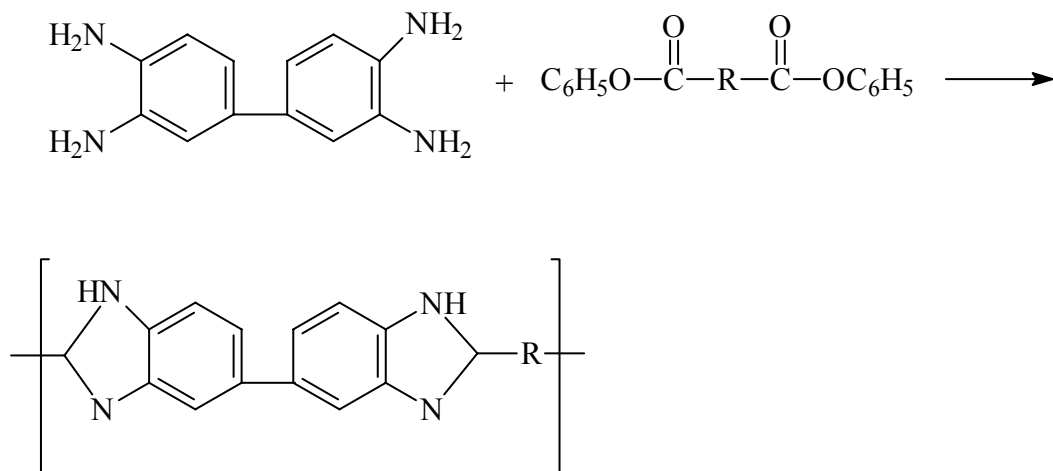


Przez ogrzewanie otrzymanego polimeru zachodzi dalsza reakcja polegająca na wytworzeniu grup imidowych. Powstaje polimer o budowie :



Do wytwarzania poliimidów mogą być używane też i inne dwubezwodniki.

Innymi tworzywami odpornymi na wysokie temperatury są poli(benzimidazole). Otrzymujemy je w wyniku reakcji:



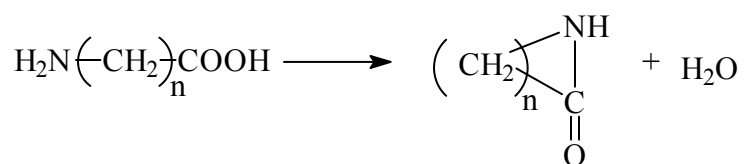
lub też w wyniku homopolikondensacji odpowiednich estrów fenylowych.

W reakcji dwubezwodników kwasowych z tetraaminami otrzymuje się bardzo cenną klasę związków wielkocząsteczkowych- poli(imidazopyrolony) nazywanych też czasem drabinkowymi pyronami (ladder pyrrones) .

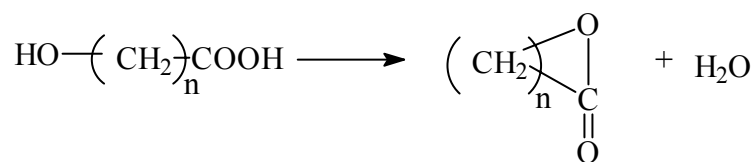
3.2.3. Reakcje towarzyszące procesowi polikondensacji

Oprócz właściwego procesu polikondensacji mogą również zachodzić reakcje uboczne, niekiedy wpływające w sposób bardzo istotny na przebieg procesu. Czasem reakcje uboczne zachodzą z tak dużą wydajnością, że proces polikondensacji jest praktycznie niemożliwy. Niekiedy w procesach ubocznych powstają związki zanieczyszczające powstały polimer. Mogą też powstawać związki jednofunkcyjne , naruszające równomolowość grup funkcyjnych. W zależności od zastosowanych monomerów zachodzą specyficzne reakcje uboczne, można jednak wyodrębnić pewne grupy reakcji typowych. Są to: cyklizacja, dehydratacja, dekarboksylacja, hydroliza, reakcje destrukcji termicznej.

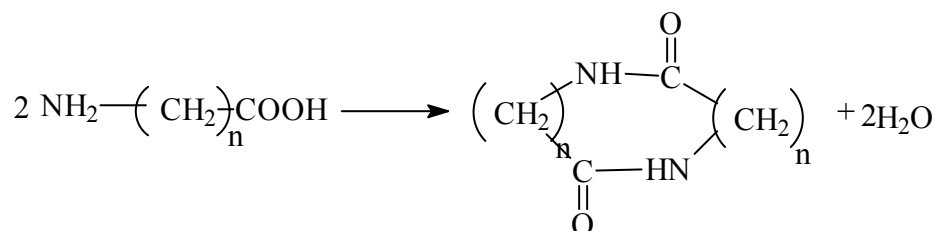
Reakjom cyklizacji ulegają szczególnie aminokwasy i hydroksykwasy dając odpowiednio laktamy czy też laktony:



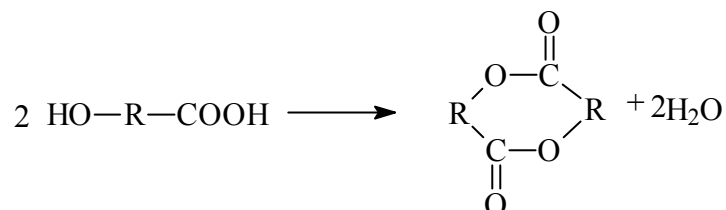
lub



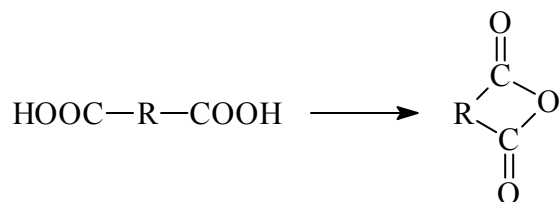
W wyniku kondensacji dwóch cząsteczek może powstać dimer cykliczny, stanowiący niekiedy niepożądany dodatek w przypadku poliestrów lub poliamidów.



albo



Cyklizacji mogą ulegać także kwasy dikarboksylowe tworząc bezwodniki:



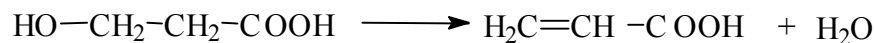
Wiadomo na przykład, że kwas fталowy łatwo tworzy bezwodnik:

Także diole ulegać mogą cyklizacji. Na przykład butandiol daje w wyniku odsczepienia cząsteczki wody tetrahydrofuran.

Ogólnie można zauważyć, że szczególnie chętnie ulegają cyklizacji te monomery, które dają jako produkty pierścienie pięcio- czy sześćo- członowe. W tym przypadku produkty takie są szczególnie trwałe.

Reakcjom dehydratacji ulegają zarówno hydroksykwasy jak i alkohole wielowodorotlenowe.

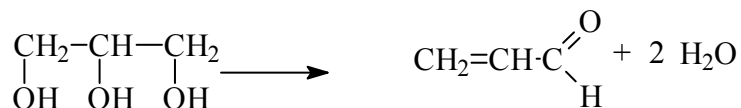
Przykładem może być tworzenie się kwasu akrylowego



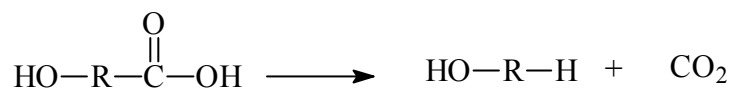
lub rozpad cząsteczki gliceryny:



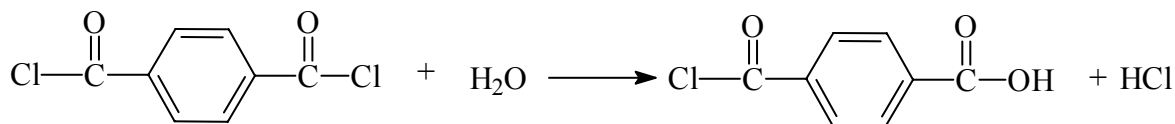
Przy odsczepieniu dwóch cząsteczek wody powstaje aldehyd akrylowy (akroleina):



Dekarboksylacja polega na odszczepieniu cząsteczki CO_2 od kwasów, np. dikarboksylowych lub hydroksy-kwasów.

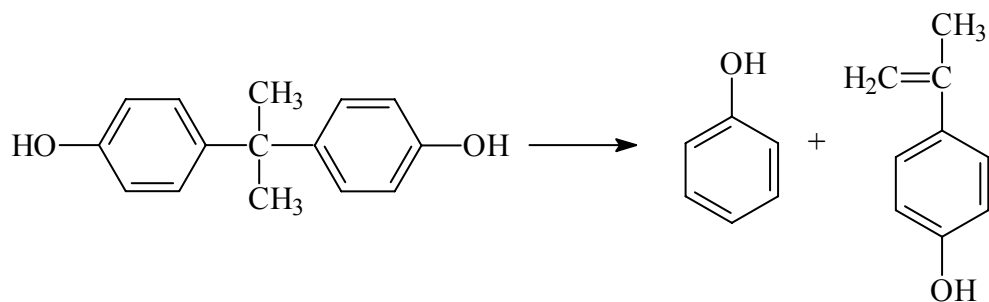


Zmniejsza się więc w takiej reakcji ilość grup kwasowych i równomolowość ulega zakłóceniu. Reakcje hydrolizy również mogą wpływać na zmniejszenie funkcyjności rzeczywistej takich monomerów jak chlorki kwasowe. W wyniku reakcji:



powstaje związek, który w danych warunkach (np. polikondensacji na granicy faz) jest monomerem jednofunkcyjnym.

Wreszcie przykładem rozpadu termicznego cząsteczki monomeru może być reakcja:

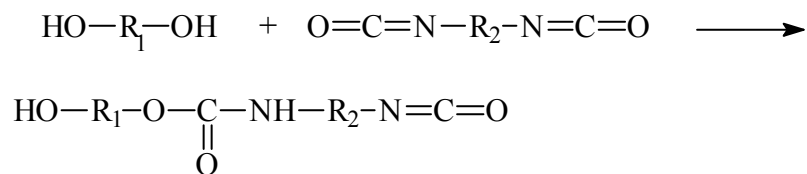


w wyniku której powstają związki jednofunkcyjne.

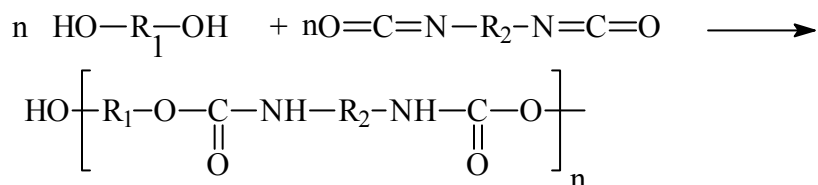
3.3Poliaddycja

Poliaddycja jest podobnie jak polikondensacja procesem statystycznym i stopniowym. Oznacza to, że masa cząsteczkowa wzrasta wraz z czasem prowadzenia procesu, oraz że proces po pewnym stopniu zaawansowania polega na łączeniu się oligomerów lub też makrocząsteczek o niewielkiej masie cząsteczkowej w makrocząsteczki coraz to większe. Wynika stąd, że rozkład mas cząsteczkowych powinien być podobny do rozkładu otrzymywanego w procesie polikondensacji. W odróżnieniu jednak od polikondensacji- poliaddycja nie jest procesem odwracalnym i nie tworzy się produkt uboczny o małej masie cząsteczkowej.

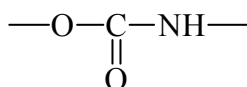
Przykładem procesu poliaddycji jest synteza poliuretanów i polimoczników które otrzymuje się z izocyjanianów. Diizocyjaniany z diolami reagują dając oligomeryczne uretany:



i dalej tworzą się poliuretany



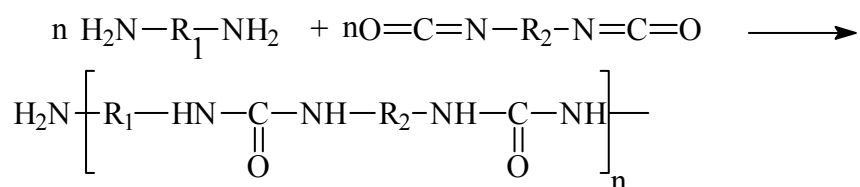
Nie wydziela się tu produkt uboczny, a jedynie następuje przegrupowanie polegające na przeskoku atomu wodoru z grupy hydroksylowej do azotu w grupie izocyjanianowej, z wytworzeniem wiązania uretanowego:



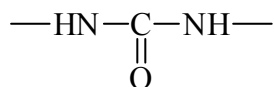
Przegrupowanie takie można wyjaśnić na podstawie form mezoemerycznych jakie występują w grupie izocyjanianowej:

Reakcja jest katalizowana przez kwasy, zasady, aminy, alkohole i niektóre sole.

Podobną reakcją jest powstawanie polimoczników z diamin i diizocyjanianów:

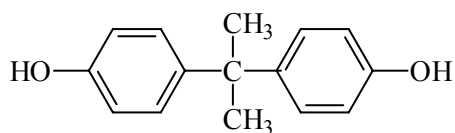


Jak widać i tu nie powstaje żaden produkt uboczny, a reakcja jest nieodwracalna.. Tworzy się charakterystyczne ugrupowanie mocznikowe:

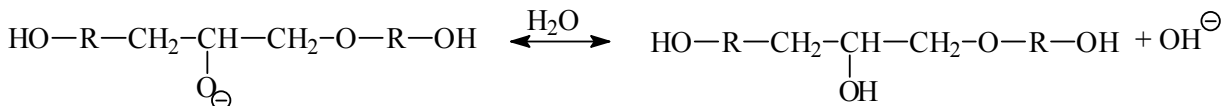
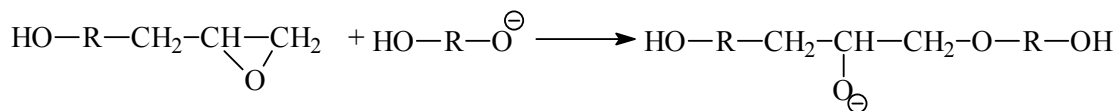
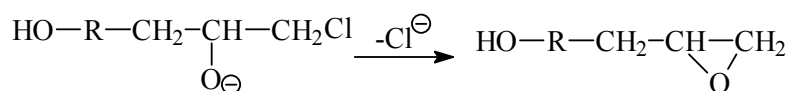
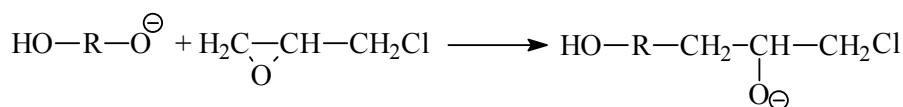
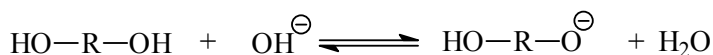


Poliuretany służą do otrzymywania szeregu produktów o znaczeniu handlowym, między innymi sztywnych lub elastycznych pianek. Pianki poliuretanowe można otrzymać różnymi metodami- na przykład przygotowując aerosol (powietrza lub innego gazu) w prepolimerze (polimerze o jeszcze niezbyt wysokim stopniu polimeryzacji) i następnie utwardzając piankę przez dalszą jej poliaddycję lub sieciowanie. Można stosować środki spieniające, a więc substancje wytwarzające przy ogrzaniu gaz (np. AIBN), który wydziela azot..

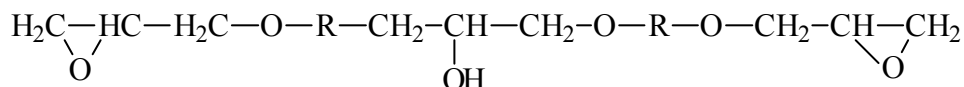
Do procesów poliaddycji zalicza się czasem proces otrzymywania polimerów epoksydowych (żywic epoksydowych). Mechanizm tej reakcji odbiega jednak znacznie od procesu poliaddycji. Najczęściej otrzymuje się żywice epoksydowe z dioli (np. dianu, zwanego inaczej bisfenolem A)



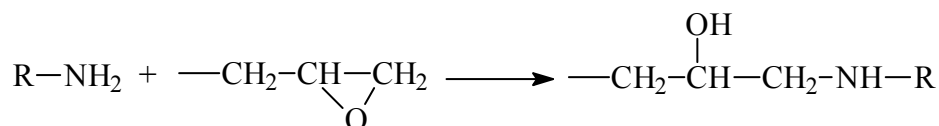
i epichlorohydryny. Reakcja przebiega przy tym wieloetapowo:



Odtwarza się więc jon hydroksylowy. Wytworzona cząsteczka może reagować z nadmiarem epichlorohydryny dając produkty z grupami epoksydowymi;



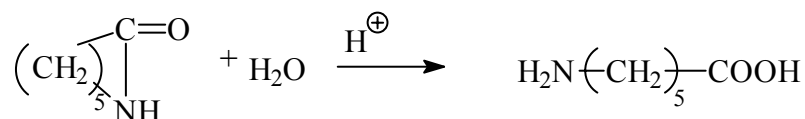
żywice epoksydowe są produkowane najczęściej jako polimery o niezbyt dużej masie cząsteczkowej, a następnie poddawane tzw. procesowi utwardzania. Do tego celu stosuje się najczęściej aminy, często wielofunkcyjne z którymi związki epoksydowe reagują w myśl reakcji:



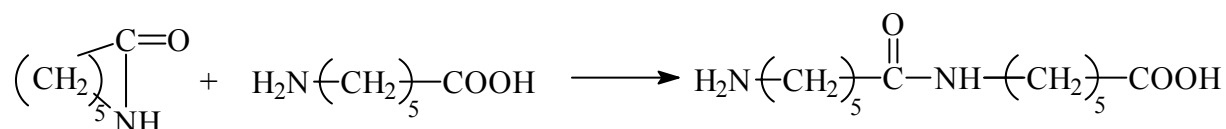
Grupa NH jest zdolna do dalszej reakcji, w wyniku czego następuje sieciowanie.

W celu usieciowania można użyć diaminy i poliaminy np. dwuetyleno trójaminę, trójetylene czteroaminę itp. Można też stosować bezwodniki kwasowe reagujące z bocznymi grupami OH żywic epoksydowych.

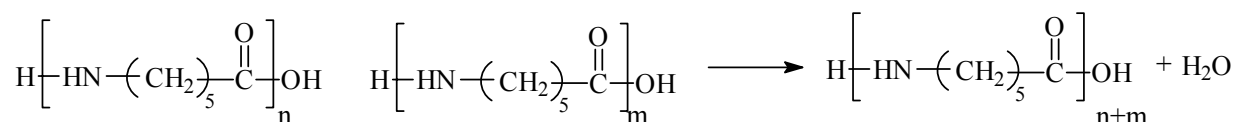
Po omówieniu procesu poliaddycji można omówić proces otrzymywania poliamidu z kaprolaktamu. Proces ten posiada pewne elementy związane z poliaddycją, jak również pewne etapy można zaliczyć do polimeryzacji z otwarciem pierścienia jak również polikondensacji. Czasem proces ten nazywany jest polimeryzacją hydrolityczną, lub cyklopolimeryzacją. Pierwszym etapem procesu jest hydroliza kaprolaktamu do kwasu aminokapronowego, której ulega jedynie niewielka ilość monomeru:



Najczęściej proces jest katalizowany dodatkiem kwasu ϵ -aminokapronowego. Następnie zachodzi addycja kaprolaktamu do wytworzonego kwasu:



do wytworzonego dimeru może przyłączyć się następna cząsteczka kaprolaktamu na drodze addycji. Warto zauważyć, że przyłączenia dalsze zachodzą zawsze na końcu, a nie statystycznie, jak w polikondensacji. Jednakże nagromadzenie produktów reakcji- dimerów, trimerów, tetramerów i innych oligomerów stwarza możliwość zachodzenia procesu polikondensacji:



Tak więc końcowym stadium procesu jest polikondensacja z wydzieleniem wody jako produktu ubocznego.

Przedstawiony schemat procesu rzutuje na warunki jego prowadzenia. W pierwszym etapie stosuje się niezbyt wysoką temperaturę i nieco podwyższone ciśnienie, aby nie usuwać wody potrzebnej do reakcji hydrolizy. Później temperaturę nieco się podwyższa. W końcowym etapie, w którym zachodzi polikondensacja, proces prowadzi się w dość wysokiej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem, aby usunąć wodę i przesunąć równowagę na korzyść polimeru o dużej masie cząsteczkowej.

3.4 Polimeryzacja

3.4.1. Cechy ogólne procesu polimeryzacji

Polimeryzacja jest procesem łańcuchowym, a nie stopniowym, nie tworzy się przy tym produkt uboczny. W większości przypadków, jeśli przebiega ona w niezbyt wysokiej temperaturze, możemy traktować polimeryzację jako proces nieodwracalny.

Jako reakcja łańcuchowa polimeryzacja składa się z trzech procesów elementarnych: inicjowania, wzrostu łańcucha (propagacji) i zakańczania (terminacji). Przyłączanie kolejnych cząsteczek monomeru do danego centrum aktywnego zachodzi z dużą prędkością i nie jest procesem statystycznym w tym ujęciu jak w procesie polikondensacji. Tworzenie danej makrocząsteczki trwa ułamki sekundy, po czym utworzona cząsteczka nie ulega już zmianie, a w szczególności

nie zmienia się jej stopień polimeryzacji. W sensie makroskopowym wymienione procesy elementarne - inicjowanie, wzrost łańcucha i zakańczanie zachodzą równolegle w czasie. Warto przy tym zaznaczyć, że wzrost łańcucha rozumie się jako wzrost łańcucha kinetycznego (łańcucha następujących po sobie reakcji) wywołanych danym centrum aktywnym. Proces polimeryzacji zainicjować mogą rodniki lub jony, stąd rozróżnia się polimeryzację rodnikową lub jonową. Polimeryzacji ulegać mogą związki zawierające wiązanie podwójne, (w tym dieny) wiązanie potrójne, oraz związki cykliczne.

Z termodynamiki wiadomo, że proces (w przypadku polimeryzacji najczęściej izotermiczny i izobaryczny) może zachodzić samorzutnie wtedy, gdy zmiana potencjału termodynamicznego jest mniejsza od zera.

Na potencjał termodynamiczny składa się czynnik entropowy (zmiana entropii) $T\Delta S$, oraz zmiana entalpii ΔH :

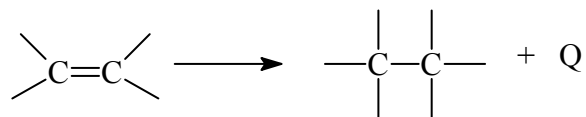
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G < 0$$

Rozważmy wpierrw zmianę entropii. W procesie polimeryzacji, a więc łączenia się wielu cząsteczek monomeru w długie makrocząsteczki, entropia maleje. Pojęcie entropii konfiguracyjnej, a więc związanej z liczbą możliwych rozmieszczeń "W" elementów układu wyraża wzór Boltzman:

$$S = k \ln W$$

Widać stąd, że entropia jest znacznie większa dla stanu początkowego, gdzie są nie połączone cząsteczki monomeru (dużo możliwości rozmieszczeń), zaś mała dla stanu końcowego (mniej możliwości rozmieszczeń). Stąd znak ΔS jest ujemny i (ponieważ T jest zawsze dodatnie w skali Kelwina) zmiana entropii powoduje wzrost ΔG . Na podstawie obliczeń zmiany entropii można przyjąć szacunkowo, dla typowego procesu, że czynnik entropowy wynosi około 42 kJ/mol. Aby więc reakcja polimeryzacji mogła przebiegać samorzutnie, czynnik entalpijny musi posiadać znak minus i wartość bezwzględną większą od 42kJ/mol . Inaczej mówiąc reakcja polimeryzacji musi być reakcją egzotermiczną (bo $\Delta H = -Q$), z efektem cieplnym Q co najmniej 42kJ/mol. Należy zastanowić się , skąd bierze się energia potrzebna do powstania tego efektu cieplnego. Możemy to rozpatrzeć na przykładzie polimeryzacji związku zawierającego wiązanie podwójne. Reakcję można wtedy napisać schematycznie:

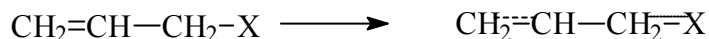


Proces polega więc na przekształceniu jednego wiązania podwójnego w dwa wiązania pojedyncze. Można zastosować tu klasyczny sposób znany z termochemii i znaleźć w tablicach fizykochemicznych energie wiązań. Wynosi ona dla wiązania pojedynczego 359,5 kJ/mol, zaś dla wiązania podwójnego 622,7 kJ/mol; stąd

$$Q = 2 \times 359,5 - 622,7 = 96,3 \text{ kJ/mol.}$$

W tym przypadku efekt cieplny jest wystarczający na to, aby reakcja polimeryzacji zaszła samorzutnie. Wydawało by się z tego rozumowania, że każdy związek zawierający podwójne wiązanie zdolny jest do polimeryzacji. Tak jednak nie jest. Obniżenie energii wiązań pojedynczych lub podwyższenie energii wiązania podwójnego w monomerze spowodowane obecnością podstawników prowadzi do zmniejszenia efektu cieplnego. Podwyższenie "trwałości"

podwójnego wiązania obserwujemy na przykład przy efekcie sprzężenia (monomery dienowe) lub w monomerach allilowych, których cząsteczkę można napisać następująco:



Zmniejszenie energii tworzących się wiązań pojedynczych może być spowodowane naprężeniami (efekt zawady przestrzennej), odpychania grup polarnych, oddziaływań elektrostatycznych itp. Jeśli oznaczyć efekt sprzężenia przez E_{sp} , efekt naprężeń i innych czynników E_n (przy czym pierwszy będzie związany ze zwiększeniem energii w monomerze, drugi z obniżeniem energii produktu w stosunku do etylenu) to efekt cieplny należy pomniejszyć:

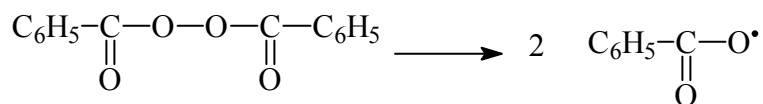
$$Q=96,3-E_{\text{sp}}-E_n \text{ [kJ/mol]}$$

3.4.2. Polimeryzacja rodnikowa

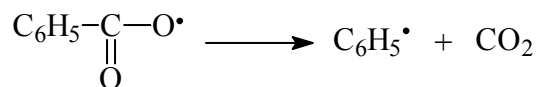
3.4.2.1. Mechanizm polimeryzacji rodnikowej

W polimeryzacji rodnikowej aktywnym centrum jest rodnik- a więc atom lub grupa atomów obojętna elektrycznie, posiadająca niesparowany elektron. Warunkiem niezbędnym do zainicjowania polimeryzacji rodnikowej jest więc wytworzenie rodników. Rodniki można wytworzyć przez rozpad termiczny związków zwanych inicjatorami, przez napromienienie (inicjowanie radiacyjne) przez działanie światła, głównie ultrafioletu (inicjowanie fotochemiczne), wytworzenie rodników w układach redukująco-utleniających (inicjowanie red-ox)

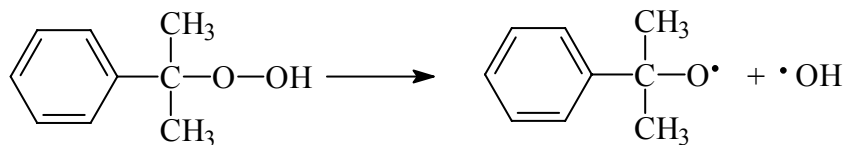
Najczęściej rodniki wytwarza się przez rozpad termiczny inicjatorów. Są to najczęściej nadtlarki, hydronadtlenki, związki azowe. Przykładem najczęściej stosowanego inicjatora jest nadtlarek benzoilu. Ogrzany, rozpada się na dwa rodniki:



przy czym część rodników ulega dekarboksylacji dając rodniki fenyłowe:



W tym przypadku inicjującymi rodnikami są zarówno rodniki fenyłowe, jak i benzoilowe. Innym przykładem inicjatora nadtlarekowego jest hydronadtlenek kumenu. Rozpada się on pod wpływem ogrzewania na dwa różne rodniki:

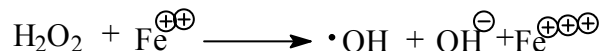


Oba inicjują proces polimeryzacji.

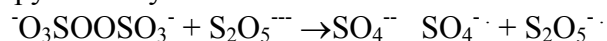
Najpowszechniej stosowanym inicjatorem azowym jest dinitryl kwasu azo bis izomasłowego, nazywany potocznie azobisizobutyronitrylem (AIBN) Rozkłada się on pod wpływem ogrzewania zgodnie z reakcją:



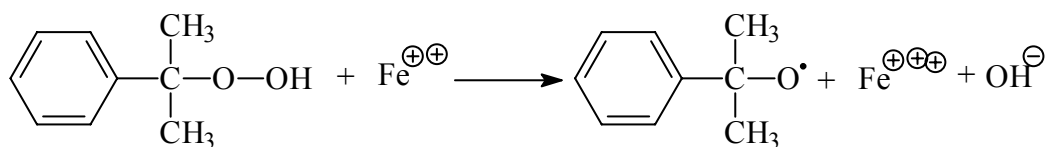
Dogodnymi inicjatorami polimeryzacji są układy redox działające najczęściej w temperaturach pokojowych, w roztworach wodnych. Przykładem może być rozpad H_2O_2 pod wpływem jonów żelaza dwuwartościowego:



lub też układ nadsiarczan/pyrosiarczyn:

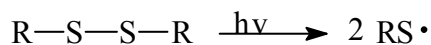


W układzie redox mogą też brać udział nadtlenki organiczne:

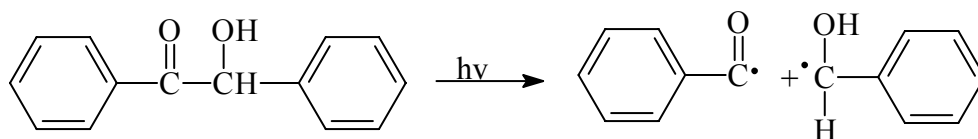


Rozpad nadtlenków jest przyspieszany przez aminy trzeciorzędowe

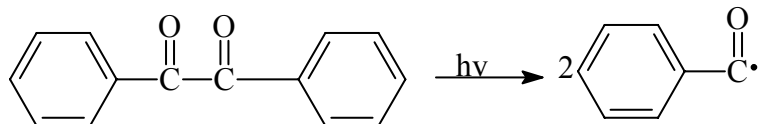
Wytwarzanie rodników może zachodzić przy zastosowaniu związków rozkładających się w obecności kwantów świetlnych. Do takich związków zwanych fotoinicjatorami należą dwusiarczki organiczne



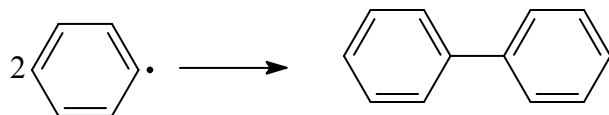
lub też



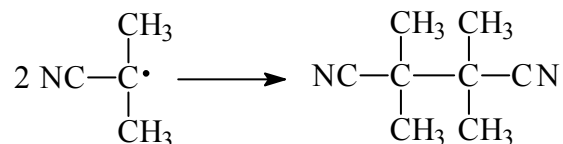
oraz



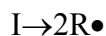
Nie wszystkie rodniki, które powstają inicjują proces polimeryzacji. Część z nich może ulegać rekombinacji np.:



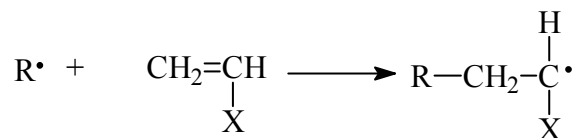
Rodniki powstałe w wyniku rozpadu AIBN mogą rekombinować dając następujące produkty:



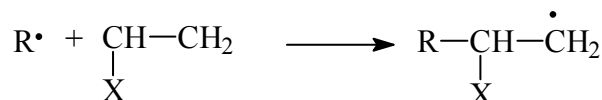
Inicjowanie procesu polimeryzacji polega nie tylko na wytworzeniu wolnych rodników, lecz także na przyłączeniu rodnika do cząsteczki monomeru. Proces inicjowania składa się więc z dwóch reakcji:



oraz

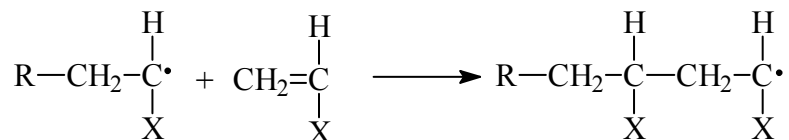


Może zachodzić również reakcja przyłączenia rodnika do węgla przy podstawniku X ::

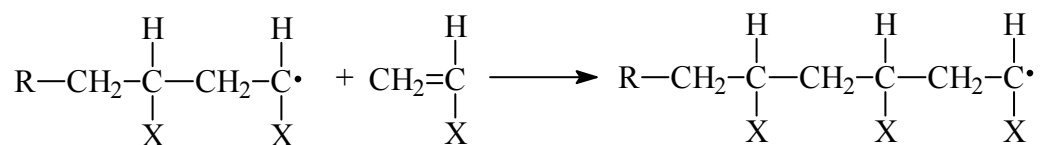


jednakże dla monomerów winylowych jest ona najczęściej znacznie mniej prawdopodobna. Znaczący udział tego typu reakcji zaobserwowano jedynie w przypadku polimeryzacji fluorku winylu i fluorku winylidenu.

Drugim procesem elementarnym jest proces wzrostu łańcucha (propagacji). Przez łańcuch kinetyczny rozumiemy szereg następujących po sobie reakcji. Powstały w wyniku inicjowania rodnik przyłącza dalsze cząsteczki monomeru:

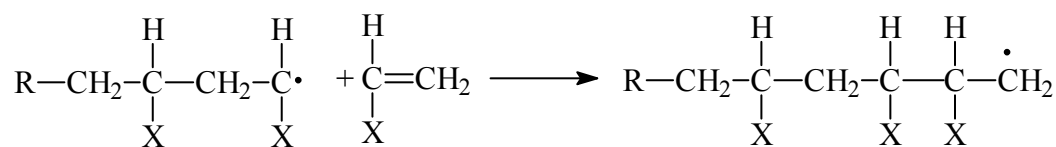


i dalej:



Warto zwrócić uwagę, że bezpośrednio otoczenie rodnika usytuowanego na końcu rosnącej makrocząsteczki nie ulega zmianie. Tym sposobem w bardzo krótkim czasie (rzędu ułamków sekundy) powstaje makrorodnik złożony z wielu merów.

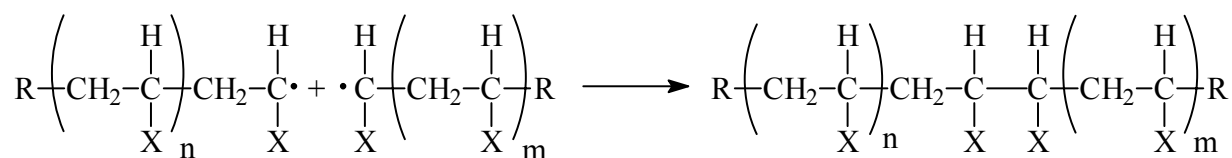
Wzrost łańcucha monomerów winylowych zachodzący w podany sposób nazywany jest przyłączeniem głowa-ogon. Istnieje jednak możliwość przyłączenia typu głowa-głowa (lub ogon-ogon):



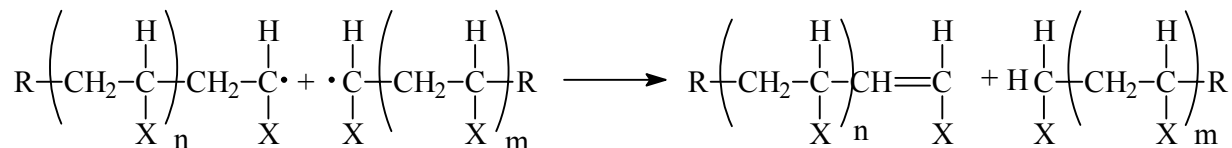
Przylączenie takie jest przeważnie znacznie mniej prawdopodobne.

Następnym procesem elementarnym reakcji łańcuchowej jest proces zakańczania (terminacja).

Proces ten przebiegać może na drodze rekombinacji rodników:



lub też na drodze dysproporcjonowania :

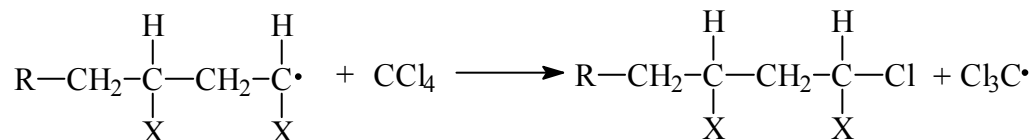


W obu przypadkach tworzą się makrocząsteczki nieaktywne, nie zawierające już na końcu rodnika. Warto zaznaczyć, że obie reakcje wymagają zderzenia dwóch rodników. W przypadku rekombinacji powstają oczywiście cząsteczki o większej masie cząsteczkowej posiadające na obu końcach fragmenty powstałe z rozpadu inicjatora. W przypadku dysproporcjonowania grupy końcowe są różne. W połowie powstałych cząsteczek występują wiązania podwójne. Te subtelne różnice w budowie można wykryć stosując odpowiednio czułe metody analityczne.

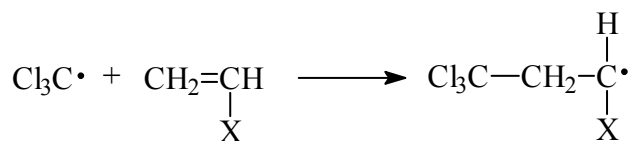
Oprócz trzech procesów elementarnych składających się na łańcuchowy proces polimeryzacji może wystąpić dodatkowo proces nazywany przeniesieniem łańcucha.

Zachodzić on może jako przeniesienie na rozpuszczalnik, przeniesienie na polimer i przeniesienie na monomer.

Przeniesienie na rozpuszczalnik jest szczególnie znaczące przy stosowaniu rozpuszczalników chlorowanych. Przykładem może być polimeryzacja w obecności CCl_4

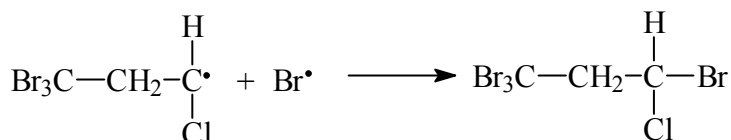
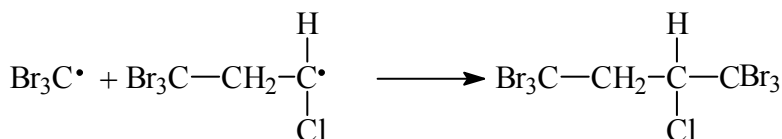
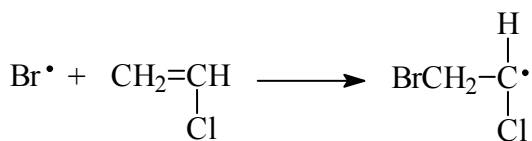
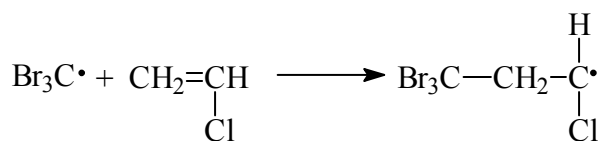
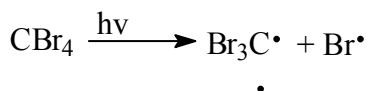


Powstały rodnik może przylączać dalsze cząsteczki monomeru



Tak więc łańcuch kinetyczny (łańcuch reakcji wywołanych przez jeden rodnik) nie zostaje zakończony, lecz przeniesiony. Oczywiście w wyniku reakcji przeniesienia powstaje nieaktywna makrocząsteczka zakończona, w tym przypadku, grupą Cl. Druga tworząca się makrocząsteczka posiada w swojej grupie końcowej ugrupowanie CCl_3 . Jeszcze aktywniej działają substancje zawierające brom np. CBr_4 , lub związki zawierające dwa, lub trzy pierścienie fenyłowe przy jednym węglu np. pentaftenyloetan. Mniej aktywnie przeniesienie zachodzi w przypadku węglowodorów alifatycznych lub prostych aromatycznych (benzen, toluen) , gdzie oderwaniu ulega atom wodoru lub grupa metylowa .

W przypadku dużych stężeń aktywnie działających czynników przeniesienia łańcucha polimeryzacja nie prowadzi do otrzymania związków wielkocząsteczkowych. Taki proces nazywamy telomeryzacją. Przykładem może być telomeryzacja chlorku winylu w obecności CBr_4

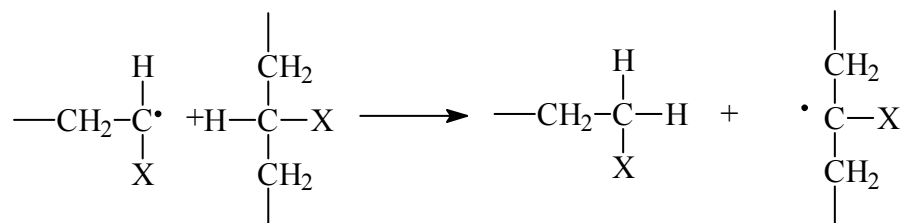


W wyniku rekombinacji powstają produkty , które niekiedy trudno jest otrzymać na innej drodze, np. przez chlorowanie i bromowanie węglowodorów.

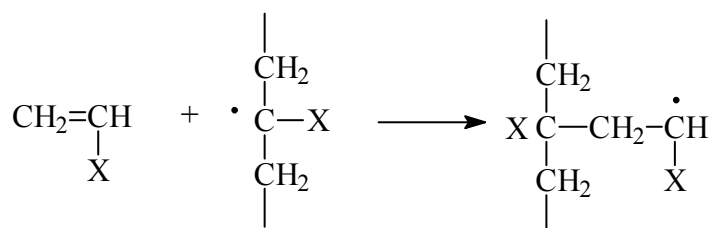
Przeniesienie na rozpuszczalnik może zachodzić również w przypadku gdy “rozpuszczalnikiem” jest sam monomer. Analogicznie jak w omówionym już przypadku może zostać od monomeru

oderwany atom chlorowca (jeśli monomer takowy posiada) lub atom wodoru, czy inna grupa atomów. Taki proces nazywamy przeniesieniem na monomer.

Jeśli polimeryzacja zachodzi w obecności już utworzonych i zakończonych makrocząsteczek, a tak się dzieje z reguły gdy prowadzimy polimeryzację do dużych stopni przemiany, to może następować oderwanie atomu lub grupy atomów od makrocząsteczki:



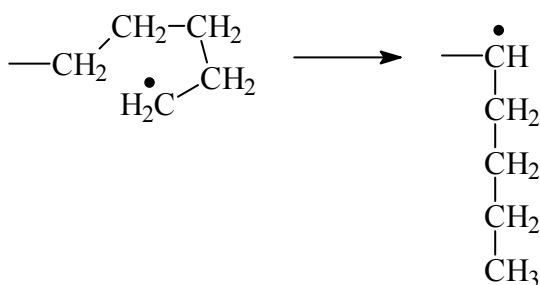
Powstaje więc rodnik, ale nie na końcu makrocząsteczki lecz gdzieś w środku. Rodek taki może dalej inicjować proces polimeryzacji:



Powstaje makrorodek rozgałęziony, a po zakończeniu na drodze rekombinacji, czy dysproporcjonowania powstaje polimer rozgałęziony.

Jest to bardzo ważne z punktu widzenia praktycznego, bo polimery rozgałęzione różnią się swymi właściwościami od polimerów liniowych.

Szczególnym przykładem przeniesienia na polimer jest tak zwane autuprzeniesienie (przeniesienie łańcucha na tą samą makrocząsteczkę). Proces ten występuje w polimeryzacji etylenu, prowadzonej pod wysokim ciśnieniem. Ilustruje to reakcja:

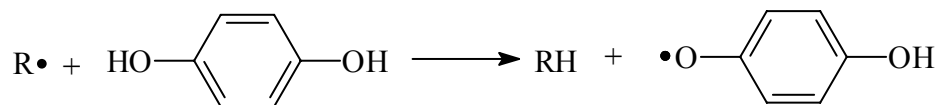


Wytworzony rodnik może przyłączać dalsze cząsteczki monomeru, ale powstaje wtedy rozgałęzienia zawierające 4-6 atomów węgla. Właściwości takiego polietylenu, nazywanego “wysokociśnieniowym” różnią się znacznie od polietylenu liniowego.

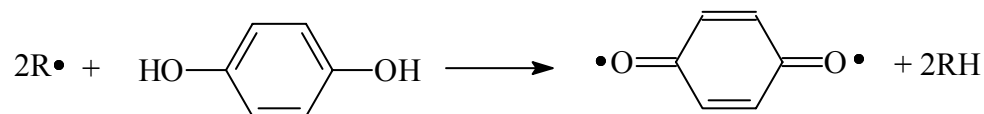
Inhibitory i opóźniacze.

W reakcji przeniesienia łańcucha powstawał rodnik, który był zdolny do dalszych reakcji z monomerem. Istnieją jednak substancje, które w reakcji ze wzrastającym rodnikiem wytwarzają

rodnik nieaktywny. Takie substancje hamują polimeryzację i noszą nazwę inhibitorów. Przykładem może być reakcja z hydrochinonem:

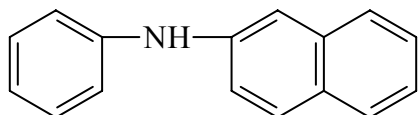


Rodnik ten reaguje z jeszcze jednym rodnikiem pierwotnym, tak że sumarycznie:

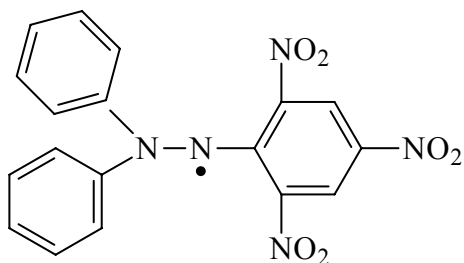


Dwurodnik można traktować jako formę chinonową, która nie jest zdolna do inicjowania polimeryzacji.

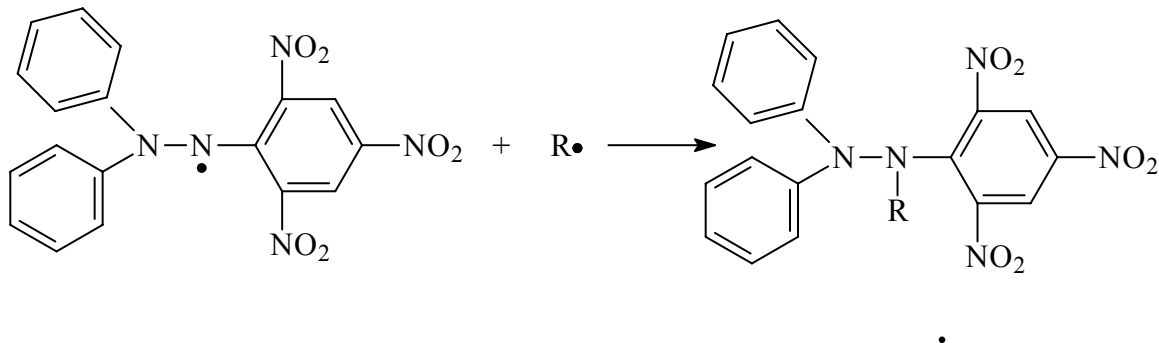
Jako inhibitory, oprócz bardzo często stosowanego hydrochinonu, stosowane też są pochodne fenoli, amin aromatycznych, np. naftylo-fenoloamina:



Inhibitorami mogą być również trwałe rodniki, które nie mogą rekombinować z własnymi cząsteczkami ze względu na zawadę przestrzenną. Najbardziej znanym tego typu inhibitorem jest difenylopikrylohydrazyl, zwany w skrócie DPPH :

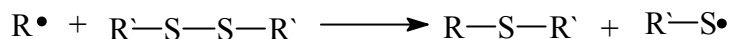
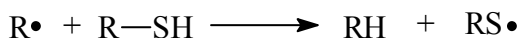


Związki takie “wyłapują” rodniki, które mogły by zainicjować polimeryzację, łącząc się z nimi:



Reakcja polimeryzacji nie zachodzi dopóki w układzie znajduje się inhibitor, co w przypadku DPPH łatwo poznać po intensywnym fioletowym zabarwieniu. Jeśli rodniki w układzie są stale produkowane, w wyniku ciągłego rozpadu inicjatora, a inhibitora nie jest zbyt dużo, to po pewnym czasie całkowita jego ilość zaniknie i rozpocznie się proces polimeryzacji. Czas ten jest nazywany czasem inhibicji. Jeśli jest znane stężenie inhibitora i czas inhibicji, to można wyliczyć, ile rodników tworzy się w danych warunkach w jednostce czasu. Jest to wielkość ważna w badaniach kinetyki polimeryzacji i służy do wyznaczania szybkości inicjowania. W technice inhibitory służą głównie do zabezpieczania monomerów przed niepożądaną polimeryzacją, na przykład podczas transportu, magazynowania, oczyszczania. Przed właściwym procesem polimeryzacji muszą być inhibitory z monomeru usunięte. Rolę inhibitora spełnia niekiedy tlen (działa jako dwurodnik), stąd zazwyczaj przeprowadza się polimeryzację w atmosferze gazów obojętnych- najczęściej azotu lub helu. Niewielkie ilości tlenu pozostałe w układzie mogą powodować występowanie pewnego okresu inhibicji, czasem nazywanego okresem indukcji.

W procesie polimeryzacji są niekiedy używane substancje zwane spowalniaczami lub moderatorami. Są to najczęściej merkaptany lub dwusiarczki wyższych węglowodorów aifatycznych. Substancje te z rodnikami tworzącymi się w procesie polimeryzacji wytwarzają rodniki siarkowe, mało aktywne w myśl reakcji:



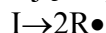
W przeciwieństwie do inhibitorów nie wywołują one okresu indukcji, a jedynie zmniejszają szybkość reakcji. Jest to pożądane, gdy zbyt gwałtowna reakcja polimeryzacji powoduje trudności w odprowadzeniu ciepła.

W wyniku polimeryzacji rodnikowej otrzymuje się najczęściej polimery ataktyczne. Jednakże różne monomery wykazują przewagę tworzenia określonej konfiguracji taktycznej. I tak metakrylan metylu polimeryzowany w niskiej temperaturze (0°C) daje polimer o dużym stopniu syndiotaktyczności. Przewagę formy syndiotaktycznej zaobserwowano również w przypadku polimeryzacji metakrylanu p-krezyłowego nawet w wysokiej temperaturze

3.4.2.2. Kinetyka procesu polimeryzacji

Ze względu na fakt, że polimeryzacja jest procesem łańcuchowym nie można zastosować równań kinetyki formalnej globalnie, do całego procesu, natomiast stosujemy równania kinetyki formalnej do poszczególnych procesów elementarnych- inicjowania, propagacji i zakańczania. Najczęściej zakładamy przy tym że reakcje te są reakcjami nieodwracalnymi.

Dla procesu inicjowania można napisać: reakcję rozpadu inicjatora



Odpowiednia szybkość rozpadu V_d jest opisana równaniem kinetycznym pierwszego rzędu:

$$V_d = 2k_d[I]$$

gdzie $[I]$ jest stężeniem inicjatora a k_d - stałą szybkości rozpadu.

Z kolei przyłączenie cząsteczki monomeru do wytworzonego rodnika pierwotnego $R\bullet$ opisuje równanie:



Szybkość tej reakcji V jest zgodna z równaniem drugiego rzędu:

$$V = k' [R\bullet][M]$$

Proces inicjowania składa się więc z dwóch reakcji następujących. W takim przypadku o szybkości procesu decyduje szybkość reakcji wolniejszej. Załóżmy, że, jak to jest najczęściej reakcja rozpadu inicjatora jest reakcją wolniejszą. Bierzymy przy tym pod uwagę fakt, że pewna ilość wytwarzanych rodników zużywana jest w innych reakcjach np rekombinacji rodników pierwotnych. Stąd wprowadzamy współczynnik f zwany efektywnością inicjowania (jest to ułamek rodników które biorą udział w procesie inicjowania). Ostatecznie więc szybkość inicjowania V_i jest równa:

$$V_i = 2fk_d[I]$$

albo inaczej

$$V_i = f k_i [I]$$

gdzie k_i jest stałą szybkości inicjowania.

Jeśli reakcja przyłączania monomeru jest reakcją wolniejszą (co zdarza się znacznie rzadziej) to szybkość inicjowania wyraża się wzorem :

$$V_i = f k_i [I][M]$$

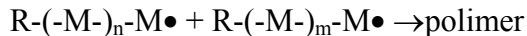
Wzrost łańcucha można przedstawić schematycznie równaniem:



Oznaczając przez $[M\bullet]$ stężenie makrorodników dowolnej długości możemy napisać równanie na szybkość procesu propagacji V_p (wzrostu łańcucha):

$$V_p = k_p [M\bullet] [M]$$

Proces zakańczania, niezależnie od tego, czy zachodzi na drodze rekombinacji, czy dysproporcjonowania można napisać:



Szybkość tego procesu można więc opisać wzorem:

$$V_t = k_t [M\bullet]^2$$

Po bardzo krótkim okresie początkowym można przyjąć, że ustala się w procesie polimeryzacji stan stacjonarny. Stężenie rodników w układzie pozostaje stałe. Dzieje się tak dlatego, że im więcej rodników powstaje, tym więcej ich ginie w procesie zakańczania. Szybkość zakańczania jest proporcjonalna do kwadratu stężenia rodników.. Gdyby stan stacjonarny polegał na zaniku rodników, polimeryzacja by ustała, gdyby wzrastało stężenie rodników reakcja przebiegała by wybuchowo (co w szczególnych przypadkach ma miejsce, ale głównie ze względu na nieizotermiczność procesu). Jeśli jednak polimeryzacja przebiega normalnie ustala się stan stacjonarny który możemy opisać równością szybkości inicjowania i terminacji

$$V_i = V_t$$

Możemy przyjąć, że ubytek monomeru w procesie polimeryzacji następuje wyłącznie w procesie wzrostu łańcucha. Wprawdzie monomer bierze udział również w procesie inicjowania, ale na jedną makrocząsteczkę, złożoną z kilkuset, lub kilku tysięcy merów przypada tylko jedna taka cząsteczka w grupie końcowej. Tak więc ubytek monomeru w procesie inicjowania można pominąć. Wtedy szybkość ubywania monomeru, a więc ogólna (globalna) szybkość polimeryzacji jest równa szybkości procesu propagacji (wzrostu łańcucha):

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p$$

Stąd $V = V_p$

W zasadzie więc kinetyka procesu polimeryzacji jest opisana wzorem na szybkość propagacji:

$$V = k_p [M\bullet][M]$$

Czas życia rodników τ w układzie definiujemy następującym równaniem

$$\tau = [M\bullet]/V_i$$

gdzie $[M\bullet]$ jest stężeniem rodników a V_i szybkością wytwarzania rodników

Stąd

$$V = k_p V_i \tau [M]$$

Zarówno stężenie rodników, jak i czas życia rodników są wielkościami trudnymi do wyznaczenia doświadczalnego. Stąd podane równania, aczkolwiek ogólne, nie dają możliwości praktycznego zastosowania. Stężenie rodników można jednak wyznaczyć z warunku stanu stacjonarnego $V_i = V_t$. Zgodnie z poprzednimi rozważaniami możemy rozróżnić dwa przypadki:

Pierwszy z nich to:

$$V_i = f k_i [I]$$

stąd:

$$f k_i [I] = k_t [M\bullet]^2$$

więc

$$[M\bullet] = \sqrt{\frac{f k_i}{k_t}} [I]$$

lub też:

$$[M\bullet] = f^{1/2} k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [I]^{1/2}$$

Wstawiając to wyrażenie do wzoru na szybkość wzrostu łańcucha

$$V = k_p [M\bullet][M]$$

mamy:

$$V = k_p f^{1/2} k_i^{1/2} k_t^{-1/2} [I]^{1/2} [M]$$

Oznaczając iloczyn stałych występujących w odpowiednich potęgach przez k_{gl} mamy:

$$V = k_{gl} [M][I]^{1/2}$$

Przyjmując drugi, z przypadków inicjowania:

$$V_i = f k_i [M][I]$$

otrzymuje się:

$$f k_i [M][I] = k_t [M\bullet]^2$$

W wyniku analogicznych przekształceń otrzymujemy

$$V = k_{gl} [M]^{3/2} [I]^{1/2}$$

Uogólniając oba przypadki można napisać:

$$V = k_{gl} [M]^m [I]^n$$

Gdy inicjator rozpada się dostatecznie wolno (w stosunku do szybkości reakcji polimeryzacji), to można przyjąć w pierwszym przybliżeniu, że jego stężenie jest stałe. Wtedy równanie

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{gl} [M][I]^{1/2}$$

można scałkować:

$$-\int_{M_0}^M \frac{d[M]}{[M]} = k_{gl}[I]^{1/2} \int_0^t dt$$

czyli

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_{gl}[I]^{1/2} t$$

Oznaczając przez a stopień przemiany (w %) monomeru w polimer mamy:

$$\frac{100}{100 - a} = \frac{[M]_0}{[M]}$$

a więc:

$$\ln \frac{100}{100 - a} = k_{gl}[I]^{1/2} t$$

Jest to przybliżone, lecz często stosowane równanie. Należy jednak pamiętać, że przy jego wyprowadzeniu stosowano następujące założenia:

1/ współczynnik potęgowy przy stężeniu monomeru jest równy 1.

Stężenie inicjatora jest stałe.

Często można przyjąć, że rozpad inicjatora jest pierwszego rzędu i stąd:

$$[I] = [I]_0 \exp\{-k_i t\}.$$

Jeśli wstawić tę funkcję do równania różniczkowego (przy $m=1$), to po scałkowaniu otrzymujemy:

$$\ln \frac{100}{100 - a} = k_{gl}[I]^{1/2} \left\{ 1 - e^{-1/2 k_i t} \right\}$$

W powyższych rozważaniach zostały pominięte reakcje uboczne.

Okazało się jednak, że nawet przy spełnieniu wszystkich założeń, reakcja polimeryzacji, szczególnie prowadzona bez rozpuszczalnika (w bloku) może być opisana tymi równaniami jedynie do niezbyt dużych stopni przemiany. W przypadku reakcji polimeryzacji do dużych stopni przemiany, występuje szereg anomalii, wśród których najbardziej znanym jest tzw. efekt żelu, lub inaczej efekt Trommsdorffa. Polega on na znacznym przyspieszeniu reakcji przy osiągnięciu pewnego stopnia przemiany.

Stałe szybkości indywidualnych procesów elementarnych (inicjowania, propagacji i zakańczania) mogą być wyznaczone bezpośrednio ze śledzenia zmian stopnia przemiany monomeru w czasie. Tą drogą możemy wyznaczyć jedynie globalną stałą szybkości k_{gl} która, jak to wynika z przedstawionych poprzednio rozważań jest równa

$$k_{gl} = k_p f^{1/2} k_i^{1/2} k_t^{-1/2}$$

Aby wyznaczyć stałe szybkości procesów elementarnych trzeba użyć specjalnych technik eksperymentalnych. Stałą szybkości inicjowania można wyznaczyć z czasu indukcji, stosując różne stężenia inhibitora. Uzyskuje się stałą inicjowania (ilość tworzących się w jednostce czasu rodników). Mierzac czas indukcji dla kilku stężeń inhibitora c_{inh} od czasu indukcji t . Szybkość inicjowania wylicza się z wzoru:

$$V_i = \frac{\Delta c_{inh}}{\Delta t}$$

Stałą wzrostu i stałą zakańczania w procesie polimeryzacji inicjowanej fotochemicznie można wyznaczyć metodą wirującego sektora. Polimeryzacja jest inicjowana w tym przypadku światłem ultrafioletowym przesłanianym przez wirujący sektor. Sektor jest tak skonstruowany, że stosunek czasu błysku (sektor odsłonięty) do czasu ciemności (sektor zasłania źródło światła) jest wielkością stałą (najczęściej =1). Gdy szybkość obrotów sektora jest bardzo duża (rzędu czasu życia rodników) szybkość polimeryzacji V_D można wyrazić wzorem:

$$V_D = k (I^*/2)^{1/2}$$

gdzie I^* - jest intensywnością światła absorbowanego w układzie

Gdy szybkość będzie mała (dużo mniejsza od czasu życia rodników) to V_m spadnie do połowy pierwotnej wartości (gdy układ oświetlamy światłem ciągłym (sektor otwarty) Zatem :

$$V_M = k 1/2 [I]^{1/2}$$

Stąd $V_D/V_M = 2^{1/2}$ czyli 1,414...

Dokonując pomiarów przy różnych szybkościach można oszacować (za pomocą specjalnych metod obliczeniowych) jaki jest czas życia rodników, a tym samym stężenie rodników $[M\bullet]$. Znając te wartości można wyliczyć :

$$k_p = \frac{V}{[M][M\bullet]}$$

oraz

$$k_t = \frac{V_i}{[M\bullet]^2}$$

Przykładowo stałe szybkości wzrostu łańcucha (propagacji) i zakańczania (terminacji) zebrane są w tabeli:

Tabela 12

Monomer	k_p [l/mol.s]	$k_t \cdot 10^{-6}$ [l/mol.s]
chlorek winylu	12300	2100
Octan winylu	2300	24
Akrylan metylu	2090	-
Akrylonitryl	1960	2,7
Metakrylan metylu	705	30,5
styren	145	72
Izopren	50	-

Liczba kolejnych aktów przyłączenia cząsteczek monomeru w procesie propagacji wywołana jednym rodnikiem pierwotnym nazywana jest długością łańcucha kinetycznego ν . W przypadku gdy nie następuje przeniesienie łańcucha a zakańczanie zachodzi według mechanizmu dysproporcjonowania:

$$\nu = \overline{P_n}$$

W przypadku rekombinacji:

$$2\nu = \overline{P_n}$$

W pierwszym z przytoczonych przypadków łatwo stwierdzić, że długość łańcucha kinetycznego jest równa stosunkowi szybkości wzrostu do szybkości zakańczania, gdyż jest to stosunek ilości przereagowanych cząsteczek monomeru do ilości rodników w tej samej jednostce czasu. Jeśli dla uproszczenia będziemy się posługiwać szybkościami początkowymi to:

$$\overline{P}_n = \frac{k_p [M]_0 [R\bullet]_0}{k_t [R\bullet]_0^2}$$

Przyjmując warunek stacjonarności $V_i = V_t$ mamy; $V_i^{1/2} \cdot k_t^{1/2} = [R\bullet]$ oraz

$$\overline{P}_n = \frac{k_p [M]_0}{k_t^{1/2} V_i^{1/2}}$$

jeśli $V_i = f k_i [I]$ to

$$\overline{P}_n = \frac{k_p [M]_0}{k_t^{0,5} f^{0,5} k_i^{0,5} [I]_0^{0,5}}$$

i ogólnie

$$\overline{P}_n = \text{const} [M]_0 [I]^{-0,5}$$

jeśli zaś $V_i = f k_i [I] [M]$ to

$$\overline{P}_n = \text{const} [M]_0^{0,5} [I]^{-0,5}$$

Wynika z tego, że najdogodniejszą metodą sterowania masą cząsteczkową otrzymywanego polimeru jest dobór odpowiedniego stężenia inicjatora. Stopień polimeryzacji jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego ze stężenia inicjatora.

Jak łatwo zauważyć od początku procesu polimeryzacji powstaje polimer o dużym stopniu polimeryzacji. Odróżnia to w sposób zasadniczy proces polimeryzacji od procesu polikonensacji. Dotychczasowe rozważania dotyczyły początku polimeryzacji. W miarę jej przebiegu zmienia się stężenie monomeru i stężenie inicjatora (choć jak już zaznaczono nie w sposób zasadniczy). Stąd stopień polimeryzacji może się (niewiele) zmieniać wraz z postępem reakcji.

W przypadku, gdy zachodzi przeniesienie łańcucha zarówno na rozpuszczalnik jak i na monomer można podobnie do poprzedniego przykładu napisać:

$$\overline{P}_n = \frac{V_p}{V_t + V_T}$$

Oznaczając odpowiednio k_{TS} - stałą przeniesienia na rozpuszczalnik, $[S]$ -stężenie rozpuszczalnika, szybkość reakcji przeniesienia V_{TS} jest równa:

$$V_{TS} = k_{TS} [S] [R\bullet]$$

Przeniesienie na monomer następuje z szybkością:

$$V_{TM} [R\bullet] [M]$$

stąd po przekształceniu

$$\frac{1}{\overline{P}_n} = \frac{k_t k_i^{0,5} [I]^{0,5}}{k_p [M]} + \frac{k_{TS} [S]}{k_p [M]} + \frac{k_{TM}}{k_p}$$

Oznaczając odpowiednio: $k_{TS}/k_p = C_s$, oraz $k_{TM}/k_p = C_M$ jast:

$$\frac{1}{P_n} = k^*[I]^{0.5}[M]^{-1} + C_s[S][M]^{-1} + C_M$$

C_s i C_M nazywamy często stałymi przeniesienia

Przykładowo dla kilku monomerów stałe przeniesienia na monomer w temp. 60°C wynoszą:

Tabela 13 Stałe przeniesienia na monomer.

monomer	C_M
Akrylonitryl	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Metakrylan metylu	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Styren	$0,7 \cdot 10^{-4}$
Chlorek winylu	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Octan winylu	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Octan allilu	$7,0 \cdot 10^{-2}$

Stałe przeniesienia dla styrenu w kilku rozpuszczalnikach w temp. 60°C zestawia kolejna tabelka:

Tabela 14 Stałe przeniesienia na rozpuszczalnik dla styrenu w 60°C

Rozpuszczalnik	C_s
Czterochlorek węgla	$9,0 \cdot 10^{-3}$
Fluoren	$7,5 \cdot 10^{-3}$
Trifenylometan	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Difenylometan	$2,3 \cdot 10^{-4}$
n-heptan	$4,2 \cdot 10^{-5}$
Toluen	$1,25 \cdot 10^{-5}$
Benzen	$0,18 \cdot 10^{-5}$

3.4.2.3. Praktyczne sposoby prowadzenia polimeryzacji

Do najczęściej spotykanych sposobów prowadzenia polimeryzacji należą:

- 1/ Polimeryzacja blokowa
- 2/ polimeryzacja roztworowa (w rozpuszczalniku i roztworowo-wytrąceniowa),
- 3/ polimeryzacja perełkowa (suspensyjna),
- 4/ polimeryzacja emulsyjna,
- 5/ polimeryzacja w stanie stałym lub w fazie gazowej.

Polimeryzacja blokowa polega na ogrzewaniu monomeru z rozpuszczonym w nim inicjatorem.

W wyniku polimeryzacji tworzy się blok polimeru- stąd nazwa. Można tą drogą otrzymać bezpośrednio przedmioty o żądanym kształcie, płyty, pręty itp. Tą metodą otrzymuje się grube płyty z poli(metakrylanu metylu) tzw. szkło organiczne. Zasadniczą wadą tej metody jest trudność w odprowadzeniu ciepła związana z dużą lepkością polimeryzującej masy. Występować może wspomniany poprzednio efekt Trommsdorffa polegający na przyśpieszaniu reakcji (i gwałtownym wydzielaniu ciepła). Trudno jest niekiedy uniknąć tworzenia pęcherzyków gazu pozostających w wytworzonych blokach.

Polimeryzacja roztworowa jest prowadzona w rozpuszczalniku rozpuszczającym zarówno monomer jak i polimer. Wymiana ciepła jest tu łatwiejsza. Niekiedy, na przykład przy polimeryzacji akrylonitrylu w dimetyloformamidzie, można wykorzystać wytworzony roztwór do formowania włókien czy folii. Czasem też roztwory są używane bezpośrednio do sporządzania lakierów bądź klejów. W innych przypadkach polimer trzeba wyodrębnić przez odparowanie rozpuszczalnika lub wytrącenie polimeru. Oba sposoby wymagają regeneracji rozpuszczalnika, co z kolei zwiększa koszty procesu.

Pewną odmianą polimeryzacji roztworowej jest polimeryzacja roztworowo-wytrąceniowa. Układ dobrany jest tak, że z początkowo homogenicznego roztworu, w trakcie polimeryzacji wytrąca się polimer o większej masie cząsteczkowej. Wytrącony polimer może być usuwany w sposób ciągły lub też okresowo.

Polimeryzacja perełkowa polega na zdyspergowaniu monomeru z rozpuszczonym w nim inicjatorem w ośrodku ciągłym, najczęściej w wodzie, i następnie ogrzewaniu całego układu aż do wytworzenia suspensji (zawiesiny) mającej niekiedy postać perełek z stałego polimeru. W celu utworzenia kropelek o jednorodnych rozmiarach (a za tym i utworzonych perełek) dodaje się do układu subtelnie rozdrobnioną sól nierozpuszczalną w wodzie np. węglan magnezu. W celu otrzymania stabilnej emulsji dodaje się też do układu emulgatory i koloidy ochronne (np. poli(alkohol winylowy)).

Każda kropelka jest więc jak gdyby mikroreaktorem, a mechanizm polimeryzacji jest zbliżony do mechanizmu polimeryzacji w bloku.

Polimeryzacja emulsyjna z pozoru jest podobna do suspensyjnej ma jednak odmienny i bardziej złożony mechanizm. Przeprowadza się ją emulgując monomer w fazie ciągłej, najczęściej w wodzie, zawierającej oprócz emulgatora także inicjator. Inicjatorem jest tu często układ red-ox. Tak więc rodniki powstają w fazie ciągłej (w wodzie) a nie jak w polimeryzacji suspensyjnej - w fazie monomeru. Natomiast wzrost łańcucha i reakcja zakańczania odbywa się w fazie organicznej (monomeru). W pierwszej fazie polimeryzacji emulsyjnej inicjowanie odbywa się na powierzchni małych micel złożonych z niewielkich ilości monomeru. Można łatwo udowodnić, że inicjowanie w małych micelach zachodzi z większym prawdopodobieństwem (większa powierzchnia właściwa). W dalszym etapie polimeryzacji następuje dyfuzja monomeru z kropelek do większych micel. Monomer w nich zawarty zmienia się w polimer, micle rosną i wreszcie powstają z nich cząstki polimeru. Zakańczanie łańcucha jest w przypadku polimeryzacji emulsyjnej utrudnione, bowiem do cząstki muszą przeniknąć dwa rodniki co jest szczególnie trudne przy cząstkach małych. Stąd czas życia rodników jest stosunkowo długi, a tym samym masa cząsteczkowa otrzymanego polimeru duża. Stąd często stosuje się substancje powodujące przeniesienie łańcucha- zmniejszające ciężar cząsteczkowy polimeru. Odmienny mechanizm polimeryzacji emulsyjnej sprawia, że i kinetyka tego procesu jest inna niż w przypadku polimeryzacji blokowej czy roztworowej. W wielu przypadkach stwierdzono, że na szybkość polimeryzacji nie wpływa praktycznie stężenie inicjatora, lecz zależy ona od stężenia emulgatora.

Polimeryzacja w stanie stałym lub gazowym nie znalazła dotąd zastosowania technicznego i jest jedynie przedmiotem prac badawczych.

3.4.3. Polimeryzacja jonowa

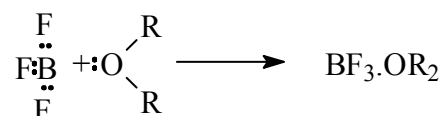
3.4.3.1. cechy szczególne polimeryzacji jonowej.

Polimeryzację, jak już wspomniano mogą inicjować nie tylko rodniki ale też jony - zarówno kationy jak i aniony. Polimeryzację jonową obserwowano już od dawna, ale mechanizm jej został

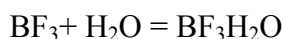
poznany później niż polimeryzacji rodnikowej. Polimeryzacja jonowa zachodzić może niekiedy bardzo szybko, jest czuła na śladowe nawet ilości zanieczyszczeń. Utrudnia to niekiedy sterowanie procesami w skali technologicznej. Tak jak polimeryzacja rodnikowa, tak i polimeryzacja jonowa jest procesem łańcuchowym, składa się więc z trzech procesów elementarnych : inicjowania, wzrostu łańcucha i zakańczania. Częściej jednak niż w przypadku polimeryzacji rodnikowej nie możemy traktować tego procesu jako proces nieodwracalny. , stąd też częściej zdarza się, że proces nie przebiega do całkowitego wyczerpania się monomeru. Również proces zakańczania jest tu wyraźnie odmienny.

3.4.3.2. Polimeryzacja kationowa.

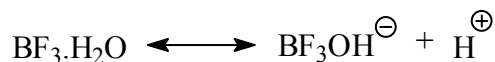
Ośrodkiem aktywnym w procesie polimeryzacji kationowej są kationy. Aby uzyskać kationy w niewodnym środowisku najczęściej stosuje się układ złożony z substancji zwanej inicjatorem (lub czasem katalizatorem) i kokatalizatora. Przykładowo substancjami inicjującymi polimeryzację kationową mogą być związki BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 itp. Kokatalizatorami w tym przypadku mogą być bardzo niewielkie ilości wody, alkoholi, eterów. Na przykład BF_3 posiada jak wiadomo lukę elektronową i bardzo łatwo tworzy kompleks z wodą, eterami itp.



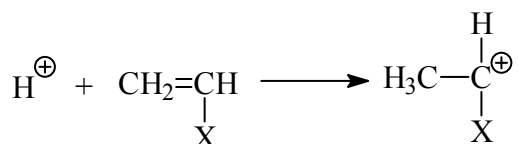
a więc z wodą :



kompleks ten może dysocjować

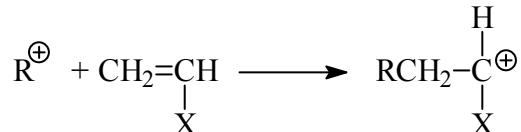
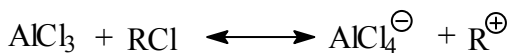


dalej następuje przyłączenie pierwszej cząsteczki monomeru



tworzy się karbokation, zdolny do przyłączania dalszych cząsteczek monomeru.

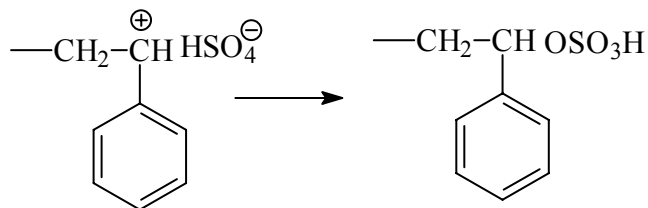
Proces inicjowania składa się więc w tym przypadku z reakcji wytworzenia właściwego związku zdolnego do dysocjacji w środowisku niewodnym, z reakcji dysocjacji tego związku oraz z reakcji przyłączenia pierwszej cząsteczki monomeru. Warto zwrócić uwagę, że proces dysocjacji jest bardzo szybki, z reguły odwracalny i może prowadzić w bardzo krótkim czasie do wytworzenia dużej ilości (praktycznie całej) aktywnych jonów, podczas gdy w procesie polimeryzacji rodnikowej centra aktywne produkowane są prawie ze stałą prędkością. W podobny sposób działają układy złożone z AlCl_3 i chlorowcoalkili:



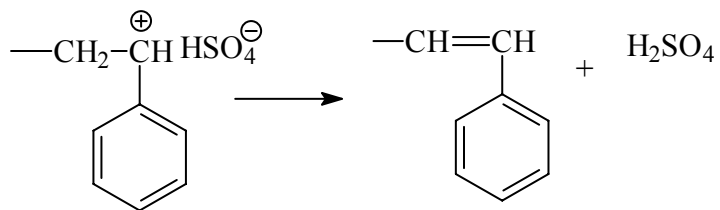
Reakcję polimeryzacji kationowej mogą również inicjować mocne kwasy mineralne, takie jak H_2SO_4 , lub HClO_4 .

Proces wzrostu łańcucha polega na przyłączeniu kolejnych cząsteczek monomeru do karbokationu. Reakcja przyłączenia prowadzi zawsze do odtworzenia karbokationu. Trzeba jednak pamiętać, że w środowisku reakcji znajduje się zawsze jon przeciwnego znaku, zwany czasem przeciwjonem. Ze względu na przyciąganie elektrostatyczne znajduje się on w pobliżu jonu dodatniego. W pewnych przypadkach zakończenie łańcucha można traktować jako wytworzenie pary jonowej. Ponadto bardzo istotny wpływ na przebieg procesu ma solwatowanie jonów, stąd też ogromny wpływ na przebieg procesu ma rodzaj rozpuszczalnika stosowanego w polimeryzacji.

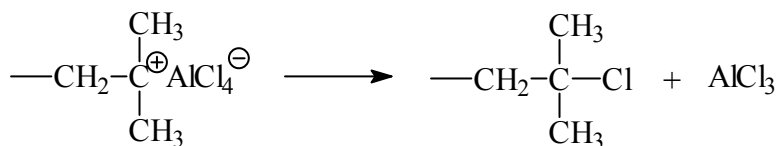
Proces zakańczania łańcucha może zachodzić przez wytworzenie wiązania atomowego lub też przez wytworzenie na końcu makrocząsteczki podwójnego wiązania z oderwaniem protonu, np:

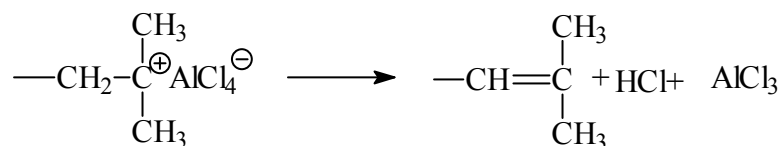


lub

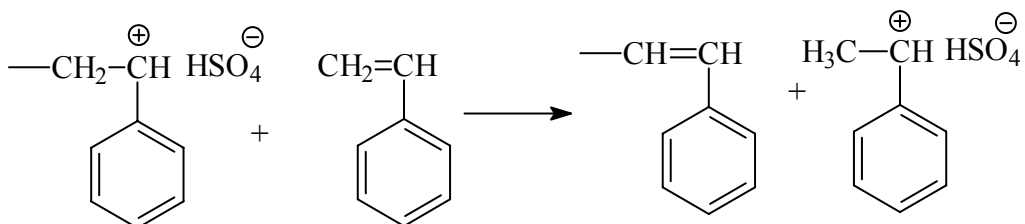


albo też w przypadku inicjowania za pomocą AlCl_3

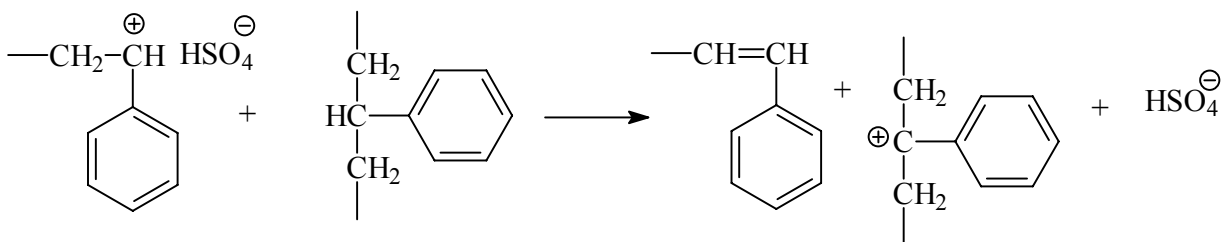




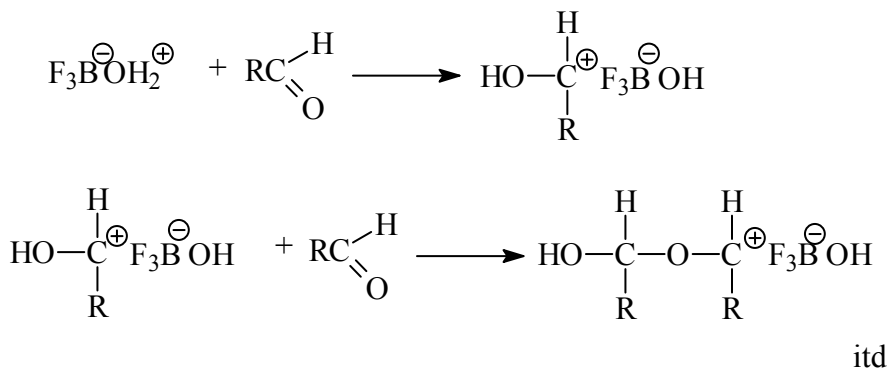
W polimeryzacji kationowej może również zachodzić przeniesienie łańcucha, na przykład na:
- monomer



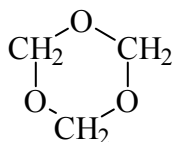
-polimer



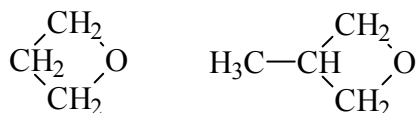
Zachodzić może także przeniesienie na rozpuszczalnik. Polimeryzacji kationowej ulegają nie tylko monomery winylowe, lecz także inne związki zawierające podwójne wiązanie i to nie tylko węgiel-węgiel, ale np. węgiel-tlen. Przykładem mogą być aldehydy. W tym przypadku reakcja może być inicjowana BF_3 z kokatalizatorem H_2O ; taki układ inicjuje polimeryzację kationową. W pewnym uproszczeniu proces można przedstawić następująco:



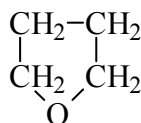
Polimeryzacji kationowej ulegają także związki cykliczne np:
-trioksan



-oksetany

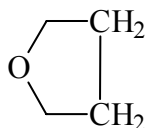


-czterohydrofuran

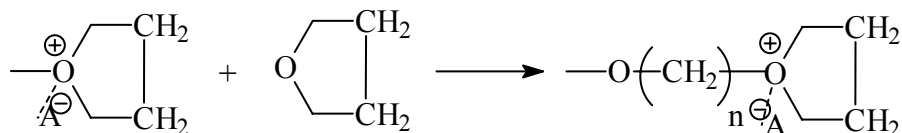


i szereg innych.

Jeśli schematycznie przedstawić wymienione związki jako:



to reakcję wzrostu łańcucha można napisać:



Reakcję należy traktować jako reakcję odwracalną. Mówimy więc o reakcji propagacji jak i depropagacji

W podobny sposób reakcji polimeryzacji kationowej mogą ulegać związki epoksydowe, a w szczególności tlenek etylenu.

Kinetyka polimeryzacji kationowej.

Polimeryzacja kationowa ma znacznie większą różnorodność mechanizmów w porównaniu z polimeryzacją rodnikową. Działanie różnych katalizatorów i kokatalizatorów, specyfika wynikająca z rodzaju stosowanych monomerów, odwracalność reakcji sprawia, że znacznie trudniej jest podać jakiś ogólny schemat mechanizmu, a tym samym opisu kinetycznego.

Kinetykę procesu polimeryzacji kationowej można rozważyć na przykładzie, w którym zakładamy pełną dysocjację, brak depropagacji (reakcja nieodwracalna). Można przyjąć, że inicjowanie składa się z bardzo szybkiej reakcji dysocjacji, oraz warunkującej szybkość inicjowania reakcji przyłączenia pierwszej cząsteczki monomeru.



Szybkość tej reakcji jest zależna od stężenia substancji inicjującej oraz stężenia monomeru:

$$V_i = k_i [I][M]$$

Szybkość wzrostu łańcucha jest zależna od stężenia kationów i stężenia monomeru

$$V_p = k_p [K^+][M]$$

Zakańczanie, jak o tym wspomniano, może być reakcją jednocząsteczkową polegającą na przegrupowaniu kationu (lub pary jonowej) i wtedy:

$$V_t = k_t [K^+]$$

lub też może polegać na reakcji kationu z monomerem i wtedy:

$$V_t = k_t [K^+][M]$$

Korzystając z warunku stanu stacjonarnego $V_i = V_t$

czyli

$$[K^+] = \frac{k_i}{k_t} [I][M]$$

stąd całkowita (globalna) szybkość reakcji może być przedstawiona wzorem:

$$V_p = V = k_p \frac{k_i}{k_t} [I][M]^2$$

lub, gdy szybkość inicjowania nie zależy od stężenia monomeru:

$$V = k_p \frac{k_i}{k_t} [I][M]$$

stąd ogólnie można sprowadzić równanie kinetyczne do postaci:

$$V = k [I]^n [M]^m$$

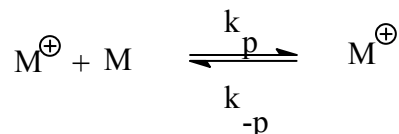
Rozważając podobnie jak dla polimeryzacji rodnikowej liczbowo średni stopień polimeryzacji:

$$\overline{P}_n = \text{const} [M]$$

lub

$$\overline{P}_n = \text{const}$$

Jeśli reakcja propagacji jest odwracalna, to można napisać uproszczone równanie w postaci:



gdzie: $M^{\oplus}$ - makrojon o dowolnej długości.

Stałą szybkości depropagacji oznaczono przez k_{-p} . Szybkość ubywania monomeru będzie różnicą szybkości tych reakcji

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^+][M] - k_{-p} [M^+]$$

Gdy ustali się stan równowagi, to stężenie monomeru będzie wynosić $[M]_{eq}$, a szybkość propagacji i depropagacji będą sobie równe; wtedy:

$$k_{-p} = k_p [M]_{eq}$$

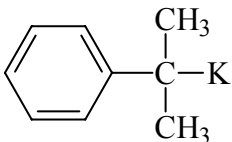
i w końcu:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M^+] \{ [M] - [M]_{eq} \}$$

Przykłady te nie wyczerpują wszystkich możliwości występujących w polimeryzacji kationowej, a jedynie ilustrują kilka z nich.

3.4.3.2 Polimeryzacja anionowa

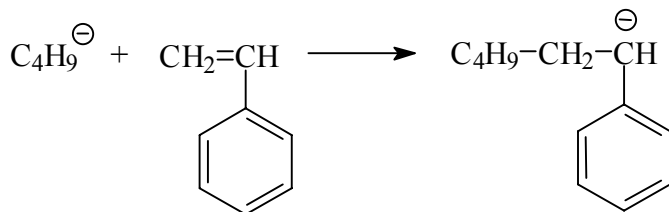
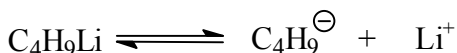
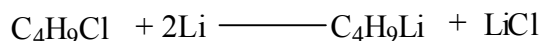
W polimeryzacji anionowej podobnie jak w kationowej, w pierwszym etapie muszą zostać wytworzone jony z substancji zwanych katalizatorami. Takimi substancjami mogą być bezpośrednio związki dysocjujące w środowisku niewodnym, np. amidki metali alkalicznych: KNH_2 , NaNH_2 , związki metaloorganiczne- butylolit- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, fenyloizopropylpotas:



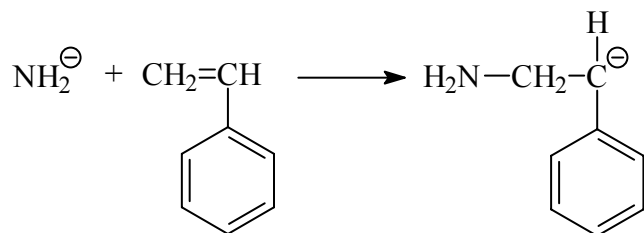
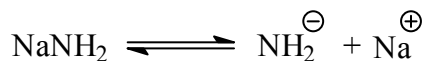
sodonaftalen i inne.

Mogą to być związki, które z monomerem lub inną dodaną substancją wytwarzają dopiero substancje zdolne do dysocjacji. Tak więc za katalizatory uważa się metale takie jak sód, potas, lit, ich wodorki itp.

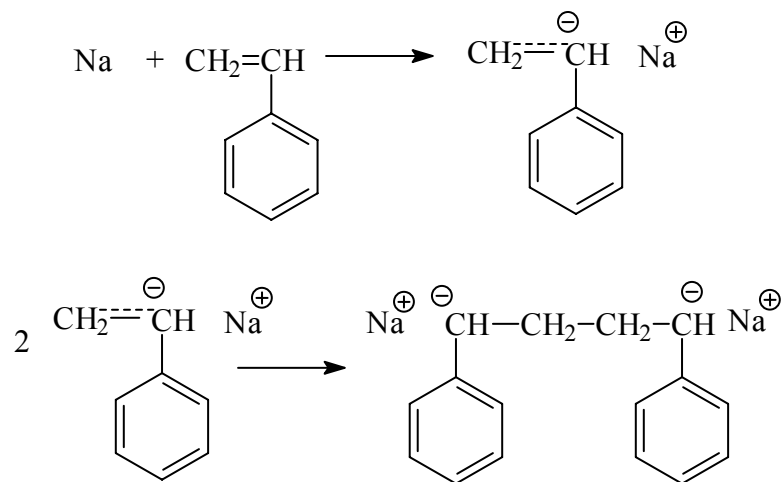
Proces inicjowania składać się może z reakcji wytworzenia właściwej substancji katalizującej, dysocjacji tej substancji oraz przyłączenia pierwszej cząsteczki monomeru z wytworzeniem karboanionu, np:



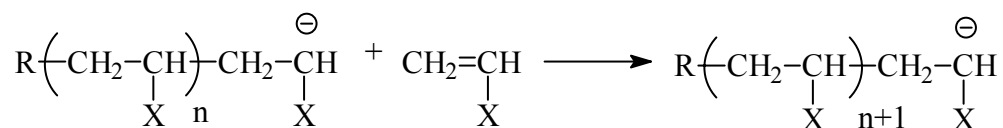
lub w przypadku użycia amidku sodowego



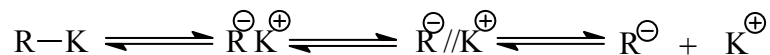
W przypadku sodu czy potasu tworzy się z monomerem związek przejściowy prowadzący do powstania dwujonu:



Drugim procesem elementarnym jest - jak w każdej reakcji łańcuchowej- proces propagacji lub inaczej wzrostu łańcucha. Polega on na przyłączeniu do karboanionu dalszych cząsteczek monomeru:

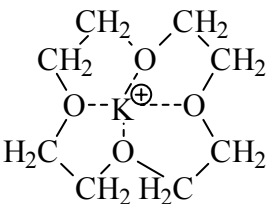


Tu, tak jak i w polimeryzacji kationowej, na końcu rosnącego makrojonu, może się znajdować zarówno wolny jon (przeważnie solwatuowany), para jonowa, a także w równowadze może występować ugrupowanie z wiązaniem między kationem i makrojonem. Schematycznie można przedstawić to w następujący sposób:

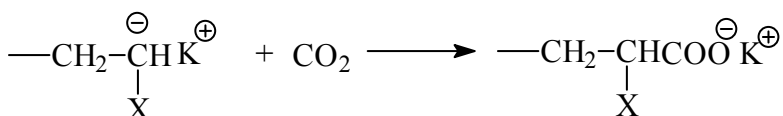


wiązanie bliska para jonowa izol. para jonowa jony

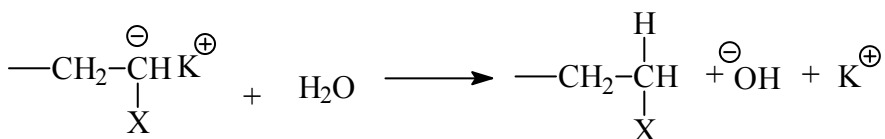
Przesunięcie równowagi w tym lub innym kierunku powyższego szeregu zależy od natury jonu, rodzaju monomeru oraz rozpuszczalnika, który wpływa na dysocjację, jak też i na solwatację jonów obu znaków. Można dodać specjalne związki solwatuujące jony w sposób selektywny- na przykład etery koronowe.



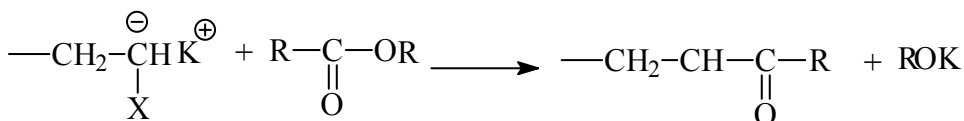
Rodzaj ugrupowania znajdujący się na końcu rosnącej makrocząsteczki ma decydujący wpływ na możliwość reakcji zakańczania łańcucha. Zakończenie może zachodzić przez oderwanie atomu wodoru z wytworzeniem nienasyconego wiązania na końcu makrocząsteczki, izomeryzację lub dezaktywację jonu lub inne nieodwracalne reakcje ugrupowania na końcu rosnącego łańcucha z monomerem, rozpuszczalnikiem lub polimerem. Jeśli nie zachodzi żadna z wymienionych uprzednio reakcji zakańczania łańcucha, a układ jest dostatecznie czysty, (pozbawiony śladów CO_2 , wody itp.), to otrzymuje się polimer żyjący. Jeśli do takiego polimeru zostaną dodane następne porcje monomeru, to nastąpi przyłączenie dalszych porcji monomeru i wzrost masy cząsteczkowej. Na końcu żyjącego polimeru istnieją bowiem stałe aktywne układy (karboanion lub aktywna para jonowa). Jeśli na żyjący polimer podziałamy CO_2 to wytworzy się na końcach makrocząsteczek grupy karboksylowe. Mówi się, że polimer uległ “zabiciu”.



Podobnie można zabić żyjący polimer wodą:



Również estry reagują z polimerami żyjącymi:



W polimeryzacji anionowej, a szczególnie w przypadku otrzymywania polimerów żyjących, polidispersja otrzymywanych polimerów jest bardzo mała. Tą drogą otrzymuje się polimery o $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ równym 1,02-1,05. Polimery takie służą jako standardy do wzorcowania szeregu metod fizykochemicznych.

Kinetyka polimeryzacji anionowej

Ze względu na różnorodny charakter mechanizmu polimeryzacji anionowej, podobnie jak w polimeryzacji kationowej- uzależniony zarówno od stosowanego katalizatora (lub też kokatalizatora), budowy monomeru oraz rodzaju rozpuszczalnika- kinetykę polimeryzacji anionowej można rozważać jedynie na wybranych przykładach. Tak więc szybkość inicjowania może zależeć od stężenia inicjatora i stężenia monomeru w sposób następujący:

$$V_i = k_i [A^-][M]$$

Szybkość wzrostu łańcucha może zależeć od stężenia makrojonów $[A_n^-]$, oraz stężenia monomeru

$$V_p = k_p [A_n^-][M]$$

natomiast szybkość zakańczania (jeśli zakańczanie w ogóle ma miejsce), może wyrażać się następującą zależnością:

$$V_t = k_t [A_n^-][M]$$

lub też

$$V_t = k_t [A_n^-]$$

W tym ostatnim przypadku jest $P_n = \text{const} [M]$ pamiętając, że podobnie jak w polimeryzacji rodnikowej $P_n = V_p/V_t$.

Jeśli przyjmie się przypadek, że $[A_n^-]$ jest proporcjonalne do stężenia inicjatora $[I]$ to:

$$V = k[I][M]$$

Otrzymuje się formę równania ogólnego podobną do przypadku polimeryzacji rodnikowej . Często więc można przedstawić równanie globalne w postaci analogicznej jak poprzednio:

$$V = k[I]^n[M]^m$$

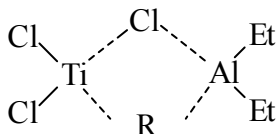
Współczynniki n i m w konkretnym przypadku wyznacza się empirycznie.

3.4.3.4. Polimeryzacja koordynacyjna (stereospecyficzna)

W końcu lat 50-tych G. Natta zaobserwował, że proces polimeryzacji mogą wywoływać związki kompleksowe (katalizatory) powstałe z pochodnych alkiloglinu i czterochlorku tytanu. Z czasem zsyntezowano szereg katalizatorów podobnego typu stosując zamiast $TiCl_4$ takie związki jak $VOCl_3$, VCl_4 i szereg innych. Katalizatory takie nazwano katalizatorami Zieglera-Natty. Charakteryzują się one nie tylko tym, że polimeryzacja trudno polimeryzujących monomerów (takich jak etylen czy propylen) zachodzi pod normalnym ciśnieniem i w niskiej temperaturze, lecz również, że otrzymane polimery mogą być taktyczne.

W węglowodorach alifatycznych mieszanina $TiCl_4$ z trójetyloglinem tworzy zawiesinę. Jeśli przez tę zawiesinę przepuszcza się etylen to powstaje ściśle liniowy polietylen, nie zawierający rozgałęzień, w przeciwieństwie do polietylenu otrzymywanego na drodze polimeryzacji rodnikowej (wysokociśnieniowy). Polipropylen otrzymany tą drogą jest izotaktyczny.

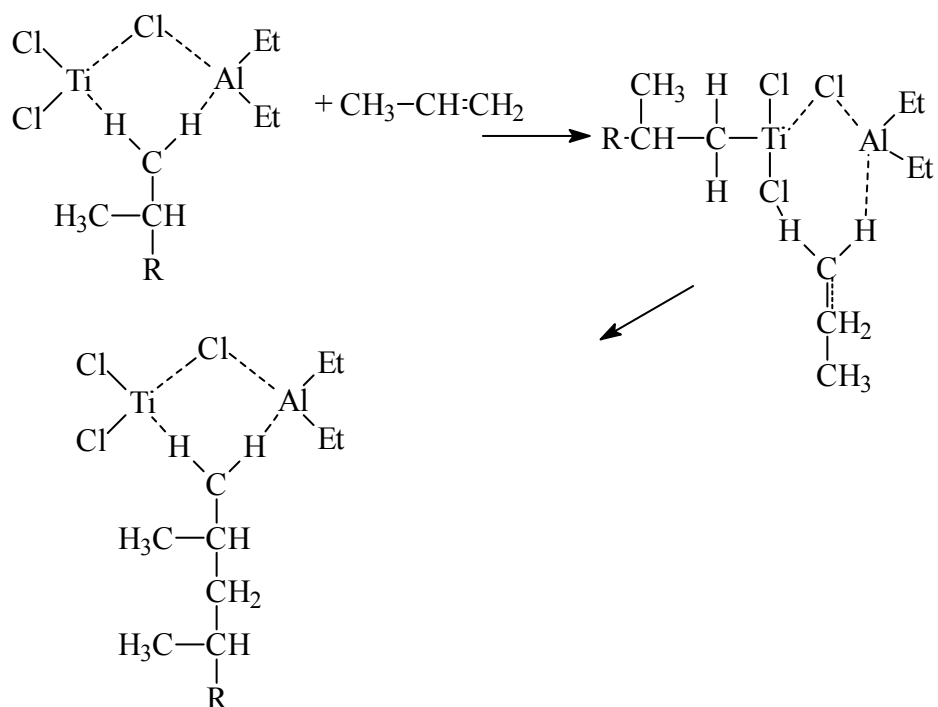
Polimeryzacja przebiega z reguły w układach heterogenicznych, a mechanizm inicjowania i wzrostu ma dość złożony charakter i nie jest niekiedy w pełni poznany. Jednym z proponowanych przykładów jest mechanizm działania kompleksu o następującej budowie:



gdzie: Et- rodnik etylowy

R- rodnik powstały z przyłączenia cząsteczki alkeny (np. propylenu).

Dalszy przebieg reakcji można przedstawić następująco:

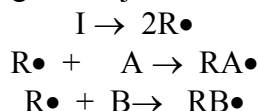


Warto jednak zaznaczyć, że polimery taktyczne otrzymuje się również z zastosowaniem prostszych układów, np. związki magnezoorganiczne (odczynnik Grignarda) inicjują proces polimeryzacji metakrylanu metylu dając polimer izotaktyczny, podczas gdy zastosowanie katalizatora $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ daje w tym przypadku polimer syndiotaktyczny. Również w polimeryzacji anionowej inicjowanej butylolitem otrzymuje się polimer izotaktyczny. Innym rodzajem katalizatorów wywołujących polimeryzację stereospecyficzną są katalizatory alfinowe. Powstają one np. przez działanie na chlorki alkilowe metalicznym sodem, następnie na utworzony produkt izopropanolem i wreszcie propylenem. Katalizatory te znajdują zastosowanie szczególnie w polimeryzacji dienów. Również do polimeryzacji etylenu i propylenu są używane katalizatory stałe złożone z tlenków metali.

3.5 Kopolimeryzacja

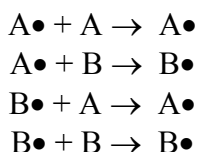
3.5.1 Kopolimeryzacja rodnikowa

Kopolimeryzacja jest to proces wspólnej polimeryzacji dwóch lub kilku monomerów, przy czym produktem reakcji jest kopolimer, to jest związek wielkocząsteczkowy zawierający fragmenty wszystkich rodzajów monomerów użytych do reakcji. Kopolimeryzacja może przebiegać według mechanizmu rodnikowego lub jonowego. Proces kopolimeryzacji będziemy rozważać na przykładzie kopolimeryzacji rodnikowej dwóch monomerów. Proces inicjowania przebiega bardzo podobnie do inicjowania homopolimeryzacji. Następuje rozpad inicjatora z wytworzeniem rodników, do których następuje przyłączenie cząsteczki jednego, bądź drugiego rodzaju monomeru.

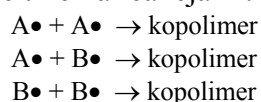


W wyniku przyłączenia bądź monomeru A, bądź monomeru B otrzymujemy odpowiednie rodniki.

Następnym etapem jest wzrost łańcucha polegający na przyłączeniu dalszych cząsteczek monomeru. Najczęściej reaktywność makrorodników nie zależy od budowy przedostatniego meru, stąd też będziemy oznaczać rodnik tylko jako zakończony ugrupowaniem $A\bullet$ lub $B\bullet$. Wprowadzając takie oznaczenia można wyróżnić cztery reakcje w procesie wzrostu łańcucha:



Proces zakańczania może się odbywać na drodze rekombinacji lub dysproporcjonowania. Używając poprzednio wprowadzonych oznaczeń proces zakańczania można przedstawić trzema reakcjami:



Mechanizm jest bardziej skomplikowany, gdy na reaktywność rodnika wpływa mer przedostatni. Wtedy każda reakcja rodnika $A\bullet$ musi być rozbita na dwie reakcje: $AA\bullet$ i $BA\bullet$.

Na budowę makrocząsteczki kopolimeru wpływa prawie wyłącznie proces wzrostu łańcucha. Dla poprzednio napisanych czterech reakcji wzrostu możemy napisać odpowiednie równania kinetyczne, przy czym odpowiednie stałe szybkości oznaczone są indeksami wskazującymi rodzaj substratów:

$$\begin{aligned}V_{AA} &= k_{AA}[A\bullet][A] \\ V_{AB} &= k_{AB}[A\bullet][B] \\ V_{BA} &= k_{BA}[B\bullet][A] \\ V_{BB} &= k_{BB}[B\bullet][B]\end{aligned}$$

Zakładając, podobnie jak w procesie polimeryzacji, że ubytek monomerów następuje jedynie w procesie wzrostu łańcucha, oraz że występuje stan stacjonarny, w którym stężenie rodników jest praktycznie stałe- można określić ubytek stężenia odpowiednio meru A (ubywającego w reakcji pierwszej i trzeciej) oraz monomeru B (ubywającego w reakcji drugiej i czwartej):

$$-\frac{d[A]}{d[t]} = k_{AA}[A\bullet][A] + k_{BA}[B\bullet][A]$$

oraz

$$-\frac{d[B]}{d[t]} = k_{BB}[B\bullet][B] + k_{AB}[A\bullet][B]$$

dzieląc stronami otrzymujemy stosunek, w jakim monomery ubywają z układu (lub stosunek w jakim monomery wbudowują się w makrocząsteczkę kopolimeru)

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_{AA}[A\bullet][A] + k_{BA}[B\bullet][A]}{k_{BB}[B\bullet][B] + k_{AB}[A\bullet][B]}$$

W procesie wzrostu zachodzi wielokrotna przemiana rodnika $A\bullet$ w rodnik $B\bullet$ i odwrotnie. Gdyby szybkość tych dwóch procesów była różna to po bardzo krótkim czasie w układzie pozostały by rodniki tylko jednego rodzaju. Wynika z tego, że szybkość obu tych reakcji musi być jednakowa:

Stąd :

$$k_{AB}[A\bullet][B] = k_{BA}[B\bullet][A]$$

a więc

$$\frac{[A\bullet]}{[B\bullet]} = \frac{k_{BA}[A]}{k_{AB}[B]}$$

Poprzednio napisane równanie różniczkowe można więc przekształcić

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{k_{AA}[A\bullet] + k_{BA}[B\bullet]}{k_{BB}[B\bullet] + k_{AB}[A\bullet]}$$

dzieląc licznik i mianownik przez $[B\bullet]$ i wstawiając poprzednio wyliczony stosunek $[A\bullet]/[B\bullet]$ i podzieleniu licznika i mianownika przez k_{BA} otrzymujemy:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{r_1[A] + [B]}{r_2[B] + [A]}$$

gdzie

$$r_1 = k_{AA}/k_{AB} ; r_2 = k_{BB}/k_{BA}$$

Wartości r_1 i r_2 nazywamy względnymi współczynnikami reaktywności. Zachowują one wartości stałe dla danej pary monomerów.

Jeśli przyjąć, że ubytek stężenia obu monomerów jest jeszcze mały, lewą stronę równania możemy traktować jako skład kopolimeru S (lub jest to skład chwilowy), wyrażony stosunkiem merów A do B. Wtedy :

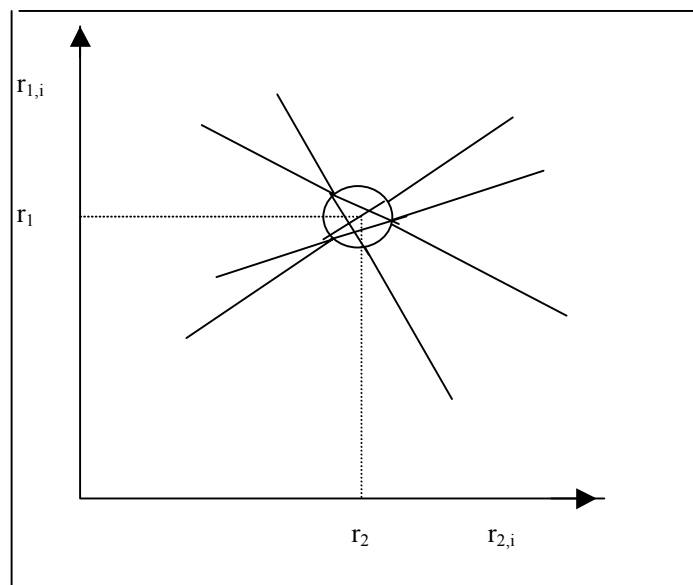
$$S = x \frac{r_1 x + 1}{r_2 + x}$$

gdzie x – skład mieszaniny wyjściowej ($[A]/[B]$).

Równanie to, zwane równaniem Mayo-Lewisa lub równaniem składu mówi jak skład tworzącego się kopolimeru zależy od składu mieszaniny reakcyjnej. Widać z niego, że z reguły jest on różny od składu mieszaniny monomerów, a jedynie w przypadku gdy $r_1 x + 1 = r_2 + x$ otrzymuje się kopolimer o składzie takim jak mieszanina monomerów. Taki układ nazywa się azeotropowym, przez analogię do procesu destylacji.

Należy jednak pamiętać, że skład S jest składem chwilowym (np. na początku reakcji do niewielkiego stopnia przemiany). Chcąc wyznaczyć doświadczalnie wartości r_1 i r_2 przeprowadzamy najczęściej kopolimeryzację do niewielkiego stopnia przemiany dla kilku składów. Teoretycznie wystarczyły by doświadczenia dla dwóch składów i po wyznaczeniu składu kopolimeru podstawienie do wzoru.

Otrzymali byśmy układ dwóch równań z dwiema niewiadomymi. Chcąc zmniejszyć błąd oznaczenia, a także potwierdzić zgodność założeń przeprowadzamy doświadczenia dla kilku składów. Możemy do wyznaczenia współczynników reaktywności zastosować wtedy metodę przecięć. Dla każdej pary składów wyznaczamy z równania Mayo-Lewisa prostą i z przecięć uzyskujemy r_1 i r_2 . Sposób „uśredniania” tych przecięć ilustruje rys.51



Rys 51. Metoda przecięć.

Częściej stosowaną metodą jest metoda zaproponowana przez Finemana i Rossa . Polega ona na linearyzacji równania składu. Przekształcając równanie składu otrzymujemy:

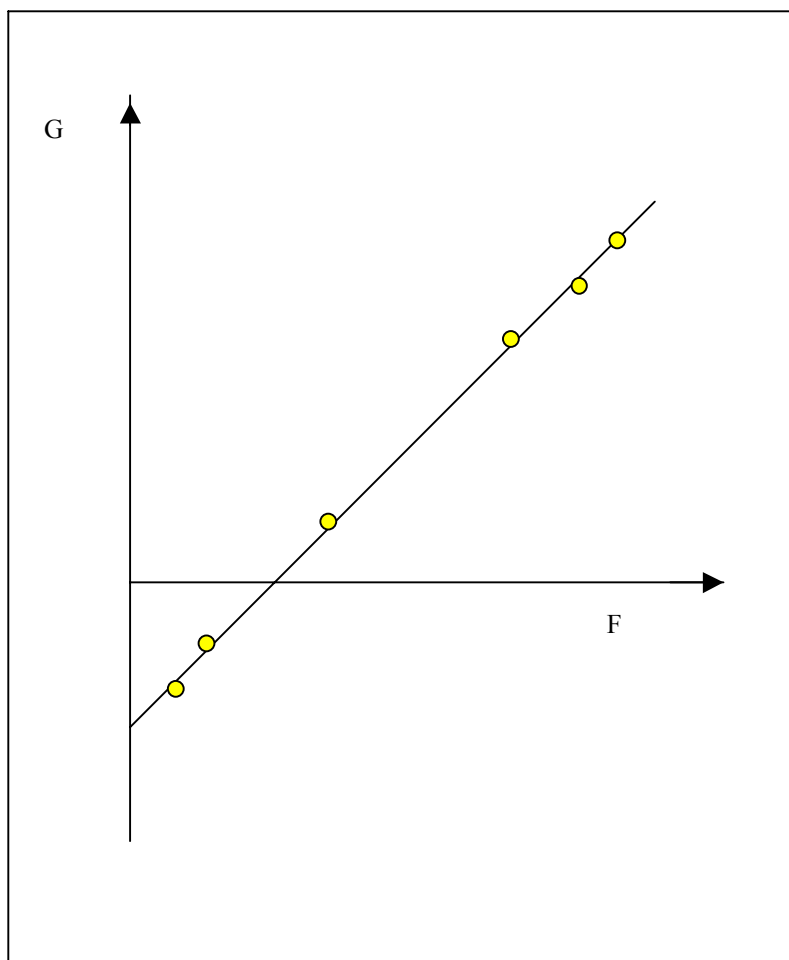
$Sr_2 + Sx = r_1 x^2 + x$ i po podzieleniu przez S i przekształceniu mamy:

$$x - \frac{x}{S} = r_1 \frac{x^2}{S} - r_2$$

oznaczając $x - \frac{x}{S} = G$ oraz $\frac{x^2}{S} = F$ otrzymujemy równanie liniowe

$$G = r_1 F - r_2$$

Sporządzamy wykres $G=f(F)$. Z punktu przecięcia wyznaczamy r_2 , zaś z nachylenia prostej r_1 jak to ilustruje rys 52



Rys. 52. Metoda Finemana-Rossa.

Fakt układania się punktów doświadczalnych na prostej potwierdza zgodność z równaniem Mayo-Lewisa. Gdy układ nie spełnia tego równania np. przy wpływie przedostatniego meru na reaktywność, punkty odbiegają od prostej.

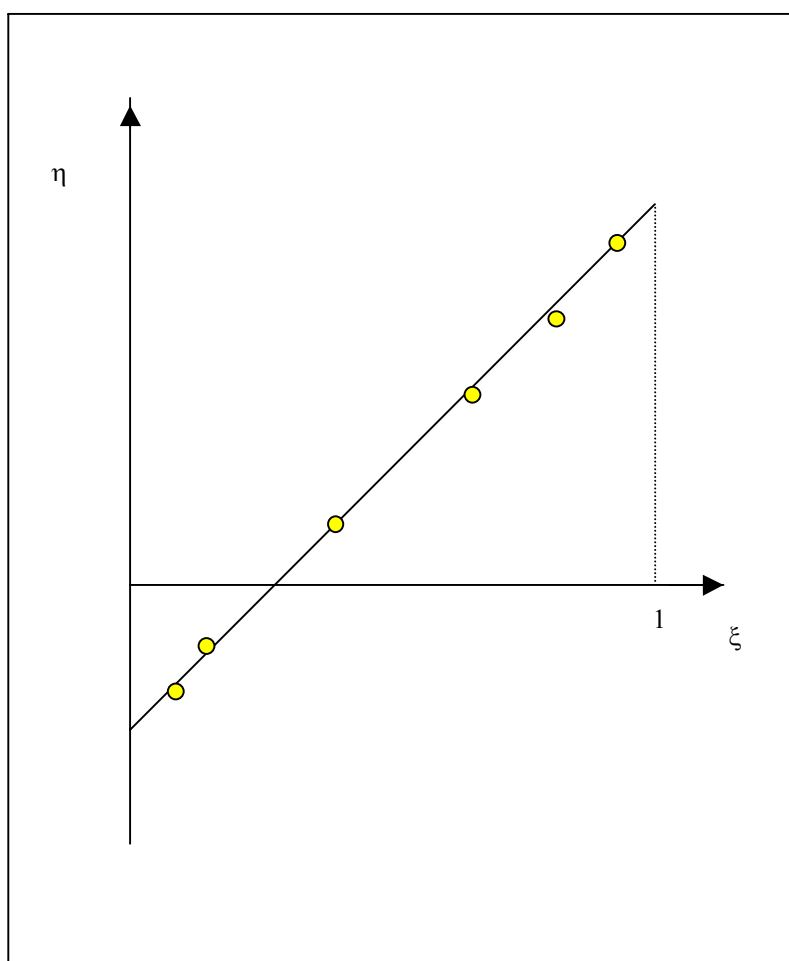
Najdogodniejszą postać równania liniowego, służącego do wyznaczania współczynników reaktywności podał Kellen i Tüdös. Dla serii doświadczeń przyjmujemy wartość pomocniczą $\alpha = \sqrt{F_{\min} F_{\max}}$ gdzie wartości pod pierwiastkiem odpowiadają minimalnemu i maksymalnemu F (oznaczenie jak poprzednio w metodzie Finemana-Rossa). Wtedy równanie składu można przekształcić do formy:

$$\eta = \xi \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) - \frac{r_2}{\alpha}$$

gdzie:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F}; \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

Wykonując wykres $\eta = f(\xi)$ wylicza się r_1 i r_2 . Ten- dość na pozór skomplikowany sposób ma wielką zaletę polegającą na tym iż punkty układają się symetrycznie a całym obszarze wykresu. Ilustruje to rys53



Rys.53. Metoda Kellena-Tüdösa.

Wartości współczynników reaktywności mogą przyjmować dla różnych układów różne wartości. Przykładowo ilustruje to tabela.15

Tabela15. Współczynniki reaktywności.

Monomer 1	Monomer 2	r_1	r_2
Styren	Bezwodnik maleinowy	0,04	0,00
	Metakrylonitryl	0,30	0,16
	Metakrylan metylu	0,52	0,46
	Akrylan metylu	0,75	0,18
	Chlorek winylu	17,00	0,02
	Octan winylu	55,00	0,01
Metakrylan metylu	Metakrylonitryl	0,67	0,65
	Akrylonitryl	1,35	0,18
	Chlorek winylidenu	2,53	0,24
	Octan winylu	20,00	0,015
Octan winylu	Metakrylonitryl	0,01	12,00
	Akrylonitryl	0,06	4,05

	Akrylan metylu	0,10	9,00
Akrylonitryl	Butadien	0,00	0,35
	Chlorek winylu	3,28	0,02
Kwas metakrylowy	Butadien	0,53	0,20
	Styren	0,70	0,15
	Octan winylu	20,00	0,01
	2-winylopirydyna	0,58	1,55
Kwas akrylowy	Akrylonitryl	1,15	0,35
	Styren	0,45	0,25

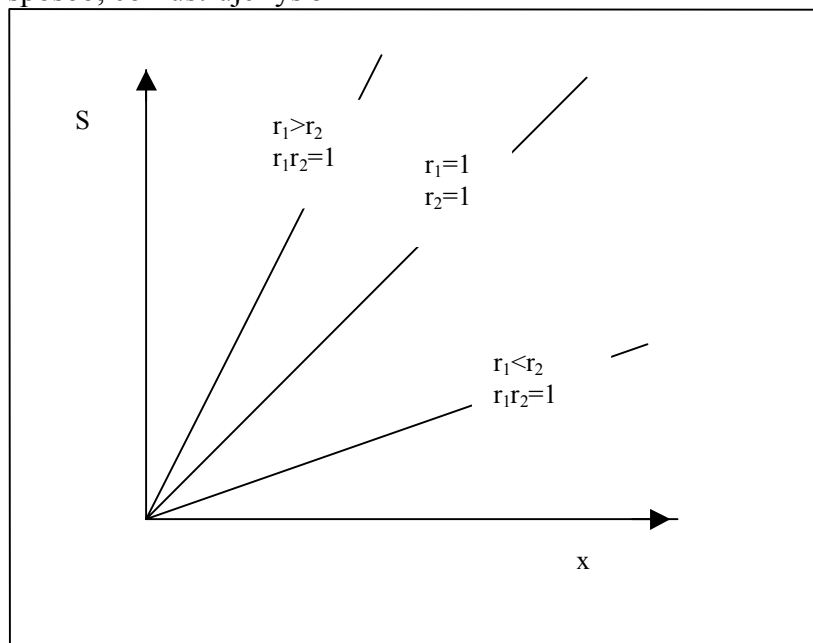
Rozpatrzmy parę przypadków szczególnych.

Jeśli $r_1=0$ i $r_2=0$ to równanie Mayo-Lewisa przyjmuje postać: $S=1$. Oznacza to, że niezależnie od składu mieszaniny wyjściowej skład kopolimeru jest równomolowy (tyle samo merów A i merów B znajduje się w kopolimerze). Ten zaskakujący na pozór wynik łatwo jest wyjaśnić przypominając, że $r_1 = k_{AA}/k_{AB}$, oraz $r_2 = k_{BB}/k_{BA}$. Jeśli rodnik $A\bullet$ nie reaguje z monomerem A zaś rodnik $B\bullet$ nie reaguje z monomerem B to $k_{AA} = k_{BB} = 0$. Rodnik typu A przyłącza jedynie monomer B i odwrotnie. Tak więc tworzy się kopolimer przemienny:

ABABABABABABABABAB

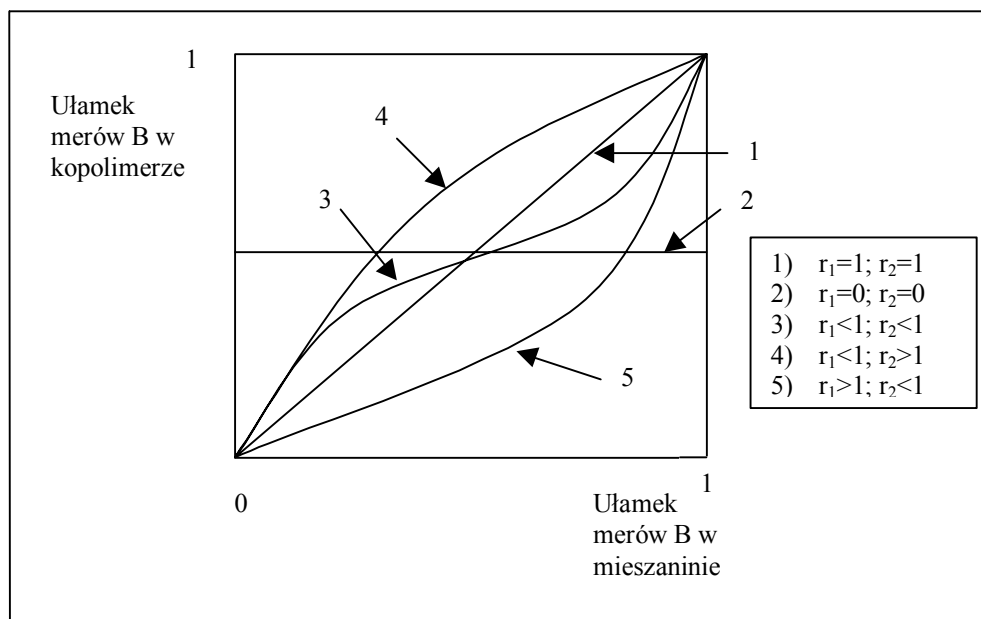
Już z tego przykładu widać, że współczynniki reaktywności warunkują nie tylko skład tworzącego się kopolimeru, ale i jego budowę.

Innym przykładem jest przypadek gdy $S = r_1$. Oznacza to, że skład tworzącego się kopolimeru jest proporcjonalny do składu mieszaniny monomerów. Łatwo stwierdzić, że przypadek ten zachodzi gdy $r_1 r_2 = 1$. Oczywiście fakt, że iloczyn współczynników reaktywności jest równy 1 może być realizowany w różny sposób, co ilustruje rys 54



Rys. 54. Zależność składu kopolimeru od składu mieszaniny monomerów przy $r_1 r_2 = 1$

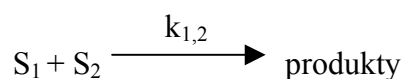
Kilka ogólnych przypadków zależności składu kopolimeru od składu mieszaniny wyjściowej ilustruje rys 55.



Rys. 55 Zależność ułamka merów B w kopolimerze od ułamka tych merów w mieszaninie reakcyjnej.

Schemat Q-e Alfrey-Price'a

Współczynniki reaktywności dla danej pary monomerów posiadają wartość którą możemy przyjąć jako stałą pomijając niewielki wpływ rozpuszczalnika. Z kolei współczynnik reaktywności np. dla styrenu jest inny w parze z metakrylanem metylu, a inny gdy kopolimeryzujemy go z chlorkiem winylu. Poszukiwano więc wielkości, które były by stałe, charakterystyczne dla danego rodzaju monomeru. W tym celu twórcy opisywanego schematu Alfrey i Price posłużyli się dawniej już znaną zależnością opisującą stałą szybkości reakcji dwóch substratów:



Stała szybkości $k_{1,2}$ zależy od P_1 i Q_2 zwanych odpowiednio reaktywnościami oraz e_1 i e_2 zwanych polarnościami, przyczem indeksy 1 i 2 odnoszą się odpowiednio do substratu S_1 i S_2 . Zależność ta ma postać:

$$k_{1,2} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

Stosując powyższe rozumowanie do procesu kopolimeryzacji możemy napisać odpowiednie równania na stałe szybkości w procesie propagacji:

$$k_{1,1}=P_1*Q_1\exp(-e_1^*e_1)$$

$$k_{1,2}=P_1*Q_2\exp(-e_1^*e_2)$$

$$k_{2,1}=P_2*Q_1\exp(-e_2^*e_1)$$

$$k_{2,2}=P_2*Q_2\exp(-e_2^*e_2)$$

Gwiazdką oznaczono wartości odnoszące się do rodników.

Dzieląc odpowiednio stronami mamy:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(e_1^*e_2 - e_1^*e_1)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(e_2^*e_1 - e_2^*e_2)$$

Uproszczeniem przyjętym przez autorów metody było założenie że $e_1^*=e_1$ oraz $e_2^*=e_2$

Inaczej- że polarność rodników jest równa polarności odpowiednich monomerów.

Przyjmując to uproszczenie mamy:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp(e_1(e_2 - e_1))$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp(e_2(e_1 - e_2))$$

Otrzymaliśmy układ dwóch równań z czterema niewiadomymi, zakładając, że znamy wartości współczynników reaktywności. Zauważmy jednak, że gdybyśmy znali wartości Q i e dla jednego choćby monomeru, to moglibyśmy wyliczyć Q i e dla drugiego, trzeciego itd. monomeru. Brak jest więc jak gdyby punktu odniesienia. Postanowiono więc przyjąć arbitralnie dla styrenu, jako monomeru

wzorcowego wartości $Q=1$; $e=-0,8$. Przyjmując te wartości, możemy wyliczyć

wartości Q i e dla wszystkich znanych monomerów.

Przykładowo, dla najpopularniejszych monomerów zestawiono tak wyliczone wielkości w tabeli 16 :

Tabela 16. Wartości Q i e

Monomer	Q	e
α -metylostyren	0,98	-1,27
metakrylan sodowy	1,36	-1,18
p-metylostyren	1,27	-0,9
styren	1,00	-0,80
p-chlorostyren	1,06	-0,33
octan winulu	0,026	-0,22
etylen	0.015	-0,20
akrylan etylu	0,52	+0,22
dimetakrylan glikolu	0,88	0,24
kwask metakrylowy	2,34	0,65
akrylonitryl	0,60	1,20

Wyznaczone wartości Q i e są wielkościami charakteryzującymi budowę monomeru.

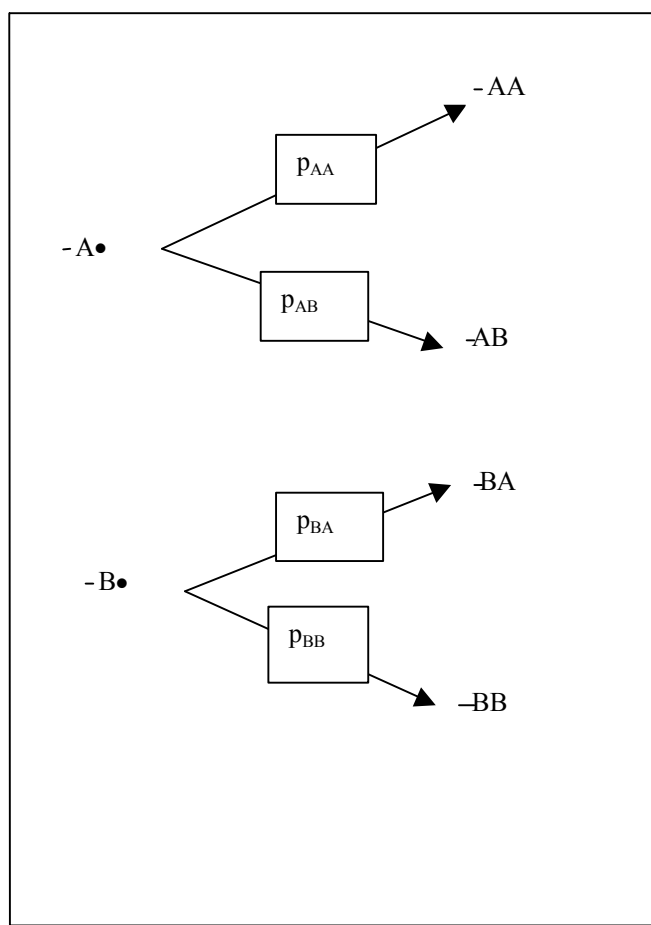
Posługując się tabelą tych wartości można wyliczyć r_1 i r_2 dla dowolnej pary monomerów.

Dla nowo zsyntezowanego monomeru wystarczy przeprowadzić jedną serię kopolimeryzacji np. ze styrenem i wyznaczyć wartości Q i e a następnie można przewidzieć wartości r_1 i r_2 dla dowolnej pary monomerów, nawet wtedy gdy nie przeprowadziło się takiej kopolimeryzacji.

Wartości e warunkują także zdolność monomerów do polimeryzacji określonego typu. Na przykład polimeryzacja rodnikowa jest możliwa wtedy gdy wartości e leżą w przedziale od -1 do $+1,7$.

Mimo tych licznych walorów schemat Q-e jest krytykowany jako przybliżony i zawierający szereg uproszczeń powodujących niekiedy rozbieżności z praktyką.

Rozpatrzmy teraz proces kopolimeryzacji jako proces stochastyczny- oparty na rachunku prawdopodobieństwa. Wróćmy do procesu wzrostu łańcucha i przedstawmy go jak poprzednio dla dwóch monomerów A i B, zakładając, że na reaktywność wpływa jedynie budowa ostatniego meru. Rodnik typu $A\bullet$ może przyłączyć albo monomer A z prawdopodobieństwem p_{AA} , albo monomer B z prawdopodobieństwem p_{AB} . Odpowiednio rodnik $B\bullet$ może przyłączyć monomer A z prawdopodobieństwem p_{BA} lub mer B z prawdopodobieństwem p_{BB} . Przedstawiono to schematycznie na rys 56:



Rys. 56 Schemat kopolimeryzacji. Prawdopodobieństwa poszczególnych procesów $p_{i,j}$.

Założyliśmy, że prawdopodobieństwo przyłączenia meru A do rodnika A• nie zależy od tego jaki mer poprzedzał ostatnie ugrupowanie typu A. Tak więc $p_{AA}+p_{AB}=1$ oraz $p_{BA}+p_{BB}=1$. Taki schemat w nomenklaturze rachunku prawdopodobieństwa nosi nazwę statystyki Markowa I-rzędu.

Z powyższego rozumowania wynika, że proces kopolimeryzacji przy zaniechaniu wpływu meru przedostatniego opisać można przy użyciu dwóch niezależnych prawdopodobieństw (np. p_{AA} i p_{BB}

Związek pomiędzy omawianymi prawdopodobieństwami a poprzednio omówioną kinetyką prowadzi do prostych zależności- na przykład:

$$p_{AA} = \frac{V_{AA}}{V_{AA} + V_{AB}}$$

Wynika to z najprostszej definicji prawdopodobieństwa. Jest to stosunek zdarzeń sprzyjających (tu przyłączenie A do A•) do podstawowego zbioru zdarzeń (wszystkie przyłączenia do rodnika A•). Ilość tych przyłączeń jest liczona na jednostkę czasu co jest jednoznaczne z szybkością reakcji.

Podstawiając poprzednio rozważane równania kinetyczne mamy:

$$p_{AA} = \frac{k_{AA}[A\bullet][A]}{k_{AA}[A\bullet] + [A\bullet][B]}$$

Dzieląc przez stężenie rodników A• oraz podstawiając $x=[A]/[B]$ i $r_1=k_{AA}/k_{AB}$

Mamy:

$$p_{AA} = \frac{r_1 x}{r_1 x + 1}$$

Ponieważ $p_{AB}=1-p_{AA}$

$$p_{AB} = \frac{1}{r_1 x + 1}$$

Podobnie można wyprowadzić:

$$p_{BB} = \frac{r_2}{x + r_2} \text{oraz..... } p_{BA} = \frac{x}{x + r_2}$$

Widać stąd że rozważane prawdopodobieństwa zależą od składu mieszaniny monomerów x oraz od współczynników reaktywności. Z kolei wiążą się one z budową powstającej cząsteczki kopolimeru, w której występują ugrupowania merów danego rodzaju . Budowę makrocząsteczki złożonej z merów A i B można przedstawić następująco:

-ABAABBBABBBAABBABBBABBBAAABAABBB-

Podkreślone zostały ugrupowania merów A zwane sekwencjami. Występują wśród nich jedyńki, dwójki (diady), trójki (triady) itp. Rozkład sekwencji wzdłuż łańcucha jest cechą charakterystyczną danego kopolimeru i warunkuje jego właściwości, podobnie jak rozkład mas cząsteczkowych.

Zastosowanie statystyki Markowa I rzędu do procesu kopolimeryzacji prowadzi też do równania analogicznego z równaniem składu Mayo-Lewisa.

Oznaczmy przez $p(A)$ prawdopodobieństwo znalezienia meru A wśród wszystkich merów (A i B) w makrocząsteczce i analogicznie przez $p(B)$ prawdopodobieństwo znalezienia meru B.

Jest oczywiste, że $p(A)+p(B)=1$ oraz $p(A)/p(B) = S$. Inaczej mówiąc stosunek tych prawdopodobieństw jest składem kopolimeru, tak jak oznaczano to przy wyprowadzeniu wzoru Mayo-Lewisa. Wprowadźmy znane z rachunku prawdopodobieństwa prawdopodobieństwo warunkowe $p(A/B)$. Jest to prawdopodobieństwo zaistnienia B (przyłączenia meru B) gdy zaistniało A (czyli do rodnika $A\bullet$). Jest to nic innego jak oznaczane przez nas poprzednio prawdopodobieństwo p_{BA} .

Postępując analogicznie, i wprowadzając zapis znany z rachunku prawdopodobieństwa:

$$p(A/B) = \frac{p(A \cap B)}{p(B)} \quad \text{oraz} \quad p(B/A) = \frac{p(B \cap A)}{p(A)}$$

ponieważ:

$$p(B \cap A) = p(A \cap B) \quad \text{to} \quad p_{BA} \cdot p(B) = p_{AB} \cdot p(A)$$

czyli:

$$S = p_{BA}/p_{AB}$$

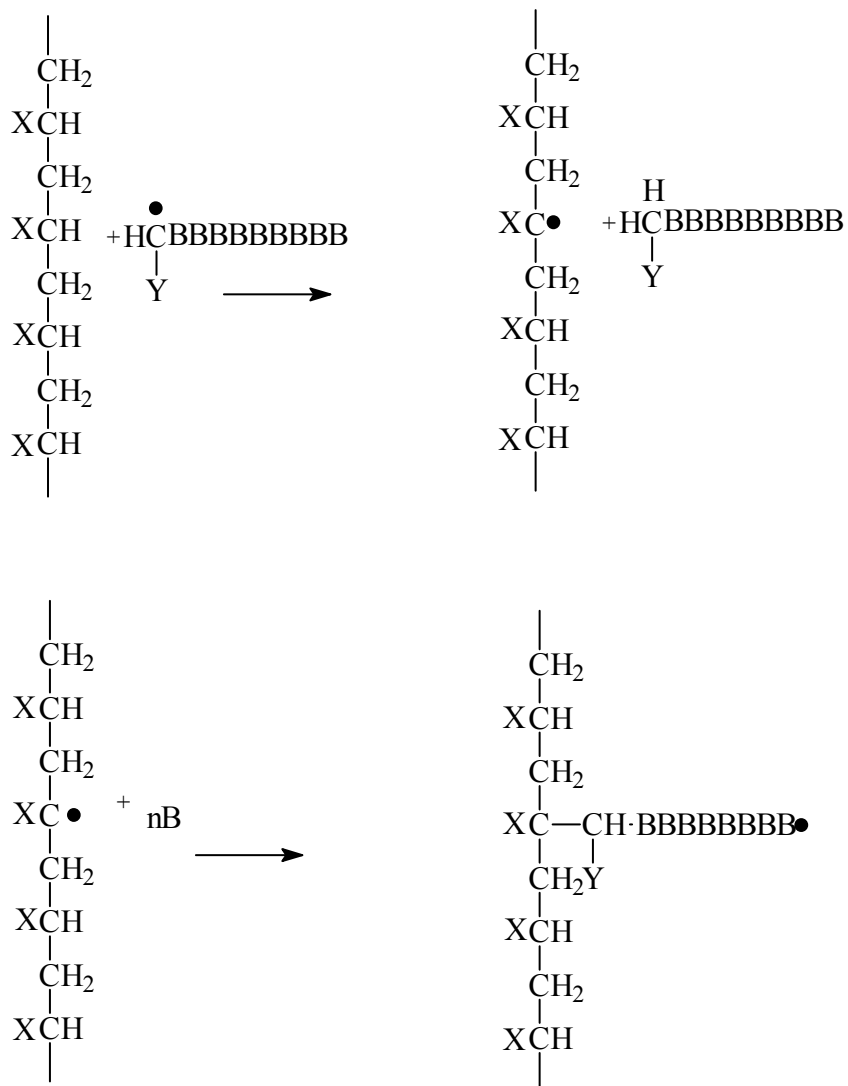
Stąd wstawiając poprzednio otrzymane wyrażenia mamy:

$$S = \frac{x(1 + r_1 x)}{1 + r_2}$$

3.5.2. Otrzymywanie kopolimerów szczepionych i blokowych

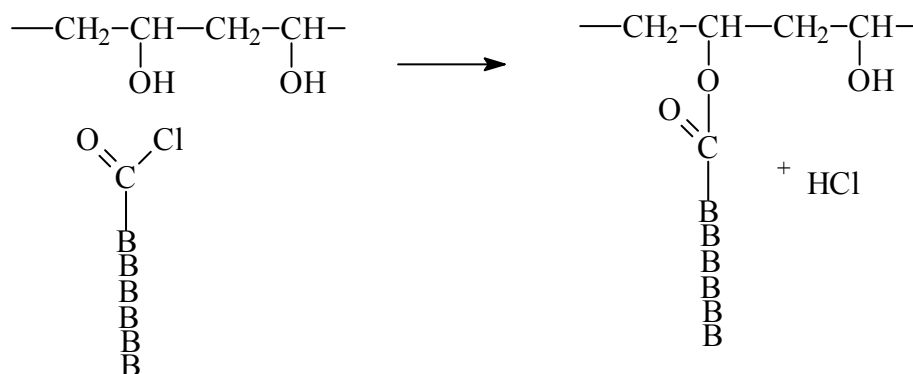
Kopolimerem szczepionym nazywamy kopolimer rozgałęziony w którym łańcuch główny zbudowany jest z jednego rodzaju merów, zaś łańcuchy boczne z drugiego rodzaju merów. Kopolimerem blokowym nazywamy kopolimer w którym mery jednego rodzaju stanowią długie sekwencje, poczym następują długie sekwencje merów drugiego rodzaju. Zarówno kopolimerów szczepionych jak i blokowych nie można otrzymać na drodze zwykłej, omówionej dotąd, metody kopolimeryzacji.

Kopolimery szczepione można otrzymać wykorzystując zjawisko przeniesienia łańcucha w procesie polimeryzacji. W obecności utworzonego uprzednio polimeru złożonego z merów A prowadzi się polimeryzację monomeru typu B. Makrorodniki tworzące się w wyniku polimeryzacji monomeru B odrywają z polimeru A atomy (np. chlorowca lub atomy wodoru) tworząc makrorodniki zlokalizowane wewnątrz łańcucha polimeru A. Następnie, albo rekombinują z nimi, albo na tych makrorodnikach rozpoczyna się proces polimeryzacji monomeru B. Ilustruje to następujący schemat:



W reakcji tworzy się oprócz kopolimeru szczepionego również homopolimer typu B, oraz pozostaje nie przereagowany polimer typu A. Tak więc metoda ta, aczkolwiek technicznie prosta, prowadzi do mieszaniny o niezbyt zidentyfikowanym składzie.

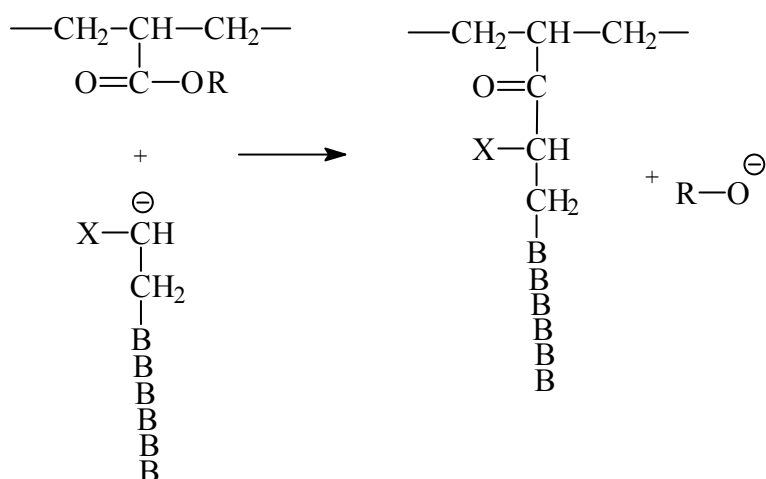
Inną metodą otrzymywania kopolimerów szczepionych jest metoda kondensacji. Polimer typu A, posiadający w łańcuchu grupy reaktywne łączymy na drodze kondensacji z grupami końcowymi polimeru B. Przykład takiej reakcji szczepienia przedstawia schemat:



Kolejna metoda szczepienia polega na uprzednim wytworzeniu w polimerze przeznaczonym na łańcuchy główne grup nadtlenkowych. Grupy takie mogą być wytworzone na drodze reakcji chemicznej, lub też poprzez utlenianie radiacyjne, fotochemiczne itp.

Następnie polimer taki ogrzewa się w obecności monomeru typu B. Grupy nadtlenkowe rozpadając się produkują rodniki, inicjujące powstawanie bocznych łańcuchów złożonych z merów B.

Kopolimery szczepione o bardzo dobrze zdefiniowanej budowie i z praktycznie 100% wydajnością otrzymać można stosując jako polimer przeznaczony na łańcuchy główne polimer zawierający grupy estrowe, zaś na łańcuchy boczne polimer żyjący zakończony karboanionem (np. żyjący polistyren). Reakcję szczepienia tą metodą ilustruje schemat



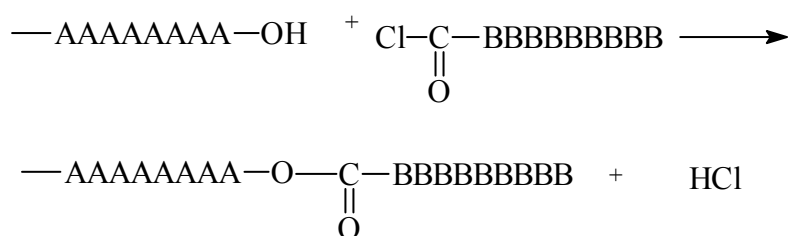
Dużą grupę metod otrzymywania kopolimerów szczepionych stanowią metody radiacyjne. Jedną z takich metod jest prowadzenie polimeryzacji napromieniając układ złożony z uprzednio wytworzonego polimeru typu A i monomeru przeznaczonego na łańcuchy boczne. Metoda ta przypomina metodę opartą na zjawisku przenoszenia łańcucha. Oderwane na skutek działania promieniowania (najczęściej γ lub szybkich elektronów z akceleratora) fragmenty polimeru A inicjują proces polimeryzacji monomeru B.

Interesującą odmianą szczepienia radiacyjnego jest metoda uprzedniego napromieniowania. Polimer przeznaczony na łańcuchy główne napromienia się w

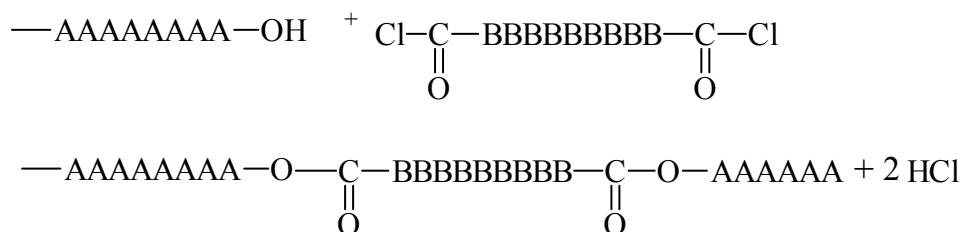
obecności tlenu wytwarzając grupy nadtlenkowe. Następnie polimer taki ogrzewa się w obecności monomeru B powodując jego polimeryzację. W metodzie tej otrzymuje się też niekiedy mieszaninę kopolimeru szczepionego i homopolimerów.

Kopolimery szczepione nie są używane najczęściej bezpośrednio jako tworzywa polimerowe. Częściej wytwarza się kopolimery szczepione na powierzchniach już uformowanych wyrobów, na przykład włókien czy folii prowadząc proces szczepienia w układach dwufazowych. W ten sposób można skutecznie modyfikować właściwości wyrobów. Na przykład przez szczepienie kwasu akrylowego, czy metakrylowego można wydatnie zwiększać hydrofilność, zmniejszać wytwarzanie ładunków elektrostatycznych, polepszać wybarwialność itp. Również tą metodą można modyfikować powierzchnie polepszając adhezję do odpowiedniego rodzaju materiałów.

Kopolimery blokowe otrzymać można metodą polikondensacji polimerów posiadających odpowiednie grupy końcowe. Na przykład prowadząc proces kondensacji prepolimerów zawierających grupy chlorku kwasowego z prepolimerami zawierającymi grupy OH otrzymać można kopolimery dwublokowe:

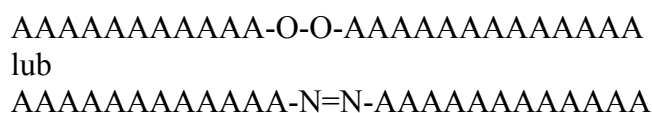


Lub trójblokowe



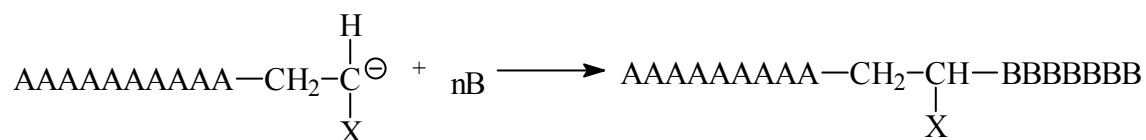
Jeśli oba polimery są dwufunkcyjne, to otrzymuje się kopolimery multiblokowe. W podobny sposób otrzymać można kopolimery blokowe w procesie poliaddycji, na przykład w reakcji polimerów zawierających dwie grupy izocyjanianowe z makrocząsteczkami zawierającymi dwie grupy OH (np. poliglikolami). Na tej drodze otrzymuje się kopolimery blokowe zwane też kopolimerami segmentowymi. Stanowią one cenne tworzywo łączące w sobie cechy elastomerów i termoplastów (tzw. elastoplasty). Kopolimery takie służą między innymi do wytwarzania włókien o wysokiej elastyczności.

Inną metodą wytwarzania kopolimerów blokowych jest wytworzenie w polimerze grup nadtlenkowych lub azowych:



Przez rozkład tych grup w obecności monomeru typu B otrzymujemy makrorodniki rekombinujące ze sobą z wytworzeniem kopolimerów blokowych.

Kopolimery blokowe o dużej jednorodności otrzymujemy też na drodze polimeryzacji żyjącej. Do polimeru w postaci makroanionu dodajemy monomer drugiego rodzaju (typu B). Wytwarza się żyjący kopolimer dwublokowy zgodnie z reakcją:



Kopolimer taki można „zabić” wprowadzając CO₂, wodę lub ester.

Kopolimery dwublokowe są stosowane jako dodatki do mieszanek polimerowych. Powodują one lepszą adhezję wzajemną komponentów. Przypomina to działanie emulgatorów ułatwiające tworzenie się trwałych emulsji.

3.6. Procesy degradacji

Degradacją nazywamy proces, w którym następuje zmniejszenie stopnia polimeryzacji, zaś budowa chemiczna pozostaje bez zmian. Jednakże procesom degradacji towarzyszą często procesy uboczne (utlenianie, odszczepianie grup bocznych, bądź przyłączenia np. cząsteczki wody) które to noszą nazwę destrukcji. Często ze względów praktycznych procesy degradacji (rozumianej w węższym zakresie) i procesy destrukcji są łączone i nazywane procesami degradacji.

Procesy degradacji są podstawą szeregu procesów technologicznych-na przykład degradacja celulozy prowadzi do otrzymania tworzyw lakierniczych, a przy bardzo daleko posuniętej degradacji do otrzymania cukrów oligomerycznych i wreszcie glukozy.. Produktami pełnej degradacji białek są aminokwasy. Degradację stosuje się niekiedy do utylizacji odpadów polimerowych.

Degradacja, niekiedy łącznie z destrukcją i sieciowaniem zachodzi podczas użytkowania wyrobów, zmieniając ich właściwości. Taki proces zachodzący w normalnych warunkach użytkowania nosi nazwę starzenia się polimerów.

Procesy degradacji można podzielić według różnych kryteriów. Jednym z częściej stosowanych kryteriów jest czynnik wywołujący ten proces. Mogą to być czynniki fizyczne i czynniki chemiczne.

Spośród czynników fizycznych można wymienić:

- 1/ Naprężenia mechaniczne, np. ścinające, rozciągające (przy zgniataniu, walcowaniu, przetłaczaniu stopionego polimeru). Taką degradację nazywamy mechano-chemiczną.
 - 2/ Działanie podwyższonej temperatury-wywołuje degradację termiczną.
 - 3/ Światło (szczególnie ultrafiolet)– wywołować może degradację fotochemiczną.
 - 4/ Promieniowanie jonizujące (promienie γ , β , X) powodują degradację radiacyjną.
- Wreszcie wymienić można degradację soniczną (ultradźwiękami, degradację w polu elektromagnetycznym itp.

Z czynników chemicznych najczęściej mamy do czynienia z :

- 1/ Działaniem tlenu – utlenianiem.
- 2/ Działaniem wody- hydrolizą
- 3/ Działaniem stężonych kwasów- acydolizą.
- 4/ Działaniem amoniaku- amonolizą itp.

Podany podział procesów degradacji niewiele mówi o mechanizmie, choć oczywiście działanie konkretnego czynnika warunkuje taki mechanizm. Na przykład działanie wody polega najczęściej na rozrywaniu wiązań estrowych czy amidowych. Podwyższona temperatura powoduje pękanie wiązań C-C powodując powstawanie wolnych rodników itp.

Również każdy rodzaj polimeru zachowuje się nieco inaczej, co jest uwarunkowane budową meru, rodzajem grup końcowych itp.

Jednakże można wyróżnić dwa podstawowe mechanizmy degradacji: degradację statystyczną oraz łańcuchową (depolimeryzację).

Degradacja statystyczna polega na bezładnym (przypadkowym) pękaniu wiązań w makrocząsteczce. Można to przedstawić schematycznie jako krojenie nitki w dowolnym miejscu. Taki schemat możemy zastosować do procesów hydrolizy polimerów zawierających wiązania estrowe, amidowe, eterowe, a więc polimerów najczęściej otrzymywanych na drodze procesów polikondensacji, lub polimerów naturalnych, takich jak celuloza, białka, chityna. Jest to więc proces odwrotny do

procesu polikondensacji. Prawdopodobieństwo przereagowania dowolnej grupy np. estrowej w makrocząsteczce jest jednakowe.

Stopień polimeryzacji zmniejsza się wraz z czasem hydrolizy i często może być opisany zależnością:

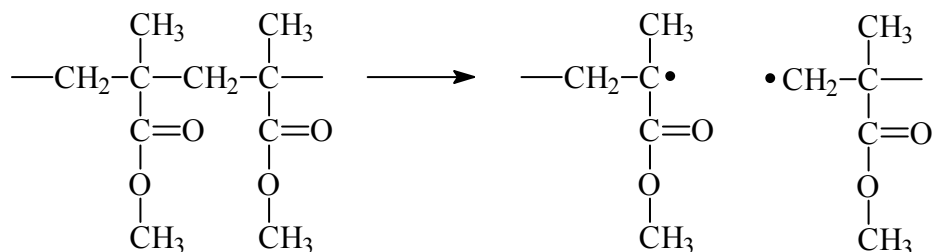
$$\frac{1}{\bar{P}_{nt}} = \frac{1}{\bar{P}_{n0}} + kt$$

gdzie $\bar{P}_{n0}$ oraz $\bar{P}_{nt}$ - odpowiedni liczbowo średni stopień polimeryzacji na początku reakcji oraz po czasie t.

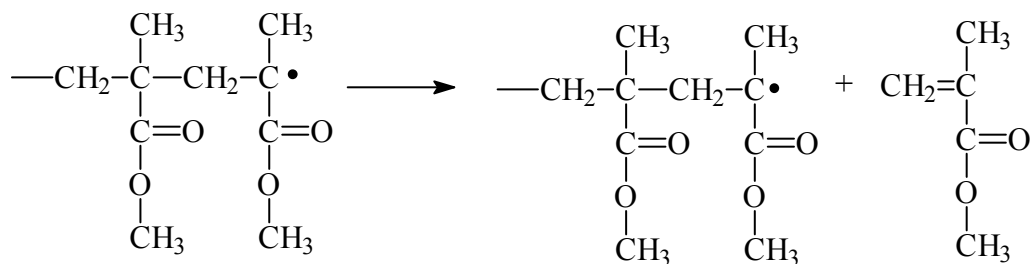
Z statystycznego charakteru procesu wynika, że rozkład mas cząsteczkowych zbliża się w miarę postępu reakcji do rozkładu Flory'ego, nawet wówczas, gdy wychodzimy z początkowo jednorodnej frakcji.

Depolimeryzacja jest procesem łańcuchowym. Ulegają jej najczęściej polimery winylowe. Składa się, jak każdy proces łańcuchowy z inicjowania, wzrostu łańcucha i zakańczania. Proces inicjowania jest najczęściej procesem rodnikowym. Składa się z wytworzenia rodnika w środowisku reakcji. Źródłem rodników może być pozostały w polimerze inicjator, utworzone na drodze utleniania nadtlenu, lub też proces może się rozpoczynać od pęknięcia wiązania C-C w łańcuchu głównym.

Na przykład dla poli(metakrylanu) metylu makrocząsteczka pod wpływem podwyższonej temperatury może pęknąć dając dwa rodniki:



Wzrost łańcucha polega na odszczepianiu kolejnych cząsteczek monomeru od końca powstałego makrorodnika. W reakcji odtwarza się rodnik i następuje dalsze odszczepienie cząsteczki monomeru.

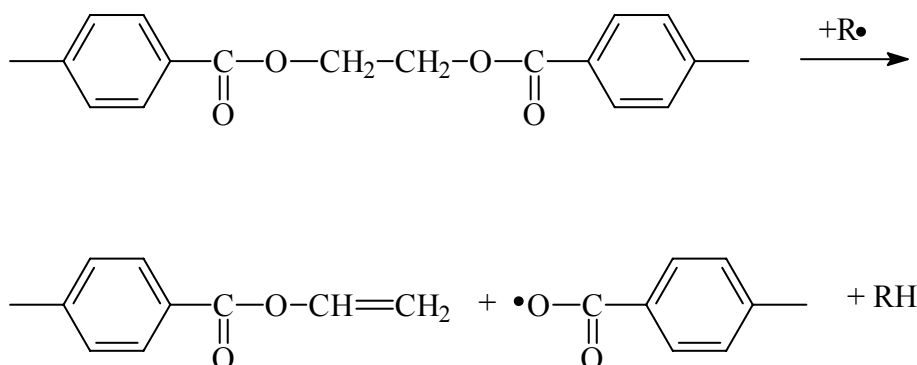


Wzrost łańcucha kinetycznego (propagacja) w procesie depolimeryzacji- to lawina reakcji wywołana obecnością jednego rodnika.

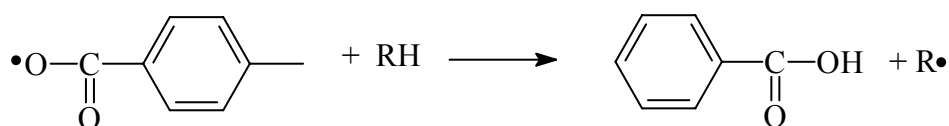
Proces może zostać zakończony przez rekombinację rozpadającego się rodnika z innym rodnikiem. Jest to wtedy proces terminacji (podobny jak w procesie polimeryzacji).

Przedstawione powyżej schematy mechanizmów traktować należy jako modelowe. Często obserwujemy odstępstwa od idealnego procesu hydrolizy czy depolimeryzacji. Np. degradacja termiczna polistyrenu nie prowadzi do otrzymania w całości monomeru. Wydzielają się inne związki, co świadczy o zachodzeniu reakcji ubocznych. W przypadku ogrzewania poliakrylonitrylu nie otrzymujemy wcale monomeru.

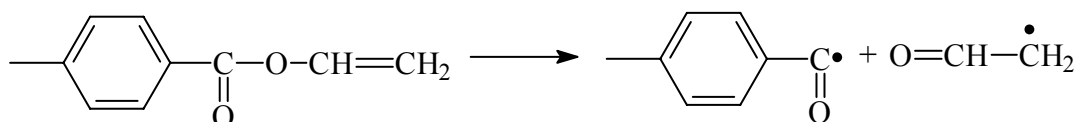
Złożonemu procesowi degradacji podlegają również polimery kondensacyjne. Można to rozważyć na przykładzie poli(tereftalanu etylenowego). W obecności rodników powstałych bądź przez oderwanie atomu wodoru od cząsteczki polimeru, bądź rozpadu związków typu inicjatorów, zachodzi reakcja:



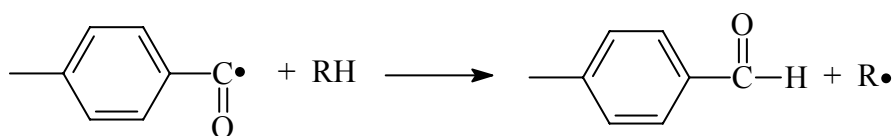
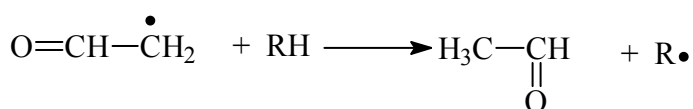
Wytworzony rodnik reaguje z posiadającym atom wodoru fragmentem polimeru:



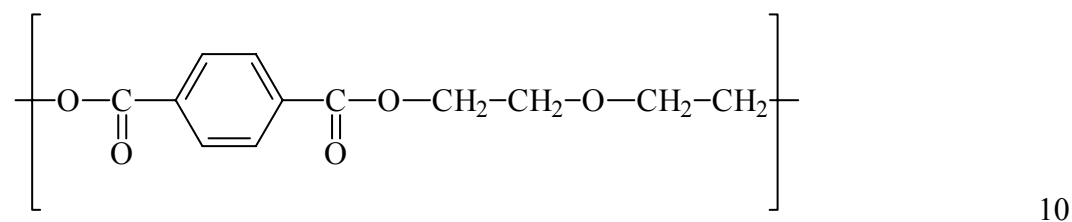
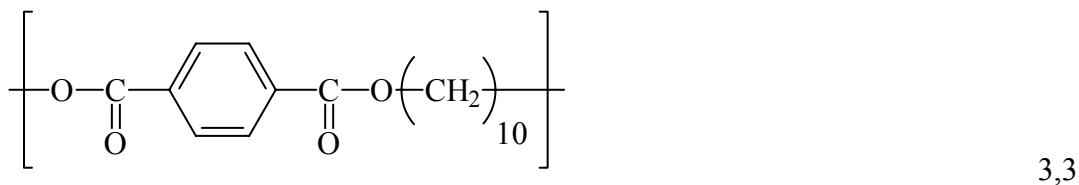
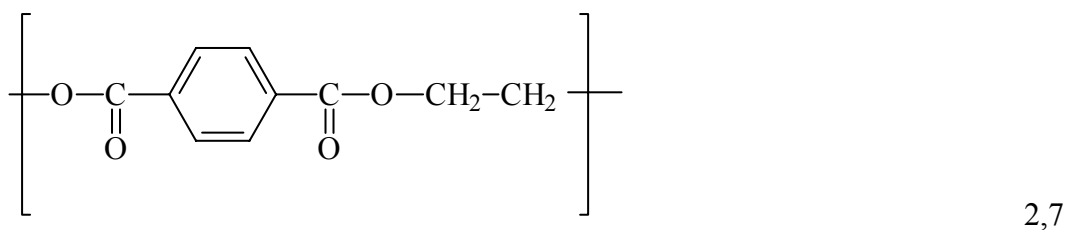
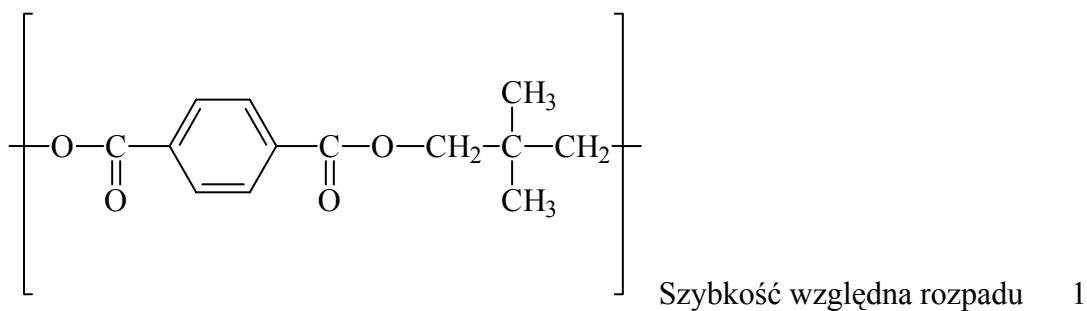
Odtwarza się więc rodnik $\text{R}\bullet$, który może wywoływać dalsze reakcje degradacji. Również nietrwałe okazuje się ugrupowanie powstałe na końcu makrocząsteczki w reakcji pierwszej. Rozpada się ono:



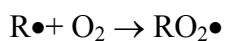
zaś te rodniki reagują



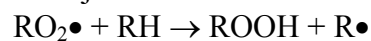
W reakcjach tych tworzą się rodniki powodujące rozpad dalszych cząsteczek polimeru. Jeden rodnik może wywoływać lawinę reakcji rozpadu. Jest interesującym, że względna szybkość rozpadu termicznego w przypadku poliestrów wzrasta wraz z następującą zmianą budowy:



Proces degradacji z udziałem tlenu również można traktować jako reakcję łańcuchową. Inicjowanie zachodzi przez rozpad obecnych w układzie nadtlenków, czy hydronadtlenków, bądź innych substancji produkujących rodniki.. Rodniki mogą też powstawać przez rozpad termiczny łańcucha polimerowego. Wytworzone rodniki reagują z tlenem:



i dalej



Reakcja zakańczania łańcucha może polegać na rekombinacji :



Lub



Nadtlenek taki może się następnie rozpadać w podwyższonej temperaturze .

3.7 Reakcje chemiczne polimerów

Reakcjami chemicznymi polimerów nazywamy procesy, w których stopień polimeryzacji nie ulega istotnym zmianom, natomiast zmienia się budowa chemiczna. Przyjęcie takiej definicji wyklucza więc procesy polireakcyjne (syntezy polimerów, procesy degradacji) których nie zalicza się do reakcji chemicznych polimerów. Taka definicja nie zawsze jest powszechnie akceptowana i zdarza się, że autorzy monografii o reakcjach chemicznych polimerów włączają do swych rozważań np. syntezy kopolimerów szczepionych, procesy degradacji czy destrukcji. Znaczenie praktyczne reakcji chemicznych nie ogranicza się do otrzymywania tak ważnych produktów technicznych jak pochodne celulozy (nitroceluloza, acetyloceluloza) poliacetali, poli(alkoholu winylowego) i wielu innych. Reakcje polimerów w tym polimerów naturalnych zachodzą w organizmach żywych. Polimery są więc reagentami chemicznymi podobnymi do innych reagentów znanych w chemii organicznej. Spełniają też czasem rolę nie tylko reagentów ale i katalizatorów, znanych często pod nazwą enzymów.

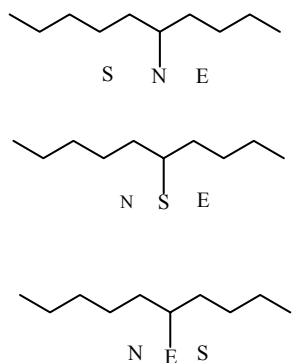
Wiadomo, że polimery zawierają oprócz powtarzających się ugrupowań także grupy końcowe, różniące się budową. Reakcje chemiczne dotyczyć mogą więc zarówno grup występujących w merach (najczęściej grup bocznych), jak i końcowych.

Usystematyzowanie reakcji grup bocznych można przeprowadzić przy użyciu różnych kryteriów. Na przykład reakcje mogą przebiegać w jednej fazie (najczęściej w roztworze) lub w układzie wielofazowym (np. gdy substraty i produkty występują w fazie stałej lub spęcznionego żelu i fazie ciekłej).

Opis reakcji heterofazowych jest znacznie trudniejszy i musi uwzględniać nie tylko czynniki występujące w reakcji jednofazowej ale i inne procesy, przede wszystkim dyfuzję, oraz strukturę, w tym nadcząsteczkową polimeru.

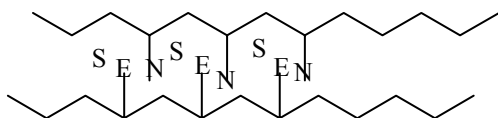
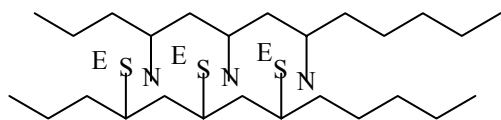
Innym kryterium podziału może być ilość i rodzaj substancji makrocząsteczkowych występujących w reakcji. Można wyróżnić reakcje makrocząsteczek z substancjami o małej masie cząsteczkowej, lub reakcje dwóch rodzajów makrocząsteczek.

Podobny podział wprowadził Alfrey na przykładzie reakcji podstawienia nukleofilowego. Przez N oznaczmy grupy o charakterze nukleofilowym, przez E- grupy elektrofilowe, zaś przez S- grupy trzeciego z substratów. Tak więc analogicznie do reakcji związków niskocząsteczkowych może to być reakcja grup aminy trzeciorzędowej (N), chlorku benzylu (S) i alkoholu (E). Jeśli jeden rodzaj grup stanowi fragment związku wielkocząsteczkowego to można wyróżnić trzy przypadki zilustrowane następującym schematem:



W pierwszym przypadku, z polimerem połączona jest grupa N, w drugim S a w trzecim E.

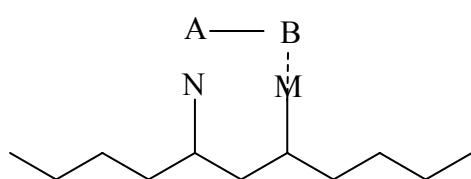
Jeśli dwa substraty reakcji są związkami wielkocząsteczkowymi to schemat podobny do poprzedniego wygląda następująco:



i.td.

Mogą wreszcie istnieć przypadki, gdy dwa rodzaje grup związane są z jedną makrocząsteczką.

Szczególnym przypadkiem może być reakcja wyjaśniająca tak zwaną katalizę dwufunkcyjną. Niech makrocząsteczką zawiera dwie grupy N i M zaś substrat niskocząsteczkowy grupy A i B. Grupa B oddziałuje z grupą M na przykład oddziaływaniem elektrostatycznego przyciągania. Grupa A natomiast niech reaguje z grupą N. Jeśli odległości będą odpowiednio dopasowane, to na skutek oddziaływania między grupami B i M zwiększa się prawdopodobieństwo przereagowania grup A z N.



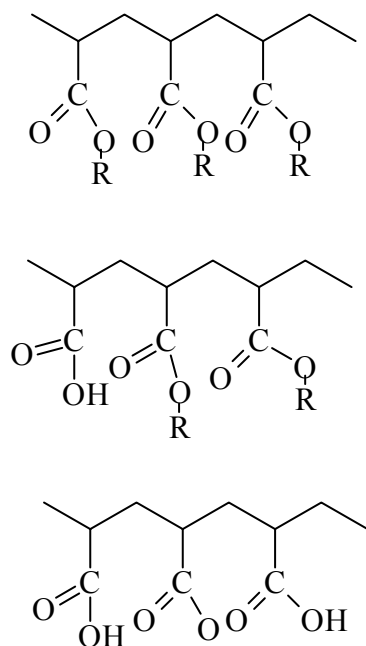
Ten schemat wyjaśnić może niektóre specyficzne reakcje polimerowe, zachodzące niekiedy odmiennie od podobnych reakcji związków niskocząsteczkowych.

Jednakże zdarza się, że reakcje grup polimerowych zachodzą analogicznie do reakcji znanych w chemii organicznej. Najczęściej dzieje się tak, gdy spełnione są następujące warunki:

1/ reakcja przebiega we wszystkich etapach w układzie jednofazowym.

- 2/ w każdym elementarnym akcie reakcji uczestniczy tylko jedna grupa funkcyjna
- 3/ wybór modelu niskocząsteczkowego uwzględnia wszystkie elementy struktury mogące wpływać na reaktywność danej grupy (np. zawadę przestrzenną, rozmieszczenie przestrzenne elementów budowy itp.).

Stosunkowo najwięcej prac dotyczących reakcji chemicznych polimerów poświęconych było hydrolizie grup estrowych. Podstawowym zagadnieniem był wpływ grup sąsiednich na przebieg reakcji. W procesie przemiany grup estrowych O w grupy kwasowe X , w zależności od stopnia zaawansowania reakcji dana grupa estrowa (środkowa) może posiadać różne otoczenie, co ilustruje schemat:



W pierwszym przypadku środkowa grupa triady jest z obu stron otoczona nie przereagowanymi grupami estrowymi. W drugim przypadku z jednej strony znajduje się grupa karboksylowa powstała w wyniku hydrolizy, wreszcie w trzecim przypadku grupa estrowa jest otoczona z obu stron grupami karboksylowymi.. Stałe szybkości w trzech wymienionych przypadkach będą różne, odpowiednio k_0 , k_1 , k_2 ; stąd nawet przy stosowaniu nadmiaru czynnika hydrolizującego nie można oczekiwać

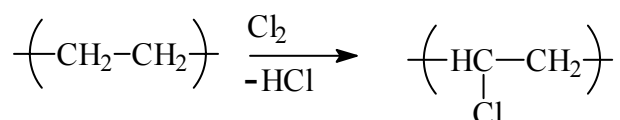
prostej zależności zgodnej z reakcją pierwszego rzędu. Szybkość ogólna V będzie sumą szybkości poszczególnych reakcji, proporcjonalnych do stężeń poszczególnych grup:

$$V = k_0 c_0 + k_1 c_1 + k_2 c_2$$

Prowadzi to do bardziej złożonego opisu kinetycznego. Zagadnienie komplikuje ponadto wpływ izomerii przestrzennej. Stwierdzono eksperymentalnie różnice w szybkościach hydrolizy izo- i syndio-taktycznego poli(metakrylanu metylu). Należało by więc w rozważaniach kinetyki procesu uwzględnić różnice między reaktywnościami grup o różnym otoczeniu przestrzennym:

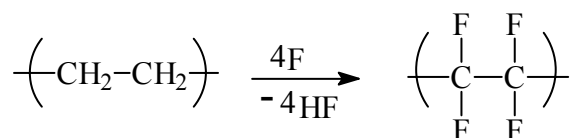
Przykładem stosunkowo prostych reakcji chemicznych polimerów mogą być reakcje polimerów winylowych, np. chlorowanie polietylenu.

Chlorowanie polietylenu jest procesem ważnym technicznie i prowadzi do różnego stopnia podstawienia chloru w myśl reakcji:



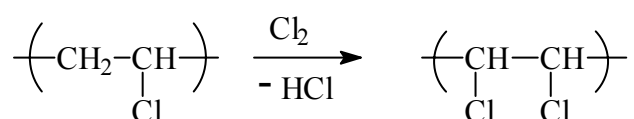
Proces prowadzi się najczęściej w suspensji lub roztworze. Chlorowanie w suspensji daje produkt bardziej krystaliczny, zaś w roztworze otrzymuje się rozkład bardziej „przypadkowy”- statystyczny.

Fluorowanie polietylenu może prowadzić do ilościowego otrzymania poli(tetrafluoroetylenu).

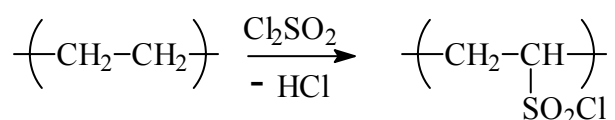


Fluorowanie może być prowadzone dwufazowo np. na powierzchni wyrobów polietylenowych (rury, zbiorniki, butelki). Powstająca cienka warstwa poli(tetra fluoroetyleny) znakomicie zwiększa odporność na czynniki agresywne chemicznie.

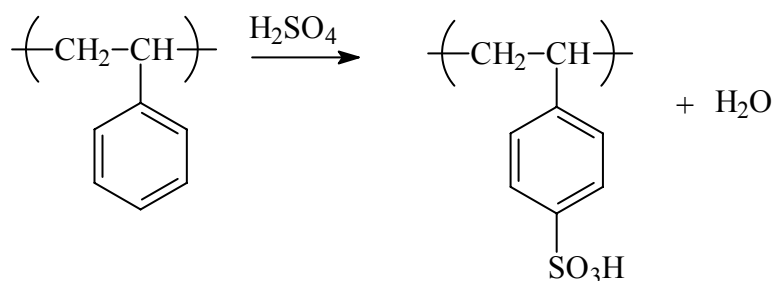
Chlorowanie poli(chlorku winylu) jest prowadzone w technice w celu otrzymania tworzywa o wyższej niż PCV temperaturze zeszklenia. Reakcję można przedstawić następująco:



Reakcję chlorosulfonowania polietyleny można prowadzić zgodnie ze schematem:

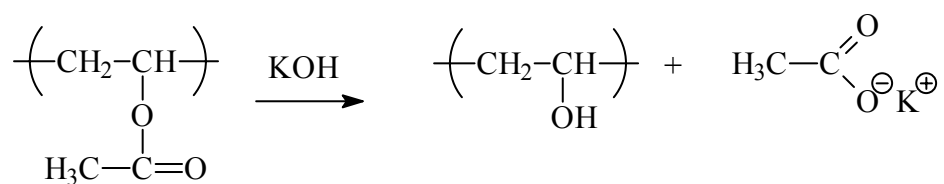


Reakcja sulfonowania polistyrenu;

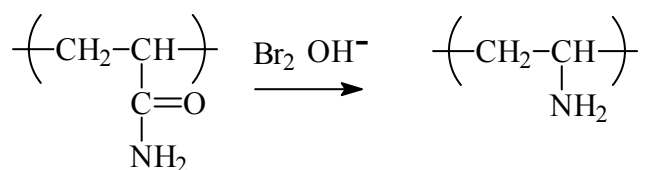


Prowadzi do otrzymania cennych wymiennicy jonowych.

Najbardziej typową reakcją przemiany grup bocznych jest otrzymywanie poli(alkoholu winylowego)

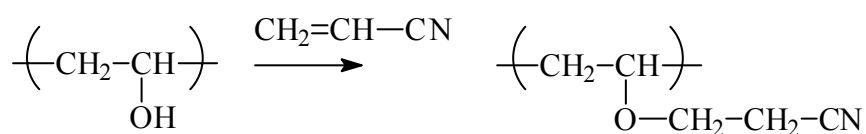


Mniej znane i nie zawsze przebiegające do końca reakcje przemiany polimerów winylowych to otrzymywanie poli(winylo aminy):

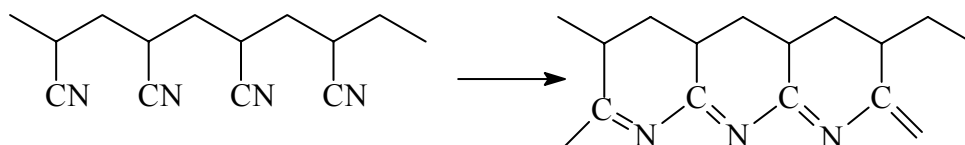


wymieniacza jonowego o grupach o charakterze zasadowym.

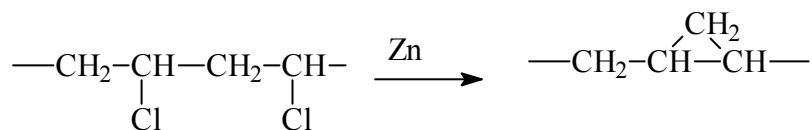
Modyfikacja grup PAW przebiega zgodnie z reakcją:



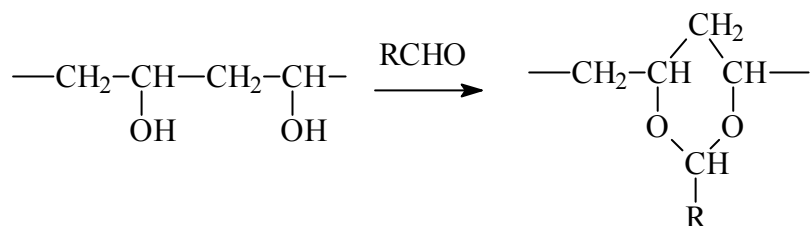
Reakcje grup bocznych prowadzić mogą do tworzenia pierścieni. Przykładem tego jest tzw. karbonizacja poli(akrylonitrylu)



Cykle tworzą się też przy działaniu cynkiem na PCV:



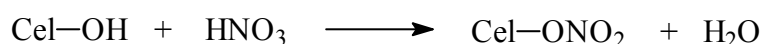
Bardzo ważne technicznie polibutyrale, używane na kleje, otrzymuje się w reakcji PAW z aldehydami:



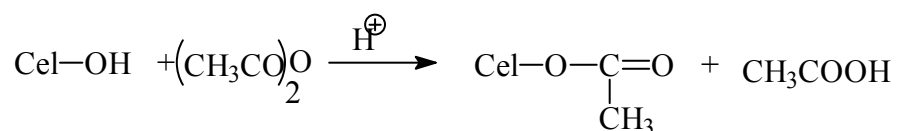
Są one używane do wytwarzania laminatów w szklach bezpiecznych (tzw przeciwdopryskowych).

Rozważania dotyczyły reakcji jednakowych grup funkcyjnych. Mogą jednak występować reakcje dwóch rodzajów grup.

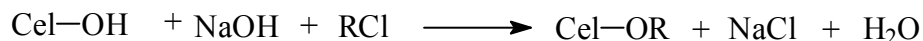
Reakcjom chemicznym ulegają również polimery naturalne. Grupy –OH celulozy łatwo ulegają estryfikacji tworząc ester z kwasem azotowym, potocznie zwany nitrocelulozą:



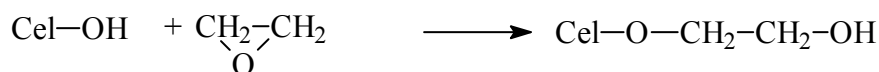
Z bezwodnikiem octowym powstaje octan celulozy:



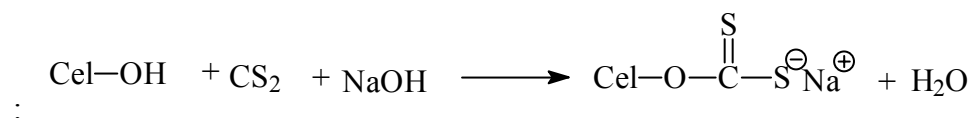
Podczas reakcji celulozy z ługiem sodowym powstaje tzw. alkaliceluloza, która następnie reaguje z chlorkami alkilowymi tworząc etery:



Etery celulozy powstają także przez działanie tlenkiem etylenu:



Wreszcie pod działaniem CS₂ na alkalicelulozę powstaje tzw. ksantogenian celulozy



Służy on do otrzymywania włókien wiskozowych.

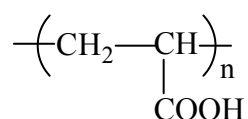
4. POLIELEKTROLITY

4.1. Wstęp

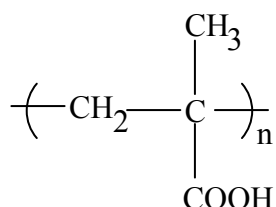
Tak jak w klasycznej chemii fizycznej, tak i w chemii fizycznej polimerów możemy wyodrębnić grupę związków ulegających dysocjacji elektrolitycznej. Polimery mogące ulegać dysocjacji nazywamy polielektrolitami. Polimery te zawierają więc związane ze szkieletem makrocząsteczkowym jony, oraz jony przeciwnego znaku, lub grupy zdolne do jonizacji. Najczęściej, tak jak i dla związków o małej masie cząsteczkowej, interesuje nas zachowanie polielektrolitów w roztworach wodnych.

Przykłady typowych polielektrolitów podane są poniżej:

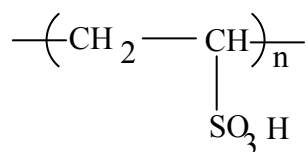
Poli(kwas akrylowy)



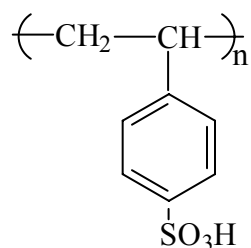
Poli(kwas metakrylowy)



Poli(kwas winylosulfonowy)

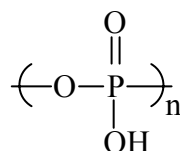


Poli(kwas styrenosulfonowy)

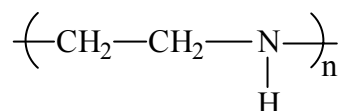


Kopolimer styrenu i kwasu maleinowego) $\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} \right)_n$

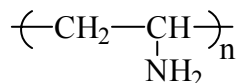
Poli(kwas meta fosforowy)



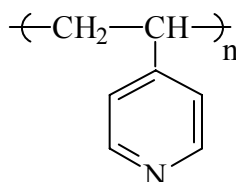
Poli(etylenoimina)



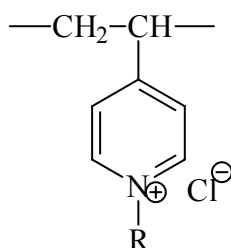
Poli(winyloamina)



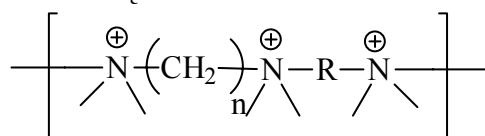
Poli(winylopirydyna)



Poli(czwartorzędowy chlorek
pirydiniowy)



W przedstawionych przykładach grupa która może ulec jonizacji zlokalizowana jest w grupie bocznej polimeru. Istnieją jednak polimery posiadające ładunek zlokalizowany na atomach tworzących łańcuch główny makrocząsteczki.



Takie związki noszą nazwę jonenów.

W zależności od tego czy jon połączony z makrocząsteczką posiada ładunek ujemny czy dodatni rozróżniamy polielektrolity anionowe (polikwasy) lub polielektrolity kationowe (polizasady). Makrocząsteczki zawierające oba rodzaje tych grup nazywamy poliamfolitami. Należy podkreślić, że polielektrolity mogą zawierać nie tylko tak typowe grupy jak COOH lub N^+R ale mogą być to kwasy lub zasady Lewisa, a więc w odpowiednich warunkach związki takie mogą oddawać lub przyłączać proton.

Szczególnie ważną grupą związków wielkocząsteczkowych wykazujących właściwości polielektrolitów są białka i kwasy nukleinowe spełniające podstawową rolę w organizmach żywych. Stąd szczególne zainteresowanie tą klasą polimerów.

4.2 Dysocjacja polielektrolitów.

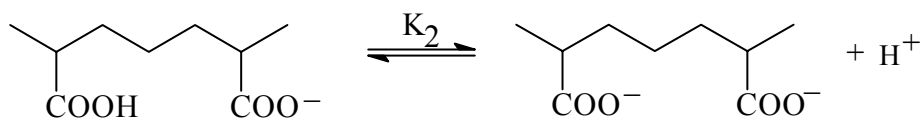
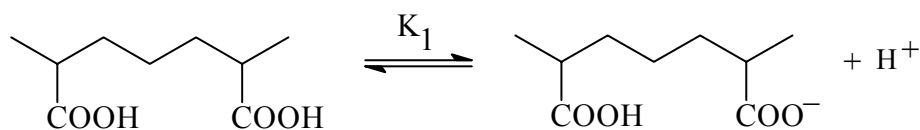
Dysocjację polielektrolitów rozpatrzmy na przykładzie polikwasów. Dla prostego kwasu , np. octowego dysocjację można przedstawić równaniem:



a stałą równowagi (dysocjacji) z definicji jako iloczyn ze stężeń produktów do stężenia substratów:

$$K_{\text{oct}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Dla kwasów zawierających w cząsteczce dwie grupy kwasowe mamy:



Przez analogię, możemy sobie wyobrazić, że dla makrocząsteczki polielektrolitu będziemy mieli zbiór stałych K_1 , K_2 , K_3 itd.

Jeśli przez a_i oznaczymy stopień jonizacji (ułamek zjonizowanych grup) to możemy napisać pozorną stałą dysocjacji jako:

$$K_{\text{poz}} = \frac{[\text{H}^+]a_i}{1 - a_i}$$

Wartość K_{poz} zmienia się wraz ze stopniem jonizacji, ponieważ naładowany polimer oddziałuje z jonami wodorowymi.

Jeśli polielektrolit jest polikwasem, będziemy oznaczać jego stałą dysocjacji przez K_k .

Napiszmy jeszcze raz stałą dysocjacji słabego kwasu.

$$K_{\text{oct}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Ponieważ stężenie jonów obu znaków jest takie samo, zaś stężenie kwasu nie zdisocjowanego możemy w przybliżeniu traktować jako równe stężeniu całkowitemu c_k , stąd mamy:

$$K_k = [H^+]^2 / c_k \quad \text{czyli:} \quad [H^+]^2 = K_k c_k$$

logarytmując stronami mamy:

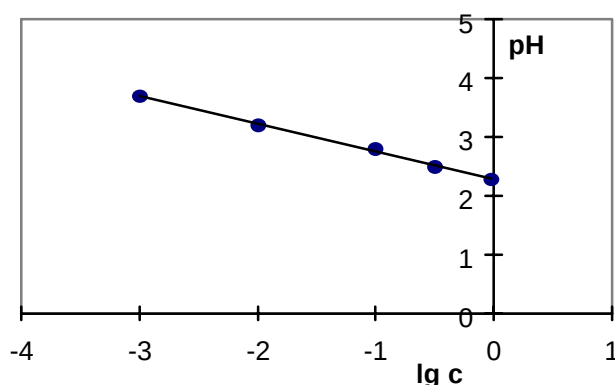
$$2 \log [H^+] = \lg K_k + \lg c_k$$

Wprowadzając znaną wielkość pH ($pH = -\log[H^+]$), charakteryzującą stężenie jonów wodorowych w roztworach, mamy następujący , przybliżony związek między tymi wielkościami:

$$pH = 1/2 (pK_k - \lg c_k)$$

gdzie c_k jest stężeniem grup kwasowych (stężeniem polielektrolitu wyrażonym w molach podstawowych - czyli liczonych na jeden mer), zaś $pK_k = -\log K_k$

Zależność tę ilustruje następujący wykres na rys. 57:



Rys 57 Sposób wyznaczania K polikwasów.

Wyznaczona tą drogą pK_k odnosi się do bardzo niewielkiego stopnia jonizacji, ponieważ polikwasy, takie jak poli(kwas metakrylowy) czy poli(kwas akrylowy) są słabymi kwasami. Ogólnie, pK_{poz} , jak to już podkreślano, zmienia się wraz ze stopniem jonizacji.

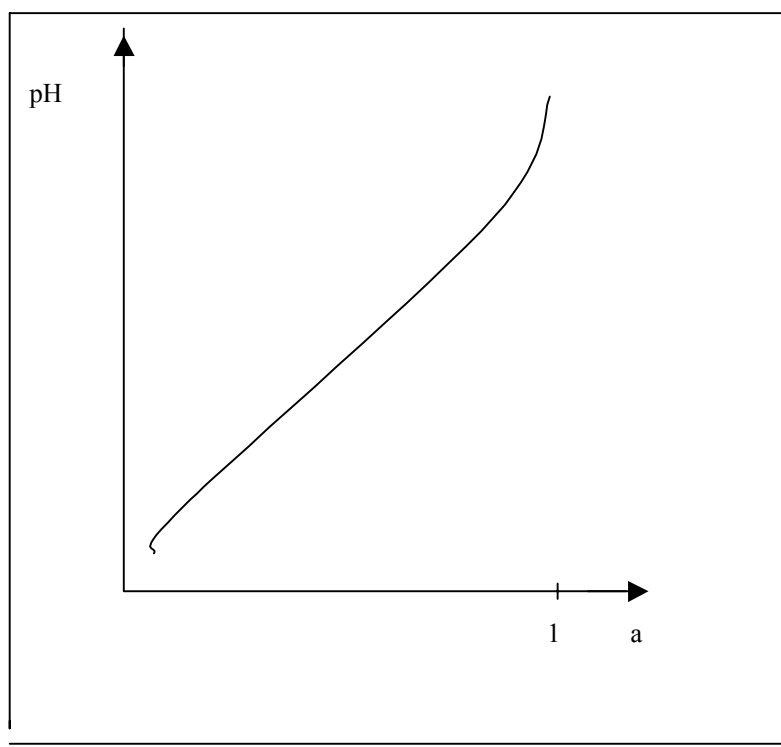
Równanie $K_{poz} = \frac{[H^+] a_i}{1 - a_i}$ można przekształcić uzyskując postać

$$\log K_{poz} = \log [H^+] + \log \frac{a}{1 - a}$$

$$pK_{poz} = pH - \log \frac{a}{1-a}$$

$$pH = pK_{poz} + \log \frac{a}{1-a}$$

Uzyskujemy równanie Handersona-Hasselbacha w klasycznej postaci. Równanie to jest używane często do analizowania wyników miareczkowania potencjometrycznego polikwasów. Dodając do roztworu polikwasu zasadę, zmieniamy stopień jonizacji. Często zakładamy przy tym, że stosunek molowy dodanej zasady do kwasu (grup kwasowych) jest równy stopniowi jonizacji “a”. Jest to uzasadnione prawie całkowitą dysocjacją soli sodowych, czy potasowych tych polikwasów. Charakter takiej zależności przedstawia rys.58.



Rys 58 Zależność pH od stopnia jonizacji a.

Można też odłożyć na osi rzędnych $pH - \log \{a/(1-a)\}$, a więc pK_{poz} . Na osi odciętych- “a”
Jeśli nie zachodzą dodatkowe zmiany konformacyjne, to uzyskujemy wykres zbliżony do prostej, przynajmniej w środkowym zakresie stopni jonizacji “a”.

Stwierdzono, że krzywe potencjometryczne nie zależą od stopnia polimeryzacji polielektrolitu. Stwierdzono również, że kopolimery kwasu maleinowego zachowują charakter krzywych taki jak dla niskocząsteczkowych kwasów dwukarboksylowych. Dalsza analiza prowadzi do wniosku, że pK_{poz} nie jest stałe, lecz zmienia się wraz ze stopniem jonizacji.

W przypadku polikwasów, które są najczęstszym obiektem rozważań modelowych, do usunięcia gramorównoważnika jonów H^+ potrzebna jest energia dodatkowa, związana z oddziaływaniami protonów przy danym stopniu jonizacji co wyraża funkcja $\Delta G_{\text{el}}(a)$.

Zależność tą możemy napisać:

$$pK_{\text{poz}} = pK^0 - \frac{0,43}{RT} \Delta G_{\text{el}}(a)$$

Tu pK^0 jest charakterystyczne dla danej grupy jonizowanej w warunkach gdy nie występują inne, dodatkowe oddziaływania.

W związku z tym równanie Handersona-Hasselbacha można uogólnić pisząc

$$pH = pK^0 + \log \{a/(1-a)\} + 0.43 \Delta G_{\text{el}}(a)/RT$$

Zauważono, że w wielu przypadkach $\Delta G_{\text{el}}(a)$ jest proporcjonalne do $\log \{a/(1-a)\}$

Stąd otrzymujemy postać uogólnionego równania Handersona-Hasselbach

$$pH = pK^0 + n \log \{a/(1-a)\}$$

gdzie n - jest współczynnikiem liczbowym $n > 1$. Należy jednak podkreślić, że tą postać równania należy traktować jako empiryczną.

Omawiane powyżej zależności można zilustrować wynikami miareczkowania 0.1m poli(kwasu akrylowego) 0.1 m NaOH

Przy dużym stężeniu soli wzór ten przekształca się w:

$$pH = pK_0 - \log \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

Tak więc można odczytać z wykresu pK_0 które jest równe pH dla wartości $\alpha=0,5$. Znając pK możemy zidentyfikować jakie grupy występują w badanym polimerze posługując się poniższą tabelką:

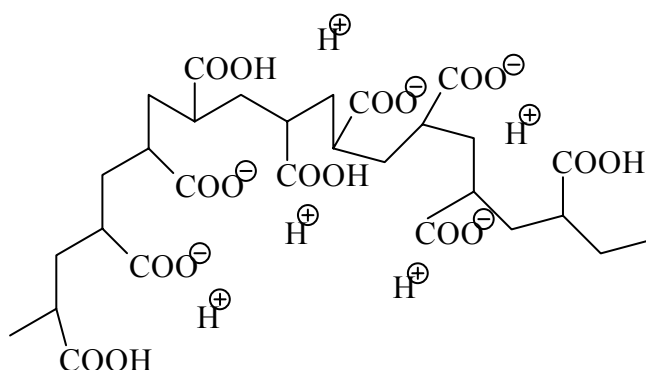
Grupa	pK_0
α -karboksylowa	3,75
β lub γ - karboksylowa	4,6
α -aminowa	7,8
ε -aminowa	10,1-10,6
Hydroksylowa fenolu	9,6
guanidylowa	12

Ogólna postać równania może być przedstawiona również w postaci:

$$pH = pK_0 - \log \frac{1-\alpha}{\alpha} + \Delta pK$$

4.3. Modele makrocząsteczki polielektrolitu, rozmiary i kształt.

Makrocząsteczka polielektrolitu liniowego składa się ze szkieletu (na przykład łańcucha węglowodorowego) z przyłączonymi do tego szkieletu jonami oraz otaczającymi tę makrocząsteczkę jonami o znaku przeciwnym i małej masie cząsteczkowej. Model taki w przypadku polikwasu może być wyobrażony następująco:



Wynikiem działania ładunków związanych ze szkieletem makrocząsteczki jest zmiana jej rozmiarów, jeśli dla nie naładowanej makrocząsteczki funkcja rozkładu prawdopodobieństwa odległości między końcami makrocząsteczki $\langle h \rangle$ jest : $W_0(h)$ dh to dla polijonu funkcja ta ulega zmianie przez wprowadzenie dodatkowo funkcji nadmiarowej elektrostatycznej energii swobodnej $G_{el}^E(h)$. Ostatecznie więc funkcja prawdopodobieństwa znalezienia końców makrocząsteczki naładowanej w odległości

„h” wynosi:

$$W(h)dh = W_0(h) \exp [-G_{el}^e(h) /kT] dh$$

Występowanie ładunku związanego ze szkieletem makrojonu powoduje więc zwiększenie rozmiarów makrojonu w stosunku do analogicznej makrocząsteczki pozbawionej ładunku.

Funkcja $G_{el}^E(h)$ zależy od gęstości jonizacji, rozmieszczenia zjonizowanych grup wzdłuż łańcucha, ewentualnej obecności elektrolitu o małej masie cząsteczkowej i jego stężenia.

Najprostrzą zależność opisującą funkcję nadmiarowej elektrostatycznej energii swobodnej podał Kuhn:

$$G_{el}^E(h) = \frac{Q^2}{2D_w} \left\langle \frac{1}{r_{i,j}} \right\rangle h$$

gdzie Q - połowa ładunku polijonu

D_w - stała dielektryczna wody

$r_{i,j}$ - odległość między dwoma dowolnie wybranymi ładunkami uśredniona po wszystkich konformacjach

Wyznaczenie funkcji $G_{el}^E(h)$ w zależności od ładunku polijonu, stałej dielektrycznej ośrodka było przedmiotem licznych prac m.in. Katchalskiego i Lifsona.

Ponadto można traktować zmianę rozmiarów naładowanego polijonu $\langle h \rangle^2$ w stosunku do analogicznej makrocząsteczki nie naładowanej o rozmiarach $\langle h \rangle_0^2$ podobnie jak w rozważaniach przy wprowadzeniu stałego kąta pomiędzy wiązaniami γ_0 . Wtedy można napisać proporcję:

$$\frac{\langle h \rangle^2}{\langle h \rangle_0^2} = \frac{1 - \langle \cos \gamma \rangle}{1 + \langle \cos \gamma \rangle}$$

Doświadczalnych dowodów na ekspansję makrocząsteczki polijonu dostarczają pomiary lepkości. Wraz ze wzrostem stopnia jonizacji lepkość istotna wzrasta. Ilustruje to tabela 18 :

Tab. 18. Lepkość istotna polikwasu akrylowego o masie cząsteczkowej 768 000 w 0.020 mol wodnym roztworze NaCl w temp. 30°C.

Stopień jonizacji	lepkość istotna Dcl/g
0.1	5.60
0.33	14.80
1.0	21.50

Ponadto charakterystyczny jest dla polielektrolitów nietypowy przebieg zależności η_{wl}/c .

Zależność lepkości od stężenia została podana przez Fuossa równaniem empirycznym:

$$\eta_w = \frac{Ac}{1 + Bc^{1/2}}$$

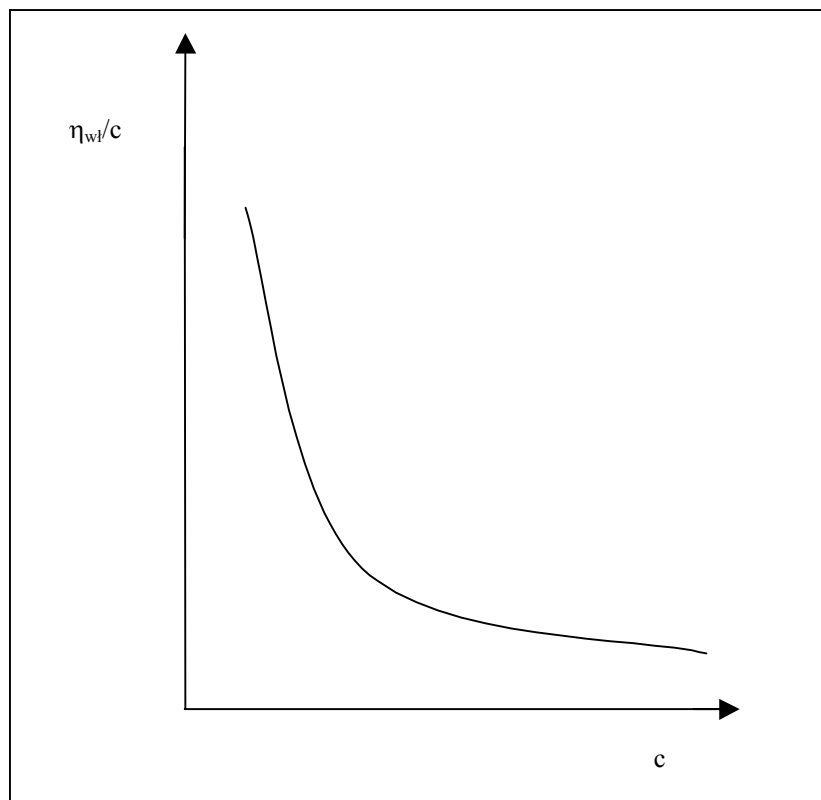
gdzie A i B stałe.

Hermans zaproponował następującą zależność lepkości istotnej od stężenia soli (dodatkowego elektrolitu niskocząsteczkowego) c_s

$$[\eta] = [\eta]_0 + \frac{B}{c_s^{1/2}}$$

$[\eta]_0$ jest lepkością istotną polimeru analogicznego, lecz pozbawionego ładunku.

Ilustruje to rysunek 59 :



Rys. 59 Przebieg zależności η_{wl}/C od c dla typowego polielektrolitu.

Model Harris'a i Rice'a

W tej teorii przyjmuje się, że przeciwny są zlokalizowane w pobliżu zlokalizowanych ładunków polijonu zgodnie z potencjałem elektrostatycznym wytwarzanym przez ten zlokalizowany jon.

Jest oczywiste, że zlokalizowane pary jonowe różnią się od niezdysocjowanych cząsteczek. Jednym z najlepszych przykładów różnicy pomiędzy parami jonowymi i niezdysocjowanymi cząsteczkami w przypadku polielektrolitów jest konduktometryczne miareczkowanie poli(kwasu akrylowego) i kwasu poli (kwasu etylenosulfonowego).

Poli(kwas etylenosulfonowy) i poli(styrenosulfonowy) mają bardzo małą "pozorną" stałą dysocjacji w roztworach wodnych. Pozorna stała dysocjacji jest faktycznie prawie taka sama jak dla kwasów karboksylowych np. poli(kwasu akrylowego). Jednakże kwas polisulfonowy nie jest słabym kwasem lecz raczej silnym, w którym prawie wszystkie atomy wodoru w

grupach kwasowych są zdysocjowane. Niska “pozorna” wartość stopnia dysocjacji jest związana z faktem, że zdysocjowane jony wodorowe mają mały współczynnik aktywności dzięki silnym oddziaływaniom z polijonem, lub innymi słowy dzięki lokalizacji jonów.

Prawdziwość tej interpretacji może być zilustrowana przez porównanie krzywych miareczkowania konduktometrycznego poli(kwasu sulfonowego) i poli(kwasu akrylowego).

Atom wodoru w grupie -COOH ma ruchliwość zero, podczas gdy atom sodu który zastępuje atom wodoru przy miareczkowaniu ma ruchliwość skończoną. Tak więc przewodnictwo właściwe roztworu kwasu karboksylowego wzrasta monotonicznie wraz ze wzrostem jonizacji. Z drugiej strony, atom wodoru zlokalizowany w poli(kwasie sulfonowym) ma niezerową ruchliwość - ruchliwość jak się przypuszcza jest mniejsza niż dla wolnego jonu.

Ponadto ruchliwość zlokalizowanego protonu jest niższa niż ruchliwość zlokalizowanego jonu sodu. Stąd przewodnictwo właściwe roztworu poli(kwasu sulfonowego) maleje monotonicznie wraz ze stopniem neutralizacji

Jest jasnym, że jest znacząca różnica pomiędzy niezdisocjowanymi resztami kwasowymi a sparowanymi (lub sparowanymi) jonami nawet w roztworach polielektrolitów.

Teoria przedstawiana tu dotyczy zdysocjowanych, lecz zlokalizowanych (lub sparowanych) jonów.

Podsumowanie metod oznaczania stopnia wiązania jonów prowadzi do wniosku, że:.

(1) Najlepszą znaną metodą jest pomiar liczby przenoszenia polijonów i przeciwjonów metodą izotopówznaczonych. Metoda ta została rozwinięta przez Huizenga i in.⁸.

(2) Również wspomniany autor opracował metodę opartą na pomiarze dyfuzji.

(3) Pomiar współczynnika aktywności jonów może być użyty do obliczenia ilości jonów związanych, jeśli założymy, że jony związane nie wnoszą udziału (nie uczestniczą) w wartościach termodynamicznych t.zn, właściwościach koligatywnych roztworów. Jest to wtedy gdy współczynnik aktywności jonów niezwiązanych zakłada się równy jedności.

Zaobserwowano, że stopień dysocjacji tak oznaczony nie jest zgodny z wyznaczonym osmometrycznie.

(4) Ładunek efektywny zdefiniowany jako $(1-f)\alpha Z$ jest często używany do weryfikacji danych eksperymentalnych i obliczenia f (Fujita i in., Inagaki i in.)

Terayama i Wall[#] oznaczyli ilość związanych jonów przez pomiar lepkości istotnej w warunkach izojonowych. Metoda polegała na rozcieńczaniu roztworu polimeru roztworem prostej soli o stężeniu C_1 w taki sposób, aby lepkość zredukowana była liniową funkcją stężenia

4.4. Równowaga dializy . (Równowaga Donnana)

Własności termodynamiczne układu w którym oprócz polijonu znajdują się jony o małej masie cząsteczkowej można przedstawić posługując się następującym modelem:

Roztwór polijonu znajduje się w jednej części naczynia, w drugiej zaś, oddzielonej błoną półprzepuszczalną mamy roztwór jonów substancji niskocząsteczkowej. Przypuśćmy, że polijonem jest sól sodowa polikwasu, zaś zwykłym elektrolitem roztwór chlorku sodu.

Założmy, że polielektrolit $\text{Na}^+ \text{P}^-$ posiada stężenie $[\text{P}]$ liczone na mol podstawowy i znajduje się po jednej stronie membrany. Po obu stronach membrany znajduje się NaCl . Zwróćmy uwagę, że przeciwjon polielektrolitu jest taki sam jak jeden z jonów soli.

Ponieważ polimer nie może przejść przez błonę półprzepuszczalną znajduje się on tylko po stronie lewej. Jony Na^+ pochodzą zarówno od polielektrolitu (soli sodowej polikwasu) jak i od dodanego NaCl . Na skutek jednak obecności polielektrolitu po lewej stronie naczynia zgromadzi się nieco więcej jonów dodatnich, „przytrzymywanych” przez polielektrolit, zaś małe jony ujemne Cl^- będą „wypychane” i ich stężenie po stronie polielektrolitu zmaleje. Ustali się specyficzna równowaga zwana równowagą Donnana.

Rysunek obrazuje nam stan układu po osiągnięciu stanu równowagi.

P^-	$[\text{Na}^+]_{\text{P}}$
$[\text{Na}^+]_{\text{L}}$	$[\text{Cl}^-]_{\text{P}}$
$[\text{Cl}^-]_{\text{L}}$	

Rys.60..Ustalanie się równowagi jonów.

Warunki tej równowagi wynikają z następujących rozważań. Z podstaw termodynamiki chemicznej wynika, że potencjały chemiczne NaCl po obu stronach membrany były jednakowe.

$$\mu_{\text{L}}(\text{Na}^+\text{Cl}^-) = \mu_{\text{P}}(\text{Na}^+\text{Cl}^-)$$

a więc po stronie lewej (indeks L) i prawej (indeks P) mamy:

$$\mu^{\ominus}(\text{Na}^+\text{Cl}^-) + RT \ln \gamma_1[\text{Na}^+]_{\text{L}}\gamma_2[\text{Cl}^-]_{\text{L}} = \mu^{\ominus}(\text{Na}^+\text{Cl}^-) + RT \ln \gamma_1[\text{Na}^+]_{\text{P}}\gamma_2[\text{Cl}^-]_{\text{P}}$$

gdzie $\mu^{\ominus}(\text{Na}^+\text{Cl}^-)$ - potencjał standardowy NaCl , γ z odpowiednim indeksem - współczynniki aktywności.

Przyjmując, że wszystkie współczynniki aktywności są bliskie jedności mamy równość odpowiednich stężeń po lewej i po prawej stronie membrany:.

$$[\text{Na}^+]_{\text{L}}[\text{Cl}^-]_{\text{L}} = [\text{Na}^+]_{\text{P}}[\text{Cl}^-]_{\text{P}} \quad 1$$

Zarówno po lewej, jak i po prawej stronie membrany roztwór jest elektrycznie obojętny. Ilość kationów musi się równać ilości anionów.

Stąd:

$$[\text{Na}^+]_{\text{L}} = [\text{Cl}^-]_{\text{L}} + [\text{P}^-] \quad 2$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{P}} = [\text{Cl}^-]_{\text{P}} \quad 3$$

z równania (1) i (2) mamy
czyli

$$[\text{Na}^+]_{\text{L}}^2 = [\text{Na}^+]_{\text{P}}[\text{Cl}^-]_{\text{P}} + [\text{P}^-] [\text{Na}^+]_{\text{L}}$$

zaś z równania (3)

$$[\text{Na}^+]_{\text{P}}^2 = [\text{Na}^+]_{\text{P}}[\text{Cl}^-]_{\text{P}}$$

stąd :

$$[\text{Na}^+]_{\text{L}}^2 - [\text{Na}^+]_{\text{P}}^2 = [\text{P}^-] [\text{Na}^+]_{\text{L}}$$

lub inaczej:

$$[\text{Na}^+]_{\text{L}} - [\text{Na}^+]_{\text{P}} = \{[\text{P}^-] [\text{Na}^+]_{\text{L}}\} / \{[\text{Na}^+]_{\text{L}} + [\text{Na}^+]_{\text{P}}\}$$

Podobne przekształcenie prowadzi do wzoru:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{P}} - [\text{Cl}^-]_{\text{L}} = \{[\text{P}^-] [\text{Cl}^-]_{\text{L}}\} / \{[\text{Cl}^-]_{\text{L}} + [\text{Cl}^-]_{\text{P}}\}$$

4..6. Przewodnictwo polielektrolitów

Przypomnijmy podstawowe zależności dla prostych elektrolitów:

Opór elektryczny (rezystancja) R wyraża się wzorem:

$$R = \frac{\rho l}{A} = k \frac{1}{\gamma}$$

gdzie : ρ - opór właściwy (rezystywność) $[\Omega]$

l- długość słupa cieczy $[\text{cm}]$

A- pole powierzchni przekroju słupa cieczy $[\text{cm}^2]$

k- stała naczyńska

γ - przewodnictwo właściwe (konduktywność) S/cm .

Przewodnictwo równoważnikowe

$$\Lambda = \frac{\gamma 1000}{c}$$

gdzie c - stężenie molowe (równoważnikowe) w mol/L
w/g Debye'a i Hückel'a

$$\Lambda = \Lambda_0 - k\sqrt{c}$$

Λ_0 – przewodnictwo równoważnikowe graniczne

Wyliczamy je najczęściej z wykresu odkładając $\Lambda = f(\sqrt{c})$

Np. dla kwasu octowego

$$\Lambda_{0AC} = \lambda_{0H^+} + \lambda_{0CH_3COO^-}$$

$$\Lambda_{0AC} = \Lambda_{0HCl} + \Lambda_{0CH_3COONa} - \Lambda_{0NaCl}$$

Dla związków niskocząsteczkowych, przynajmniej w pierwszym przybliżeniu, przewodnictwo może być przedstawione jako suma przewodnictw równoważnikowych jonów. Huizenga w r. 1950 pokazał, że nie jest tak, gdy jednym z jonów jest polijon.

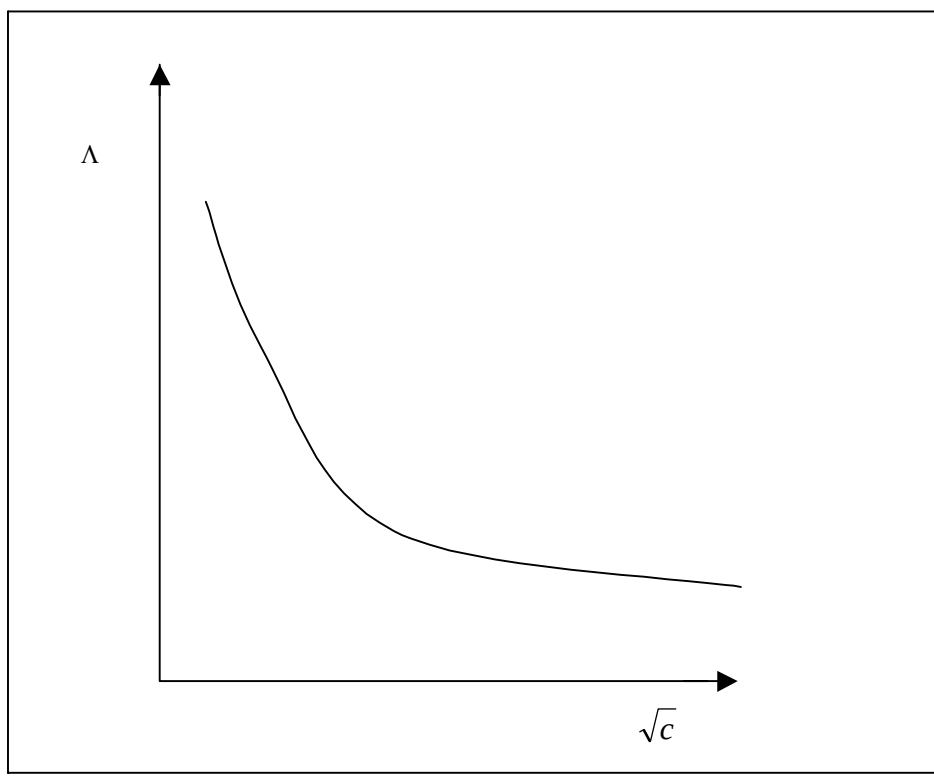
Część jonów nie uczestniczy w przenoszeniu ładunku. Ilość jonów związanych (immobilizowanych) wzrasta wraz ze wzrostem gęstości ładunku (np. stopnia jonizacji).

. Rozważmy jako przykład przewodnictwo poli(akrylanu sodowego)

Przewodnictwo równoważnikowe Λ można wyrazić w tym przypadku wzorem

$$\Lambda = \alpha (\lambda_{0Na^+} + \lambda_{p-})$$

gdzie α - stopień jonizacji, λ_{0Na^+} : λ_{p-} odpowiednie ruchliwości jonów. Można było przypuszczać, że ruchliwość jonów zależy od lepkości makroskopowej układu- tak zwanej poprawki (Waldena). Okazało się, że uwzględnienie tej poprawki prowadzi do wyników błędnych (stopień dysocjacji większy od jedności). Stąd też można przyjąć, że ruchliwość jonu Na^+ (graniczne przewodnictwo równoważnikowe jonów w roztworze wodnym) nie zmienia się wraz z lepkością całego układu i wynosi, tak jak w czystej wodzie $50.1 \text{ cm}^2/\Omega$, g-równoważnik. Jednakże z przeprowadzonych badań wynika, że dla poli(akrylanu sodowego) nie jest spełniona zależność Debye'a-Hückla, zależność przewodnictwa równoważnikowego od $\sqrt{C}$ nie jest linią prostą. Ilustruje to wykres przedstawiony na rys 61:



Rys..61.. Charakter zależności przewodnictwa od pierwiastka ze stężenia dla roztworów poli(akrylanu sodu).

4.6. Wyznaczanie charakterystyk termodynamicznych przemiany konformacyjnej w poli (kwasie metakrylowym)

Badanie zależności pH od stopnia jonizacji daje niekiedy informacje o przemianach konformacyjnych zachodzących w czasie procesu jonizacji. Dzieje się tak na przykład przy przemianie spirala-kłębek zachodzącym podczas jonizacji poli(L-lizyny).

Ostatnio wykazano, że cząsteczki poli(kwasu metakrylowego) w wodnych roztworach ulegają przemianie konformacyjnej polegającej na niszczeniu lokalnych upakowań struktur istniejących w nie zjonizowanych cząsteczkach PKM w roztworach wodnych. Ta przemiana przejawia się na krzywych miareczkowania potencjometrycznego PKM w postaci platou w układzie $\text{pH}-\lg \alpha/(1-\alpha)$ od α .

gdzie α - stopień jonizacji PKM, co powoduje, że krzywe te są podobne do krzywych miareczkowania potencjometrycznego poli(L- lizyny) w obszarze jej przemian spirala-

kłębek. W przypadku poli(L-lizyny) stan konformacyjny nie zjonizowanej makrocząsteczki (α - spirala) stabilizowany jest wewnątrzcząsteczkowymi mostkami wodorowymi.

Różnica potencjału termodynamicznego przejścia konformacyjnego może być wyliczona z następujących wzorów:

$$\int_0^{\alpha} (pH - pH^b) d\alpha = \frac{1}{2.3ZkT} (G_0^b - G_0^a)$$

$$\int_0^{\alpha} (pK - pK^b) d\alpha = \frac{1}{2.3ZkT} (G_0^b - G_0^a)$$

gdzie $pH - pH^b$ jest różnicą pomiędzy wartością zmierzoną a wyliczoną (hipotetyczną dla stanu “b”) z wzoru Hendersona-Hasselbacha dla dużych α .

$$pH = pK_a - n \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

lub:

$$pK = pK_a - (n - 1) \log \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

Na podstawie danych z miareczkowania potencjometrycznego sporządzamy wykres Hendersona-Hasselbacha i z odpowiednich odcinków prostych wyznaczamy pK_a i pK_b oraz pK_0 Przy $\alpha=0$

Potem sporządzamy wykres pK od α i hipotetyczny wykres pK_b od α .i całkujemy graficznie odpowiednie pola wykresu.

Literatura

1. H. Morawetz ; Fizykochemia roztworów makrocząsteczek” rozdz. VII; PWN 1970
2. A. Packter ; J. Polym. Sci **Part A**; **1**, 3021 (1963)
3. T.N. Nekrasova, A.G. Gabrielyan, O.B. Ptitsyn; Wysokomol. Soed. **10** 297 (1968)
4. J.C. Leyte, M. Mandel ; J. Polym. Sci., **A2**, 1879 (1964)
5. F. Harris, S.A. Rice,; J. Phys. Chem **58**, 725, 733 (1954)
6. H. Eisenberg, G.R. Mohan; J.Phys. Chem **63**, 671, (1959)
- 7..S.A. Rice, M. Nagasawa ; “ Polyelectrolyte Solutions” Acad. Press 1961//
8. Huizenga i in. ;J. Am. Chem. Soc. **72**, 4228 (1950)

5.KOMPLEKSY POLIMEROWE

5.1. Wstęp

Mieszanie dwóch polimerów można rozpatrywać w aspekcie sił wzajemnego oddziaływania. Według Okano¹ można wyróżnić dwa rodzaje mieszanin polimerowych . Pierwsze - to takie w których występuje odpychanie między makrocząsteczkami obu mieszanych polimerów. Przykładem może być poli(tlenek etylenu) i poli(N-akryloilopirolidyna)².

To odpychające działanie prowadzi do separacji dwóch składowych polimerów . Dla takich układów wraz ze wzrostem temperatury pęcznienie maleje. Homogeniczne sieci interpolimerowe utworzone z odpychających się polimerów pęcznią bardziej niż polimery składowe z maksimum występującym dla składu molowego ok.1:1. Wraz z obniżeniem temperatury każdy ze składników sieci rozszerza się niezależnie , zgodnie ze swym powinowactwem do wody i przy całkowicie spęcznionej sieci osiąga wartość odpowiadającą maksymalnej hydratacji obu składników.

Inne zjawiska zachodzą, gdy między zmieszanymi polimerami występują siły międzycząsteczkowe o charakterze przyciągającym.

W tym przypadku siły międzycząsteczkowe działające między dwoma makrocząsteczkami o różnej budowie chemicznej mogą prowadzić do utworzenia specyficznych układów - kompleksów polimerowych. Warunki ich powstawania, budowa i właściwości są tematem wielu publikacji . Philipp i in.³ w publikacji z 1989r przytacza przeszło 330 odnośników literaturowych na temat kompleksów polimerowych.

Siły przyciągania mogą mieć charakter sił kulombowskich, mostków wodorowych, sił van der Waals'a, przeniesienia ładunku, oddziaływań hydrofobowych lub kombinacji wyżej wymienionych.³

Charakter tych sił zależy od pH, stężenia soli, temperatury i innych czynników. Ich działanie może się znosić lub odwrotnie, wzajemnie wzmacniać.

Od dawna stwierdzono, że analogicznie jak odpowiednie kationy i aniony tworzyć mogą nierozpuszczalne sole wypadające z roztworu w postaci osadu, tak i kationity (zawierające ładunek dodatni związany z makrocząsteczką) zmieszane z anionitami tworzyć mogą nierozpuszczalne polikompleksy.

Z kolei przez zmieszanie takich polimerów, których przykładem może być poli(kwas metakrylowy)/ poli(glikol etylenowy) , następuje dehydratacja i wytrącenie kompleksu polimerowego. W tym procesie cząsteczki wody muszą być zastąpione przez odpowiednie fragmenty polimerowe.

Budowa kompleksów polimerowych zależy nie tylko od chemicznej struktury obu komponentów, ale także od metody syntezy, rodzaju rozpuszczalnika, warunków termicznych itp. W zależności od tych warunków różny jest stopień uporządkowania kompleksu, jak również własności kompleksu.

5.2. Systematyka kompleksów polimerowych.

Systematykę polikompleksów oprzeć można na rozlicznych kryteriach

A. Jednym kryterium może być chemiczna budowa składowych polimerów, rodzaj grup chemicznych w nich występujących, oraz stechiometria, a więc stosunek molowy obu składników.

B. Innym kryterium może być stosunek mas cząsteczkowych składników oraz rozkłady mas cząsteczkowych zarówno składników, jak i otrzymanego kompleksu.

C. Z punktu widzenia równowagi fazowej można podzielić polikompleksy zgodnie z autorami³ na trzy grupy:

a) makroskopowe jednorodne układy zawierające małe agregaty, zwane przez autorów „sympleksami”. Warunkiem utworzenia stabilnego, rozpuszczalnego „sympleksu” jest połączenie bardzo długiego łańcucha polielektrolitu użytego w nadmiarze (polielektrolit solubilizujący) i drugiego komponentu o krótszych makrocząsteczkach;

b) mętne, koloidalne układy zawierające zawiesinę „sympleksu” w stanie będącym na granicy rozdziału faz;

c) układ dwufazowy cieczy równoważącej i wytrąconego osadu, który można po przemyciu i wysuszeniu wydzielić w postaci stałej.

D. Z punktu widzenia rodzaju oddziaływań łączących składowe polimery w kompleks można wyróżnić:

a) kompleksy polielektrolitów - otrzymane przez połączenie polikationitów z polianionitami (takie polikompleksy nazywane są niekiedy polikompleksami solnymi);

b) kompleksy powstające na drodze przeniesienia ładunku;

c) kompleksy, w których składowe makrocząsteczki połączone są mostkami wodorowymi;

d) stereokompleksy, w których silne oddziaływania międzycząsteczkowe wywołane są specyficzną, komplementarną konformacją obu składników polimerowych.

E. Z punktu widzenia sposobu połączenia obu składników polikompleksu można wyróżnić dwa modelowe przypadki:

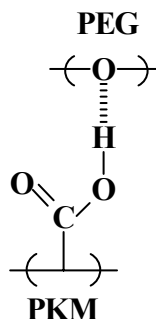
- a) polikompleksy o budowie drabinkowej (ladder-type model),
- b) polikompleksy o bezładnym sposobie rozmieszczenia połączeń (scrambled eggs model).

Wymienione w ostatnim punkcie dwa rodzaje kompleksów uznać można za przypadki krańcowe. Można przypuszczać, że istnieją przypadki pośrednie, o budowie częściowo uporządkowanej. Budowa kompleksu związana jest zarówno z rodzajem oddziaływań między grupami występującymi w składowych polimerach jak i sposobem otrzymywania kompleksów np. przez polimeryzację matrycową lub przez zmieszanie rozcieńczonych roztworów gotowych polimerów^{4,5}.

5.3 PRZYKŁADY KOMPLEKSÓW POLIMEROWYCH

a. Kompleksy polimerowe poli(kwasu akrylowego) (PKA) i poli(kwasu metakrylowego) (PKM) z poli(glikolem etylenowym) (PEG).

. Najlepiej zbadaną grupą kompleksów polimerowych są kompleksy złożone z poli(kwasu akrylowego) lub poli(kwasu metakrylowego) i poliglikolu etylenowego (PGE)^{6,7}. Szereg informacji o tych kompleksach zamieszczonych jest w publikacjach F.E. Bailey^{8,9}, oraz C.L. Bell i N.A. Peppas'a¹⁰, i innych^{11,12}. Zgodnie z danymi literaturowymi łączenie się PEG z polikwasami odbywa się drogą tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych, a dokładniej protony grup karboksylowych polikwasu tworzą wiązania wodorowe z tlenem w łańcuchu PEG :



W wyniku połączenia hydrofilowych grup polikwasu PKA lub PKM z tlenem w łańcuchu PEG powstaje hydrofobowy kompleks. Kompleks między PKM i PEG jest bardziej stabilny od kompleksu PKA z PEG, ponieważ stabilizacji w wodnym roztworze pomaga hydrofobowa grupa CH_3 występująca w łańcuchu PKM.

Jeżeli więc zostaną zmieszane w przybliżeniu w równych proporcjach wodne roztwory PEG i polikwasu, to wytrąci się osad, który można odsączyć i wysuszyć. Przyjmuje on wówczas postać przezroczystej, nierozpuszczalnej w wodzie, elastycznej błonki. Kompleks odznacza się własnościami fizycznymi różniącymi się od tych, które można by wyliczyć w sposób addytywny z właściwości samych komponentów⁸.

Dla układu PKM/PGE w wodzie⁶ wraz ze wzrostem temperatury skurcz (% skurczu względem pierwotnej długości) rośnie, a następnie wraz ze zmniejszaniem temperatury maleje). Osada⁶ powtórzył te eksperymenty z użyciem mieszniny etanol/woda. Etanol może osłabiać oddziaływania hydrofobowe w kompleksie polimerowym. W układzie gdzie siły hydrofobowe są zaniedbywalnie małe kompleks kurczy się w niskiej temperaturze a pęcznieje w wyższej. Ta temperaturowa zależność sugeruje, że główną składową sił oddziaływania są mostki wodorowe. Stwierdzono, że kompleks powstaje na skutek wytwarzania mostków wodorowych między grupą karboksylową i

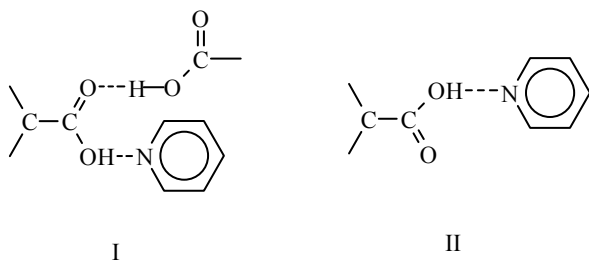
tlenem eterowym. , przy czym powstaje kompleks molowo 1:1. Przy wyższych pH kompleks ulega rozpuszczeniu.

b. Kompleksy polikwasów z poli(4-winylo pirydyną)

Obszerne badania oddziaływania zarówno monomerów - kwasu akrylowego i metakrylowego, jak i ich polimerów z poli(4-winylopirydyną) zostały opublikowane przez Fujimori i ws.¹³

Na podstawie badania współczynnika załamania światła roztworów kwasu akrylowego KA lub metakrylowego KM z pirydyną stwierdzono różne zachowanie się tych roztworów wraz ze zmianą stężenia. W takich rozpuszczalnikach jak chloroform czy metanol przy wyższych stężeniach (7-o molowych) występowało załamanie prostych na wykresie n^2 w funkcji ułamka molowego kwasu (x_{AA}) przy $x_{AA} = \text{ok. } 0.65$ co świadczy o powstawaniu kompleksu kwasu z pirydyną w stosunku 2 : 1 . Jednakże, dla mniejszych stężeń (3.51M) załamanie następuje przy stosunku 1: 1.

Autorzy wyjaśniają to dwojakim rodzajem oddziaływań. W przypadku asocjacji 2:1 występuje oddziaływanie zarówno między grupami C = O i - OH kwasu jak i między pirydyną a grupą -OH kwasu (przypadek I):



Natomiast przy asocjacji typu 1:1 oddziaływanie zachodzi jedynie poprzez grupy -O-H ...N< jak pokazano w przypadku II.

Rozważania te zostały potwierdzone na podstawie analizy widm w podczerwieni mieszanin kwasów z pirydyną.

W chloroformie grupa -OH w kwasie daje ostre pasma przy 2650 i 2575 cm⁻¹

dla kwasu akrylowego i pasma 2615, 2690 i 2510 cm⁻¹ dla kwasu metakrylowego.

Przy zmianie stosunku molowego kwasu do pirydyny z 1 (dla czystego kwasu) do 0.2 pasmo 2650 cm⁻¹ przesuwa się aż do 2480 cm⁻¹ zaś przesunięcie pasma 2575 jest

niewielkie (Δλ = -135). Pasma kwasu metakrylowego przesuwają się odpowiednio

o 80, 70 i 60 jednostek. Również pasmo protonu -OH w widmie NMR ulega zmianie.

Wynika z tego, że przy rozcieńczaniu wiązanie dimeryczne kwasu słabnie, a wiązanie

kwas - pirydyna osiąga wartość większą. Sąsiedztwo wolnych elektronów azotu

pirydyny do protonu grupy -OH kwasu w kompleksie pirydynowym może zwiększać

przesłanianie tego protonu i powodować przesunięcie sygnału w kierunku wyższego

poła w widmie NMR.

Oddziaływania podobnego rodzaju autorzy¹³ wykazali dla układów z poli

(winylopirydyną). W rozcieńczonych roztworach, przyjmując występowanie

równomolowych kompleksów (1:1 grup kwasowych do grup pirydynowych)

potwierdzone pomiarami lepkości autorzy wyznaczyli stałe równowagi, na podstawie

doświadczeń równowagi dializy.

$$K_{AA} = \frac{[4VP \dots AA]}{[AA]_f [4VP]_f} \quad K_{MA} = \frac{[4VP \dots MA]}{[MA]_f [4VP]_f}$$

gdzie w liczniku występują stężenia wiązań skompleksowanych, w mianowniku odpowiednie stężenia substratów w równowadze.

c. Kompleksy z innymi polikwasami

Ciekawym przykładem kompleksów polimerowych są kompleksy z poli(kwasem glutaminowym opisanie przez K. Abe i E. Tsuchida ¹⁴ Przedmiotem pracy były kompleksy polimerowe których jednym składnikiem był poli(kwas L-glutaminowy)

-[OCO-CH (CH₂.CH₂ COOH)- NH]-

o masie cząsteczkowej $M_w=50\ 000$, drugimi liczne polikationity zarówno z grupami kationowymi w łańcuchu głównym jak i w łańcuchach bocznych. Wszystkie były użyte w formie soli z anionem Cl⁻. Poli(kwas glutaminowy) był stosowany o różnym stopniu dysocjacji , a więc jak można wnioskować częściowo zneutralizowany .

Wskazuje na to zależność stosunku polikation/polianion γ od pH która zaczyna się dla czystego polikwasu od pH 8.3; 7.0 .. aż do 3.7 dla czystego kwasu . Skład powstałych kompleksów γ , także dla poli(kwasu metakrylowego) i poli(kwasu akrylowego) z mocnym polikationitem, zmienia się, od 0.15 do 1 w zależności od stopnia neutralizacji.

Za skład kompleksu dla mocnych polielektrolitów w cytowanej pracy przyjęto:

$$[\text{stężenie miejsc (ładunków) w polikationie}] / [\text{stężenie miejsc w polikwasie}] = \alpha';$$

gdzie α' jest (jednocześnie) stopniem dysocjacji polikwasu.

Dalej autorzy rozpatrują przemiany spirala- kłębek zachodzące przy kompleksowaniu, oraz wpływ budowy kationitu na to kompleksowanie. Ponadto rozważają wpływ elektrolitów niskocząsteczkowych .

d. Sympleksy³

Szczególną grupą kompleksów polimerowych są tak zwane sympleksy. Są to jednorodne układy złożone najczęściej z długich makrocząsteczek jednego polielektrolitu i krótkich makrocząsteczek polielektrolitu przeciwnego znaku. Stosunek grup obu rodzajów jest przy tym z reguły nie stechiometryczny. Do badania sympleksów zastosowano szereg metod :- rozpraszanie światła, wiskozymetrię, konduktometrię , metody ultrawierowania itp.

Szczegółowej informacji na temat procesu otrzymywania sympleksów dostarczają pomiary in situ rozpraszania światła. Odpowiednia technika opracowana została przez B.Philippa i in.³

Zastosowanie wiskozymetrii jest zwykle ograniczone do określania nie skompleksowanego pozostałego polimeru w układzie, bo same agregaty sympleksu wpływają na lepkość nieznacznie.

Pomiary sedymentacji w ultrawirówce mogą dostarczyć informacji zarówno o agregatach sympleksu , jak i pozostałym w układzie polimerze. Niedogodnością jest tu ograniczenie możliwości uzyskania stanu quasi-statycznego układu.

Spektroskopowe metody UV/Vis są szczególnie przydatne w rozwiązaniu problemu "selektywnego wiązania" (selective binding) w niektórych układach , oraz do uzyskania informacji o zmianach konformacyjnych, szczególnie w przypadku układów zawierających białka.

Dla ustalenia składu molowego izolowanych polisoli, najprostszą techniką jest analiza elementarna, nie wymagająca żadnych dodatkowych czynności. Niezbędnym warunkiem otrzymania prawidłowych danych o stechiometrii jest jednak staranne usunięcie niskocząsteczkowych soli poprzez dializę lub odmycie .

Niezbyst szeroko rozpowszechnione jest stosowanie WAXS (szerokokątowego rozpraszania promieni X) , oraz spektrometrii rezonansu jądrowego ciała stałego. Preparatyka i interpretacja w tym przypadku powinny być indywidualnie dobrane w zależności od obiektu.

Badania morfologiczne wytrąconych polikompleksów za pomocą mikroskopii elektronowej jest często utrudniane przez problemy przygotowania preparatu za pomocą mikrotomu. Trawienie przy jednoczesnym wymrażaniu (freeze-etching) jest tu bardzo pomocną techniką dodatkową pozwalającą na badanie procesu tworzenia żelu polikompleksu in situ dla bardzo krótkich czasów reakcji, poniżej 15 sec.

Najpełniejsze badania sympleksów metodą rozpraszania światła przeprowadził Dautzenberg z współpracownikami ^{15 - 17} Szczegółowe procedury opisane są w cytowanej pracy.

5.4. Mechanizm powstawania kompleksów polimerowych.

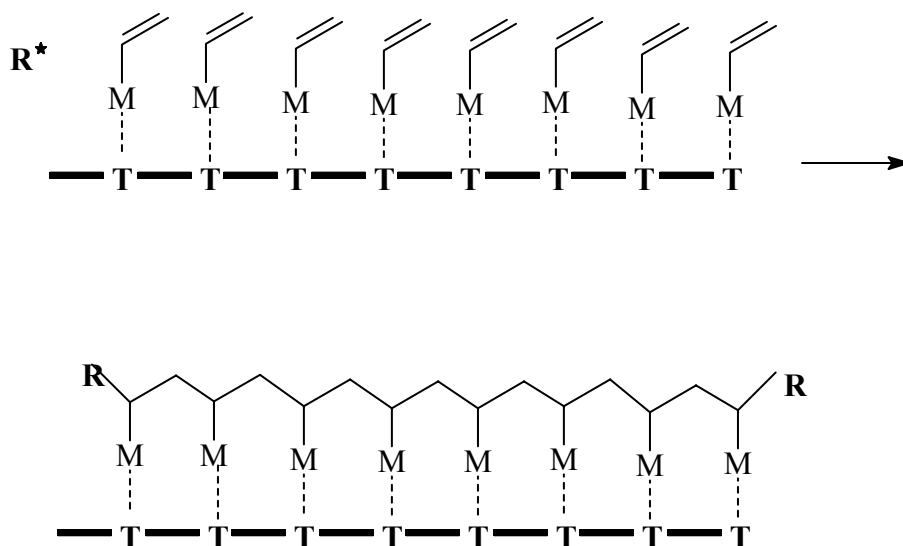
Kompleksy polimerowe mogą być otrzymane w dwojaki sposób: albo na drodze mieszania komponentów (najczęściej roztworów) , albo na drodze polimeryzacji matrycowej.

Pierwszy przypadek, gdy kompleks powstaje na drodze mieszania roztworów, rozważany był w pracy opublikowanej przez Y. Osada ⁶ na przykładzie powstawania kompleksu polimerowego z poli(glikolu etylenowego) i polikwasów (akrylowego lub metakrylowego). Szczegółowy opis mechanizmu tego procesu omówiony jest w punkcie dotyczącym równowagi w układach kompleksujących, natomiast tu omówiony zostanie proces otrzymywania kompleksów polimerowych na drodze polimeryzacji matrycowej.

Proces polimeryzacji matrycowej polega na uporządkowaniu reagujących cząsteczek monomeru przez makrocząsteczkę już utworzoną - nazywaną matrycą. Matryca oddziałuje z cząsteczkami monomeru (bądź z tworzącymi się oligomerami) poprzez siły międzycząsteczkowe takie jak wiązania wodorowe, siły dipolowe, siły elektrostatyczne itp.

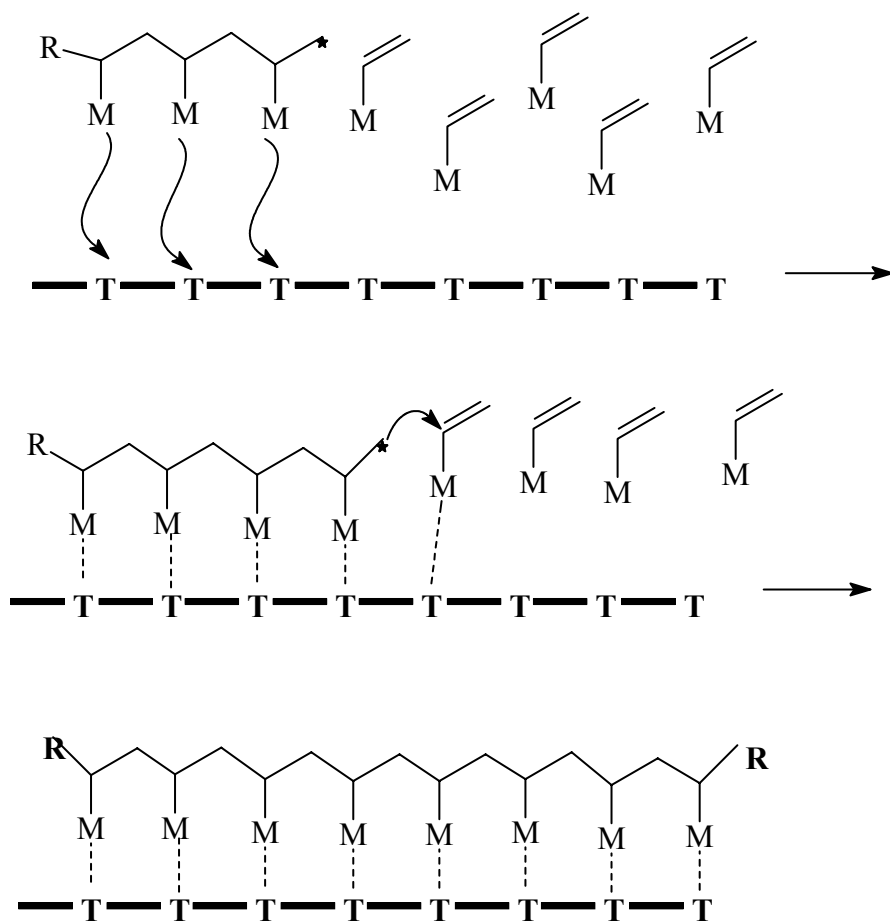
Mechanizm tworzenia kompleksów polimerowych rozpatrzmy na przykładzie polimeryzacji monomerów winylowych zachodzącej jako proces łańcuchowy, chociaż możliwe jest otrzymanie kompleksów również na drodze np. polikondensacji.

Typowym przykładem polimeryzacji matrycowej może być polimeryzacja kwasu metakrylowego w obecności poli(winylo pirydyny) użytej jako matryca.¹⁸ Cząsteczki kwasu będą adsorbowane przez grupy pirydynowe , a polimeryzacja zachodzić będzie “wzdłuż matrycy” . Utworzony kompleks będzie posiadał budowę “drabinkową” co można przedstawić następującym schematem:



Taki mechanizm nazywamy mechanizmem I rodzaju (ang. “ zip mechanism)

Jeśli jednak oddziaływania matryca- monomer nie są zbyt silne, cząsteczki monomeru znajdują się poza matrycą i tam rozpoczyna się proces polimeryzacji. Skoro rodnik osiągnie już dostatecznie duży stopień polimeryzacji, następuje jego sorpcja na matrycy i dalej proces przebiega już “wzdłuż” matrycy. Cząsteczki monomeru są “wyłapywane” z otoczenia matrycy i proces przebiega już dalej jako proces matrycowy. Ten rodzaj polimeryzacji matrycowej nazywamy procesem II rodzaju (ang “pick up”) i możemy go przedstawić schematem:

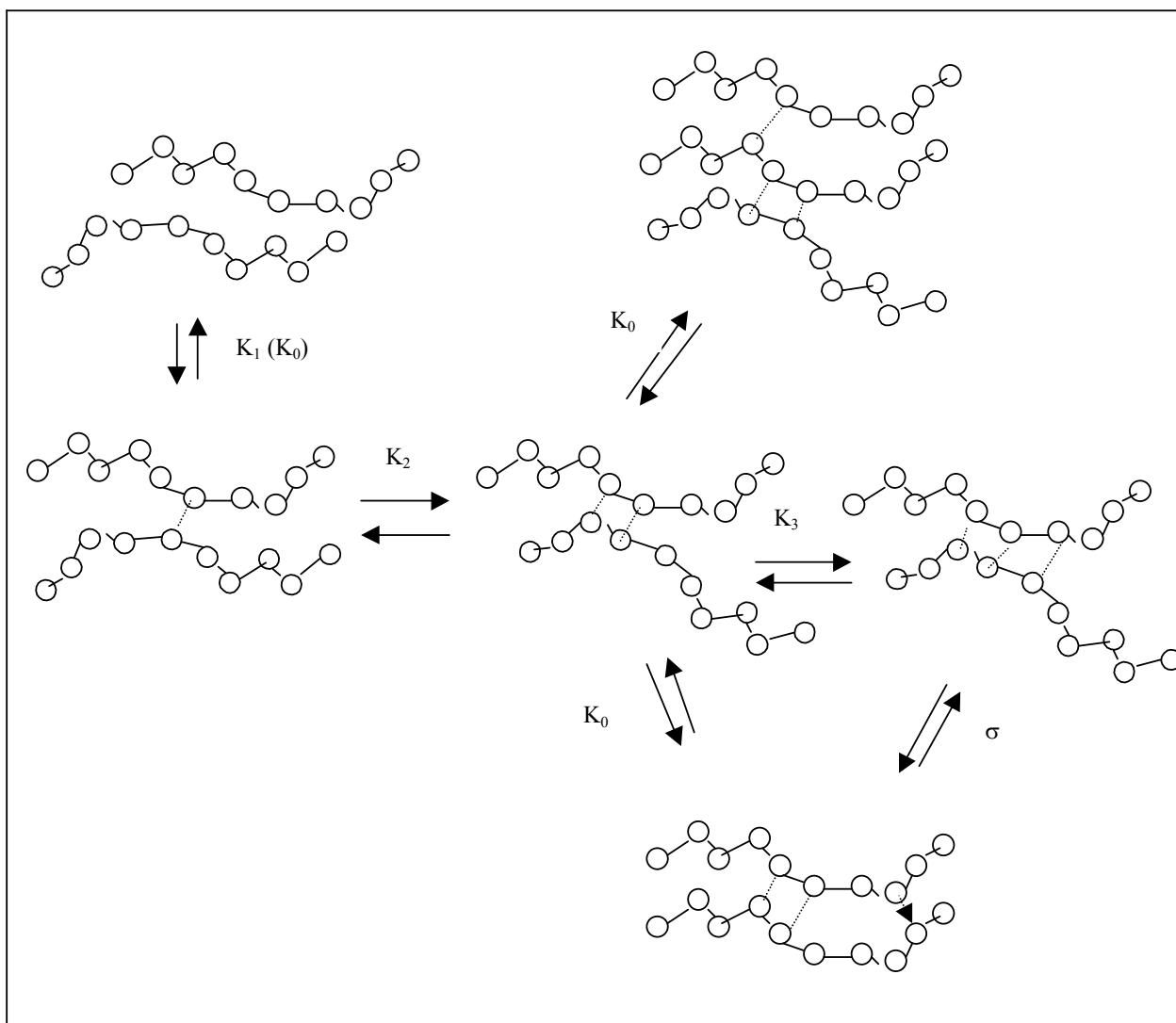


Jeśli polimeryzacja zachodzi jako proces rodnikowy to możemy zastosować do opisu mechanizmu, a następnie wynikającej z tego mechanizmu kinetyki - schemat oparty na reakcjach elementarnych : inicjowaniu, propagacji i zakańczaniu (terminacji) łańcucha.

W przypadku gdy mamy do czynienia z typem II polimeryzacji matrycowej musimy uwzględniać zarówno inicjowanie, wzrost łańcucha i zakańczanie poza matrycą , jak i elementarne reakcje zachodzące na matrycy. Szczegółowe rozważania kinetyczne były przedmiotem wielu prac^{20,21}

5.5 .Równowaga podczas tworzenia się kompleksów polimerowych

Równowagę istniejącą między kompleksem a nieskompleksowanymi cząsteczkami najszerszej przedstawił w swej publikacji Y. Osada⁶ . Równowaga dotyczy przypadku tworzenia się kompleksów polimerowych przez zmieszanie roztworów, a rozpatrywana była przez autorów na przykładzie tworzenia się kompleksów polimerowych z poli(kwasem metakrylowym) lub poli(kwasem akrylowym) i poli(glikolem etylenowym) w środowisku wodnym. Jednakże rozważania mają charakter ogólny. Korzystając z tego opracowania można przedstawić mechanizm powstawania kompleksu następująco:



. Rys 62. Schematyczne przedstawienie procesu tworzenia kompleksu

Według powyższego schematu inicjowanie procesu następuje poprzez wzajemne oddziaływanie pewnej części łańcucha poli(glikolu etylenowego) z częścią łańcucha makrocząsteczki drugiego polimeru. Powstanie pierwszego wiązania odbywa się ze stałą stabilizacji K_1 , której równowartość stanowi uzyskana z ekstrapolacji (dla ilości wiązań $Q = 0$) stała K_0 . Utworzenie pierwszego wiązania powoduje pewne zakłócenia konformacji i wzajemnego oddziaływania makrocząsteczek. Dzięki temu cząsteczki w

łańcuchu polimeru położone obok tych, które są związane pierwszym wiązaniem, mogą zbliżyć się do siebie i utworzyć następne wiązanie. Odbywa się to ze stałą K_2 , przy czym $K_2 > K_1$. Kolejne etapy procesu odpowiadają propagacji. Każde wiązanie powoduje zaburzenia w sieci wyjściowej konformacji łańcucha. Mechanizm ten przypomina model “zamka błyskawicznego” i jest analogiczny do przemiany konformacyjnej w polinukleotydach wywołanej wiązaniami wodorowymi.

Przeniesienie oddziaływania z jednego łańcucha polimerowego na inny, w czasie procesu propagacji, jest nieznaczne dla niewielkich stężeń polimeru zastosowanych w publikacji. W związku z tym kompleks ma budowę “drabinki”. Wzrost stężenia polimeru, którego łańcuch wchodzi w kontakt z innym produktem kompleksowania prowadzi do utworzenia struktury “*scramble*”.

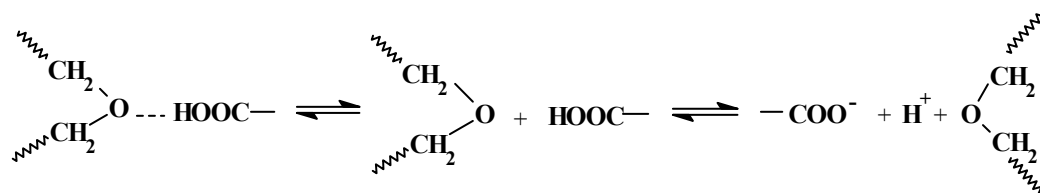
Na tej podstawie można stwierdzić, że proces tworzenia kompleksów pociąga za sobą dwie konkurencyjne równowagi. Zaznaczony na rysunku 62 parametr nukleacji σ zdefiniowany został przez autora, jako stała równowagi dla rozłączenia ciągu kolejnych wiązań. Jeżeli σ jest małe, to związanie PEG następuje przy nie przerywaniu sekwencji.

W podsumowaniu można wysnuć wniosek, że jeżeli parametr inicjacji (powstania pierwszego wiązania) K_0 jest mały, to inicjacja czyli zapoczątkowanie procesu tworzenia kompleksu, jest znacznie trudniejsza niż propagacja czyli wzrost, który z kolei jest kryterium wzajemnych oddziaływań.

Nieco inny opis mechanizmu tworzenia kompleksów proponują Papisov, Kabanow i wsp.²² Autorzy rozważają przy tym podobny jak poprzednio układ : polikwasy - poli(glikol etylenowy).

Opisany został wpływ masy cząsteczkowej poli(glikolu etylenowego) i szeregu innych czynników (stężenia, pH ośrodka, temperatury) na tworzenie kompleksu z polikwasami metakrylowym i akrylowym. Zaproponowano iż przy kooperatywnych oddziaływaniach między makrocząsteczkami możliwe jest występowanie dwóch typów równowagi. Stwierdzono mianowicie, że równowaga typu pierwszego ma miejsce wewnątrz cząsteczek kompleksu. Dla układu PKM - PEG równowaga ta opisana jest następującym równaniem:

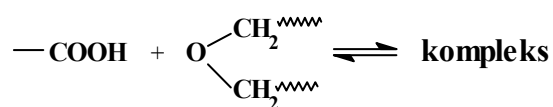
(2.1)



Na możliwość istnienia takiej równowagi w kompleksach polielektrolitów wskazano już wcześniej..

Równowaga drugiego rodzaju odbywa się na poziomie makrocząsteczkowym co obrazuje równanie:

(2.2)

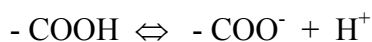


Ogólnie znając stopień przemiany $Q_1 = n_k/n_0$ wewnątrz zasocjowanej pary makrocząsteczek (n_0 - średnia ilość grup w kompleksie zdolnych do tworzenia wiązań, n_k - średnia ilość grup tworzących wiązania) można obliczyć stałą wewnętrzną równowagi K_1 i znaleźć odpowiednie parametry reakcji (2.1). Stopień przemiany Q_1 jest funkcją temperatury, zależy od geometrycznego ułożenia odpowiednich grup w

makrocząsteczkach kompleksu i nie zależy od stężenia i stosunku komponentów w roztworze, gdyż równowaga jest realizowana w obrębie kłębków kompleksu, które w tym przypadku należy rozpatrywać jako odrębną fazę. Q_1 można wyznaczyć eksperymentalnie, jako maksymalny stopień przemiany, osiągany przy podwyższaniu stopnia polimeryzacji komponentów kompleksu.

Z kolei stała równowagi K_2 reakcji (2.2) powinna, jak się wydaje zależeć od masy cząsteczkowej reagujących makrocząsteczek. W rzeczywistości reagujące grupy w tych układach przejawiają oddziaływania kooperatywne, a wzrost stopnia polimeryzacji jest równoznaczny z powiększeniem liczby wzajemnie powiązanych reagujących grup. Stąd też, zwiększenie masy cząsteczkowej może prowadzić do swego rodzaju “kooperatywności powierzchniowej” i jeszcze większego wzmocnienia wiązań w kompleksie. Postać zależności K_2 od stężenia komponentów nie jest znana.

Iliopolus ²³ zwraca uwagę iż w rozpatrywanym układzie połączeń równowagowych w wodnych roztworach polikwasu (metakrylowego lub akrylowego) z poli(glikolem etylenowym) równowaga jest wynikiem dwóch zachodzących równolegle procesów dysocjacji



i tworzenia kompleksu :



W związku z tym, że wzajemne oddziaływania między składnikami kompleksu polegają na tworzeniu się wiązań wodorowych nie zdysocjowanych grup karboksylowych polikwasów z atomami tlenu PEG, reakcji tworzenia kompleksu towarzyszyć powinno obniżenie stężenia jonów wodorowych, co prowadzi do podwyższenia pH roztworu.

Metoda potencjometryczna może więc służyć do oznaczania niezwiązanego w kompleks polikwasu, a tym samym do oznaczania stężenia kompleksu co pokazuje autor w swojej pracy.

Kompleksowanie w środowisku wodnym szczegółowo rozważa w swojej pracy Osada⁶ jak opisano wcześniej.

Procedura wybrana do oznaczania stopnia przyłączenia (degree of linkage) (θ) oraz stałej trwałości kompleksu (stability constant) (K) oparta była na publikacji wcześniejszej

i zastosowaniu wzoru dla kompleksów stechiometrycznych (równomolowych):

$$\theta = 1 - \left(\frac{[H^+]}{[H^+]_0} \right)^2$$

$$K = \frac{\theta}{C_0(1 - \theta)^2}$$

gdzie C_0 jest normalnością polikwasu i $[H^+]$, $[H^+]_0$ odpowiednio -stężeniem jonów wodorowych w obecności i nieobecności komplementarnych makrocząsteczek.

Przykładowo wartości θ dla różnych kompleksów PMAA/PEG jako funkcji temperatury podano w tabeli 19.

Tabela 19

Stopień przyłączenia θ dla kompleksów polikwasów z poli(glikolem etylenowym)

Układ	M. Cząst.	θ		
		20°C	30°C	40°C
PMA	20000	0.78	0.82	0.83

A- PEG				
PAA- PEG	20000	0.27	0.36	0.39
PMA A- PVPdn	40000	0.73	0.73	0.76
PMA A- PEG w 10% etanol	2000	0.20	0.37	0.41

M. Cz. PMAA 6.6×10^4 PAA 18.4×10^4

Jak widać z tabeli 19 w kompleksach PMAA/PEG o m. cz. PEG 2000-3000 od 30 do 50% grup jest związanych w kompleks, nawet w wyższej temperaturze.

Kompleksy z PGE o M. Cz. 7500 -20000 posiadają duży stopień skompleksowania i są raczej niewrażliwe na zmiany temperatury. Te rezultaty otrzymane z pomiarów pH zgodnie z równaniem (1) są zgodne z pomiarami hydrodynamicznymi i mechanochemicznymi. Na podstawie tych danych wyliczono stałe kompleksowania, przykładowo podane w tabeli 20

Tabela 20

Stałe kompleksowania K (L/mol) w/g ⁶

Rodzaj kompl eksu	M. cząst. PGE	20 ⁰	30 ⁰	40 ⁰
			K	
PMAA /PEG	20000	2860	4200	5000
PAA/P EG	20000	84	150	180
PMAA - PVpdn	40000	1700	1780	2200
PMAA /PEG w 10% etanolu	2000	55	162	198
w 50%	2000	0	0	0

5.6.. Parametry termodynamiczne kompleksowania

Stałe kompleksowania i ich zależność od temperatury mogą być użyte do wyliczenia zmian entalpii i entropii kompleksowania z zależności:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\Delta H/R$$

oraz

$$\Delta S = -(\Delta G - \Delta H)/T \quad \text{gdzie} \quad \Delta G = -RT \ln K$$

jest zmianą swobodnej energii kompleksowania.

Dla układów PMAA/PEG zarówno ΔS° jak i ΔH° mają wartości dodatnie co wskazuje na oddziaływania hydrofobowe. Przeciwnie zjawisko zachodzi gdy dodany jest do układu etanol. Bardzo wysokie wartości ΔH° oraz ΔS° dla 30 i 40 °C w wodnych roztworach PMAA/PEG 2000 i 3000 są związane z entalpią i entropią kompleksowania co jest analogiczne do przemiany topnienia (melting transition) w kompleksach nukleotydów zawierających mostki wodorowe. Układy kompleksów z PEG o wyższych masach cząsteczkowych (np. PEG 20000) nie wykazują znaczących wielkości ΔS° i ΔH° ze względu na obecność już zkompleksowanych połączeń w temperaturach doświadczenia. Dodatnia wartość ΔS° w układach wodnych sugeruje wydzielanie wody podczas kompleksowania. Przeciwnie, w mieszaninach wodno-alkoholowych gdzie ΔH° jest ujemne, kompleksowanie zachodzi głównie poprzez wiązania wodorowe. Mimo iż wspomniane wartości są rozważane ze względu na oddziaływania hydrofobowe i wiązania wodorowe, to mogą być one rozumiane jako ogólne zmiany entalpii i entropii liczone na jedną parę grup przy całkowitej konwersji (zkompleksowaniu). Te globalne wartości składają się ze składowych pochodzących z wielu źródeł, między innymi oddziaływań hydrofobowych, wiązań wodorowych oraz zmian entropii konformacyjnej i konfiguracyjnej.

5.7. Oddziaływania kooperatywne

Oddziaływania kooperatywne polegają na wzmocnieniu efektu oddziaływań przy nagromadzeniu dużej liczby oddziaływujących grup.

Jak już zaznaczono kompleksowanie bardzo silnie zależy od długości łańcucha makrocząsteczkowego. Można to zinterpretować jako działanie kooperatywne. Podobną zależność obserwowano dla układów z oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy oligomerycznymi polkationami i polianionami. . W tym przypadku zmiany standardowej swobodnej energii są liniowe względem liczby n oddziaływających grup (miejsce) i stała trwałości K dla kompleksowania może być wyrażona jako

$$K = Ae^{Bn}$$

gdzie A i B - stałe które zależą od chemicznej budowy polielektrolitu. Normalnie wiązanie małych cząsteczek kationów do polianionów jest antykooperatywne (anticooperative) i pozorna stała kompleksowania maleje gdy więcej kationów jest przyłączonych i więcej ładunków zobojętnionych. Nawet małe cząsteczki nie posiadające ładunku wykazują efekt antykooperacyjny gdy więcej niż jedno miejsce w makrocząsteczce jest już zajęte przez cząsteczkę. Dla prostych antykooperatywnych oddziaływań stała trwałości kompleksu K jest niezależna od θ . Obecność różnych typów oddziaływań antykooperatywnych z różnymi stałymi równowagi prowadzi do zmniejszenia K wraz ze wzrostem θ , podczas gdy wzrost K wraz ze wzrostem θ świadczy o obecności oddziaływań kooperatywnych. Ekstrapolacja K do $\theta=0$ prowadzi do zdefiniowania wielkości granicznej jako K_0 . K_0 odpowiada więc stałej równowagi przy pierwszym połączeniu reagujących komponentów. Stąd też gwałtowna zmiana K w obszarze $\theta=0$ wskazuje na udział w oddziaływaniach ilości skompleksowanych grup.

Wykres $\log K$ jako funkcja θ w obszarze $\theta = 0.1$ do 0.75 dla danego polimeru, masy cząsteczkowej i danej temperatury jest jak stwierdzono liniowy. To sugeruje, że proces kompleksowania w tym obszarze nie jest funkcją wymienionych czynników a jedynie jest funkcją θ . Wzrost K w opisaney zależności jest związany z pozorną stałą równowagi $K_{\text{poz}} = (K)_{\theta=0.5}$. Wzrost stężenia PEG (i PVPdn) w roztworze wywołuje większy efekt kooperatywny niż gdy proces ten prowadzony jest w roztworze rozcieńczonym przy nadmiarze jednego ze składników.

Można więc wyznaczyć kooperatywność empirycznie z nachylenia krzywej $\log K$ vs θ przy $\theta=0.5$. Dla procesu niekooperatywnego i dla nadmiaru PEG (lub PVPdn) θ można wyliczyć z wzoru:

$$\theta \approx \frac{K[PEG]}{1 + K[PEG]}$$

oraz

$$\frac{d\theta}{d \ln[PEG]} = \frac{K[PEG]}{(1 + K[PEG])}$$

co prowadzi do $d\theta/d \ln[PEG] = 0.25$ dla $\theta=0.5$.

Ze względu na to, że pochodna jest mniejsza dla wartości θ innych niż 0.5 a wartość $d\theta/d \ln[PEG] = 0.25$ dla $\theta=0.5$. otrzymujemy maksymalne nachylenie krzywej gdy nieobecne są oddziaływania kooperatywne. Tak więc zwiększenie działania procesów kooperatywnych w stosunku do niekooperatywnych może być scharakteryzowane przez parametr zdefiniowany następująco:

$$N = 4 \left(\frac{d\theta}{d \ln[PEG]} \right)_{\theta=0.5}$$

Tabela 21

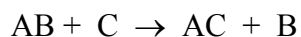
Parametry kompleksowania polimer-polimer

	PMAA- PEG	PAA-PEG	PMAA- PVPdn
K_0	14.5	15.1	9000
K_{poz}	347	316	31600
K_0/K_{poz}	0.04	0.04	0.29
N	3.03*		
σ	0.11*		

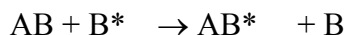
* dla PEG 2000 i 30°C

Wpływ obecności obcego (trzeciego) polielektrolitu był rozważany w pracach opublikowanych przez Kabanowa i współpracowników ^{24,25}

W publikacjach tych opisano badania reakcji selektywnej wymiany międzyelektrolitycznej na przykładzie polimetakrylanu sodowego (P=3000) jako polianionu i poliwinylpirolidonu oraz jonenu jako dwóch komponentów kationowych. Możliwe są do otrzymania sympleksy zawierające wszystkie trzy komponenty.. Kinetyka reakcji ich otrzymywania zależna jest od obecności niskocząsteczkowych elektrolitów. Badano kinetykę i mechanizm wymiany



na przykładzie rozpuszczalnego sympleksu gdy A- czwartorzędowana poliwinylpirydyna, B = znakowany poli(kwas metakrylowy) i C- sól potasowa poli(etylenosulfonianu). Stwierdzono również że na proces wymiany wywiera wpływ stężenie niskocząsteczkowych elektrolitów w układzie. Stosując podobną technikę znakowania badano reakcje wymiany:



na przykładzie czwartorzędowanej poliwinylpirydyny w zestawieniu ze znaczoną (B^*) i nieznaczoną (B) solą sodową poli(kwasu metakrylowego). W kolejnej publikacji²⁶ zastosowano albuminę krwi wołowej i nie znaczoną oraz znaczoną czwartorzędowaną poliwinylpirydynę.

W pracach Kikuchi²⁷ koncentrowano się na problemie zależności składu i rozpuszczalności sympleksu od pH. Stosowano układ : dekstran modyfikowany grupami aminowymi/ poli (glutaminian sodu) /poli (etylenosulfonian potasu) a także metyloglikolochitozan/ karboksymetylodekstran /poli (etylenosulfonian potasu). Wyniki wskazywały na preferencje polijonu sulfonowego w porównaniu z karboksylowym wbudowanym w sympleks przy małym pH.

Badano również "quasi-rozpuszczalne" sympleksy pomiędzy poli(chlorkiem dimetyldialliloamoniowym) i różnymi polianionami (lignosulfonianami sodu, solami sodowymi siarczanu celulozy, poliakrylanem sodu) różniącymi się kwasowością grup anionowych. Obserwowano bardzo znaczny wpływ składu molowego sympleksu na selektywne przyłączanie.

Bardzo podobnym zagadnieniem do omówionego powyżej jest przyłączanie i uwalnianie jonowych barwników w układzie polianion-polikation, które może być w

sposób konwencjonalny badane spektrometrycznie. Zaczynając od nierozpuszczalnych stechiometrycznych polikompleksów z polikationitu zawierającego grupy piperydynowe i polimeru anionowego np. poli(akrylanu sodu), poli(metakrylanu sodu) , poli(styrenosulfonianu sodu) Takagischi i in.^{28,29} badali wymianę anionowego komponentu sympleksu na oranż metylowy lub jego homologi.

Wiązanie barwnika przez częściowo podstawiony polianion zależy, jak wykazano od sił kulombowskich zarówno w wodzie jak i w glikolu etylenowym. Ilość związanego barwnika zależna jest od budowy chemicznej polianionu jak też i od grup alkilowych w barwniku anionowym.

Obiecującą metodą jest wyznaczanie sorpcji/desorpcji barwników jonowych przy zastosowaniu różnych polielektrolitów.

W doświadczeniu demonstrowanym w pracy²⁸ dodano oranż akrydynowy do uzyskania 10 molowego stężenia do roztworu anionowo modyfikowanego poli(akryloamidu), aż do całkowitego wygaszenia fluorescencji barwnika.

Po dodaniu do tego roztworu kationowo modyfikowanego poliakrylonitrylu fluorescencja pojawiła się na skutek tworzenia sympleksu pomiędzy tymi dwoma polijonami i nastąpiło całkowite lub częściowe wydzielenie barwnika. Wiązanie i uwalnianie barwnika następuje prawie natychmiast lecz dodatkowo małe ilości, jak zauważono, wydzielają się w ciągu godzin co autorzy tłumaczą przebudową struktury łańcuchów polimerowych. (wtórnym uporządkowaniem).

Stwierdzono, że ilość polianionu potrzebna do wygaszenia fluorescencji jak również procent wydzielowego barwnika podczas addycji kationowego polielektrolitu jest zależna od gęstości ładunku polianionu.

Z prezentowanych wyników można wnioskować o preferencyjnym powinowactwie silnie naładowanych polikationów do silnie naładowanych polianionów w porównaniu do odpowiednich polianionów z niższą gęstością ładunku. Jest to zgodne z wynikami dotyczącymi budowy polikompleksów otrzymanymi z wyników rozpraszania światła. Ponadto liczba grup anionowych potrzebna do wygaszenia fluorescencji jest w przypadku większej gęstości ładunku mniejsza.

5.8 Zastosowania polikompleksów

Polikompleksy mogą być stosowane jako materiały bądź bezpośrednio, bądź jako kompozyty w których jeden ze składników jest kompleksem polimerowym. Papisov^{30,31} przytacza przykłady kompleksów żywicy mocznikowo-formaldehidowej z poli(kwasem akrylowym) które tworzą hydrofobowe przezroczyste, kruche szkła. Kompozyty złożone z żywicy mocznikowo formaldehydowej i poli kwasów mogą być otrzymane na drodze polimeryzacji matrycowej. W tym przypadku kompozyty posiadają specyficzną strukturę. Polikompleks tworzy fibryle nadające znacznie większą wytrzymałość w porównaniu z mieszkankami tych samych polimerów otrzymanymi na innej drodze. Kompozyty otrzymane na drodze polimeryzacji matrycowej są dodatkowo odporne na niskie temperatury i wykazują dużą hydrofobowość.

Kompleksy polimerowe tworzą również kompozyty służące do modyfikacji gleby. Zraszanie gleby kompleksami polimerowymi utwardza powierzchnię, zapobiega pyleniu, co było zastosowane po katastrofie elektrowni jądrowej w Czarnobylu. Wytwarzanie specyficznych układów w oparciu o kompleksy polimerowe nazywane przez autora “ inteligentnymi polimerami” zostało przedstawione w artykule monograficznym przez T. Okano³²

W przypadku istnienia sił odpychających między składnikami polimerowymi wytworzyć można materiały o szczególnie wysokiej sorpcji wody. Materiały takie chłoną ponad 40 g wody na jeden gram suchego sorbentu. Kompleksy polimerowe stosowane są też do wytwarzania selektywnych membran. W zależności od pH membrany takie mogą przepuszczać, bądź nie przepuszczać substancji aktywnych biologicznie i służyć jako tak zwane “wentyle chemiczne”

Przykładem materiału zmieniającego skokowo swoje właściwości w określonej temperaturze jest kompleks wytworzony z poli(kwasu akrylowego) i poli(akryloamidu). Układy takie mogą znaleźć zastosowanie do wydzielania leków sterowanego zmianami temperatury. Opisane zostały również kompleksy polimerowe służące do otrzymania kapsułek zawierających insulinę. Ścianka takiej kapsułki zaczyna przepuszczać insulinę wtedy gdy po zewnętrznej stronie kapsułki wzrasta stężenie glukozy.

Polikompleksy znajdują także zastosowanie jako materiały biomedyczne. Kotaka³³ opisuje kompleks polimerowy o anty-trombogenicznych własnościach. Badano oddziaływanie tych materiałów z płytkami krwi przez przepuszczanie świeżej krwi przez kolumny z kulkami szklanymi powleczonymi kompleksem polikationitu otrzymanego z czwartorzędowanej poliaminy skompleksowanej z polianionitem. Wykorzystano przy tym że kompleks ten rozpuszcza się w mieszaninie aceton- woda- NaBr o odpowiednim składzie. Przy dodaniu wody kompleks osadza się w postaci powłoki na szkle.

Proponowano również zastosowanie jako biomateriałów kompleksów polimerowych chitozanu z polikwasami³⁴

Tsuchida i Osada³⁵ opisują formowanie włókien o średnicy 50μm z kompleksów polimerowych.

M. Rätzsch³⁶ opublikował sposób otrzymywania obrazów metodą podobną do techniki mikrolitograficznej polegającej na wytworzeniu kompleksów polimerowych na drodze polimeryzacji matrycowej inicjowanej fotochemicznie.

Powyższe przykłady świadczą dobitnie o ogromnej różnorodności i możliwościach potencjalnych zastosowań kompleksów polimerowych w różnych dziedzinach.

Literatura

1. Teruo Okano "Molecular Design of Temperature-Responsive Polymers as Intelligent Materials." *Advances in Polymer Science* 110,179 (1993)
2. K. Mukae , Y.H.Bae, T. Okano, S.W. Kim;. *Polym. J.* 22, 206 (1990)}
3. Burkart Philipp, Herbert Dautzenberg, Karl-Joachim Liniw, Joachim Kötz, Wladymir Dawydoff. *Progress in Polymer Science* **14** 91-172 (1989)
4. E.A.Bekutow , L.A. Bimendina;. *Adv. Polym. Sci.*, 41, 99 (1981);
5. Tsuchida E., Abe K., *Adv. Polym. Sci.*, 45, 1 (1982)]
6. Osada i in. *J. Polym Sci*, **17**, 3485 (1979); **18**,281(1980) **15** 255 (1977)
7. A.A. Berlin, V.A. Kabanov, Z.A. Rogovin.; w *Uspiechi chimii i fiziki polimerov iz. Chimia G.L. Slonimskii* (ed) Moskwa 1973
8. .F.E. Baile Jr, R.D. Lundberg, R.W. Callard; *J. Polym. Sci A* **2** 845 (1964)
9. .F.E. Baile Jr, J.V. Koleske . "Poly(ethylne oxyde) " London 1976
10. C.L. Bell, N.A. Peppas, *Advances in Polymer Science* **122** 125 (1995)
11. T. Miyoshi, K. Takegoshi, K. Hikichi ;*Polymer* **37** 11 (1996)

12. A.D. Antipina, V.Ju Baranovskii, I.M. Papisov, V.A. Kabanov; *Vysokomol. Soj. A*, **14** 941 (1972)
- 13 K. Fujimori, G.T.Trainor, M.J.Costigan ; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22** 2479 (1984)
- 14.Tsuchida E., Abe K., *Adv. Polym. Sci.*, 45, 1 (1982)]
15. H. Dautzenberg, K .J.Linow, B. Philipp ; *Acta Polym* **32** 225 (1981)
16. H. Dautzenberg, K .J.Linow, B. Philipp ; *Acta Polym* **33** 619 (1982)
17. H. Dautzenberg, G. RotherK .J.Linow, B. Philipp ; *Acta Polym* **38** (1987)
- 18.J. Smid, Y.Y. Tan, G. Chala ; *Eur. Polym. J.* **19** 853 (1983); **20** 887 i 1095 (1984)
19. Y.Y. Tan, Alberda van Ekenstein, *Macromolecules* **24** 1641 (1991)
20. S. Połowiński, J. Ferguson, *Polymer Yearbook* **12** 53 (1995)
21. J. Matuszewska-Czerwik, S. Połowiński *Eur. Polym. J.* **27**, 1335 (1991)
- 22.I.M. Papisov, W.A. Kabanov, E. Osada, M. Leskano Brito, Ž. Rejmont, A.N. Gwozdeckij ; *Wysokomol. Soj.* **14** 2462 (1972); A.A. litmanovich, I.M. Papisov, V.A. Kabanov; *Europ. Polym. J.*; **17** 981 (1981)
23. I. Iliopoulos, R. Audebert *Polym. Bull.* **13** 171 (1985)
24. W. Ju. Baranovsky, N.N. Gnatko, A.A. Litmanovich, I.M. Papisov; *Vysokomol. Soj.*, **31** 984 (1989)
25. V. Ju. Baranovsky, A.A. Litmanovich, I.M. Papisov, V.A. Kabanov *Europ. Polym. J.* **17** 969 (1981)
26. V. A. Izumrodov, A. P. Savitskij, A.P. Bakeev, R. N. Zezin, V.A. Kabanov; *Makromol. Chem. RC* **6** 709 (1984).
27. Y. Kikuchi , N. Kubota ; *Makromol. Chem RC* **6**, 387 (1985)

28. T. Takagishi, N. Kuroki, H. Kozuka, J. Polym. Sci **19**. 3237 (1981)
29. T. Takagishi, N. Kuroki, H. Kozuka, M. Masaru, J. Polym. Sci . **A1 23**. 3021 (1985)
30. I.M. Papisov Wysokomol. Sij. **A 39** (1997) (w druku)
- 31 .A.A. Litmanowicz, C.V. Markov, I.M. Papisov; Wysokomol. Soj. **A 28** 1271 (1986)
32. T. Okano; Advan Polym. Sci. **110** 179 (1993)
33. K. Kotaka; T. Tsuruta; Makromol. Chem .**179** 1431 (1978)
- 34 J. . Dutkiewicz, L. Szosland, M. Kucharska, L. Judkiewicz, R. Ciszewski; J. Bioactive Comp. Polym. **5** 293, (1990).
35. E. Tsuchida, Y. Osada ; J. Polym. Sci., Chem. Ed.**13** 559 (1975)
36. M. Rätzsch 30 IUPAC Symposium on Macromolecules ; The Hague 1985 Materiały, Abstr. p.37

6. Związek między budową chemiczną a właściwościami polimerów

6.1. Definicje ogólne, wprowadzenie.

Związek między budową polimeru a jego właściwościami jest chyba najistotniejszym problemem chemii i fizykochemii polimerów. Ilość prac publikowanych w tym zakresie jest ogromna, a nagromadzone fakty tworzyć już mogą całe archiwa. Jednakże ciągle dalecy jesteśmy od możliwości syntezy polimeru, tak by posiadał on zaplanowane z góry właściwości użytkowe. Brak jest ciągle zależności bardziej ogólnych. Gromadzone fakty nie zawsze potrafimy w należyty sposób usystematyzować.

Istnieją już jednak pewne próby takiej systematyki. Najpełniejszą koncepcję w tym zakresie przedstawił w swojej monografii z 1976 r. Van Krevelen¹. Przedstawione poniżej koncepcje, nie zawsze powszechnie uznane i czasem dyskusyjne będą podane głównie w oparciu o tę właśnie monografię.

W pierwszym rzędzie należy zdefiniować co będziemy rozumieć pod pojęciem właściwości. Jest to w potocznym języku pojęcie bardzo szerokie. To, co jest charakterystyczne dla danej osoby lub rzeczy, jest jej cechą charakterystyczną - nazywamy właściwością. Właściwością tworzywa polimerowego może być gęstość, palność, właściwości włóknotwórcze (zdolność do formowania włókien), wytrzymałość na zerwanie, barwa, zdolność do elektryzacji, walory estetyczne, cena.

Można podzielić te rozliczne właściwości na właściwości istotne tworzywa, właściwości przetwórcze (charakteryzujące zachowanie tworzywa w procesie np. formowania włókna syntetycznego) i właściwości gotowych wyrobów (np. włókna, tkaniny, ubrania).

W dalszej części będziemy rozważać jedynie właściwości istotne tworzywa, zdając sobie sprawę, że często użytkownika nie interesuje gęstość tworzywa, z którego ma uszyty garnitur, czy też współczynnik załamania światła tworzywa użytego na długopis.

Właściwości istotne tworzywa wpływają jednak często na właściwości użytkowe np. palność tworzywa warunkuje zapalność firanki, odpowiednia hydrofilność - komfort użytkowania bielizny, efekt ładunku elektrycznego niekorzystne właściwości dywanów, a nawet odpowiednia gęstość tworzywa może być ważnym czynnikiem przy wytwarzaniu sieci rybackich.

Właściwości istotne najczęściej można wyrazić za pomocą wielkości fizycznych o odpowiednim mianie.

Drugim pojęciem wprowadzonym już w tytule tego rozdziału jest budowa polimeru. Tu definicje są już nieco prostsze, a w każdym razie częściej stosowane i nie budzące kontrowersji.

Możemy więc wyróżnić budowę cząsteczkową i budowę nadcząsteczkową lub też inaczej charakterystykę stanu fazowego.

W budowie cząsteczkowej wyróżniamy:

- 1) naturę (budowę chemiczną) powtarzających się grup (merów),
- 2) naturę grup końcowych, budowę ewentualnych rozgałęzień czy usieciowania,
- 3) sposób rozmieszczenia merów (rozkład sekwencji w kopolimerach i rozkład składu),
- 4) funkcję rozkładu ciężarów cząsteczkowych.

Geometryczne rozmieszczenie elementów budowy przejawia się w konfiguracjach (ustabilizowanych przez wiązanie chemiczne) lub konformacjach wynikających z obrotu wokół pojedynczych wiązań.

Podstawowe znaczenie w określeniu struktury chemicznej mają występujące w polimerach ugrupowania jednofunkcyjne (np. w grupach bocznych lub końcowych), dwufunkcyjne (np. w łańcuchu polimerów liniowych), trój- lub czterofunkcyjne, a więc np. grupy metylowe, metylenowe, metinowe, fenylowe, fenylenowe, karboksylowe, karbonylowe, hydroksylowe itp.

Czasem wygodniej jest wyodrębnić w strukturze chemicznej bardziej złożone, a czasem proste ugrupowania.

W przypadku związków o małym ciężarze cząsteczkowym - takich jak woda, benzen, naftalen itp. operujemy często właściwościami molowymi, takimi jak: ciepło molowe, objętość molowa, refrakcja molowa itp. i odnosimy te wartości do masy odpowiadającej masie jednego mola. Zauważmy, że wszystkie cząsteczki w przypadku danego związku są jednakowe - posiadają ten sam ciężar cząsteczkowy.

Nie jest tak w przypadku polimerów, gdzie obserwujemy zjawisko polidispersji. Stosowanie wielkości molowych w klasycznym rozumieniu jest więc utrudnione. Możemy jednak zastosować inną nieco metodę, przyjmując za jednostkę ciężar cząsteczkowy meru (sumę ciężarów atomowych atomów wchodzących w skład meru). Niezależnie od ciężaru

cząsteczkowego naszej próbki polistyrenu ciężar cząsteczkowy meru wynosić będzie około 104, zaś polietylenu 28. Przyjmując zatem 104g polistyrenu lub 28g polietylenu jako jeden mol podstawowy (niem. grundmol; ang. basic mole) możemy przeliczyć wielkości takie jak ciepło, objętość czy refrakcja na mol podstawowy podobnie jak dla związków niskocząsteczkowych. W dalszych rozważaniach stosowana będzie ta reguła.

Ze względu na związek między budową chemiczną a właściwościami polimerów możemy wyróżnić:

- **właściwości kolligatywne**, które zależą tylko od masy cząsteczkowej, a nie zależą od budowy chemicznej. Np. obniżenie t_f , podwyższenie t_w roztworów, ciśnienie osmotyczne.
- **właściwości addytywne**, które mogą być obliczone z pewnych wartości atomowych lub grupowych – a z pewnym przybliżeniem za takie wartości można uznać np. molowe ciepło spalania, objętość molową, refrakcję molową itp.
- **właściwości konstytucyjne** - to takie, które są właściwe tylko dla danej substancji, a więc są jak gdyby odciskiem palca danej substancji np. selektywna absorpcja światła IR, widma magnetycznego rezonansu jądrowego itp.

Właściwości kolligatywne nie są interesujące z punktu widzenia rozważanego tu problemu, bo właśnie te właściwości nie zależą od budowy chemicznej polimeru.

Właściwości konstytucyjne ogromnie ważne do celów identyfikacji mają jednak niewielkie znaczenie jeśli chodzi o właściwości użytkowe.

Najciekawsze, bo dające się ująć w pewien system wydają się **właściwości addytywne**.

Wśród nich wyróżnić można takie, które są addytywne z definicji, np. ciężar cząsteczkowy z definicji równa się sumie ciężarów atomowych.

Istnieją również właściwości, które mają uzasadnienie teoretyczne i addytywność jest sprawdzona doświadczalnie. Własności te są iloczynem masy cząsteczkowej i tzw. własności właściwej (np. ciepło właściwe).

Inne, bardziej złożone funkcje mają uzasadnienie teoretyczne (np. w teorii promieniowania elektromagnetycznego).

Wreszcie mamy szereg funkcji empirycznych, posiadających często tylko znaczenie praktyczne do czasu znalezienia podstaw teoretycznych. Niektóre wielkości przykładowo zestawiono w tab.21.

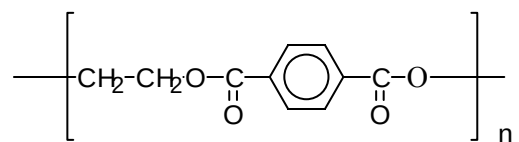
Tabela 21 Przykłady funkcji addytywnych

Funkcja addytywna	Symbol	wzór	Wielkości pochodne
Masa cząsteczkowa	M	$M=\Sigma A$	
Objętość molowa	V	$V=Mv$	objętość właściwa v , gęstość ρ
Ciepło molowe	C_p	$C_p= Mc_p$	ciepło właściwe c_p
Parachora	P	$P=M \sigma^{1/4}/\rho$	kąt zwilżalności napiecie powierzchniowe
Mol. energia kohezji	E_{koh}	$E_{koh}= Ve_{koh}$	parametr rozpuszczalności
Refrakcja molowa	R_{LL}	$R_{LL}= M/\rho \cdot (n^2-1)/(n^2+2)$	wsp. załamania światła
Mol. rozszerzalność termiczna	K	$K=Me=M\alpha/\rho$	rozszerzalność termiczna
Sorpcja pary wodnej	S	$S=Ms$	sorpcja właściwa

Rozważmy parę przykładów, poczynając od najprostszych, na zastosowanie funkcji addytywnych.

Rozważając wielkości addytywne musimy zastanowić się nad wyborem jednostki struktury. Jak już zaznaczono w przypadku polimerów rozważać będziemy mer jako jednostkę podstawową. Przypatrzmy się budowie meru poli(tereftalanu etylu).

wzór



Mer ten podzielić możemy dość dowolnie. Na przykład możemy powiedzieć, że składa się on z 10 atomów węgla, 4 atomów tlenu i 8 atomów wodoru.

Intuicyjnie, do oznaczenia najprostszej wielkości addytywnej jaką jest ciężar cząsteczkowy (w tym przypadku ciężar “cząsteczkowy” meru M) używamy ciężary atomowe. Zakładamy, że przy połączeniu tych atomów w mer obowiązuje zasada zachowania masy. Stąd masa M dla naszego omawianego meru poli(tereftalanu etylenowego) wynosi (zaokrąglając masy atomowe)

$$M=10 \times 12 + 4 \times 16 + 8 \times 1 = 192$$

Jest to konsekwencja atomowej budowy materii.

Jeśli jednak przeprowadzimy podobne rozważanie zastępując masę objętością, to zauważymy, że mamy iż pewne obiekcje stosując taką prostą addytywność. Wiemy, że objętość atomów przy tworzeniu pierścienia 6-członowego ulega “deformacji” a suma objętości atomów węgla i wodoru jest większa od objętości utworzonego pierścienia. Można to uwzględnić stosując odpowiednie “poprawki”.

Szereg właściwości takich jak objętość właściwa, gęstość, współczynnik załamania światła itp. zależą od temperatury. Zależność ta będzie omówiona w dalszej części. Dla standaryzacji rozważanych wielkości przyjęto temperaturę **25°C** (298 K) i dane dla takiej temperatury zestawiono w tabelach.

Tabela 22 Składowe atomowe objętości molowych*

	V_r	V_g
C	10.0	10.0
H	3.2	3.3
WIĄZANIE PODWÓJNE	0	-1.7
PIERŚCIEŃ	-13.2	-7.3
F	6.6	7.0
Cl	15.0	16.0
O (etery)	8.5	10.0
O (inne związki)	6.4	5.4
N	7.1	6.0
S	15.0	17.8

* składowe w cm^3/mol

Dla polimerów znajdujących się w stanie szklistym (kolumna v_g) mamy składowe atomowe objętości molowych. Dla polimerów w stanie elastyczno-plastycznym korzystamy z wartości v_r . Oprócz wartości dla węgla, wodoru, tlenu, mamy też tę “poprawkę” na utworzony pierścień, wiązanie podwójne.

Dla naszego meru poli(tereftalanu etylenu) można policzyć objętość molową V (objętość meru podstawowego) jako

$$V = 10 \cdot 10 + 4 \cdot 5,4 + 8 \cdot 3,3 = 148 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Pamiętając, że jako masę mola (podstawowego) przyjęliśmy 192g można z łatwością obliczyć gęstość tego polimeru

$$\rho = \frac{M}{V} \qquad \rho = \frac{192}{148} = 1.30$$

co jest wartością obliczoną, ale ok. 3% niższą od wartości eksperymentalnej dla amorficznego poli(tereftalanu etylenu).

Już to rozważanie prowadzi nas do wniosku, że lepiej jest używać nie składowe atomowe, lecz podzielić nasz mer na “grupy”. Zwyczajowo ugrupowania atomów takich jak -CH₂- nazywa się grupą metylenową, zaś występujący w poli(tereftalanie etylenowym) pierścień grupą fenylenową, grupę - COO- grupą “estrową” itp..

Mer poli(tereftalanu etylenu) można więc traktować jako złożony z dwóch grup metylenowych, grupy fenylovej i dwóch grup estrowych .

Możemy więc skorzystać z objętości grupowych (udziałów związanych z poszczególnymi grupami) V_g.

Zestawienie szeregu wartości grupowych V_g podano w tabeli 23, która zawiera jeszcze inne wielkości omówione w dalszej części skryptu.

Skorzystajmy z wartości podanych w tabeli 23

$$V = 2 \cdot 15,85 + 2 \cdot 23 + 65,5 = 143,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Posługując się tą wartością możemy obliczyć gęstość jako wielkość pochodną $\rho = M/V$

$$\rho = \frac{192}{143.2} = 1,34 \text{ g / cm}^3$$

co jest wartością bardzo bliską rzeczywistej gęstości amorficznego poli(tereftalanu etylenowego).

Powyższe przykłady pokazują ogólną zasadę stosowania wielkości addytywnych. Czasem, gdy zależy nam tylko na oszacowaniu, wystarczy stosowanie wielkości składowych atomowych. Najczęściej stosujemy wartości grupowe, czasem wartości dla całego meru (jak zobaczymy dalej w przypadku kopolimerów). Różnica między wartością tak obliczoną, a rzeczywistą zależy oczywiście w pierwszym rzędzie od rodzaju rozważanej funkcji.

Tabela 23 Zestawienie wartości grupowych*

	M	V_g	V_r	C_p^s	F_{sm}	P_s	R_{LL}
--	----------	----------------------	----------------------	----------------------------------	-----------------------	----------------------	-----------------------

grupa	g/mol	cm ³ /mol	cm ³ /mol	J/mol	$\frac{J^{1/2}}{cm^{3/2}}$	J/m ²	
-CH ₃	15,0	23,9	22,8	30,9	438	56,1	5,65
-	14,0	15,8	16,4	25,3			
CH ₂ -		5	5		272	39,0	4,65
CH	13,0	9,45	9,85	15,6	57	21,9	3,62
-C-	12,0	4,6	4	6,2	-190	4,8	2,58
			75				
	77,1	72,7	64,6	85,6	150	190,	25,5
			5		4	0	1
	76,1	65,5	61,4	78,8	134	172,	25,0
					6	9	3
-O-	16,0	10,0	8,5	16,8		20	
					143		1,59
-	28,0	13,4		23,0		48	
C=O					563		4,53
	44,0	23,0	24,6	46		64	
					634	8	6,21
	43,0	24,9					
-OH	17,0	9,7		17,0			
					754	37,1	2,45
-NH-	15,0			14,2			
				5		29,6	3,59
-Cl	35,4	19,9	18,4	27,1			
	6				552	54,3	5,93

Gdzie F_{sm} składowe parametru rozpuszczalności według Smala. Pozostałe symbole jak w tab.21

6.2 Objętość molowa

6.2.1. objętość molowa polimerów amorficznych.

Ogólnie objętość molową V można wyliczyć z udziałów związanych z poszczególnymi grupami V_i zgodnie z zasadą addytywności jak to już pokazano wyżej

$$V = S \sum V_i$$

Udziały grupowe są różne w zależności od tego czy polimer znajduje się w stanie amorficznym, czy krystalicznym. W stanie amorficznym udziały objętości molowej zależą też od tego czy polimer znajduje się: a) poniżej T_g (w stanie szklistym) oznaczamy je wtedy V_g ; b) powyżej T_g (w stanie lepko-elastycznym) i oznaczamy V_r .

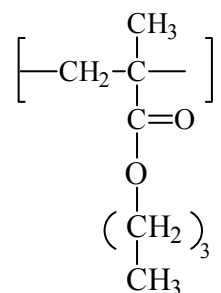
Z rozważań nad różnym stanem w jakim się znajdują polimery wiemy jednak, że gęstość, a więc także objętość molowa różna jest w różnych stanach np. szklistym (poniżej T_g) i lepko-elastycznym (powyżej T_g) oraz w stanie stopionym. Rozróżniamy więc objętość molową V_g , V_r , V_l odpowiednio dla tych stanów. Ponadto stosuje się czasem tzw. „objętość Van der Waalsa” wynikającą z równania stanu.

Dla poszczególnych grup wchodzących w skład meru mamy więc wielkości grupowe - oznaczone odpowiednimi indeksami, których sumowanie zgodne z zasadą addytywności daje odpowiednią wartość V . Pamiętajmy przy tym, że obliczone wielkości odnoszą się do temperatury 25°C (293 K)

Rozważmy to na kilku przykładach:

Dla poli(metakrylanu butylu)
(amorficzny)

$$T_g = 300 \text{ K}$$



4 x CH ₂	= 4 x 15.85	=	63.4
2 x CH ₃	= 2 x 23.90	=	47.8
1 x COO (akr)	18.25	=	<u>18.25</u>

$$\begin{aligned}
 &= 129.45 \\
 -C- &= \frac{4.6}{} \\
 \Sigma V_{i,g} &= 134.05 \\
 v = 0.944 \text{ cm}^3/\text{g} & \quad \exp(0.949) \text{ cm}^3/\text{g} \\
 \rho = 1.059 \text{ g/cm}^3 & \quad \exp(1.054) \text{ g/cm}^3
 \end{aligned}$$

Różnica w obliczonej i eksperymentalnej gęstości wynosi więc około 0.4%.

6.2.2. . Objętość molowa polimerów semikrystalicznych.

Rozważaliśmy dotąd polimery amorficzne. Wiemy jednak, że polimery występują najczęściej jako częściowo krystaliczne. Odsyłając do fizyki polimerów w celu bardziej precyzyjnych definicji możemy posłużyć się tu pojęciem stopnia krystaliczności (objętościowego) jako częścią układu o uporządkowaniu krystalicznym.

Dla bardzo wielu polimerów znane są gęstości zarówno polimeru całkowicie amorficznego, jak też i możliwe są do wyliczenia gęstości polimeru całkowicie krystalicznego. Zebrane dane dla wielu polimerów prowadzą do wniosku, że dla oszacowania gęstości częściowo krystalicznego polimeru ρ_{ck} wygodnie jest posłużyć się ogólną zależnością, iż $\rho_k / \rho_a = 1.13$, gdzie ρ_k , ρ_a gęstości odpowiednio polimeru krystalicznego i amorficznego. Stąd możemy wyprowadzić wzór:

$$\rho_{ck} / \rho_a = 1 + 0.13 x_c$$

gdzie x_c jest stopniem krystaliczności

Powyższe oszacowania można traktować jedynie jako zgrubne, jeśli nie posiadamy danych o gęstościach fazy krystalicznej i amorficznej dla danego polimeru.

6.2.3. Objętość Van der Waalsa. V_w

Objętość Van der Waalsa może być zdefiniowana jako objętość zajmowaną przez cząsteczki która nie jest przenikalna przez inne cząsteczki o normalnych energiach termicznych. Objętość ta może odnosić się do mola (mola podstawowego) polimeru i może być wyliczona jako wartość addytywna w podobny sposób jak to pokazano poprzednio.

6.2.4.. Objętość molowa kopolimerów

Dotąd rozważaliśmy przypadki gdy w polimerze powtarzał się mer o jednakowej budowie. Taki polimer nazywamy czasem homopolimerem , w odróżnieniu od kopolimerów złożonych z różnych rodzajów merów. Udział merów danego rodzaju może być wyrażony ułamkiem wagowym lub ułamkiem molowym. Początkowo rozpatrywać będziemy kopolimery dwuskładnikowe, to jest takie w których występują dwa rodzaje merów, i odpowiednie wielkości dla tych merów składowych oznaczać będziemy odpowiednio 1 i 2.

Tak więc kopolimer zawierający 50% wagowych merów jednego i drugiego rodzaju posiada ułamek wagowy $w_1 = 0,5$ i $w_2 = 0,5$

Ułamki molowe x_1 i x_2 można łatwo wyznaczyć znając ciężary cząsteczkowe poszczególnych merów M_1 i M_2

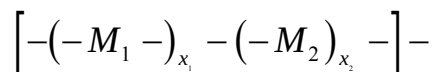
$$x_1 = \frac{\frac{w_1}{M_1}}{\frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2}}$$

oczywiste , że dla kopolimeru dwuskładnikowego $x_2 = 1 - x_1$

Jeśli stosunek ciężarów cząsteczkowych merów M_1/ M_2 oznaczmy przez Ψ to łatwo przekształcimy wzór 1 w

$$x_1 = \frac{w_1}{w_1 + \Psi w_2} \qquad w_2 = 1 - w_1$$

Zaniedbując rozmieszczenie merów wzdłuż łańcucha (rozkład sekwencji) można przedstawić omawiany powyżej kopolimer następująco:



Przedstawiona powyżej budowa sugeruje, że kopolimer składa się jak gdyby z powtarzających się “ merów zastępczych”. Tę koncepcję można wykorzystać w obliczeniach wielkości addytywnych.

Prześledźmy te rozważania na przykładzie obliczenia gęstości kopolimerów. Załóżmy, że kopolimer przypomina mieszaninę dwóch składników i przy ich zmieszaniu nie następuje kontrakcja, czyli objętość kopolimeru v_k jest równa sumie objętości składowych:

$$v_k = v_1 + v_2.$$

masa jest oczywiście równa sumie mas części składowych:

$$m_k = m_1 + m_2$$

Oznaczając gęstości składowych części (homopolimerów) przez ρ_1 i ρ_2 mamy

$$v_k = m_1/\rho_1 + m_2/\rho_2 \quad (3)$$

Stąd uzyskujemy prosty wzór:

$$1/\rho_k = w_1 (1/\rho_1) + w_2 (1/\rho_2) \quad (4)$$

Pamiętając , że $w_2 = 1 - w_1$ wzór powyższy można łatwo przekształcić w formę:

$$w_1 = (\rho_1 \rho_2 - \rho_1 \rho_k) / (\rho_2 \rho_k - \rho_1 \rho_k) \quad (5)$$

Możemy również posłużyć się wielkościami molowymi. Mamy wtedy: dla “ meru zastępczego”:

$$M_z = M_1 x_1 + M_2 x_2 \text{ oraz } V_z = V_1 x_1 + V_2 x_2 \quad \text{ i } \quad \rho_k = M_z/V_z \quad (6)$$

Policzmy parę prostych przykładów.

1. Obliczyć gęstość kopolimeru przemennego octan winylu/polietylen.

Z wartości składowych objętości molowe dla polioctanu winylu i polietyleny wynoszą

odpowiednio : $V_1 = 72,15$; $V_2 = 31,7$ zaś $M_1 = 86$; $M_2 = 28$ $x_1 = x_2 = 0.5$

Stąd z wzoru 6 otrzymujemy wartość $1.0977 \text{ cm}^3/\text{g}$

Można jednak zadanie to rozwiązać nieco inaczej, jeśli dysponujemy dla homopolimerów

wartościami doświadczalnymi. Np. przyjmując za $V_1 = 72,412$ zaś $V_2 = 33.32$ otrzymamy gęstość $1.078 \text{ cm}^3/\text{g}$. Oszacowanie różni się jak widać od poprzedniego o ok.2% .

6.3. Ciepło molowe i ciepło właściwe

6.3.1. Ciepło molowe i ciepło właściwe homopolimerów.

Ciepło molowe jest to ilość ciepła potrzebna do ogrzania mola substancji o jeden stopień .

wartość tę będziemy oznaczać C_v lub C_p w zależności czy proces zachodzi w stałej objętości

czy pod stałym ciśnieniem. Wartością pochodną jest ciepło właściwe (liczone na 1 kilogram

(lub gram) które oznaczać będziemy c_v lub c_p . Jeśli chcemy podkreślić w jakim stanie

skupienia znajduje się nasza substancja, to stosujemy oznaczenia np. C_p^s dla substancji w stanie stałym i C_p^l dla cieczy.

Tak więc wymiar np. C_p będzie $[\text{J/mol, K}]$, zaś np c_p $[\text{J/kg,K}]$

Molowe ciepło jest wartością addytywną i może być obliczone z wzoru:

$$C_p = \sum C_{p,i}$$

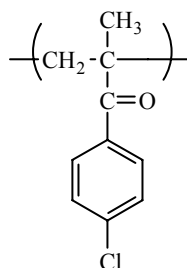
Wartości składowe (grupowe) podane są w tabeli

Obliczone wartości odnoszą się do temperatury 298 °K. Jeśli chcemy obliczyć ciepło w innej temperaturze możemy skorzystać z wzorów przybliżonych:

$$C_p^s = C_p^s(298)[0.106 + 3 \cdot 10^{-3}T]$$

$$C_p^l = C_p^l(298)[0.64 + 1.2 \cdot 10^{-3}T]$$

Obliczmy ciepło molowe i ciepło właściwe poli(metakrylanu p-chlorofenyłowego)którego mer ma budowę:



Z sumowania mas atomowych wyliczymy $M=196,5$

Sumujemy składowe grupowe z tabeli ...

Otrzymamy odpowiednio dla grup:

CH₃ 30,9

CH₂ 25,3

C 6,2

COO 46

-C₆H₄- 78.8

Cl 27,1

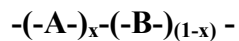
Razem 214,3

Ciepło molowe wynosi więc 214,3 J/mol, K, Stąd łatwo obliczymy:

$$c_p = 214,3/196,5 = 1,011 \text{ J/g,K} \quad \text{lub} \quad 1091 \text{ J/kg, K}$$

6.3.2. Zastosowanie do kopolimerów

Jeśli przedstawimy mer kopolimeru (zastępczy)



złożony z ułamka molowego x merów A i $(1-x)$ merów B to łatwo udowodnić, że

$$C_{p,K} = \frac{C_{pA}x + C_{pB}(1-x)}{M_1x + M_2(1-x)}$$

Jeśli operujemy ciepłami właściwymi, oraz uławkami wagowymi w_A i w_B to ciepło właściwe kopolimeru $c_{p,K}$ jest równe:

$$c_{p,K} = c_{p,A} w_A + c_{p,B} w_B$$

lub: $c_{p,K} = c_{p,A} w_A + c_{p,B} (1-w_A)$ stąd po przekształceniu : $w_a = \frac{c_k - c_b}{c_a - c_b}$

Rozważmy na przykładzie:

Obliczyć ciepło właściwe dla kopolimeru octanu winylu/chlorek winylu o składzie równomolowym.

Dane C_p dla polioctanu winylu (z sumowania danych w tabeli...) 117,85 $M_{ow}=86$ więc

$$c_{p,ow} = 117,85/86 = 1,37$$

dla PCV $C_{p,pcv} = 68,05$, $M_{pcv} = 62,5$ stąd $c_{p,pcv} = 1,09$

Ułamek wagowy w równomolowym kopolimerze dla POW $w_{pow} = 86/(86+68,5) = 0.58$

zaś dla PCV odpowiednio 0.42.

Stąd: $c_k = 1,37*0,58 + 1,09*0,42 = 1,252$

Możemy również rozwiązać zadanie polegające na zaprojektowaniu kopolimeru o zadanym cieple właściwym.

Jaki będzie skład kopolimeru, którego ciepło właściwe wynosi 1,2 J/g,K ?

Wstawiając do przekształconego wzoru mamy:

$$w_a = \frac{1,2 - 1,37}{1,09 - 1,37} = 0,607$$

Stąd wagowy skład tego kopolimeru wynosi ok. 61% merów POW.

6.4. Refrakcja molowa

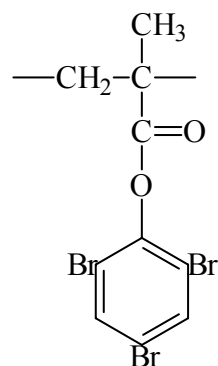
Refrakcja molowa R_{LL} jest znaną od dawna funkcją addytywną. Z współczynnikiem załamania światła, jako wielkością pochodną związana jest wzorem:

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad \text{lub} \quad R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V$$

Stąd po przekształceniu:

$$n = \left(\frac{1 + 2 \frac{R_{LL}}{V}}{1 - \frac{R_{LL}}{V}} \right)^{1/2}$$

Wyliczmy jako przykład współczynnik załamania światła dla poli(metakrylanu trójbromofenylowego)



Zsumujmy odpowiednio dla grup objętości molowe i refrakcje:

	V	R_{LL}
C	4,6	2,58
CH ₂	15,85	4,65

CH ₃	23,9	5,65
COO	18,25	6,21
czteropodstawiony pierścień*	51,1	22,45
Br* x 3	71,4	26,60
Razem	V=185,1	R _{LL} = 68,14

stąd wyliczamy n=1,6576

Dla kopolimerów wzór na współczynnik załamania światła może być przekształcony:

$$n_K = \left(\frac{1 + 2 \frac{n_A R_{LL,A} + n_B R_{LL,B}}{n_A V_A + n_B V_B}}{1 - \frac{n_A R_{LL,A} + n_B R_{LL,B}}{n_A V_A + n_B V_B}} \right)^{1/2}$$

lub prościej $R_{LL,k} = R_{LL,A} n_A + R_{LL,B} n_B$ oraz $V_k = V_A n_A + V_B n_B$

i wtedy:

$$n_k = \left(\frac{1 + 2 \frac{R_{LL,k}}{V_k}}{1 - \frac{R_{LL,k}}{V_k}} \right)^{1/2}$$

Wyliczmy jaki współczynnik załamania światła posiada kopolimer metakrylan trójbromofenylowy/metakrylan tert-butyłowy: posiadający 24,2% wag. MTBF

Z sumowania odpowiednich danych dla polimetakrylanu tert-butyłowego mamy $V_b = 138,9$ i

$R_{LL} = 38,58$

Dla MTBF (oznaczymy przez mery “a”) mamy $V_a = 185,1$, oraz $R_{LL} = 68,14$

Wyliczmy ułamki molowe dla MTBF $n_a = 0,1025$ i odpowiednio $n_b = 0,8975$

Stąd wyliczamy $R_{LL,k}=44,33$ oraz $V_k= 143,6$ i $n_k = 1,491$. Eksperymentalnie zmierzona⁴ wartość $n_{ex}= 1,491$

6.5. Energia kohezji i wielkości pochodne.

Miarą sił wzajemnego przyciągania cząsteczek jest energia kohezji. Bliższe omówienie tej wartości opisano w rozdziale 2.4

Metoda obliczania molowych energii kohezji oraz parametrów rozpuszczalności oparta na addytywności składowych grupowych opiera się na zależnościach:

$$E = \sum E_i$$

$$\delta = \sum F_i / V_M$$

gdzie E_i , F_i , odpowiednie składowe grupowe, zaś V_M objętość molowa odpowiadająca merowi polimeru.

Wartości grupowe zebrane są w tabeli:24

Oszacujmy parametr rozpuszczalności dla polistyrenu na podstawie składowych F:

grupa metylenowa	$F_i = 272$	$V_i = 15,85$
------------------	-------------	---------------

grupa metinowa	$F_i = 57$	$V_i = 9,45$
----------------	------------	--------------

grupa fenyłowa	$F_i = 1504$	$V_i = 72,7$
----------------	--------------	--------------

Razem	$F = 1833$	$V = 98$	$\delta = 1833/98 = 18,5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$
-------	------------	----------	---

Wartość eksperymentalna wynosi $18,3 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$

Natomiast używając wartości grupowych energii kohezji mamy:

Dla grupy $-\text{CH}_2$ 4190; dla grupy metinowej 420; zaś dla grupy fenylowej 31000, razem 35610 J/mol. Gęstość energii kohezji wynosi $e=E/V$ czyli $35610/98=411,3\text{J/cm}^3$. Stąd parametr rozpuszczalności wynosi $19,0\text{ J}^{1/2}\text{ cm}^{-3/2}$ czyli nieco więcej niż w poprzednim oszacowaniu.

Tabela 24

Wartości grupowe parametrów rozpuszczalności

grupa	F_i	E_i	
	$\text{J}^{1/2}\text{ cm}^{3/2}\text{ mol}^{-1}$		J mol^{-1}
$-\text{CH}_3$	438	9640	
$-\text{CH}_2-$	272	4190	
$=\text{CH}-$	57	420	
$=\text{C}=$	-190	-5580	
fenylowa	1504	31000	
fenylenowa	1346	25140	
$-\text{Cl}$	552	12990	
$-\text{Br}$	692	15500	
$-\text{CN}$	839	25000	
$-\text{OH}$	754	29800	
$-\text{O}-$	143	2290	
$-\text{CO}-$	563	17370	
$-\text{COO}-$	634	13410	

-NH-	543	8370
------	-----	------

Można oszacować, że polimer będzie się rozpuszczał w rozpuszczalniku wtedy gdy parametry rozpuszczalności będą się różnić o mniej niż $2,7 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Wynika z tego, że polistyren powinien rozpuszczać się w cykloheksanie, tetrachlorku węgla, toluenie, benzenie, ksylenie, chloroformie i chlorobenzenie, a nie będzie rozpuszczał się w heksanie, heptanie, etanolu, czy wodzie. Jest to zgodne z doświadczeniem. Jednakże w szeregu przypadkach zakres zgodności współczynników mieszalności jest mniejszy.

Szczególne niezgodności z doświadczeniem występowały w przypadku polimerów (a także rozpuszczalników) zawierających grupy polarne , takie jak -OH, COOH, -CN.

Przyczyn tych anomalii upatrywano w uproszczeniach , polegających na traktowaniu w analogiczny sposób różnych rodzajów sił międzycząsteczkowych: dyspersyjnych, dipolowych i sił związanych z tworzeniem mostków wodorowych. Rozróżnienie tych różnych oddziaływań doprowadziło do rozłożenia parametru rozpuszczalności na składowe zgodnie z wzorem:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

gdzie indeksy d, p i h odpowiadają składowym sił dyspersyjnych, polarnych i mostków wodorowych. Wartości δ_d , δ_p , oraz δ_h oblicza się z wzorów:

$$\delta_d = \frac{\Sigma F_{di}}{V}; \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\Sigma F_{pi}^2}}{V}; \quad \delta_h = \sqrt{\frac{\Sigma E_{hi}}{V}}$$

Gdzie V objętość molowa

Składowe grupowe wybranych grup zestawione są w tabeli:25

Tabela 25

Składowe grupowe sił dyspersyjnych , polarnych i mostków wodorowych.

grupa	F_d	F_p	E_h
	$J^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{ mol}^{-1}$	$J^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{ mol}^{-1}$	J/mol
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
=CH-	80	0	0
=C=	-70	0	0
fenyłowa	1430	110	0
fenylenowa	1270	110	0
-Cl	450	550	400
-Br	550	-	-
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
-CO-	290	770	2000
-COO-	390	490	7000
-NH-	160	210	3100

Obliczmy zgodnie z danymi zawartymi w tabeli parametry rozpuszczalności : dyspersyjny, δ_d
, polarny δ_p , oraz mostków wodorowych δ_h dla poli(alkoholu winylowego)

ΣF_d kolejno dla grup CH₂, -CH- ,oraz -OH wynosi:

$$\Sigma F_d = 270 + 80 + 210 = 560 \text{ i przyjmując } V = 35 \quad \delta_d = 560/35 = 16$$

$$\text{i odpowiednio: } \Sigma F_p = 500 \quad \delta_p = 500/35=14.3$$

oraz $\Sigma E_h = 20000$ $\delta_h = 23.9$

Ogólny parametr rozpuszczalności wynosi $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ więc

$$\delta^2 = 256 + 204.5 + 571.2 = 1031.7 \quad \delta = 32.1 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \text{ mol}^{-1}$$

6.6. Parachora

Pojęcie parachory zostało wprowadzone przez Sugdena w roku 1924 i było jedną z pierwszych podstawowych wielkości uznawanych za addytywne, służące do identyfikacji budowy, pierwotnie stosowane jedynie do cieczy. Parachora P_s związana jest z napięciem powierzchniowym γ następującym wzorem:

$$\gamma = (P_s/V)^4$$

zaś P_s wyliczamy jako wielkość addytywną najczęściej posługując się składowymi $P_{s,i}$ atomowymi, oraz poprawkami na wiązania wielokrotne lub pierścienie.

$$P_s = \Sigma P_{s,i}$$

Zestawienie wartości składowych parachor podaje tabela 26 przy czym podane wartości dają napięcie powierzchniowe w milidżulach na m^2 (co odpowiada mN/m , lub erg/cm^2):

Tabela 26 Wielkości atomowe parachory

Węgiel C	4,8	wiązanie potrójne	46,6
Wodór H	17,1	wiązanie podwójne	23,2
Azot N	12,5	pierścień	16,7

		trójczłonowy	
Tlen O*	20,0	pierścień czterocłonowy	11,6
siarka S	48,2	pierścień pięciodłonowy	8,5
chlor Cl	54,3	pierścień sześciocłonowy	6,1

*dla O₂ w estrach 54,8

W przypadku polimerów możemy również oszacować napięcie powierzchniowe γ_s częścię jednak chcemy oszacować kąt zwilżalności ϕ cieczą o napięciu powierzchniowym γ_l

Wartości te związane są zależnością:

$$\cos \phi = 2\phi \left(\frac{\gamma_s}{\gamma_l} \right)^{1/2} - 1$$

gdzie ϕ :

$$\phi = \frac{4(V_s V_l)^{1/3}}{\left(V_s^{1/3} + V_l^{1/3} \right)^2}$$

W większości przypadków można przyjąć do mniej dokładnego oszacowania $\phi=1$

Obliczmy napięcie powierzchniowe (energię związaną z jednostką powierzchni) dla poli(metakrylanu metylu), oraz kąt zwilżalności PMM wodą.

Z tabeli wartości składowych dla meru PMM mamy:

$$P_s = 5 \cdot 4,8 + 8 \cdot 17,1 + 54,8 = 214,8$$

Z poprzednich wyliczeń $V=86,5$ stąd $\gamma=38$ mN/m

Przyjmując napięcie powierzchniowe wody (w 25°C) jako 72 mN/m oraz $\phi = 1$ obliczamy kąt zwilżalności φ

$$\cos \varphi = 0.45297 \quad \text{stąd} \quad \varphi = 63^{\circ}$$

Podobne obliczenia dla zwilżania jodkiem metylenu ($\gamma_l = 50,8$) dają $\varphi=43^{\circ}$ (wartość eksperymentalna 41°)

Różny charakter sił wzajemnego oddziaływania powoduje, że powyższe rozważania można uściślić, rozkładając energię powierzchniową na składowe związane z siłami dyspersyjnymi (niepolarnymi) oznaczonymi indeksem “d” i polarnymi oznaczonymi indeksem “h”.

Dla cieczy uznawanych za wzorcowe w tego rodzaju pomiarach , wody i jodku metylenu mamy:

$$\text{H}_2\text{O} \quad \gamma_l = 72 \quad \gamma^d = 21; \gamma^h = 51$$

$$\text{CH}_2\text{J}_2 \quad \gamma = 50,8; \gamma^d = 49,5; \gamma^h = 1,3$$

Jeśli polimer jest zwilżany wymienionymi cieczami to kąt zwilżalności φ można wyrazić wzorem:

$$1 + \cos \varphi = 2 \left[\frac{(\gamma_s^d)^{1/2} (\gamma_l^d)^{1/2}}{\gamma_l} + \frac{(\gamma_s^h)(\gamma_l^h)}{\gamma_l} \right]$$

oznaczając indeksem “s” wartości dla polimeru, zaś indeksem “l” wartości dla cieczy. Wstawiając do powyższego równania dane eksperymentalne na kąt zwilżalności kolejno dla wody i jodku metylenu otrzymujemy dwa równania z dwoma niewiadomymi γ_s^d oraz γ_s^h .

Tą metodą można wyliczyć te składowe dla badanego polimeru.

Wiedząc na przykład, że zmierzony kąt zwilżalności poli(chlorku winylu) wodą wynosi 87° zaś jodkiem metylenu 36° można, wstawiając do powyższego równania wartości składowe dla tych cieczy wyliczyć składowe napięcia powierzchniowego dla poli(chlorku winylu) odpowiednio: $\gamma_s^d = 40,0$ i $\gamma_s^h = 1,5$. Łącznie $\gamma = 41,5$, ale widzimy, że w PCV przeważają zdecydowanie oddziaływania niepolarne.

6.7. Oszacowanie temperatury zeszklenia

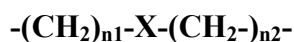
Według Van Krevelena i Hoftyzer'a temperatury zeszklenia można oszacować również na podstawie składowych grupowych i wyliczyć z wzoru:

$$T_g = \frac{\sum Y_{gi}}{M}$$

jedynie dla poliamidów, poliestrów, poliwęglanów i polimoczników wzór przybiera bardziej złożoną formę:

$$\sum Y_g = \sum Y_{gi} + \sum Y_{gx}(\mathbf{I}_x)$$

gdzie x jest funkcją budowy co ilustruje wzór



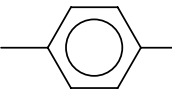
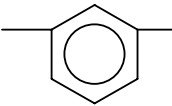
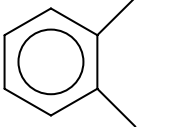
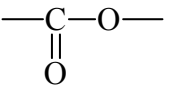
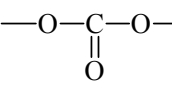
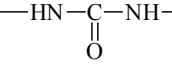
$$(I_x) = \frac{n_x}{n_x + n_1 + n_2}$$

n_x jest ilością atomów łańcucha głównego w polarnej grupie X; n_1 i n_2 liczbą grup metylenowych.

Odpowiednie składowe grupowe zawarte są w poniższej tabeli 27

Tabela 27

Składowe do oszacowania T_g

	Y_g		Y_g	Y_{gr}
$—CH_2—$	2700		32000	-
$—CH-CH_3-$	8000		28000	-
$—CH-C_2H_5-$	10500		7000	-
$—CH-C_6H_5-$	35000	$—O—$	4000	-
$—CH-O-CH-$	11900		8000	12000 I
$—CH-OH$	13000		16000	10000 I
$—CH-Cl$ 	20000		20000	2100 I

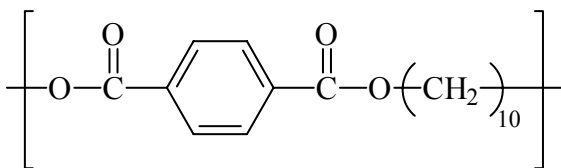
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	25000			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---C---O---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	35100			

Obliczmy temperaturę zeszklenia dla polipropylenu: ($M=42$)

$$Y_g = 8000 + 2700 = 10700 \quad T_g = 10700/42 = 255 \text{ K} \quad \text{czyli ok } -18^\circ\text{C}$$

Wartość ta wyznaczona eksperymentalnie waha się od 238 do 299 K w zależności od taktyczności. Widać stąd, że oszacowanie, które nie bierze pod uwagę taktyczności może być obarczone dużym błędem.

Aby zilustrować sposób stosowania funkcji pomocniczej **I** obliczmy T_g dla poli(tereftalanu dekametylenowego)



Masa cząsteczkowa wynosi $M=304$

Ilość atomów wzdłuż łańcucha w polarnej grupie (estrowej) $n_x = 2$

Ilość grup metylenowych $n_l = 10$

$$\text{Stąd } \mathbf{I} = 2/(2+10) = 1/6$$

Z sumowania składowych mamy: 10×2700 27000

pierścień fenylenowy 32000

grupy estrowe $2 \times (8000 + 12000 \times 1/6)$ 20000

Razem

77 000

Stąd $T_g = 79000/300 = 263 \text{ K}$ czyli -10°C

Zmierzona wartość eksperymentalna wynosi -15°C

6.8 . Równowagowa zawartość wody

Sorpcja pary wodnej przez polimery, a szczególnie przez włókna ma charakter złożony, ze względu na rozwiniętą powierzchnię (adsorpcja) , zjawiska kapilarne, zwilżalność itp. Tu będziemy rozważać jedynie najprostszy przypadek - sorpcję wody w polimerach amorficznych związaną z występowaniem tam odpowiednich, polarnych grup. Będziemy przy tym rozważać polimer już w równowadze z wodą, niezależnie od tego jak długo taka równowaga się ustala. Natomiast sorpcję wody przez część krystaliczną przyjmować będziemy jako równą zero. W zależności od wilgotności względnej w otoczeniu w jakim znajduje się polimer można przyjąć według Barrie wielkości grupowe które po zsumowaniu dają zawartość równowagową wody.

Zawartość równowagową wody a w molach H_2O na mol podstawowy polimeru (masę odpowiadającą jednostce strukturalnej) można obliczyć sumując wielkości grupowe:

Tabela 28 Wartości grupowe zawartości równowagowej wody.

Wilgotność względna					
Grupa	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0
$-\text{CH}_2-$ - CH_3	1.5×10^{-5}	2.5×10^{-5}	3.3×10^{-5}	4.5×10^{-5}	5×10^{-5}
fenyl	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005
$>\text{C}=\text{O}$	0.025	0.055	0.11	0.20	0.30

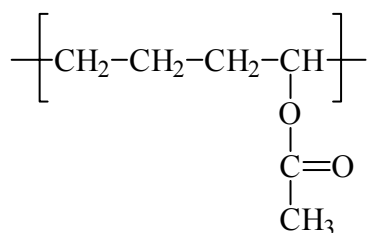
estrowa	0.025	0.05	0.075	0.14	0.20
-OH	0.35	0.5	0.75	1.5	2
-COOH	0.2	0.3	0.6	1.0	1.3
-CN	0.015	0.02	0.065	0.22	0.3

Na podstawie danych zawartych w tabeli można przyjąć, że sorpcja wody przez polietylen jest pomijalnie mała:

Nawet przy wilgotności względnej równej 1 (para nasycona) na 1 mer ($2 \times \text{CH}_2$) mamy zaledwie 10^{-4} mola wody ($1,8 \times 10^{-3}$ g) na jeden mol podstawowy polimeru (28g); czyli 0.064 g wody na 1 kg polimeru.

Jeśli jednak mamy polimer bardziej polarny, np poli(octan winylu) posiadający jedną grupę estrową na mer (m.c. 87), zgodnie z tabelą, dla wilgotności względnej=1, sorbuje on $0.2 \times 18 = 3.6$ g wody, a więc 41 g wody na 1 kg.

Dla kopolimeru przemennego etylen/octan winylu możemy łatwo znaleźć (zaniedbując wielkości grupowe związane z grupami niepolarnymi, że sorpcja wyniesie 0.2 mola wody (3,6g) na mol (zastępczy) a więc o budowie



Ciężar cząsteczkowy takiego meru wynosi 115. Stąd 115 g polimeru przy wilgotności względnej równej 1 zaadsorbujecie 3,6g wody. Inaczej: 31g na 1 kg.

Zagadnienie można jednak przedstawić inaczej. Chcemy zaprojektować kopolimer (etylen/octan winylu) który adsorbował by zadaną wartość (np 5g/kg) wody.

Jaki powinien być jego skład?

Przedstawmy symbolicznie mer takiego kopolimeru jako: $-(E)_x-(OW)_{1-x}-$

W takim zapisie x oznacza ułamek molowy merów etylenowych (E) zaś 1-x to ułamek molowy merów octanowych (OW).

Masa cząsteczkowa takiego meru wynosi $M = x28 + (1-x)87$

Sorpcja wody (pomijając wartości dla grup hydrofobowych) wyniesie $(1-x)0.2$ moli H_2O czyli $(1-x)3.6$ g

Stąd założona sorpcja (na 1 kg) $5 = 3600(1-x) / \{28x + 87(1-x)\}$

Po przekształceniach wyliczamy $x = 0.958$

Stąd założona sorpcja na 1 kg wynosi:

$$5 = 3600(1-x) / \{28x + 87(1-x)\}$$

Po przekształceniach mamy $x = 0.958$

Ogólnie, jeśli oznaczymy przez U ilość gramów wody zaadsorbowaną przez 1 kg homopolimeru o masie cząsteczkowej meru M, to używając wartości grupowych "a" z tabeli 8 mamy:

$$U = 18000 \sum a / M$$

Dla kopolimeru posiadającego ułamek wagowy w_1 merów typu 1 i odpowiednio $(1-w_1)$ merów typu 2 łatwo wyliczyć, że ilość gramów wody zaadsorbowana przez kg kopolimeru U_k wyniesie:

$$U_k = w_1 U_1 + (1-w_1)U_2$$

gdzie U_1 i U_2 są wartościami dla homopolimerów typu odpowiednio 1 i 2. Dla ilustracji rozważmy przykład kopolimeru alkohol winylowy/ octan winylu. Jak wiemy kopolimer taki powstaje przez częściową hydrolizę poli(octanu winylu). Oznaczmy jako 1 mery poli(alkoholu winylowego) zaś jako 2 mery polioctanu.

Na podstawie danych tabeli , przy założeniu wilgotności względnej $= 1$, możemy wyliczyć odpowiednio $U_1 = 818$ zaś $U_2 = 31$

Możemy teraz rozwiązać następujące zadanie :

Jaki ułamek wagowy merów poli(alkoholu winylowego) powinien posiadać kopolimer PAW/POW aby jego równowagowa zawartość wody w równowadze z nasyconą parą wodną wynosiła np. 80g/kg ?

Korzystamy z wzoru:

$$U_k = w_1 U_1 + (1 - w_1) U_2 \quad \text{czyli} \quad 80 = 818 w_1 + (1 - w_1) 31$$

Stąd po przekształceniach otrzymujemy $w_1 = 0.0622$, czyli ok. 6,2% wagowo grup zhydrolizowanych.

Moglibyśmy to przeliczyć na ułamek molowy i uzyskalibyśmy ułamek molowy merów PAW , albo inaczej stopień hydrolizy POW potrzebny do osiągnięcia żądanej sorpcji wody.

6.9 . Palność

Miarą palności jest indeks tlenowy (OI) który został wprowadzony przez Fenimore i Martina w 1966r¹. Indeks tlenowy jest to minimalny ułamek tlenu w mieszaninie z azotem w której to mieszaninie polimer po zapaleniu nie gaśnie. Polimery są palne gdy ich indeks tlenowy jest nie większy od 0.26 czyli nie gasną po zapaleniu w powietrzu. Powietrze zawiera bowiem ok. 26% objętościowych tlenu. Gdy do podtrzymania palenia potrzebny jest większy procent

tleny np. $OI = 0.30$ możemy uznać taki polimer za trudnopalny lub niepalny. Dla polimerów składających się tylko z węgla, wodoru i tlenu można przyjąć za Johnsonem ¹

$OI = 0.0184 M/N_x$ gdzie N_x - liczba cząsteczek tlenu potrzebna do całkowitego spalania mola podstawowego danego polimeru.

np. dla polietylenu



a więc $N_x = 3$ zaś $OI = 0.0184 * 28 / 3 = 0.17$

co wskazuje że polietylen jest polimerem łatwopalnym. Eksperymentalna wartość wynosi 0.18.

Dla polistyrenu $N_x=10$; $M=104$; podstawiając mamy $OI= 0.184*104/10 = 0.19$.

Eksperymentalna wartość wynosi 0.185.

Oszacowania te obarczone są jednak niekiedy dużym błędem . Tak na przykład poli(tereftalan etylenowy) $M=192$, $N_x=10$ posiada eksperymentalnie wyznaczony $OI = 0.21$, podczas gdy obliczony podaną powyżej metodą 0.34

Wprowadzenie do polimeru atomów chlorowców , ze względu na mechanizm palenia, którego nie będziemy tu omawiać, wydatnie obniża palność (podwyższa indeks tlenowy)

Można zastosować tu empiryczną zależność:

$$CP = H/C - 0.65(F/C)^{1/3} - 1.1(Cl/C)^{1/3}$$

gdzie H/C ; F/C ; Cl/C - wyrażają odpowiednio stosunek atomów wodoru, fluoru i chloru do węgla .. w merze danego polimeru. Indeks tlenowy wynosi:

$$OI = 0.60 - 0.425CP \quad \text{gdzie } CP < 1 \text{ oraz}$$

$$OI = 0.175 \quad \text{gdzie } CP > 1$$

Ilustruje to przykład:

Dla poli(chlorku winylidenu) o wzorze meru : $-(CH_2-CCl_2)-$ mamy $H/C = 1$ zaś $(Cl/C)^{1/3} = 1$ stąd $CP = -0,1$ zaś $OI = 0,60 + 0,04 = 0,64$. Eksperymentalna wartość wynosi 0,60.

6.10. Wnioski ogólne

Przytoczone powyżej przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości prezentowanej metody. Więcej szczegółów znaleźć można w cytowanej literaturze. Dotyczy to innych właściwości nie rozważanych tu np. wytrzymałości, rozszerzalności cieplnej, szybkości rozchodzenia się fal akustycznych itp. Powyższe opracowanie ma tylko zilustrować stosowaną metodykę.

Również należy zwrócić uwagę, że oszacowania uzyskane w powyższej metodzie są niekiedy obarczone sporym błędem i nie nadają się do szczegółowych rozważań fizykochemicznych. Stanowią jednak wydatną pomoc w obliczeniach typu inżynierskiego, projektowaniu aparatury technologicznej itp.

Szczególne uwagę warto zwrócić na możliwość projektowania budowy kopolimerów tak, aby uzyskać założone właściwości. Pewne przykłady zostały podane w powyższym opracowaniu. Jest to również ilustracją obecnej tendencji projektowania materiałów polimerowych “na miarę” (ang; tailoring made polymers).

Warto jednak przy tym zwrócić uwagę, że obecnie chcemy przewidzieć najczęściej nie jedną właściwość lecz zespół cech (właściwości) np. odpowiednią wytrzymałość, sorpcję wilgoci, wybarwialność itp.

Odnosząc to do przytoczonych przykładów można w uproszczeniu przedstawić taki problem w odniesieniu do kopolimerów jako problem rozwiązania układu równań, z których każde opisywać będzie inną właściwość.

Zilustrujmy to na przykładzie wieloskładnikowych kopolimerów, to jest takich które posiadają kilka rodzajów merów. Praktycznie od dawna stosowane są takie tworzywa, a więc np. tworzywo na włókna Anilana - zawierające mery akrylonitrylowe, mery akrylanu metylu i mery kwasu itakonowego.

Założmy dla przykładu, że chcemy zaprojektować tworzywo o gęstości $\rho_k \text{ g/cm}^3$, temperaturze zeszklenia $T_{g,k} \text{ }^\circ\text{K}$ oraz chłonności wody w przy określonej wilgotności względnej $U_k \text{ g/kg}$

Mamy wtedy układ równań:

$$1/\rho_k = w_1 (1/\rho_1) + w_2(1/\rho_2) + w_3(1/\rho_3)$$

$$1/T_{g,k} = w_1(1/T_{g,1}) + w_2(1/T_{g,2}) + w_3(1/T_{g,3})$$

$$U_k = w_1U_1 + w_2U_2 + w_3U_3$$

Wielkości po lewej stronie równań są założonymi przez nas, żadanymi właściwościami, a więc są wiadome. Po prawej stronie wielkości ρ , T_g i U z odpowiednimi indeksami mogą być wyliczone z wielkości addytywnych, jak pokazano w tekście, lub przyjęte jako wielkości eksperymentalne (stabelaryzowane) dla homopolimerów. Tak więc mamy układ trzech równań z trzema niewiadomymi który możemy rozwiązać wyznaczając w_1 , w_2 i w_3 .

Pokazana powyżej droga prowadzi do oszacowania, które stanowić może punkt wyjścia do konfrontacji z doświadczeniem, przy zastosowaniu metody statystycznego planowania eksperymentów.

Literatura

1. D.W. Van Krevelen, “ Properties of Polymers” Elsevier Sci. Pub. Amsterdam 1997.
3. Ju. S. Lipatow i in. (red) “ Spravocznik po fiziczeskoj chimii polimerov” Kiew ; Naukova Dumka; 1984.
4. B. Bortnowska-Bareła B. Kowalski, S.A. Stępniać; Polimery **38**, 328 (1993)