

Makromolekulás oldatok tulajdonságai

Az ideális és a reális statisztikus gombolyag

A makromolekulás oldatok tulajdonságainak elemzésekor egyik legfontosabb tényező, hogy milyen a monomerekből felépülő polimerlánc alakja az oldatban. A makromolekulás gombolyag atomjainak térbeli elrendeződése, az oldószer és a polimerlánc közötti kölcsönhatások (szolvatáció) alapvetően meghatározzák az oldat tulajdonságait.

A makromolekuláknak láncszerkezetük van. A lánc szerkezete a szerkezeti egység (monomer) fajtája szerint különbözhet ugyan, de ezek a különbségek a molekula alakjának és az ezáltal megszábotott fizikai tulajdonságoknak szempontjából nem változtatják meg alapvetően a polimerlánc viselkedését. Egy tetszőleges alakú, szabad rotációs lehetőségekkel bíró láncmolekula mindig törekedni fog a maximális entrópiájú állapot, vagyis a legvalószínűbb alak felvételére, ez pedig a lehető leghabálytalanabb alak, amelynek a legnagyobb a megvalósulási lehetősége. A hosszú láncmolekulák legvalószínűbb alakja a statisztikus gombolyag, így a polimerlánc alakját és méretét a statisztikus gombolyag tulajdonságainak ismeretében tanulmányozhatjuk.

Az óriáspolimer molekulainak összegombolyodottságát először W. KUHN ismerte fel (1934). Az a gondolata támadt, hogy a

statisztikus gombolyagot az ún. "bolyongás" statisztikával írja le, melynek problémája a BROWN-féle mozgásból ismert. A "bolyongás"-egyenlet szerint az összegombolyodott lánc közepes hossza, vagyis a statisztikus lánchossz $(\overline{h^2})^{1/2}$:

$$\overline{h^2} = n l^2, \quad \text{vagy} \quad (\overline{h^2})^{1/2} = l n^{1/2} \quad /70/$$

ahol n a láncszegmensek száma, l a láncszegmens hossza. A /70/ egyenlet szerint definiált $(\overline{h^2})^{1/2} = \langle h \rangle$ érték elég nagyszámú gombolyag esetén mértéke a közepes gombolyag átmérőnek. Mivel n szegmensszám első közelítésben a molekulatömeg (M) és a polimerizáció fok (P) hányadosa: $n=M/P$ a /70/ egyenlet szerint megadható az összefüggés a statisztikus lánchossz és a molekulatömeg között:

$$\langle h \rangle = \text{konst.} \cdot M^{1/2} \quad /71/$$

A /71/ egyenlet az ún. KUHN-féle gyökös törvény.

A teljesen szabad rotációt azonban gátolja a C-C vegyértékkötések szögének állandósága (vegyértékszögláncmodell), a C-C kötések mentén lehetséges rotáció korlátozottsága (gátolt rotációjú vegyértékszög-láncmodell) és a tiltott térfogat effektus. A "bolyongási" egyenlet által leírt statisztikus gombolyag valójában csak közelítés, amelytől a reális gombolyagok - igen híg oldatban is - a lánc kémiai szerkezetétől, az oldószerrel és hőmérséklettől függően többé-kevésbé eltérnek. Mivel a polimerláncnak meghatározott saját térfogata van, és így a térnek azt a részét, amelyben éppen a meghatározott láncrész található, másik láncdarab nem foglalhatja el (tiltott térkitöltési hatás). A polimermolekulák láncszegmensei az oldószermolekulák által szolvatáltak, ami a gombolyag alakját, méretét szintén megváltoztatja. A lánc szerkezetétől és az oldószer természetétől függően lehetséges, hogy a láncszegmensek intramolekuláris kölcsönhatások révén összekapcsolódnak az oldószerrel való kapcsolódás helyett, ami a gombolyag kontrakcióját eredményezi.

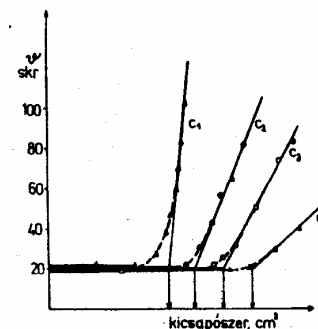
Egy és ugyanazon gombolyag különböző szegmensei között kialakuló asszociációs törekvés és a szolvatáció láncmerevítő hatása létrejövő kigombolyodás (expanzió) mindig egyensúlyban van egymással. Jól szolvatáló oldószerben az expanszió, rossz oldószerben a kontrakciós hatás a nagyobb. Vannak olyan oldószer, amelyekben mindkét hatás fellép, és így a gombolyag látszólag oró nélküli, kölcsönhatásmentes, vagyis kvázi-ideális állapotban van. A hőmérséklet emelésekor a szolvatáció kerül előtérbe, míg a hőmérséklet csökkenésekor a láncszegmensek kölcsönös vonzása nagyobb. Elvileg minden polimer-oldószer rendszerhez tartozik egy olyan hőmérséklet, amelyen a két hatás kompenzálja egymást, ezt Θ -hőmérsékletnek, vagy FLORY-hőmérsékletnek nevezzük, ezt az állapotot, amelyben e hatás megvalósul, pedig Θ -állapotnak. Theta-állapotban tehát az oldószer-polimer és a polimer-polimer kölcsönhatások kompenzálják egymást, valamint a tiltott térfogat effektust, a statisztikus gombolyag méretét kizárólag a kémiai szerkezet által megszabott flexibilitás határozza meg. Theta állapotban így érvényesek az ideális statisztikus gombolyagra vonatkozó megállapítások és összefüggések is. A láncmolekula kigombolyodása FLORY szerint az α expansziós faktorról kifejezhető:

$$\langle h \rangle = \langle h \rangle_0 \alpha \quad /72/$$

ahol $\langle h \rangle_0$ az ideális statisztikus lánchossz, ami kísérletileg kizárólag Θ -állapotban határozható meg. Az expanszió faktor (α) értéke így Θ -állapotban $\alpha=1$, mivel α reális minimuma 1. Laboratóriumi körülmények között a Θ -hőmérséklet csak néhány oldószer-polimer rendszerben állítható be, ezért az adott makromolekulára a Θ -állapotot az adott hőmérsékleten egy oldószer-kicsapószer-polimer rendszerben lehet megvalósítani. Az eredetileg jól szolvatált oldószer-polimer rendszerhez a polimerre nézve kicsapószer adagolva elérhetünk egy olyan állapothoz, ami a polimermolekulát a fent említett kompenzációk folytán kölcsönhatásmentes állapotba hozza. A kicsapószer fokozatos adagolásával tehát megvalósítható az adott hőmérsékleten a Θ -állapot, az ehhez tartozó összetételt pedig Θ -elegyösszetételnek nevezzük. A Θ -elegyösszetételt túllépve a polimermolekula az

erős asszociációs kölcsönhatások előtérbe kerülése miatt kicsapódik a rendszerből, fázisátválás történik. A kicsapódás a rendszer zavarosságának növekedésével, vagy a koacervátum csapék megjelenésével észlelhető.

ELIAS szerint az adott oldószer-polimer-kicsapószer rendszerben a precipitációs ponthoz tartozó polimerkoncentráció logaritmusa és a kicsapószer-koncentráció logaritmusa között lineáris összefüggés áll fenn, ha a koncentrációkat térfogattörtben adjuk meg. Így a $\lg C_{pol}=0$ koncentrációra történő extrapoláció - függetlenül a felhasznált minták relatív molekulatömegétől és a relatív molekulatömeg eloszlásától - a kérdéses polimer-oldószer-kicsapószer rendszerre vonatkozó theta-összetételt adja.



35. ábra. A polimeroldat precipitációs pontjainak meghatározása turbidimetrián.

44. feladat

A theta-elegyösszetétel meghatározása különböző polimer-oldószer-kicsapószer rendszerekben

Eszközök: 1 db 100 cm³-es mérőlombik, 3 db 50 cm³-es mérőlombik, 1 db 10 cm³-es pipetta, 1 db 5 cm³-es pipetta, 1 db 25 cm³-es büretta, 3 db 50 cm³-es főzőpohár, 1 db mérőpipetta, SPEKOL-fotométer nefelometriás mérőfeltétellel és 1 cm-es kuvettákkal.

Anyagok: polivinil-alkohol (PVA), epoxigyanta, n-propanol, dioxán, aceton.

Útmutatás:

A 6-oldószerelegy összetételét a különböző koncentrációjú polimeroldatok zavarossági titrálásokkal kapott precipitációs pontjainak ismeretében kell számítani. A mérendő polimeroldatok koncentrációja 0,1 és 1,0 g/100 cm³ között változik.

Polimeroldatok viszkozitása

A makromolekulás anyagok molekulatömegének meghatározására szolgáló módszerek közül a STAUDINGER által bevezetett viszkozimetriás eljárás terjedt el legjobban a kutatási és az ipari gyakorlatban.

EINSTEIN elméletileg levezette, hogy gömb alakú kolloid részecskék oldatainak relatív viszkozitása η_{rel} , kizárólag az oldott fázis térfogattörtjétől függ:

$$\eta_{rel} = 2,5 \cdot \varphi + 1 \quad /73/$$

ahol $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$, vagyis a relatív viszkozitás megadja, hogy az oldat η viszkozitása hányszor nagyobb az oldószer η_0 viszkozitásánál. A φ térfogattört megadható a polimer m tömegének és a gombolyag ρ_g sűrűségének és az oldat v térfogatának ismeretében:

$$\varphi = \frac{m/\rho_g}{v} = \frac{c}{\rho_g} \quad /74/$$

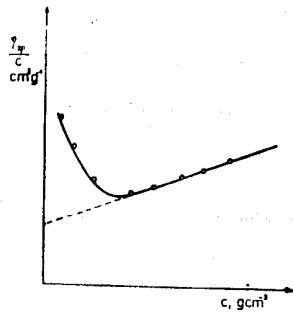
ahol c a polimeroldat koncentrációja. Ezt a kifejezést a (73) egyenletbe helyettesítve kapjuk

$$\eta_{rel} = 2,5 \frac{c}{\rho_g} + 1 \quad \text{illetve} \quad /75/$$

$$\frac{\eta_{rel} - 1}{c} = 2,5 \frac{1}{\rho_g} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad /76/$$

A fenti egyenlet csak akkor érvényes, ha az oldatban lévő makromolekulák gombolyagok nem zavarják egymást, vagyis csak nagyon híg oldatok esetében mért, vagy extrapolált értékeket használhatjuk. Ezért η_{sp}/c adatainkat a koncentráció függvényében kell ábrázolni és $c=0$ koncentrációra extrapolált ún. $[\eta]$ határviskozitást használhatjuk fel a molekulatömeg meghatározására.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = [\eta] = 2,5 \frac{1}{\rho_g} \quad /77/$$



36. ábra A határviskozitás meghatározása grafikus extrapolációval

A fenti (77) összefüggésből látható, hogy a polimerek oldásokor tapasztalható viszkozitásnövekedés fordítva arányos a ρ_g átlagos gombolyagsűrűséggel. A statisztikus gombolyagsűrűsége ugyanis növekvő molekulatömeggel csökken mégpedig a KUHN-féle gyöktörvény szerint:

$$\rho_g = K_g M^{-1/2} \quad /78/$$

A fenti /78/ egyenletet az EINSTEIN összefüggéssel egybevetve kapjuk:

$$[\eta] = \frac{2,5}{K_g M^{-1/2}} = K_\eta \cdot M^{1/2} \quad /79/$$

Ez a KUHN-féle viszkozitástörvény az ideális statisztikus gombolyagot tartalmazó - vagyis a θ -állapotban lévő - oldatokra.

Ha a szolvatáció a polimerlánc kigombolyodását eredményezi a ρ_g gombolyagsűrűség tovább csökken, ami a /79/ egyenlet exponensét növeli és így 0,5 helyett a szolvatációtól függő a értékkel számolhatunk. Így a határviskozitás adott szolvatáció

esetében a

$$[\eta] = K_\eta \cdot M^a \quad /80/$$

ún. KUHN-MARK-HOUWINK-egyenlettel adható meg, ahol K_η egy polimerhomológ soron belül állandó a kitevő pedig az oldószers-polimer kölcsönhatástól függő állandó, értéke 0,5-0,85 között változik. A /80/ egyenlet csak akkor használható molekulatömeg meghatározásra, ha független mérésekkel az egyes polimerfrakciók móltömegét meghatározzuk és $\lg[\eta] - \lg M$ függvényből meghatározzuk az adott oldószers-polimer rendszerre jellemző konstansokat.

A KUHN-MARK-HOUWINK egyenlet K_η és a állandói a molekulatömeg viszkozimetriás meghatározásához:

$$([\eta] \text{ mértékegysége } \text{cm}^3/\text{g})$$

Polimer	Oldószers	t °C	K_η	a
Polietilén	Xilol	75	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,74
Poli(izo-butilén)	Benzol	24	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,50
Polisztirol	Benzol	25	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,74
Polisztirol	Toluol	30	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,72
Poli(metil-metakrilát)	Metil-etilketon	25	$0,68 \cdot 10^{-2}$	0,72
Poli(metil-metakrilát)	Kloroform	25	$0,34 \cdot 10^{-2}$	0,83
Poli(vinil-alkohol)	Víz	25	$4,28 \cdot 10^{-2}$	0,64
Poli(vinil-alkohol)	25%-n-propanol- -víz elegy	25	$2,10 \cdot 10^{-2}$	0,74
Epoxi gyanta	Dioxán	25	$3,98 \cdot 10^{-2}$	0,61

A viszkozitás mérése és η_{sp}/c értékek függése a koncentrációtól

A polimeroldatok relatív viszkozitását a legegyszerűbben az ún. OSTWALD-féle kapilláris viszkoziméterben határozhatjuk meg a t kifolyási idők mérésével. Mivel a HAGEN-POISEUILLE-törvény

szerint az η viszkozitás állandó átáramló térfogat és azonos készülék méret esetén a t kifolyási idő és közeg sűrűségének szorzatával arányos, felírhatjuk:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t \rho - t_0 \rho_0}{t_0 \rho_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0} \quad /81/$$

Mivel az oldat és az oldószer sűrűsége csak kevésbé különbözik, elegendő a t kifolyási időket különböző koncentrációknál mérni. Az így meghatározott η_{sp}/c értékeket c függvényében ábrázolva megkapjuk $[\eta]$ határviszkozitás értékét /36. ábra/.

Az η_{sp}/c görbe emelkedése gyakran leírható a HUGGINS által megadott empirikus egyenlettel:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad /82/$$

Az egyenlet második tagjában $K_H [\eta]^2$ együttható az oldószer jóságára jellemző, vagyis az oldószer-polimer kölcsönhatás mértéke. A fenti összefüggés analóg az ozmometriánál ismert $\bar{M}/c = RT/M + Bc$ egyenlettel, ahol B második viriálegyüttható szintén a szolvatációra jellemző és így kapcsolatos a viszkozitásmérésből számítható HUGGINS-féle együtthatóval.

45. feladat

Polimerek molekulatömegének meghatározása kapilláris viszkoziméterrel

Eszközök: 2 db OSTWALD-féle kapilláris viszkoziméter, 2 db stopper óra, 1 db 100 cm³-es mérőlombik, 3 db 50 cm³-es mérőlombik, 1 db 10 cm³-es pipetta, 1 db mérőpipetta, 3 db 50 cm³-es főzőpohár.

Anyagok: a vizsgálandó polimer és a megfelelő oldószer, ill. oldószer-elegyek.

Útmutatás:

A vizsgálandó polimermintából 1g/100 cm³ töménységű törzsoldatot készítünk a 100 cm³-es mérőlombikban. (Epoxygyanták vizsgálata esetén a maximális töménység 4 g/100 cm³). A törzsoldatból hígítással egyre kisebb koncentrációjú oldatokat készítünk, úgy hogy a legkisebb töménység 0,2 g/100 cm³ legyen. Az így elkészített oldatsorozat viszkozitását megmérjük az OSTWALD-féle kapilláris viszkoziméterben oly módon, hogy mindig 10 cm³ oldatot töltünk be a folyadéktartályba. Stopper órával mérjük a két jel közötti átfolyási időt (t). A méréseket az egyre növekvő töménységnek megfelelő sorrendben végezzük. Végül a tiszta oldószer átfolyási idejét is meghatározzuk (t_0). A (81) egyenlet alapján kiszámítjuk η_{sp}/c értékeit és a 36. ábra szerint grafikus extrapolációval meghatározzuk a határviszkozitás ($[\eta]$) értékét az adott oldószerben, ill. oldószer-elegyben. A KUHN-MARK-HOUWINK egyenlet alapján kiszámítjuk a relatív molekulatömeget.