

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO TEHNOLOŠKI FAKULTET

KARAKTERIZACIJA POLIMERA

Ivka Klarić

(za internu upotrebu)

Split, 2007.

SADRŽAJ

I. STATISTIKA MAKROMOLEKULSKOG LANCA.....	1
1. Konfiguracija polimernih lanaca.....	1
1.1. Prosječna udaljenost krajeva lanca.....	1
1.2. Prosječni radius vrtnje	1
1.3. Modeli polimernih lanaca.....	3
1.4. Opći idealni izraz za h_{pr}	6
1.5. Konfiguracija polimernih molekula u razrijeđenoj otopini.....	8
1.6. Veza radiusa vrtnje i udaljenosti krajeva lanca.....	10
2. Funkcije raspodjele za polimernu konfiguraciju.....	11
II. POLIMERNE OTOPINE.....	13
1. Specifična svojstva prave otopine.....	13
2. Otapanje i bubrenje polimera.....	13
2.1. Čimbenici koji utječu na otapanje ili bubrenje polimera.....	15
2.2. Stupanj i kinetika bubrenja.....	15
2.3. Parametri topljivost.....	17
2.4. Izražavanje koncentracije polimernih otopina.....	17
3. Idealne i neidealne otopine – termodinamska svojstva.....	18
III. STATISTIČKA TERMODINAMIKA POLIMERNIH OTOPINA.....	23
1. Entropija miješanja prema teoriji rešetke otopine.....	23
2. Opće termodinamske relacije za polimerne otopine.....	25
2.1. Entropija miješanja.....	25
2.2. Entalpija miješanja.....	28
2.3. Gibbsova energija miješanja.....	29
3. Određivanje parametra χ_1	31
3.1. Određivanje χ_1 iz napona pare.....	31
3.2. Određivanje χ_1 iz osmotskog tlaka.....	32
4. Teorija razrijeđenih polimernih otopina.....	34
IV. FAZNE RAVNOTEŽE U POLIMERNIM SUSTAVIMA.....	38
1. Fazne ravnoteže u kapljevitim sustavima.....	38
1.1. Teorija binarnih sustava.....	40
1.2. Ternarni sustavi.....	44
1.3. Teorija frakcioniranja polimera.....	45
V. POLIDISPERZNOST I NJENO ODREĐIVANJE.....	49
1. Određivanje raspodjele molekulskih masa polimera.....	49
2. Frakcioniranje polimera.....	52
2.1. Frakcijsko taloženje dodatkom neotapala.....	54
2.2. Frakcijsko taloženje isparavanjem otapala.....	54
2.3. Frakcijsko taloženje hlađenjem.....	55
2.4. Direktna uzastopna ekstrakcija.....	55
2.5. Koacervacija.....	56
2.6. Ekstrakcija filma.....	56
2.7. Kolonsko frakcioniranje	57
2.8. Sumativno frakcioniranje.....	58
2.9. Turbidimetrijska titracija.....	58

2.10. Gel kromatografija.....	59
VI. METODE ODREĐIVANJA MOLEKULSKIH MASA I DIMENZIJA POLIMERNOG KLUPKA.....	64
1. Prosječna molekulska masa – definicija.....	64
2. Određivanje molekulskih masa.....	65
2.1. Membranska osmometrija	67
2.2. Rasipanje svjetlosti.....	71
2.3. Difuzija i ultracentrifugiranje.....	79
2.3.1. Difuzija.....	80
2.3.2. Ultracentrifugiranje.....	81
2.4. Viskozimetrija.....	86
VII. TEČENJE KONCENTRIRANIH OTOPINA I TALJEVINA POLIMERA...	95
1. Osnovni pojmovi.....	95
2. Metode mjerenja.....	98
3. Krivulje tečenja.....	99
4. Viskoznost taljevine.....	100
4.1. Ovisnost tečenja o molekulskim parametrima.....	102
4.2. Ovisnost tečenja o temperaturi.....	104
5. Viskoznost koncentriranih otopina.....	105
LITERATURA.....	107

I. STATISTIKA MAKROMOLEKULSKOG LANCA

1. Konfiguracija polimernih lanaca

U kemijskim formulama polimerni lanac obično se prikazuje se tako da su ponavljane jedinice projicirane kao kolinearne sekvence, npr. u polietilenu



Iz takvog prikaza ne može se vidjeti najznačajnija strukturna karakteristika polimernog lanca, tj. njegova sposobnost da poprimi veliki broj konformacija od kojih su granični oblici apsolutno fleksibilan lanac koji teži postati zbijeno klupko i kruti lanac potpuno ispružen u prostoru. Stoga je potrebno, u svrhu karakterizacije fleksibilnih polimera, definirati prosječne dimenzije molekula što se radi statističkim metodama. Pri tome se za računanje uzimaju sve konfiguracije jedne molekule u nekom vremenskom razdoblju ili se skup molekula promatra u određenom trenutku. Prosječne dimenzije koje se koriste za opisivanje prostornog razvoja fleksibilne polimerne molekule jesu:

- prosječna udaljenost krajeva lanca
- prosječni radius vrtnje.

1.1. Prosječna udaljenost krajeva lanca (end to end distance)

Prosječna udaljenost krajeva lanca dana je izrazom:

$$h_{pr} = (\bar{h}^2)^{1/2} \quad (1-1)$$

gdje je \bar{h} udaljenost krajeva lanca u danoj konfiguraciji, a prosjek je uzet za sve moguće konfiguracije. Da bi se ova veličina izračunala najbolje ju je izraziti vektorski. Pri tome je \vec{h} vektor povučen od jednog do drugog kraja polimernog lanca u pojedinoj konfiguraciji, pa se jednačba (1-1) može pisati kao

$$h_{pr} = (\bar{h}^2)^{1/2} = (\overline{\vec{h} \cdot \vec{h}})^{1/2} \quad (1-2)$$

(\vec{h} je oznaka vektorske veličine. Skalarni produkt vektora $\vec{h} \cdot \vec{h} = h^2$).

1.2. Prosječni radius vrtnje (radius of gyration)

Prosječni radius vrtnje definira se uz pretpostavku da je polimerni lanac skup elemenata mase m_i od kojih je svaki smješten na udaljenosti r_i od centra mase. Radius vrtnje R , za danu konfiguraciju, dan je izrazom:

$$R^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \quad (1-3)$$

za jednu molekulu, odnosno jednu konfiguraciju. Prosječni radius vrtnje svih konfiguracija jest:

$$R_G = \left(\overline{R^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \right)^{1/2} \quad (1-4)$$

Član $\sum_i m_i$ ne zavisi o konfiguraciji. $\sum_i m_i r_i^2$ je suma $m_i r_i^2$ preko svih elemenata mase i preko svih konfiguracija, pa se redoslijed matematičkih operacija sumiranja može zamijeniti:

$$R_G = \left(\overline{R^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \right)^{1/2} \quad (1-5)$$

Ako se uzme da su svi elementi mase identični i da ih je u lancu σ , jed. (1-5) prelazi u

$$R_G = \left(\overline{R^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sum_i \bar{r}_i^2}{\sum_i m_i} \right)^{1/2} \quad (1-6)$$

Simbol σ označava prosječni broj elemenata mase po lancu ili broj veza između njih. Posljednja veličina za jedan je manja od prve. U jednostavnim slučajevima σ je jednak stupnju polimerizacije ali ne mora biti, jer logična strukturna jedinica za dimenzijsko razmatranje ne mora biti jednaka logičnoj jedinici za računanje stupnja polimerizacije.

Radius vrtnje također je prikladno izraziti vektorski. Ako je \vec{r}_i vektor koji ide od centra mase do i -tog elementa mase, jed. (1-6) postaje:

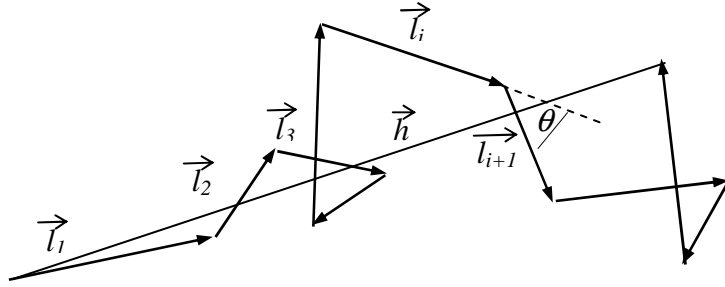
$$R_G = \left(\overline{R^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{r}_i}{\sum_i m_i} \right)^{1/2} \quad (1-7)$$

Pokazalo se da za sve fleksibilne linearne lance postoji jedinstvena relacija između h_{pr} i R_G pa je dovoljno razmatrati jednu od ovih veličina. Za neke jednostavnije modele polimernog lanca ta veličina je udaljenost krajeva lanca.

1.3. Modeli polimernih lanaca

MODEL POTPUNO SLOBODNOG POLIMERNOG LANCA

Promatra se hipotetski lanac (sl. 1-1) sastavljen od $\sigma+1$ ekvivalentnih elemenata povezanih sa σ veza različite dužine l_i . Valentni kutevi θ između susjednih veza bez ikakvih su ograničenja i mogu poprimiti sve vrijednosti između 0 i π s jednakom vjerojatnošću. Kut rotacije ϕ također je bez ograničenja.



Slika 1-1. Potpuno slobodan polimerni lanac prikazan vektorski u dvije dimenzije

Na sl. 1-1 vektor udaljenosti krajeva lanca suma je vektora veza u danoj konfiguraciji, tj. $\vec{h} = \sum_{i=1}^{\sigma} \vec{l}_i$. Prema jed. (1-2) bit će:

$$\overline{h^2} = \vec{h} \cdot \vec{h} = \overline{\left(\sum_{i=1}^{\sigma} \vec{l}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^{\sigma} \vec{l}_j \right)} \quad (1-7a)$$

Indeks j u drugoj sumi istog je značenja kao i u prvoj. Različiti indeksi upotrijebljeni su da pokažu da se svaki član prve sume množi sa svakim članom druge sume. Dalje je:

$$\overline{h^2} = \sum_{i=1}^{\sigma} \sum_{j=1}^{\sigma} \left(\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j} \right) \quad (1-8)$$

Skalarni produkt $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1} = l_i \cdot l_{i+1} \cos \theta$, l_i i l_{i+1} su apsolutne vrijednosti dužine dvaju uzastopnih vektora veze, a θ je kut između njihovih pozitivnih smjerova. Za potpuno slobodan (neograničen) lanac θ može poprimiti u različitim konfiguracijama sve moguće vrijednosti s jednakom vjerojatnošću, pa će prosjek preko svih konfiguracija biti:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1}} = l_i \cdot l_{i+1} \overline{\cos \theta} = 0 \quad (1-9)$$

jer su pozitivne i negativne vrijednosti $\cos \theta$ jednake.

Slično tome, svi drugi članovi sume (1-8) za koje je $i \neq j$ nestaju dok članovi $i=j$ ostaju i svaki je l_i^2 . Dakle, suma postaje:

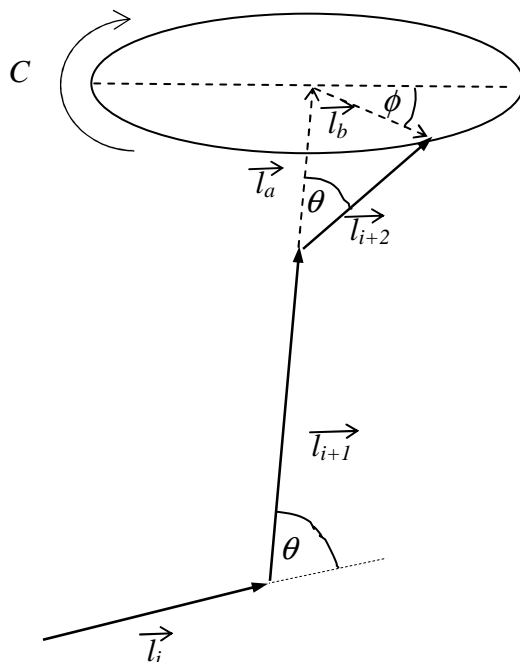
$$\bar{h}^2 = \sum_{i=1}^{\sigma} l_i^2 = \sigma \bar{l}_i^2 = \sigma l_{pr}^2 \quad (1-10)$$

Za polimetilenski lanac u kojem su sve veze identične i imaju jednaki l , u jed. (1-10) umjesto l_{pr}^2 dolazi \bar{l}^2 . Naravno nije poznat polimerni lanac konformacije točno definirane ovim modelom, ali statistička svojstva realnog lanca za koji je kut θ stalan a ϕ ograničen vrlo su slična svojstvima potpuno slobodnog lanca.

MODEL POLIMETILENSKOG LANCA UZ PRETPOSTAVKU SLOBODNE ROTACIJE OKO VEZOVA

Dugi polimetilenski lanac (prema sl. 1-2) sastavljen je od $\sigma+1$ C-atoma povezanih sa σ veza identične dužine ($l=15,4$ nm) i fiksnog kuta između uzastopnih veza ($\theta=70^\circ 32'$).

Zbog navedenih ograničenja dužine veza i kuta, jed.(1-9) i (1-10) su nevažeće. Članovi sume (1-8) izračunavaju se prema sl. 1-2 koja predstavlja tri uzastopne veze polimetilenskog lanca, od kojih su prve dvije u ravnini papira dok vektor \vec{l}_{i+2} može imati bilo koji položaj u prostoru određen kutom rotacije ϕ koji je potpuno neograničen.



Slika 1-2. Tri uzastopne veze polimetilenskog lanca

Suma (1-8) sadržava sljedeće članove:

ČLAN	VRIJEDNOST	BROJ ČLANOVA
$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_i}$	l^2	σ
$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+1}}$	$l^2 \cos \theta$	$2(\sigma-1)$
$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2}}$	$l^2 \cos^2 \theta$	$2(\sigma-2)$
\vdots	\vdots	\vdots
$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+k}}$	$l^2 \cos^k \theta$	$2(\sigma-k)$

Produkt $\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2}}$ dobiven je rastavljanjem vektora \vec{l}_{i+2} u dvije komponente, \vec{l}_a (paralelna s \vec{l}_{i+1}) i \vec{l}_b (okomita na \vec{l}_{i+1}). Stoga je:

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_{i+2}} = \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_a} + \overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_b} \quad (1-11)$$

Prema slici 1-2 dužine l_a i l_b su stalne, a njihove apsolutne vrijednosti su $l_a = l \cos \theta$, $l_b = l \sin \theta$. Zato je

$$\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_a} = l_i \cdot l_a \cdot \cos \theta = l \cdot l \cdot \cos \theta \cos \theta = l^2 \cos^2 \theta \quad (1-12)$$

Krajnja točka vektora \vec{l}_{i+2} na slici 1-2 može se naći bilo gdje na kružnici C. Pretpostavka slobodne rotacije ekvivalentna je pretpostavci da su sve vrijednosti kuta ϕ na sl. 1-2 jednako vjerojatne. Tako je $\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_b} = 0$, jer ako zamislimo vektor \vec{l}_i povučen tako da završava u centru kružnice C bit će za danu konfiguraciju $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_b = l_i \cdot l_b \cdot \cos \alpha$ (α je kut između \vec{l}_i i \vec{l}_b) tj. $l^2 \cdot \sin \phi \cos \alpha$, gdje se samo α mijenja od konfiguracije do konfiguracije. Za svaku konfiguraciju neke vrijednosti α , postoji jednako vjerojatna konfiguracija za koju ovaj kut ima vrijednost $(180 - \alpha)$, tj. za koju je $\vec{l}_i \cdot \vec{l}_b = -l^2 \cdot \sin \phi \cos \alpha$. Stoga prosječna vrijednost $\overline{\vec{l}_i \cdot \vec{l}_b}$ mora biti nula.

Ostali članovi sume dobiveni su na analogan način. Uzevši sve izračunate prosjeke jed. (1-8) postaje:

$$\overline{h^2} = l^2 \left[\sigma + 2(\sigma-1)\cos \theta + 2(\sigma-2)\cos^2 \theta + \dots + 2(\sigma-k)\cos^k \theta + \dots + 2\cos^{\sigma-1} \theta \right] \quad (1-13)$$

za $k=\sigma-1$

U promatranom polimernom lancu σ je dovoljno velik (nekoliko stotina i više) pa sve izraze $(\sigma - k)$ možemo zamijeniti sa σ :

$$\overline{h^2} = \sigma l^2 \left[1 + 2\cos \theta + 2\cos^2 \theta + 3\cos^3 \theta + \dots \right] \quad (1-14)$$

U jed. (1-14) $\cos \theta$ uvijek je manji od jedinice pa je izraz u zagradama konvergentan red.

$$\bar{h}^2 = \sigma l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad (1-15)$$

Za polimetilenski lanac $\cos \theta$ je 0,333 a $\bar{h}^2 = 2,00\sigma l^2$. Ovaj izraz može se primijeniti na svaki lanac jednostruko vezanih C-C atoma bez obzira na njegove postrane supstituente. Jed. (1-15) primjenjuje se na bilo koji dugi fleksibilni lanac identičnih elemenata vezanih vezama fiksne dužine i fiksnih valentnih kutova. Ako je kut veze 90° , jed. (1-15) prelazi u (1-10). Za $\cos \theta \approx 1$, tj. $\theta \approx 0$ ($\theta \approx 180^\circ$ fizikalno je nemoguće), jed. (1-15) je netočna. Lanac koji ima $\theta \approx 0$ ne predstavlja fleksibilnu molekulu već je bliži krutoj štapičastoj molekuli male fleksibilnosti. Jed. (1-15) također je neupotrebljiva za kratke lance (pr. zasićeni ugljikovodici s manje od 100 C-atoma) pa se koristi jed. (1-13).

MODEL DJELOMIČNO UKRUĆENOG POLIMERNOG LANCA

Poznato je da je rotacija oko jednostrukih veza općenito ograničena, pa stoga određene vrijednosti kuta rotacije ϕ postaju manje vjerojatne (sl. 1-2). Zbog navedenog ograničenja rotacije polimernog lanca u jed. (1-15) uvodi se dodatni faktor:

$$\bar{h}^2 = \sigma l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \phi}}{1 - \overline{\cos \phi}} \quad (1-16)$$

Za potpuno slobodnu (neograničenu) rotaciju, prosječna vrijednost $\overline{\cos \phi} = 0$, pa jed. (1-16) prelazi u (1-15).

Jed. (1-16) nema općenitu korist jer je teorijsko izračunavanje $\overline{\cos \phi}$ obično nemoguće. Stoga se koristi empirijski postupak za uzimanje u obzir ograničene rotacije.

1.4. Opći idealni izraz za h_{pr}

Za pretpostavljene modele polimernih lanaca izrazi za izračunavanje h_{pr} su:

$$\bar{h}^2 = \sigma l^2 \quad \dots\dots\dots \text{potpuno slobodan lanac}$$

$$\bar{h}^2 = \sigma l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \quad \dots\dots\dots \text{lanac ograničenog valentnog kuta i slobodne rotacije}$$

$$\bar{h}^2 = \sigma l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \cdot \frac{1 + \overline{\cos \phi}}{1 - \overline{\cos \phi}} \quad \dots\dots\dots \text{lanac ograničenog valentnog kuta i ograničene rotacije}$$

Svaki od navedenih izraza sadrži dva faktora: jedan ovisan o prirodi polimera (sadrži l , θ i ϕ) i drugi ovisan samo o dužini lanca. Zato se za sve duge fleksibilne lance može napisati

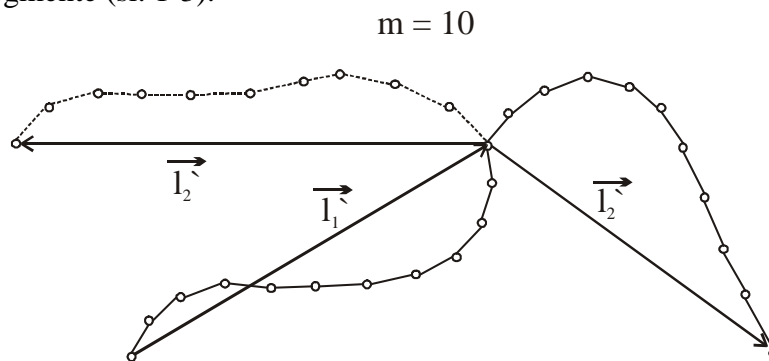
$$\bar{h}^2 = \beta^2 \sigma \quad (1-17)$$

gdje je β^2 konstanta karakteristična za prirodu polimera a ovisna je samo o temperaturi jer sloboda rotacije u molekulama zavisi o temperaturi.

Prednost jed. (1-17) je u tome što se fleksibilni lanci ograničene rotacije mogu matematički obraditi kao da su potpuno slobodni lanci s dužinom veze β koja je veća od prosjeka l_{pr} (usporedi s jed. 1-10). Za potpuno slobodan lanac $\beta = l_{pr}$, za polimetilenski lanac neograničene rotacije $\beta = 2^{1/2} l_{pr}$, dok je za većinu sintetskih polimera $\beta \approx 3 l_{pr}$. Jasno je da porastom ograničenja u molekuli raste vrijednost β pa se općenito omjer β/l_{pr} uzima kao mjera za lakoću rotacije ili krutost polimernog lanca, a jed. (1-17) općenito se može primijeniti na sve polimerne "fleksibilne lance", bez obzira na ograničenje rotacije.

"Fleksibilan" lanac je onaj lanac čiji je svaki dio (jedinica mase) nasumce smješten u odnosu na neku drugu susjednu jedinicu. Kod polimetilenskog lanca zbog ograničenog valentnog kuta, statistički raspored ne javlja se između susjednih jedinica mase nego tek od treće sljedeće jedinice (sl. 1-2). Položaj desete sljedeće jedinice bit će sasvim statistički u odnosu na početnu točku lanca. Poopćavajući ovu sliku "fleksibilni" lanac definiran je kao lanac u kojem vektor povučen od jedne strukturne jedinice prema drugoj strukturnoj jedinici položaja \underline{m} može poprimiti bilo koju dužinu ili orijentaciju ako se \underline{m} odabere dovoljno dugačak. Lančaste molekule tada mogu biti fleksibilne usprkos znatnom ograničenju između strukturne jedinice i njenih bližih susjeda.

Ako se uzme da m strukturnih jedinica zajedno čine statistički segment (dio lanca čiji je raspored u prostoru nezavisan o rasporedu njegovih susjednih dijelova), polimerna se molekula, fleksibilna prema navedenoj definiciji, može rastaviti na takve statističke segmente (sl. 1-3).



Slika 1-3. Dvodimenzijски dijagram relativno krutih lanaca u zavisnosti od statističkih dužina. Sve veze su jednake dužine i jednakog kuta veze. Vektori koji povezuju elemente mase s desetim sljedećim elementom statistički su orijentirani. Alternativni dozvoljeni položaji prikazana su za vektor \vec{l}_2 .

Broj vektora potrebnih da se predstavi konfiguracija bit će $\sigma = \sigma/m$, gdje je $\sigma+1$ broj osnovnih strukturnih jedinica. Dužina svakog vektora \vec{l}_i općenito je različita, a kutovi između njih potpuno su proizvoljni (s. 1-3). Ako se osigura da je lanac dugačak i \underline{m} razumno malen te da je $\sigma = \sigma/m$ još dovoljno velik za statističku

analizu, polimerni lanac opisan vektorima \vec{l}_i postaje potpuno neograničen (slobodan). Na njega se stoga može primijeniti jed. (1-10):

$$\bar{h}^2 = \sigma' \bar{l}_i'^2 = \sigma' l_e^2 = \frac{\sigma l_e^2}{m} \quad (1-18)$$

gdje je l_e^2 srednji kvadrat dužine statističkog elementa, tzv. Kuhnova statistička dužina segmenata.

Uspoređivanjem jed. (1-18) i (1-17) slijedi da je $\beta^2 = l_e^2/m$ tj. da hipotetski neograničeni lanac ima jednaki broj segmenata σ kao realni lanac s većom dužinom segmenata. Slijedi da lanac s većim ograničenjem rotacije mora biti duži nego onaj fleksibilniji za upotrebu jed. (1-17).

Nije moguće organizirati eksperiment u kojem se direktno mjeri h_{pr} . Izuzetak su polimeri sastavljeni od polarnih monomera kod kojih je ukupni prosječni dipolni moment $\bar{\mu}^2 = \sigma \mu_0^2$ (μ_0 je moment svake monomerne jedinice).

Treba još napomenuti da je češće interesantno znati relaciju između \bar{h}^2 i molekulske mase, nego između \bar{h}^2 i σ . Budući da je $\sigma = M/M_0$, jed. (1-17) može se napisati kao

$$\bar{h}^2 = \beta^2 \frac{M}{M_0} \quad (1-19)$$

gdje je M_0 molekulska masa strukturne jedinice uzete za definiciju σ i ne mora biti jednaka molekulskoj masi obične monomerne jedinice.

1.5. Konfiguracija polimernih molekula u razrijeđenoj otopini

Kod izvođenja jednadžbi u prethodnim poglavljima zanemarene su bile interakcije polimernih molekula (intermolekulske) i interakcije segmenata pojedinog polimernog lanca (intramolekulske) kao što se i kod jednadžbe idealnog plina zanemaruju sekundarne interakcije plinskih molekula. U slučaju plinskih molekula interakcije koje uzrokuju neidealnost su: privlačenje zbog disperzijskih sila i odbijanje (prvenstveno kod visokog tlaka) zbog nesposobnosti dviju molekula da zauzmu istu točku u prostoru.

Kod polimernih otopina se osim sila između polimernih molekula (ili segmenata) moraju još promatrati i sile između otapala i polimernih molekula.

Postoji bitna razlika između neidealnih plinova i neidealnih polimernih otopina. Sekundarne interakcije u plinovima postaju beznačajne razrijeđenjem do niskih tlakova ($P \rightarrow 0$). Kod polimernih otopina smanjenjem koncentracije smanjuje se interakcija različitih polimernih molekula (sekundarne interakcije), ali su interakcije različitih segmenata iste polimerne molekule (intramolekulske interakcije) prisutne su i u idealnoj otopini beskonačnog razrijeđenja. Te interakcije mogu biti: interakcije bliskog poretka (short-range interaction) između susjednih segmenata u lancu koje uzrokuju ograničenu rotaciju molekule i interakcije dalekog poretka (long-range interaction) između udaljenih segmenata molekule.

U razrijeđenoj otopini zbog nemogućnosti različitih segmenata jedne molekule da zauzmu isti prostor slijede dvije posljedice:

- a) statistički tretman uzima molekulu kao skup bezdimenzijskih masenih točaka vezanih vektorima, a sve moguće konfiguracije smatraju se jednako vjerojatnim kod izračunavanja \bar{h}^2 . Između promatranih konfiguracija moraju postojati neke u kojima jedan ili više realnih segmenata određenog volumena žele zauzeti prostor već zauzet drugim segmentima. Takve su konfiguracije nemoguće. Konfiguracije ove vrste pojavit će se češće u kompaktnim konfiguracijama s malim \bar{h}^2 nego u više ispruženim, tako da je netto efekt porast \bar{h}^2 . Udaljenost krajeva lanca računata prethodnim metodama je dakle idealna vrijednost (\bar{h}_0^2) a prava vrijednost (\bar{h}^2) mora biti veća. Flory i Fox definirali su empirijsku funkciju α koja uzima u obzir realno stanje otopine:

$$\bar{h}^2 = \alpha^2 \bar{h}_0^2 = \alpha^2 \beta^2 \sigma \quad (1-20)$$

- b) vjerojatnost da neki segment zauzima prostor već popunjen s drugim segmentom raste s brojem segmenata u lancu; tj. empirijska funkcija α ovisna je o molekulskoj masi pa se α naziva interakcijskim parametrom.

U polimernim otopinama koje se smatraju dovoljno razrijeđenima neke će konfiguracije biti preferirane. Primjerice u dobrom otapalu više su izražene interakcije polimernih segmenata i otapala, što rezultira povećanjem dimenzija polimerne molekule, te ona postaje više ispružena ($\alpha > 1$). Za slaba otapala interakcije polimerni segment - otapalo manje su od interakcija pojedinih segmenata molekule što uvjetuje klupčanje polimernog lanca i smanjenje njegovih dimenzija ($\alpha \approx 1$). Ako su interakcije polimer – otapalo jednake po iznosu interakciji polimernih segmenata, govori se o indiferentnom ili idealnom otapalu ($\alpha = 1$). To nije istovjetno idealnom stanju jer sile ovdje postoje ali su uravnotežene (theta stanje). U slučaju $\alpha < 1$ otopina polimera je nestabilna i dolazi do odijeljivanja faza.

Volumen koji zauzimaju segmenti makromolekule u otapalu vrlo je velik u odnosu na male molekule otapala. Taj volumen se naravno ne može zanemariti, što čine idealni sustavi ($V=0$, volumen je točkast). Zbog ovoga se makromolekulski sustavi ne mogu tretirati po zakonima klasične kemije.

Tipična polimerna otopina opisana je relacijom:

$$\alpha = \text{konst.} M^{0,1} = \text{konst.} \sigma^{0,1} \quad (1-21)$$

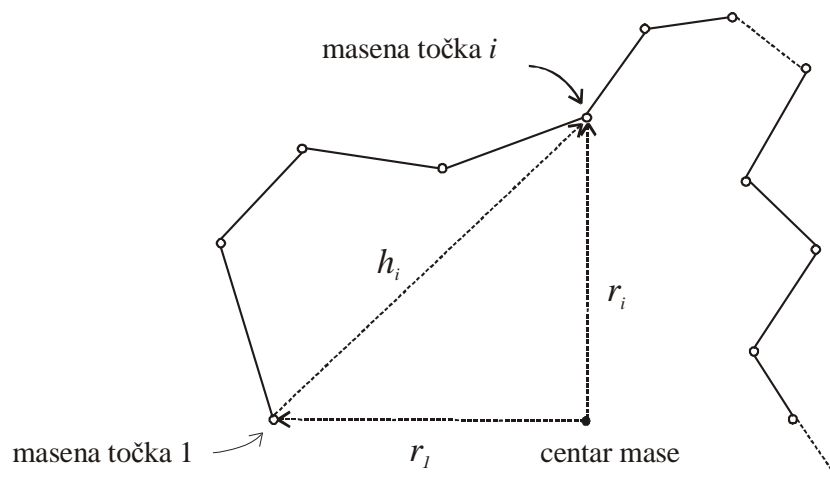
U vezi s tim prosječna udaljenost krajeva lanca ovisi o molekulskoj masi:

$$h_{pr} = \text{konst.} M^{0,5-0,9} \quad (1-22)$$

Za idealno otapalo eksponent je 0,5; za jako dobro otapalo 0,9 a za potpuno kruti lanac u kojem je dozvoljena jedna konformacija eksponent je 0,99 ili 1,00.

1.6. Veza radiusa vrtnje i udaljenosti krajeva lanca

Relaciju između prosječne udaljenosti krajeva linearnog polimera i njegovog prosječnog radiusa vrtnje izveli su Zimm i Stockmayer, a prema sl. 1-4.



Slika 1-4. Prikaz vektora koji se koriste za vezu radiusa vrtnje i udaljenosti krajeva lanca

Točke predstavljaju središta mase individualnih identičnih elemenata fleksibilnog polimernog lanca. Ti elementi su uzastopne ponavljane jedinice, njihovi dijelovi ili statističke jedinice neke druge vrste.

Prosječni radius vrtnje zadan je relacijom:

$$\bar{R}_G^2 = \frac{\bar{h}^2}{6} = \frac{\alpha^2 \beta^2 \sigma}{6} = \frac{\alpha^2 \beta^2 M}{6M_0} \quad (1-23)$$

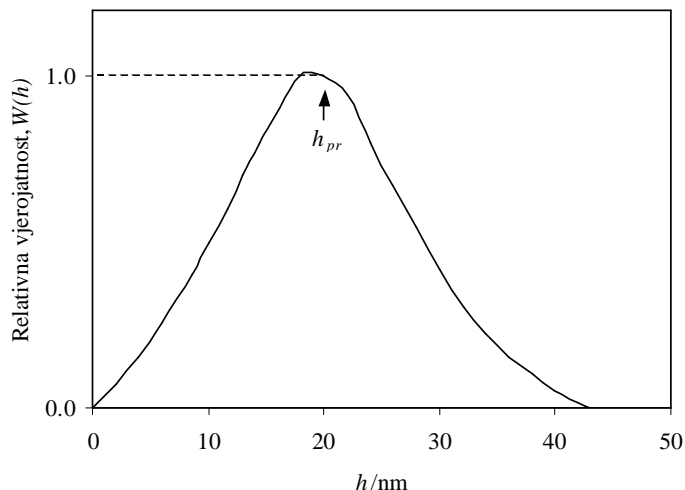
gdje je β efektivna dužina segmenta (za većinu polimera $\beta = 3l_{pr}$). Ona je konstantna za danu vrstu polimera, neovisna je o otapalu i molekulskoj masi, ali ovisi o temperaturi. Međutim α je veoma ovisan o otapalu, manji je ili jednak jedinici za slabo otapalo, a veći je od jedinice za indiferentno ili dobro otapalo.

Ako se jednačbe za h_{pr} i R_G žele primijeniti na polimere određene raspodjele molekulskih masa treba izvršiti dodatni proces uprosječivanja jer su kod izvođenja jednačbi bili pretpostavljeni monodisperzni polimeri (σ je uvijek isti). Kod eksperimenata za izvođenje R_G koriste se dobro frakcionirani polimerni uzorci.

Pojam udaljenosti krajeva lanca ne može se primijeniti na razgranati polimer. Njegove molekule opisuju se radiusom vrtnje, koji je za razgranate molekule manji nego za odgovarajuće linearne. Zimm i Stockmayer pokazali su računski da jedna točka razgranatosti smanjuje R_G^2 linearnog lanca od $R_G^2 = \sigma l_{pr}^2 / 6$ na $0,9 \sigma l_{pr}^2 / 6$, a dvije točke grananja smanjuju radius na $0,83 \sigma l_{pr}^2 / 6$.

2. Funkcije raspodjele za polimernu konfiguraciju

Često je potrebno osim prosječnih dimenzija fleksibilnih polimernih molekula poznavati i njihovu raspodjelu preko svih mogućih konfiguracija. Dakle, traži se funkcija raspodjele $W(h)dh$, odnosno vjerojatnost da se udaljenost krajeva polimerne molekule nađe između h i $h+dh$ bez obzira na smjer vektora \vec{h} . Na slici 1-5 pokazano je da raspodjela udaljenosti krajeva lanca slijedi Gaussovu krivulju raspodjele.



Slika 1-5. Gaussova funkcija raspodjele udaljenosti krajeva lanaca

Vjerojatnost da se krajevi polimerne molekule dodiruju ($h=0$) mala je kao i vjerojatnost da je polimerni lanac maksimalno izdužen. Najvjerojatnija udaljenost krajeva lanca je približno jednaka h_{pr} , a makromolekula takvih dimenzija naziva se "Gaussovo klupko".

Za izračunavanje prosječne raspodjele svih segmenata prema centru mase, tj. gustoće segmenata ρ (broj segmenata po kubnom centimetru) koristi se relacija:

$$\rho = A e^{-B^2 r^2} \quad (1-24)$$

gdje je

$$A = \sigma \left(\frac{3}{2\pi R_G^2} \right)^{3/2} \quad (1-25)$$

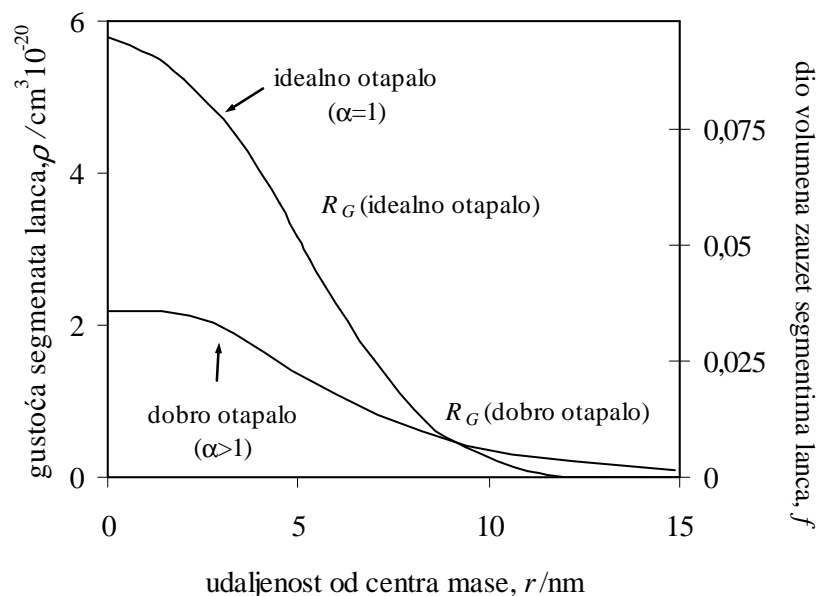
$$B^2 = \frac{3}{2R_G^2} \quad (1-26)$$

U centru mase ($r=0$) gustoća klupka je najveća i smanjuje se prema kraju klupka tj. porastom udaljenosti r (1-23). Uz $\bar{R}_G^2 = \frac{\alpha^2 \beta^2 \sigma}{6}$ i za $r=0$ gustoća je $\rho=A$ pa slijedi:

$$\rho = \frac{27}{\pi^{3/2} \alpha^3 \beta^3 \sigma^{1/2}} \quad (1-27)$$

Gustoća segmenata u klupku smanjuje se porastom dužine lanca prema (1-27) i veća je u slabom otapalu ($\alpha \approx 1$) nego u dobrom ($\alpha > 1$).

Prema slici 1-6 gustoća klupka smanjuje se udaljavanjem od centra mase kao i utjecajem dobrog otapala koje smanjuje maksimalnu gustoću. U takvom se otapalu polimerno klupko ekspandira u prostoru.



Slika 1- 6. Raspodjela segmenata oko centra mase.

Interesantno je znati koliki udjel stvarnog prostora kojeg zauzima neko polimerno klupko zauzimaju segmenti a koliki molekule otapala u međuprostorima. Množenjem gustoće segmenta ρ s volumenom segmenata τ dobije se da je udio prostora kojeg zauzimaju segmenti $f = \rho \cdot \tau$. Za većinu organskih polimera τ je od 0,1 do 0,2 nm³, dok je $f \approx 5\%$, što znači da 95% ukupnog volumena polimernog klupka otpada na molekule otapala pa je to struktura vrlo prožeta otapalom. Iz slike 1-6 može se također zaključiti na važno svojstvo fleksibilnih polimernih klupaka da sama polimerna molekula može biti sklopčana u prostoru koji je nekoliko stotina puta veći nego volumen stvarno zauzet segmentima molekule. U razrijeđenoj otopini taj prostor je ispunjen otapalom, a u uzorku čistog polimera segmentima drugih polimernih molekula.

II. POLIMERNE OTOPINE

Interakcija polimera s niskomolekulskim tekućinama koja rezultira bubrenjem i otapanjem polimera, od velike je praktične važnosti u preradi i primjeni polimera. Primjerice, sintetska vlakna i filmovi proizvode se iz otopina, lakovi i ljepila su polimerne otopine, a proces omekšavanja u proizvodnji polimernih materijala temelji na bubrenju polimera u omekšavalima. Osim toga polimerni proizvodi često su tijekom uporabe u kontaktu s različitim tekućim medijima (benzin, ulje, voda itd.) i vrlo je važno da pri tome s njima ne reagiraju.

1. Specifična svojstva prave otopine

Otapanje je poseban slučaj raspodjele jedne komponente u drugoj pri čemu komponente međusobno ne reagiraju. Nastaju disperzni sustavi koji se prema stupnju dijeljenja komponenata (disperznosti) svrstavaju u: suspenzije, koloidne i prave otopine. Prave otopine su molekularno disperzni sustavi u kojima su komponente dispergirane do molekula, atoma ili iona. Njihova karakteristična svojstva su:

Afinitet između komponenata i spontano nastajanje otopine

Prave otopine stvaraju se samo onda kad postoji interakcija između komponenata. Tada, u direktnom kontaktu dispergiranje komponenata nastaje spontano bez trošenja vanjskog rada. Takva spontana disperzija je otopina.

Konstantna koncentracija u vremenu

Komponente koje se miješaju mogu biti potpuno topljive u svim proporcijama ili djelomično topljive kada je miješanje ograničeno. Miješanjem se postiže određena konačna koncentracija otopine koja je pri konstantnom tlaku i temperaturi konstantna.

Homogenost tj. prisustvo jedne faze u otopini

Moguća fazna stanja su plinsko, kapljevito i kristalno. (Faza je homogen, fizički određen i mehanički odjeljiv dio sustava).

Termodinamska stabilnost ili ravnotežno stanje

Sustav je termodinamički stabilan ako se njegovim nastajanjem smanjuje Gibbsova energija G tj. ako je $G_{otopine} < \sum G_{komponenta}$ ($\Delta G < 0$). U stanju ravnoteže $G_{otopine} = \sum G_{komponenta}$ ($\Delta G = 0$).

2. Otapanje i bubrenje polimera

Polimer se spontano otapa u izravnom kontaktu s nekim tekućinama (prirodna guma u benzenu) ili pak ne pokazuje nikakve znakove topljivosti (prirodna guma u vodi). Spontano stvorena polimerna otopina ima, osim svojstava pravih otopina, još neka specifična svojstva koja je razlikuju od otopina niskomolekulskih tvari, a to su: sposobnost bubrenja, velika viskoznost, spora difuzija i nemogućnost prolaska kroz

polupropusnu membranu. Ova su svojstva uvjetovana velikom razlikom veličine čestica polimera i otapala.

Otapanje polimera složeni je proces koji uključuje tri stupnja. Stavljanjem polimera u otapalo nema vidljivih znakova interakcije. Zatim, molekule otapala difundiraju u polimer koji ih apsorbira stvarajući gel. Pritom polimer povećava masu i volumen a neizbježno se mijenja i polimerna struktura. Ovaj stupanj obično je odgovoran za cjelokupnu brzinu procesa otapanja polimera. Konačno se nabubrene polimerne čestice razmaknu i difundiraju odvojeno dok se stvori prava otopina, odnosno jedna, homogena faza.

Bubrenje polimera može biti ograničeno i neograničeno. Neograničeno bubrenje je ono koje spontano prelazi u otapanje. Pojava je istovjetna otapanju niskomolekulskih tekućina (pr. voda i etanol) kada one penetriraju jednakim brzinama jedne u drugu. Kod polimernih otopina razlike u pokretljivosti molekula polimera i niskomolekulskog otapala vrlo su velike pri čemu se molekule otapala brzo kreću u polimernu fazu i izazivaju interstrukturno bubrenje (razmicanje molekulskih klupaka amorfnog polimera). Dobra otapala penetriraju dalje unutar klupka i uzrokuju intrastrukturno bubrenje, odnosno otapalo se uvlači između segmenata pojedinih polimernih molekula. Stvoreni nabubreni polimer otopina je niskomolekulske tekućine u polimeru, a uz njega postoji i sloj čiste niskomolekulske tekućine. Nakon nekog vremena, kada su polimerni lanci dovoljno razmaknuti, oni počinju polako difundirati u otapalo. Stvara se razrijeđena otopina polimera u otapalu nasuprot otopine otapala u polimeru. Nakon dužeg vremena koncentracije obaju slojeva izjednače se i nastaje homogeni jednofazni sustav.

Ograničeno bubrenje je proces kod kojeg se nakon apsorpcije otapala u polimeru ne događa spontano otapanje nabubrenog polimera jer se polimerni lanci ne odijele potpuno jedan od drugoga. Nastaju dvije faze koje su u ravnoteži. Jedna faza je otopina otapala u polimeru i čisto otapalo za potpuno netopljiv polimer, a druga je razrijeđena otopina polimera u otapalu. Razlikuju se ograničeno bubrenje linearnih i umreženih polimera. U prvom slučaju energija interakcije polimernih lanaca veća je od sile između polimera i otapala, ali povišenjem temperature može se postići neograničeno bubrenje. Lanci umreženih polimera se, međutim, neće moći odijeliti niti povišenjem temperature pa su takvi polimeri netopljivi i mogu samo bubriti tvoreći gelove.

U vezi s ovim, kod pripreme polimernih otopina polimeru se najprije doda samo onoliko otapala koliko je dovoljno da se površina pokrije tankim slojem. To uzrokuje bubrenje polimera, a tada se dodaje preostalo otapalo uz miješanje.

Ponekad je polimer potpuno netopljiv pa otopina može sadržavati male čestice nabubrenog umreženog polimera tzv. "gelite". Indeks loma im je sličan indeksu loma otapala i teško se uoče vizualno pa ih treba promatrati u toku svjetlosti. Prisutnost netopljivih čestica u otopini nekad je posljedica sporog procesa otapanja, koji se stoga pospješi zagrijavanjem. Pri tome treba biti vrlo oprezan jer može doći do dodatnog umreženja, oksidacije ili degradacije polimera.

Bubrenje polimera uključuje kidanje samo intermolekulskih veza polimernih lanaca, a ne i kemijskih. Međutim, u brojnim slučajevima u nabubrenom polimeru razvije se tlak toliki da je sposoban prekinuti čak i kemijske veze.

2.1. Čimbenici koji utječu na otapanje ili bubrenje polimera

Kemijska struktura

Otapanje se događa ako su privlačne sile između otapala i polimera veće od onih između polimernih molekula. Privlačenje otapalo – otopljena tvar najveće je kod molekula slične polarnosti, tj. kada jedinice polimernog lanca imaju polarnost blizu polarnosti molekula otapala. Kod velikih razlika polarnosti, ne dolazi niti do bubrenja niti do otapanja. Primjerice, nepolarni polimeri (poliizopren, polibutadien) otapaju se u zasićenim ugljikovodicima, ali u polarnim tekućinama ne (voda, alkohol). Polarni polimeri (celuloza, polivinilalkohol) ne reagiraju s ugljikovodicima, ali u vodi bubre. Polimeri koji sadrže skupine srednje polarnosti (polistiren) otapaju se u tekućinama srednje polarnosti (toulén, benzen, ksilen, metiletilketon). Utjecaj kemijske strukture može se kvantitativno objasniti u pojmu parametra topljivosti (vidi dalje).

Fleksibilnost polimernog lanca

Mehanizam otapanja polimera obuhvaća odvajanje lanaca jednog od drugog i njihovu difuziju u otapalo. Oba procesa ovise o fleksibilnosti lanca. Fleksibilni lanci, koji se mogu pokretati premještanjem samo segmenata, lako se odvoje jedni od drugih djelovanjem otapala. Kruti lanci ne mogu se pokretati u dijelovima pa odijeljivanje takvih lanaca zahtijeva veliku količinu energije koja je pri običnim temperaturama nedostatna.

Molekulska masa polimera

Topljivost polimera smanjuje se porastom njegove molekulske mase jer je energija interakcije veća između dugih polimernih lanaca nego između kratkih. Ovo je osnova postupka frakcioniranja polimera.

Kristaličnost

Kristalični polimeri manje su topljivi od odgovarajućih amorfnih zbog prisustva jakih intermolekulskih sila koje treba prevladati da bi se postigla topljivost. To zahtijeva znatnu energiju pa su kristalični polimeri često topljivi samo iznad ili blizu njihove točke taljenja (pr. polietilen se otapa pri 140°C u dekahidronaftalenu).

Kemijska umreženja

Da bi se polimer učinio netopljivim dovoljno je stvoriti najmanje jednu vezu između svaka dva lanca. Tako je za vulkanizaciju gume sa sumporom dovoljan 1 mol S na 2 mola gume ili pak 0,8 g kisika/g gume da se stvori umreženje koje polimer čini netopljivim.

Umreženi polimeri ne otapaju se niti zagrijavanjem pri povišenoj temperaturi. Umreženi polimer ima samo sposobnost bubrenja koja je tim manja što je gustoća umreženja veća, jer njegovi umreženi lanci postaju kraći. Tako se primjerice sposobnost bubrenja gume smanjuje porastom sadržaja sumpora i konačno vulkanizat sa 32 % sumpora (ebonit) više uopće ne bubri.

2.2. Stupanj i kinetika bubrenja

Za praksu je vrlo važno poznavati sposobnost umreženih polimera da bubre u različitim kapljevina i parnim medijima. Ova sposobnost, *stupanj* ili *količina bubrenja* α , je količina tekućine ili njene pare apsorbirane jedinicom mase ili

volumena polimera. Stupanj bubrenja određuje se gravimetrijski ili volumetrijski. Gravimetrijskom metodom mjeri se masa uzorka prije i poslije bubrenja i računa se stupanj bubrenja prema izrazu:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (2-1)$$

gdje je: m_0 - početna masa polimernog uzorka

m - masa nabubrenog polimernog uzorka

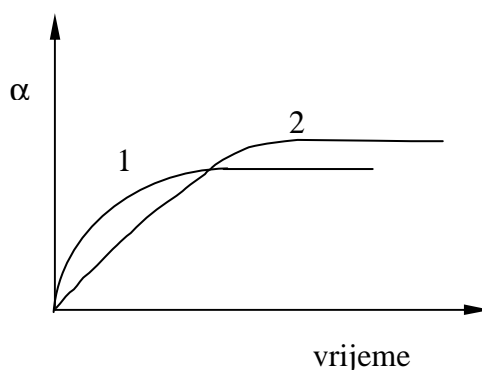
Volumetrijska metoda mjeri volumen polimera prije i poslije bubrenja.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (2-2)$$

gdje je: V_0 - volumen nenabubrenog polimera

V - volumen nabubrenog polimera

Stupanj bubrenja određuje se samo za polimere ograničenog bubrenja budući se kod neograničenog bubrenja polimer počinje otapati a masa uzorka se smanjuje. Stupanj bubrenja mijenja se s vremenom kao na slici 2-1, da bi nakon izvjesnog vremena postao konstantan. Stupanj bubrenja koji odgovara početku horizontalnog dijela krivulje zove se maksimalni ili ravnotežni stupanj bubrenja. Različiti polimeri imaju različito vrijeme postizanja ravnotežnog stupnja bubrenja, koji je od velike praktične važnosti.



Slika 2-1. Kinetika bubrenja (1 – uzorak bubri brzo, 2 – uzorak bubri sporo)

Na slici 2-1 maksimalni stupanj bubrenja uzorka 2 veći je nego za uzorak 1. Ako se uzorci 1 i 2 drže dovoljno dugo vremena u nekom otapalu, uzorak 2 će nabubriti puno više. Ako se pak α određuje nakon nekog kraćeg vremena, onda će uzorak 1 imati veću vrijednost α . Stoga se tendencija bubrenja polimera mora povezati s njegovim maksimalnim stupnjem bubrenja.

Određivanje stupnja bubrenja koristi se u praksi za ispitivanje polimernih proizvoda koji će se primjenjivati u kapljevitim ili plinskim sredinama. Takva određivanja služe i kao metoda procjene stupnja umreženja polimernih lanaca.

2.3. Parametri topljivosti

Otapanje se događa ako je Gibbsova energija miješanja otapala i otopljene tvari, dana izrazom $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, negativna. Drugi član ovog izraza uvijek je negativan ili jednak nuli pa predznak Gibbsove energije ovisi o toplini miješanja ΔH koja se može izraziti na nekoliko načina ovisno o izboru upotrijebljenog parametra interakcije polimer – otapalo. Prema Hildebrandtovoj relaciji (1950):

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-3)$$

gdje su v_1 i v_2 volumni udjeli, δ_1 i δ_2 parametri topljivosti. δ^2 je gustoća kohezijske energije tvari i za male molekule ona je približno jednaka toplini isparavanja po jedinici volumena. Indeks 1 označava otapalo, a 2 otopljenu tvar.

Značaj parametra topljivosti je u tome što se u odsutnosti jakih vodikovih veza može iz tabeliranih vrijednosti δ_1 i δ_2 predvidjeti je li polimer u nekom otapalu topljiv ili ne. Općenito važi da se topljivost može očekivati ako je razlika parametara topljivosti otapala i otopljene tvari manja od 1,7 do 2,0. Za veće razlike topljivosti nema.

Parametri topljivosti korisni su također za predviđanje polimerne kompatibilnosti (Krause 1972). Neke tipične vrijednosti parametara topljivosti prikazane su u tablici 2-1.

Tablica 2-1. Tipične vrijednosti parametara topljivosti, δ za neke polimere i otapala

OTAPALO	$\delta_l / (\text{MPa})^{1/2}$	POLIMER	$\delta_2 / (\text{MPa})^{1/2}$
n-heksan	14,81	politetrafluoretilen	12,69
CCl_4	17,55	poli(dimetilsiloksan)	14,94
toluen	18,27	polietilen	16,16
2 - butanon	18,50	polipropilen	16,57
benzen	18,72	polibutadien	17,60
cikloheksanon	19,03	polistiren	17,60
stiren	19,03	poli(metilmetakrilat)	18,62
klorbenzen	19,44	Poli(vinil-klorid)	19,44
acetone	19,87	poli(vinil-acetat)	21,69
tetrahidrofuran	19,61	poli(etilentereftalat)	21,89
metanol	29,67	Nylon 66	27,83
voda	47,87	poliakrilonitril	31,51

Ova razmatranja o parametru topljivosti najpouzdanija su kada nema jakih polimer – otapalo interakcija, ali ih je moguće proširiti promatranjem više parametara, od kojih se najčešće koristi utjecaj vodikove veze. Drugi način mjerenja interakcije polimer – otapalo diskutirat će se kroz naredna poglavlja.

2.4. Izražavanje koncentracije polimernih otopina

Makromolekulska otopina polimera u jednom otapalu smatra se binarnim sustavom, iako je otopina stvarno kvazibinarna zbog polidisperznosti polimera. Samo u slučaju otopine monodisperznog polimera u otapalu pretpostavka je točna.

Sastav binarne otopine izražava se molnim udjelima otapala (indeks 1) i otopljene tvari (indeks 2):

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}} \quad (2-4)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

U jednadžbi (2-4) n_1 i n_2 su količine otapala i otopljene tvari u otopini izražene u molovima; m_1 i m_2 su mase otapala i otopljene tvari u gramima.

Molekulska masa polimera (M_2) vrlo je velika pa polimerna otopina i kod visokog sadržaja polimera ima malen molni udio polimera (x_2), dok je molni udio niskomolekuskog otapala $x_1 \approx 1$. Stoga je prikladnije koncentraciju komponenata u polimernoj otopini izražavati masenim (w) ili volumnim (φ) udjelima tvari:

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (2-5)$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (2-6)$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1$$

gdje su \bar{V}_1 i \bar{V}_2 parcijalni molarni volumeni otapala i otopljene tvari u otopini.

Koncentracija polimerne otopine također se često izražava kao grami polimera u 100 ml otapala (g/100 ml).

3. Idealne i neidealne otopine – termodinamička svojstva

Svojstva otopine, kao i drugih sustava, određena su sljedećim termodinamičkim veličinama stanja: volumen V , unutrašnja energija U , entropija S , Gibbsova energija G , entalpija H i drugim. Obično se koristi razlika ovih veličina u dva specifična stanja sustava: $G = G_2 - G_1$; $H = H_2 - H_1$ itd.

U slučaju procesa otapanja određuje se razlika termodinamičkih veličina otopine i komponenata prije otapanja:

$$G_M = G_{otopine} - \sum G_{komp.}$$

$$H_M = H_{otopine} - \sum H_{komp.} \quad (2-7)$$

$$S_M = S_{otopine} - \sum S_{komp.}$$

$$V_M = V_{otopine} - \sum V_{komp.}$$

Ako se termodinamička veličina F koja karakterizira stanje otopine dobije zbrajanjem termodinamičkih veličina njenih komponenata, onda je to aditivna veličina a otopina je idealna:

$$F_{otopine} = x_1 F_1^0 + x_2 F_2^0 + x_3 F_3^0 + \dots \quad (2-8)$$

gdje su: F_1^0, F_2^0, F_3^0 - molarne termodinamičke veličine čistih komponenata

.. x_1^0, x_2^0, x_3^0 - molni udjeli komponenata u otopini

Svojstva realnih otopina nisu međutim aditivna:

$$V_{otopine} \neq \sum V_{komp.}$$

$$H_{otopine} \neq \sum H_{komp.}, \text{ itd.}$$

pa se volumen, entalpija, entropija, i dr. komponenata u otopini razlikuju od njihovih vrijednosti prije otapanja.

Termodinamičko ponašanje komponenata u otopini karakteriziraju *parcijalne molarne veličine*.

Dvije su vrste termodinamičkih veličina:

1. *intenzivne* koje imaju istu vrijednost kroz homogenu fazu i ne zavise o ukupnom iznosu tvari, nego o koncentraciji (entalpija po molu, entropija po molu itd.).
2. *ekstezivne* koje su proporcionalne količini tvari u fazi (volumen, različite vrste energije i entropija).

Ekstezivne veličine se dijeljenjem s količinama prisutne tvari prevode u intenzivne veličine.

Bilo koje ekstezivno svojstvo sustava F funkcija je sljedećih varijabli:

$$F = f(P, T, n_1, n_2, \dots, n_j) \quad (2-9)$$

gdje su: n_1, n_2, \dots, n_j različite količine sastojaka u otopini.

Totalni diferencijal svojstva F je

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j (j \neq 1)} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_j (j \neq 2)} dn_2 + \dots \quad (2-10)$$

Uz konstantan tlak i temperaturu prva dva člana izraza (2-10) otpadaju i uz

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_j (j \neq 1)} = \bar{F}_1 \quad (2-11)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_j(j \neq 2)} = \bar{F}_2, \text{ itd.}$$

jednadžba (2-10) prelazi u:

$$dF = \bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots \quad (2-12)$$

a primjenom Öulerovala teorema u :

$$dF = n_1 \bar{F}_1 + n_2 \bar{F}_2 + \dots \quad (2-13)$$

Veličine $\bar{F}_1, \bar{F}_2 \dots \bar{F}_j$ su parcijalne molarne veličine komponenata u otopini, pa za bilo koju parcijalnu molarnu veličinu vrijedi izraz:

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad (2-14)$$

Jedna od najvažnijih parcijalnih molarnih veličina koja karakterizira ponašanje svake komponente u otopini je parcijalna Gibbsova energija ili kemijski potencijal μ_i . Prema jed. (2-14)

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad (2-15)$$

Za parcijalne molarne veličine vrijede sve poznate termodinamičke relacije, primjerice:

$$\bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (2-16)$$

$$\Delta\mu_i = \Delta\bar{G}_i = \Delta\bar{H}_i - T\Delta\bar{S}_i \quad (2-17)$$

(Pogledati neki udžbenik fizikalne kemije.)

Idealne otopine su one koje nastaju s nultim toplinskim efektom ($\Delta H = 0$) i idealnom entropijom miješanja $\Delta S_{id.} = -R \ln x_i$. U skladu s jed. (2-17) promjena kemijskog potencijala i -te komponente u idealnoj otopini jednaka je:

$$\Delta\mu_i = -T\Delta\bar{S}_{id.} = RT \ln x_i \quad (2-18)$$

tj. zavisi samo o molnom udjelu i -te komponente u otopini. Idealna otopina obično nastaje miješanjem supstanci slične kemijske strukture i molekulske veličine. U ovom slučaju energije interakcije između istih i različitih molekula približno su jednake (međumolekulske sile se zanemaruju), entropija miješanja je idealna i nema promjene volumena ($\Delta V = 0$, tj. $V_i = V_i^0$).

Za idealne otopine vrijede Raultov zakon:

$$p_1 = x_1 p_1^0 \quad (2-19)$$

gdje je: p_1^0 - napon pare čistog otapala
 p_1 - napon pare otapala iznad otopine

i Van't Hoffov zakon:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln x_1 = \frac{RT}{M_2} c_2 \quad (2-20)$$

gdje je: π - osmotski tlak otopine
 \bar{V}_1 - parcijalni molarni volumen otapala
 c_2 - koncentracija otopljene tvari (g/100 cm³)
 M_2 - molekulska masa otopljene tvari

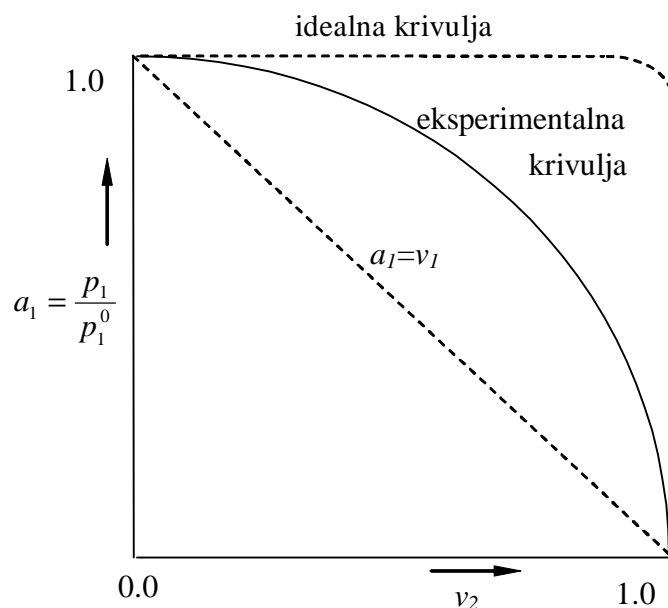
Realne otopine, kakve su i otopine polimera, odstupaju od idealnosti. Lewis je predložio metodu procjene odstupanja od idealnosti, koja se sastoji od zamjene molnih udjela u svim termodinamičkim jednadžbama aktivitetom ($a = fx$; f - koeficijent fugaciteta), pa jednadžbe (2-18), (2-19) i (2-20) postaju:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln a_1 \quad (2-21)$$

$$p_1 = a_1 p_1^0 \quad (2-22)$$

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln a_1 = \frac{RT}{M_2} a_2 \quad (2-23)$$

Odstupanje aktiviteta od koncentracije neke komponente u otopini mjera je odstupanja od idealnosti. Makromolekulski spoj praktički se ne može prevesti u parno stanje, pa je parcijalni tlak njegovih para iznad otopine $p_2 \approx 0$ (gornja crtkana krivulja na slici 2-2). Napon pare mjeren iznad polimernih otopina zapravo je napon pare niskomolekulske komponente – otapala. Eksperimentalna krivulja (puna linija na sl. 2-2) pokazuje da je on uvijek manji nego napon pare iznad čistog otapala. Što je veća koncentracija polimera, vrijednost p_1 je manja i više se razlikuje od napona para iznad čiste niskomolekulske komponente p_1^0 . Najveća razlika između p_1 i p_1^0 primijećena je kod visokih koncentracija polimera u otopini.



Slika 2-2. Ovisnost napona pare iznad polimerne otopine o volumnom udjelu otopljenog polimera

Gibbs je pokazao da pri miješanju idealnih plinova molarna entropija smjese raste prema relaciji:

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad (2-24)$$

Veličina ΔS_M je idealna entropija miješanja. U većini slučajeva jed. (2-24) nije valjana za otapanje polimera niti za miješanje niskomolekulskih tekućina. Entropija miješanja računa se iz razlike eksperimentalnih vrijednosti ΔH i ΔG :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (2-25)$$

$$\Delta \bar{S}_i = \frac{\Delta \bar{H}_i - \Delta \mu_i}{T} \quad (2-26)$$

Vrijednosti ΔS polimernih otopina izračunate na ovaj način uvijek su niže nego vrijednosti za smjese niskomolekulskih tekućina. Ovo je zbog niske pokretljivosti jedinica vezanih kemijskim vezama u dugačkim polimernim lancima u usporedbi s pokretljivošću monomernih molekula. Ograničena sloboda kretanja jedinica polimernog lanca rezultira brojnim načinima razmještaja različitih molekula u polimernoj otopini, ili u termodinamičkoj vjerojatnosti sustava, koja je manja nego u otopinama njihovih niskomolekulskih analoga.

III. STATISTIČKA TERMODINAMIKA POLIMERNIH OTOPINA

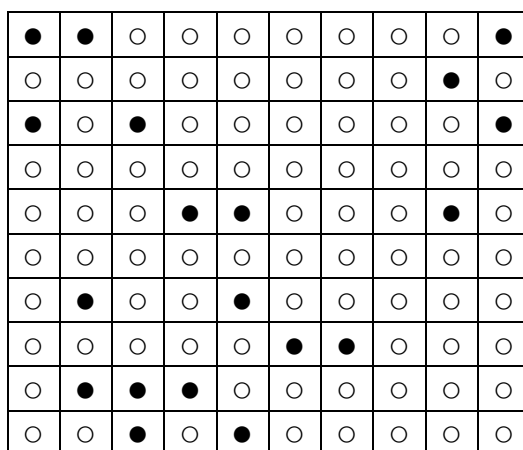
Otopine u kojima je otopljena tvar polimer visoke molekulske mase pokazuju veliko odstupanje od idealnosti. Samo kod ekstremnih razrijeđenja gdje se idealni zakon može primijeniti kao asimptotska granica, mogu se polimerne otopine smatrati idealnima. Kod koncentracije otopine veće od nekoliko postotaka odstupanja od idealnog zakona toliko su velika da on nije prihvatljiv za korelaciju termodinamičkih svojstava polimernih otopina.

Za izvođenje teorijskih jednadžbi koje povezuju termodinamičke parametre s molekulskim konstantama polazi se od nekog modela otopine. Najjednostavniji je model idealne otopine na njemu će se pokazati primjena statističke termodinamike za izračunavanje idealne entropije miješanja.

1. Entropija miješanja prema teoriji rešetke

Izraz za idealnu otopinu miješanja (2-24) može se izvesti promatranjem binarne otopine sastavljene od dva tipa molekula sasvim identičnih po veličini, prostornoj konfiguraciji i vanjskom polju sila. U takvoj smjesi, molekule jednog tipa mogu se zamijeniti jedne s drugima bez utjecaja na okolinu najbližih susjeda u otopini (energija interakcije između svih molekula jednaka je). Otopina će imati veću entropiju u usporedbi s čistim komponentama zbog većeg broja mogućih rasporeda u otopini, koji se u tako jednostavnom binarnom sustavu lako računaju.

Smatra se da su molekule u čistim tekućinama, kao i u njihovoj otopini, raspoređene s dovoljnom pravilnošću da opravdavaju približno prikazivanje tekućine pomoću rešetke (slika 3-1). U jednostavnoj tekućini sastavljenoj od približno sferičnih čestica prvi susjedi neke promatrane molekule nalaze se na udaljenosti od njenog centra koja je sasvim dobro definirana, premda ne tako precizno kao u kristalu.



Slika 3-1. Rešetka binarne otopine

- molekule niskomolekulske tvari (monomer)
- molekule otapala

Drugi susjedi su na manje točno definiranim udaljenostima itd., jer su privlačne sile između njih i centra molekule slabije pa oni lakše zamjenjuju mjesta. Budući da je interesantna samo prva koordinacijska sfera oko promatrane molekule, brzo narušavanje strukture nevažno je u smislu valjanosti shematske predodžbe binarne otopine pomoću rešetke. Takav prikaz otopine nije lažna idealizacija. Sa stanovišta realnih otopina veći je problem u tome što se ista rešetka koristi za opisivanje konfiguracije obiju čistih komponenata i otopine. To zahtjeva, između ostalog, da geometrija dviju molekulskih vrsta bude praktički identična.

Entropija binarne idealne otopine je:

$$\Delta S_M = S_{otopine} - (S_1^o + S_2^o) \quad (3-1)$$

Prema Boltzmanovoj relaciji statističkog tumačenja entropija je:

$$S = k \ln \Omega \quad (3-2)$$

pa jed. (3-1) postaje:

$$\Delta S_M = k \ln \Omega - k(\ln \Omega_1^o + \ln \Omega_2^o) \quad (3-3)$$

gdje su Ω , Ω_1^o i Ω_2^o brojevi mogućih rasporeda molekula u otopini i u čistim komponentama. U čisto bijeloj (\circ) i čisto crnoj (\bullet) rešetci broj mogućih rasporeda otapala i otopljenе tvari jednak je $\Omega_1^o = 1$ i $\Omega_2^o = 1$ pa slijedi $S_1^o = 0$ i $S_2^o = 0$. Jed. (3-3) svodi se na oblik

$$\Delta S_M = k \ln \Omega \quad (3-4)$$

Da bi se izračunala entropija miješanja treba odrediti ukupan broj rasporeda, Ω u otopini uz pretpostavku da su sva mjesta u rešetci, kojih ima N_0 , popunjena molekulama tvari 1 ili 2. Ako ima N_2 identičnih molekula otopljenе tvari, rešetka je sastavljena od $N_0 = N_1 + N_2$ mjesta. Broj mogućih rasporeda molekula u otopini ili termodinamička vjerojatnost sustava bit će jednaka upravo broju kombinacija od N_0 , odnosno $\Omega = N_0! / N_1! N_2!$. Prema jed.(3-4) entropija miješanja je:

$$\Delta S_M = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (3-5)$$

Uvođenje Stirrlingove aproksimacije za velike brojeve $\ln N! = N \ln N - N$, jed. (3-5) postaje:

$$\Delta S_M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 - N_2 - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2]$$

Sređivanjem se dobije izraz:

$$\Delta S_M = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right]$$

$$\text{Uz } x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \text{ i } x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

Konačan izraz za entropiju miješanja po molekuli glasi:

$$\Delta S_M = -k[N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2] \quad (3-6)$$

Množenjem jed. (3-6) sa N_A / N_A (N_A - Avogadrov broj) dobije se entropija po molu:

$$\Delta S_M = -kN_A \left[\frac{N_1}{N_A} \ln x_1 + \frac{N_2}{N_A} \ln x_2 \right] \quad (3-7)$$

gdje je $kN_A = R$, N_1 / N_A i N_2 / N_A su brojevi molova otapala n_1 i otopljenе tvari n_2 . Stoga je izraz za idealnu entropiju miješanja:

$$\Delta S_M = -R[n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2] \quad (3-8)$$

Ovaj izraz ne uključuje, kao ni kod idealnih plinova, svojstva tvari zbog nedostatka međumolekulskih sila i ne ovisi o temperaturi.

2. Opće termodinamičke relacije za polimerne otopine

2.1 Entropija miješanja

Model idealne otopine temeljen na zamjenjivosti molekula otapala i otopljenе tvari u otopini ne važi za polimerne otopine u kojima otopljenа molekula može biti tisuću ili više puta veća od molekule otapala. Prva teorijska izračunavanja za polimerne otopine izveli su Flory i Huggins nezavisno jedan o drugome i to za atermalno miješanje polimera s mikromolekulskom tekućinom. Oba su autora pošla od modela kvazikristalične rešetke prikazane shematski na slici (3-2).

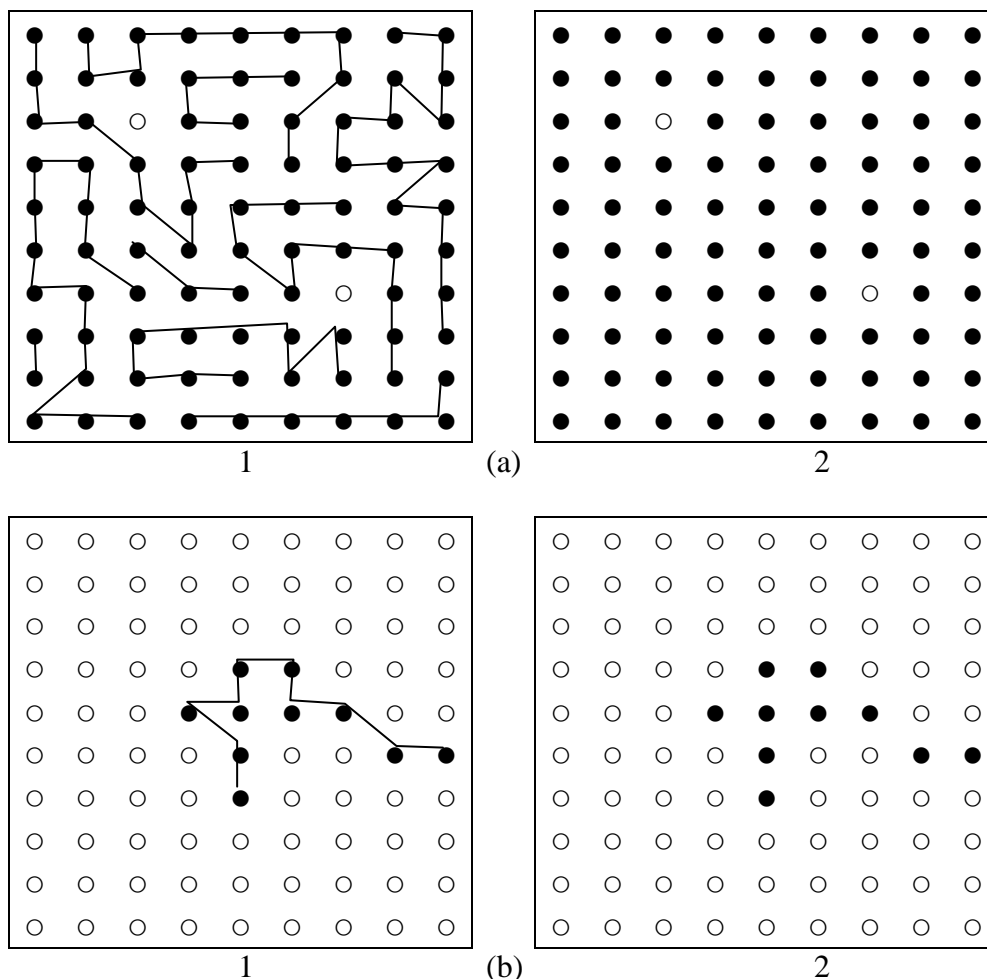
Pretpostavka je da molekule otapala mogu izmjenjivati mjesta s hidriranim monomernim molekulama i polimernim lančastim segmentima. Zadnje je moguće samo ako je lanac fleksibilan. Izmjena mjesta između različitih molekula rezultira porastom broja načina na koji se molekule mogu razmjestiti, dakle porastom entropije.

Kod niske koncentracije otapala (početno stanje otapanja ili bubrenje), broj načina razmještaja bijelih krugova jednak je u oba slučaja, jer bijeli krugovi (otapalo) mogu zauzeti bilo koje mjesto zamjenom mjesta s crnim krugovima. Kod veće koncentracije otapala, broj načina razmještaja bijelih krugova je veći ako crni krugovi nisu međusobno vezani, jer kemijske veze među segmentima ograničavaju mogućnost izmjene. Ovo kvalitativno ispitivanje otopina koje je dao Meyer čini bazu Floryjevih i Hugginsovih teorijskih izračunavanja.

Polazi se od sljedećih pretpostavki:

- dugolančasti polimer sastavljen je od i segmenata lanca od kojih je svaki po veličini jednak molekuli otapala (segment je onaj dio molekule koji zahtjeva isti prostor kao molekula otapala)

- kvazikristalična rešetka sastavljena je od N_0 položaja od kojih svaki sadrži jednu molekulu otapala ili otopljene tvari (segment lanca) sposobnih da međusobno izmjene mjesta
- polimerna otopina razlikuje se od one koja sadrži jednaku proporciju monomerne otopljene tvari u jednom važnom pogledu, a to je da su u rešetci potrebni nizovi od i susjednih ćelija za prihvatanje polimernih molekula, dok takvih zabrana u otopini monomerne tvari nema (slika 3-2, 1b).



Slika 3-2. Model kvazikristalične rešetke

(a) niska koncentracija otapala

(b) visoka koncentracija otapala

- segmenti polimernog lanca povezani kemijskim vezama ili molekule hidriranog monomera među kojima nema kemijskih veza
- molekule otapala

Želi se izračunati ukupna konfiguraciona entropija polimerne otopine koja proizlazi iz različitih načina razmještanja molekula polimera i otapala. (Konfiguraciona svojstva su ona koja zavise samo o intermolekulskom privlačenju. Unutrašnje pokretanje molekula ne uzima se u obzir). Za referentno stanje uzima se čisto otapalo i čisti savršeno uređen polimer, tj. smatra se da su polimerni lanci početno u savršenom rasporedu poput kristala. Polimerne molekule dodaju se

uzastopno rešetci sastavljenoj od N_0 ćelija okupiranih molekulama otapala. Otopina sadrži N_1 molekula otapala i N_2 molekula otopljenе tvari (polimerni lanci). Budući da svaki lanac ima i segmenata, ukupni broj segmenata je iN_2 . Da bi se dobio ukupni broj rasporeda Ω , procjeni se broj načina na koji se svaki polimerni lanac može umetnuti u rešetku. Pretpostavi se da je x polimernih molekula umetnuto prethodno nasumce u rešetku. Tada ostaje ukupno $N_0 - ix$ praznih ćelija u koje se može smjestiti prvi segment molekule $x+1$. Neka je z koordinacijski broj rešetke ili broj ćelija koje su prvi susjedi promatranoj ćeliji. Drugi segment molekule može se smjestiti u bilo kojoj od z ćelija susjednih onoj koja je zauzeta prvim segmentom, osim naravno onima koje su okupirane segmentima prethodno umetnutih x polimernih molekula. Očekivani broj ćelija raspoloživih za popunjavanje sljedećim segmentima sve je manji, jer dio raspoloživih mjesta (ćelija) u rešetci već je okupiran prethodno dodanim segmentima.

Termodinamička vjerojatnost otopine Ω je produkt broja načina razmještanja svih lanaca N_2 i svih molekula otapala N_1 . Od važnosti će biti samo permutacije molekula otapala s polimernim lancima, dok permutacije između polimernih lanaca ili između molekula otapala ne daju nove razmještanje. Dobije se da je ukupan broj raspoređivanja N_2 identičnih polimernih molekula u rešetci sastavljenoj od N_0 položaja:

$$\Omega = \frac{N_0!}{(N_0 - iN_2)!N_2!} \left[\frac{z-1}{N_0} \right]^{N_2(i-1)} \quad (3-9)$$

Ako svaka molekula može zauzeti jedno od preostalih mjesta rešetke i to samo na jedan način, Ω predstavlja također ukupan broj konfiguracija za otopinu. Slijedi da je konfiguracijska entropija miješanja perfektno sređenog čistog polimera i čistog otapala prema (3-4) dana izrazom $S_C = k \ln \Omega$. Uvođenjem Stirrlingove aproksimacije i daljnjim pojednostavnjenjem dobije se:

$$S_C = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + iN_2} + N_2 \ln \frac{iN_2}{N_1 + N_2} - N_2(i-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] \quad (3-10)$$

Izraz (3-10) je entropija otopine $S_{otopine}$. Entropija miješanja je

$$\Delta S_M = S_{otopine} - (S_{polimera} + S_{otapala}) = S_C \quad (3-11)$$

Zbog pretpostavke da su početne komponente u idealnom kristalnom stanju ($S_{polimera}, S_{otapala} \approx 0$) entropija miješanja jednaka je entropiji otopine S_C . Ako komponente nisu početno u kristalnom stanju nego u tekućem, računa se još entropija prijelaza polimera iz kristalnog u tekuće stanje, tzv. entropija disorjentacije polimera. Otopina se stvara preko dva stupnja: disorjentacije polimernih molekula i miješanja disorjentiranog polimera s otapalom pa se za svaki stupanj računa promjena entropije. Promjena entropije za prijelaz kristalnog polimera u amorfni (disorjentirani) dana je također jednadžbom (3-10) uz $N_1 = 0$ pa slijedi:

$$\Delta S_{dis.} = kN_2 \left[\ln i + (i-1) \ln \frac{z-1}{e} \right] \quad (3-12)$$

Za velike vrijednosti i prvi član je zanemarljiv u usporedbi s drugim pa je entropija disorijentacije po segmentu:

$$\frac{i}{iN_2} \Delta S_{dis.} \cong k \ln \frac{z-1}{e} \quad (3-13)$$

Entropija miješanja neorijentiranog polimera s otapalom dobije se oduzimanjem (3-12) od (3-10):

$$\Delta S_M^* = -k(N_1 \ln v_1 + N_2 \ln v_2) \quad (\text{po molekuli}) \quad (3-14)$$

gdje su v_1 i v_2 volumni udjeli otapala i polimera $v_1 = \frac{N_1}{N_1 + iN_2}$ i $v_2 = \frac{iN_2}{N_1 + iN_2}$.

Množenjem izraza (3-14) s $\frac{N_A}{N_A}$ uz $kN_A = R$ dobije se entropija po molu:

$$\Delta S_M^* = -R(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (3-15)$$

(Zvjezdica u simbolu ΔS_M^* označava da se radi samo o konfiguracijskoj entropiji koja je izračunata promatranjem vanjskog razmještaja molekula i njihovih segmenata bez promatranja njihovih unutrašnjih položaja. Mogući doprinosi entropiji koji proizlaze iz specifičnih interakcija između bliskih susjeda razmatrat će se kasnije).

Dobiveni izraz za konfiguracijsku entropiju analogan je izrazu za idealnu entropiju miješanja (3-8) samo što su molni udjeli zamijenjeni s volumnima. Tako je relacija za idealnu entropiju miješanja zapravo specijalan slučaj mnogo općenitijeg izraza (3-15).

Proširivanjem ovog postupka na heterogeni polimerni uzorak dolazi se do poopćenja relacije (3-15):

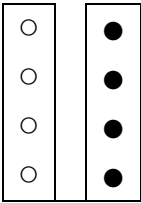
$$\Delta S_M^* = -R \left(n_1 \ln v_1 + \sum_i n_i \ln v_i \right) \quad (3-16)$$

gdje se sumiranje vrši preko svih polimernih vrsta u polidisperznom sustavu.

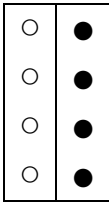
2.2. Entalpija miješanja

U tekućem stanju intermolekulska djelovanja velika su zbog blizine molekula u tekućini. Budući da su čisto otapalo i čisti tekući polimer uzeti kao referentna stanja, interesantna je samo razlika ukupne interakcijske energije u otopini i one za čiste tekuće komponente. Želi se izraziti ovisnost ove razlike tj. topline miješanja ΔH_M o koncentraciji otopljenog tvari. Uzima se da toplina miješanja potječe od zamjene kontakata iste vrste u čistim tekućinama s kontaktima različitih vrsta u otopini (doprinos interakcije elemenata koji nisu bliski susjedi zanemaruju se).

Stvaranje otopine može se usporediti s kemijskom reakcijom u kojoj nastaju veze [12] nestajanjem veza [11] i [22] prema stehiometrijskoj jednadžbi:



$$\frac{1}{2}[11] + \frac{1}{2}[22] = [12]$$



(3-17)

Ako su w_{11} , w_{22} i w_{12} energije kontakata ili "veza" 1-1, 2-2 i 1-2, promjena energije za stvaranje jednog para kontakata 1-2 bit će:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (3-18)$$

Ako u određenom rasporedu molekula u otopini ima p_{12} parova različitih susjeda, tj. [12] kontakata, toplina stvaranja takve konfiguracije iz čistih komponenata je:

$$\Delta H_M = \Delta w_{12} \cdot p_{12} \quad (3-19)$$

Prosječna vrijednost p_{12} u otopini danog sastava ovisi o koncentraciji otopljene tvari, pa se dobiva:

$$\Delta H_M = z\Delta w_{12}N_1v_2 \quad (3-20)$$

gdje je Δw_{12} energija stvaranje jedne nove veze između segmenata makromolekule i molekula otapala.

$z\Delta w_{12}$ je interakcijska konstanta po molekuli i jednaka je produktu $\chi_1 kT$. Jednadžba (3-20) postaje:

$$\Delta H_M = kT\chi_1 N_1 v_2 \quad (\text{po molekuli})$$

ili (3-21)

$$\Delta H_M = RT\chi_1 n_1 v_2 \quad (\text{po molu})$$

χ_1 je bezdimenzijska veličina koja karakterizira energiju interakcije polimera i otapala (Flory-Hugginsova konstanta). Izraz za toplinu miješanja (3-14), ne sadrži parametre hipotetske rešetke. Jed. (3-21) podesna je i za heterogeni polimer za koji je $v_2 = \sum_i v_i$.

2.3. Gibbsova energija miješanja

Gibbsova energija miješanja dana je izrazom

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (3-22)$$

Uvrštavanjem (3-21) i (3-15) u gornju jednadžbu dobije se:

$$\Delta G_M = RT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + \chi n_1 v_2) \quad (3-23)$$

(Konfiguracijska entropija miješanja ΔS_M^* uzeta je kao ukupna entropija miješanja ΔS_M pri čemu su zanemareni doprinosi koji mogu proizići iz specifičnih interakcija susjednih komponenata – molekula otapala i polimernih segmenata).

Jed. (3-23) je Flory – Hugginsova jednačba za ukupnu promjenu Gibbsove energije kod stvaranja otopine iz čistog monodisperznog neorjentiranog polimera (amornog ili tekućeg) i čistog otapala. Za polidisperzni uzorak jednačba postaje:

$$\Delta G_M = RT \left(n_1 \ln v_1 + \sum_i n_i \ln v_i + \chi n_1 v_2 \right) \quad (3-24)$$

gdje je $v_2 = \sum_i v_i$, a \sum označava sumiranje samo preko otopljenih vrsta. v_i je volumni udio pojedine vrste.

U fizikalnoj kemiji umjesto ΔG_M češće se upotrebljava kemijski potencijal koji karakterizira svojstva pojedine komponente i u smjesi. Budući da vrijedi relacija:

$$\Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = \left[\frac{\partial \Delta G_M}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j (j \neq i)} \quad (3-25)$$

diferenciranjem izraza (3-23) po n_i dobije se kemijski potencijal otapala:

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\ln(1 - v_2) + (1 - 1/i)v_2 + \chi_1 v_2^2 \right] \quad (3-26)$$

i otopljenog homogenog polimera:

$$\Delta \mu_2 = RT \left[\ln v_2 - (i - 1)(1 - v_2) + \chi_1 i (1 - v_2)^2 \right] \quad (3-27)$$

Kemijski potencijal vrste i u heterogenom polimeru dobije se diferenciranjem (3-24) po n_i :

$$\Delta \mu_i = RT \left[\ln v_i - (i - 1) + v_2 i (1 - 1/\bar{i}) + \chi_1 i (1 - v_2)^2 \right] \quad (3-28)$$

koja za homogeni polimer ($v_i = v_2$, $\bar{i} = i$) prelazi u (3-27). Jed. (3-26) može se pisati kao:

$$\Delta \mu_1 = -T \Delta \bar{S}_1^* + RT \chi_1 v_2^2 \quad (3-29)$$

gdje je $\Delta \bar{S}_1^*$ parcijalna molarna konfiguracijska entropija otapala u otopini:

$$\Delta \bar{S}_1^* = -R \left[\ln(1 - v_2) + (1 - 1/i)v_2 \right] \quad (3-30)$$

dobivena diferenciranjem izraza (3-15). Ako se χ_1 mijenja inverzno s T , prva dva člana u jed. (3-26) predstavljaju relativnu parcijalnu molarnu entalpiju ili toplinu razrijeđenja:

$$\Delta \bar{H}_1 = RT \chi_1 v_2^2 \quad (3-31)$$

Ako χ_1 sadrži entropijski doprinos, oblik kemijskog potencijala nepromijenjen je ali se mora izvršiti njegovo razdvajanje na entropijski i entalpijski

doprinos prema postupcima sličnim onima koji su primijenjeni na slobodnu energiju miješanja.

3. Određivanje parametra χ_1

Parametar χ_1 ima vrlo važnu ulogu u teoriji polimernih otopina i naziva se parametar interakcije polimera i otapala. Problema je teorijski odrediti kvantitativnu vrijednost parametra χ_1 , međutim moguće ga je odrediti eksperimentalno. Koriste se relacije koje sadrže taj parametar a njihova se valjanost provjerava konstantnošću parametra χ_1 u širokom području sastava otopine.

3.1. Određivanje χ_1 iz napona pare

Upotrebom standardne termodinamičke relacije (2-21) i jed. (3-26) dobije se izraz za aktivitet otapala a_1 :

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1-v_2) + (1-1/i)v_2 + \chi_1 v_2^2 \quad (3-32)$$

Budući da je kao standardno stanje uzeto čisto otapalo, $a_1 = p_1 / p_1^0$ para se može u aproksimaciji smatrati idealnim plinom.

Za polimere vrlo velike molekulske mase omjer $1/i$ u jed. (3-32) je zanemarljiv:

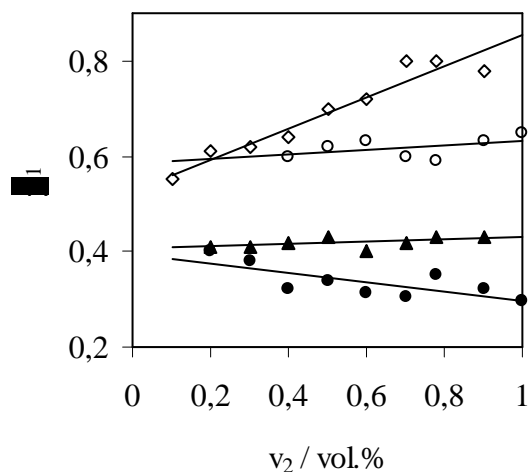
$$\ln(p_1 / p_1^0) = \ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 \quad (3-33)$$

Mjerenjem p_1 / p_1^0 u širokom području koncentracija i crtanjem funkcije $\left[\ln \frac{p_1}{p_1^0(1-v_2)} / v_2 \right] - 1$ nasuprot volumnom udjelu polimera v_2 dobije se pravac nagiba χ_1 .

Ispravnost Flory-Hugginsove jednadžbe potvrđena je eksperimentalno. Vrijednosti χ_1 izračunate iz aktiviteta otapala prema jed.(3-32) prikazane su grafički prema volumnom udjelu polimera v_2 za nekoliko sustava (slika 3-3). Nađeno je odlično slaganje za sustav guma/benzen. Iz slike slijedi također da χ_1 nije veći od 0,5 pri niskim koncentracijama polimera.

Navedeni rezultati pokazuju da Gibbsova energija polimernih otopina daje dobro slaganje s eksperimentom za nepolarne sustave, osim naravno kod niskih koncentracija. U otopinama gdje, bilo polimerna jedinica ili otapalo posjeduju dipol (silikon-benzen, polistiren-MEK), χ_1 se mijenja s koncentracijom polimera. Za takve sustave jed. (3-23) i (3-26) mogu se unatoč tome koristiti kao semikvantitativne aproksimacije.

Iz Flory-Hugginsove teorije vidi se da je aktivitet ovisan o koncentraciji tvari, stupnju polimerizacije i interakcijskom parametru (ovisi o svojstvima otapala i njegovom okruženju). Tako su polimerne otopine, uz otopine elektrolita (Debye-Hückelova teorija), one kod kojih aktivitet također ima fizikalno-kemijsko značenje.

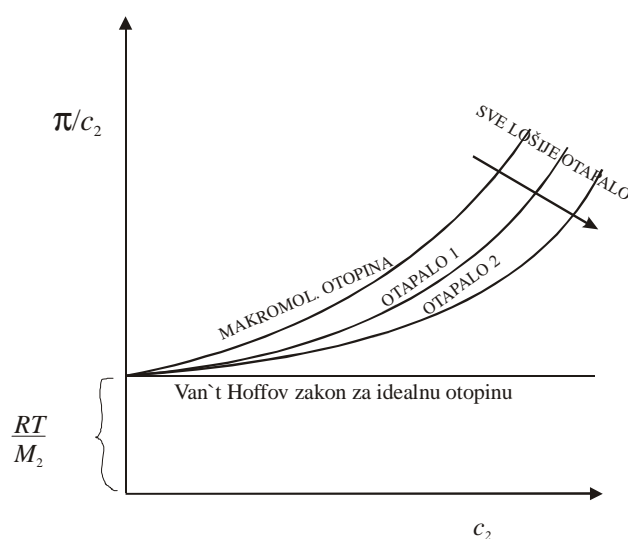


Slika 3-3. Eksperimentalne vrijednosti parametra χ_1 nasuprot v_2

- ◊ polimetilsiloksan u benzenu
- polistiren u etilmetilketonu
- ▲ polistiren u toluenu
- guma u benzenu

3.2. Određivanje χ_1 iz osmotskog tlaka

Prema Van`Hoffovom zakonu za idealne otopine (jed.2-20) grafički prikaz π/c_2 nasuprot c_2 je pravac paralelan s osi x.



Slika 3-4. Ovisnost reduciranog osmotskog tlaka o koncentraciji otopljenog polimera

Za makromolekulsku otopinu ovisnost $\pi/c = f(c)$ prikazana je krivuljom na slici 3-4 i za koju vrijedi sljedeće:

- kod $c = 0$ krivulja je identična Van't Hoffovom zakonu.
- za isti polimer vrijednosti π/c različite su u različitim otapalima.
- što je otapalo za polimer bolje (otapalo 1), odstupanje od Van't Hoffovog zakona je veće.

Ovo su eksperimentalne činjenice. Kako ih objasniti Flory-Hugginsovom teorijom?

Za osmotski tlak realne otopine vrijedi relacija (2-23) koja uz jed. (3-26) glasi:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} [\ln(1-v_2) + (1-1/i)v_2 + \chi_1 v_2^2] \quad (3-34)$$

Osmotska metoda najkorisnija je u razrijeđenim otopinama u kojima Flory-Hugginsova teorija ne zadovoljava. Volumni udio polimera uvijek je mala vrijednost i nikad ne prelazi 10%. Prave makromolekulske otopine imaju $v_2 \approx 1\%$, pa se član $\ln(1-v_2)$ može zamijeniti redom:

$$\ln(1-v_2) = -v_2 - \frac{v_2^2}{2} - \frac{v_2^3}{3} - \dots$$

Jed. (3-34) prelazi u:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\frac{v_2}{i} + (1/2 - \chi_1)v_2^2 + \frac{v_2^3}{3} + \dots \right] \quad (3-35)$$

odnosno reducirani osmotski tlak je:

$$\frac{\pi}{v_2} = -\frac{RT}{\bar{V}_1 i} + \frac{RT}{\bar{V}_1} v_2 (1/2 - \chi_1) + \frac{RT}{3\bar{V}_1} v_2^2 + \dots \quad (3-36)$$

Povoljnije je koncentraciju polimera izraziti u g/mL. $v_2 = c\bar{v}$ gdje je \bar{v} (parcijalni) specifični volumen polimera, a budući je i omjer molarnih volumena polimera i otapala, $v_2 / i\bar{V}_1 = c\bar{v} / i\bar{V}_1 = c/M$. Stoga je:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + RT \frac{\bar{v}^2}{\bar{V}_1} (1/2 - \chi_1) + RT \frac{\bar{v}^3}{3\bar{V}_1} c^2 + \dots \quad (3-37)$$

U razrijeđenim otopinama $\bar{V}_1 \approx V_1^0$ tj. volumen otapala u otopini jednak je volumenu čistog otapala.

Svi članovi iz jednadžbe (3-37) imaju svoje fizikalno značenje. Prvi član na desnoj strani idealni je Van't Hoffov član RT/M kojemu reducirani osmotski tlak π/c teži kod beskonačnog razrijeđenja. Sljedeći izrazi u jednadžbi predstavljaju odstupanje od idealnog ponašanja otopine predviđenog teorijom. Za brojne polimerne sustave u području visokih razrijeđenja zadovoljavajuće je uzeti u obzir prvi i drugi član jed. (3-37) pa je ovisnost π/c vs. c pravac nagiba $RT\bar{v}^2/\bar{V}_1(1/2 - \chi_1)$.

Za koncentrirane otopine polimera treba uzeti u obzir i sljedeći član, a zavisnost π/c vs. c konkavna je krivulja (sl. 3-4) čija je jednačba polinom:

$$\frac{\pi}{c} = A^* + B^*c + C^*c^2 + \dots \quad (3-38)$$

u kojemu su A^*, B^*, C^* prvi, drugi i treći virijalni koeficijenti.

Uspoređivanjem empirijskog izraza (3-38) s jed. (3-37) proizlazi da je :

$$A^* = \frac{RT}{M} \quad (3-39)$$

$$B^* = \frac{RT\bar{V}^2}{\bar{V}_1} (1/2 - \chi_1) \quad (3-40)$$

$$C^* = \frac{RT\bar{V}^3}{3\bar{V}_1} \quad (3-41)$$

Flory-Hugginsova konstanta međudjelovanja χ_1 može se odrediti iz drugog virijalnog koeficijenta B^* mjerenjem reduciranog osmotskog tlaka makromolekulske otopine. Tlak je ovisan o vrsti otapala, a njegovo odstupanje od idealne vrijednosti je to veće što je otapalo za polimer bolje. Izborom otapala od jako dobrog na sve lošije, može se za svaki polimer naći takvo otapalo za koje linearni dio krivulje $\pi/c = f(c)$ pada na Van't Hoffov pravac (linija ---- na slici 3-4) i ima nagib $B^*=0$.

$$\frac{RT\bar{V}^2}{\bar{V}_1} (1/2 - \chi_1) = 0$$

$$(1/2 - \chi_1) = 0$$

$$\chi_1 = 1/2$$

Stanje polimerne otopine za koje je $\chi_1 = 1/2$ naziva se θ - stanje (theta stanje), a polimer se u tom otapalu ponaša idealno.

Veća vrijednost koeficijenta B^* znači jaču tendenciju bubrenja (ekspanzije) klupčastih makromolekula i bolje otapalo. Stoga je B^* termodinamska veličina koja izražava moć otapanja različitih otapala za makromolekulski spoj.

4. Teorija razrijeđenih polimernih otopina

Kemijski potencijal prema Flory-Hugginsovoj teoriji koja vrijedi za umjereno koncentrirane polimerne otopine je:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\ln(1 - v_2) + (1 - 1/i)v_2 + \chi_1 v_2^2 \right]$$

Za razrijeđene polimerne otopine v_2 je malen pa se član $\ln(1-v_2)$ može zamijeniti redom $(-v_2 - \frac{v_2^2}{2} - \frac{v_2^3}{3} - \dots)$. Odabiranjem prva dva člana reda dobije se za kemijski potencijal otapala:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\underbrace{-\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_2}{i}}_{\text{entropijski doprinos}} + \underbrace{\chi_1 v_2^2}_{\text{entalpijski doprinos}} \right] \quad (3-42)$$

Za polimere velikih molekulskih masa, član v_2/i u jed. (3-42) otpada.

Uspoređivanjem jed. (3-42) s izrazom za kemijski potencijal $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_1$ proizlazi da je:

$$\Delta\bar{S}_1 = \frac{RTv_2^2}{2} \quad (3-43)$$

$$\Delta\bar{H}_1 = RT\chi_1 v_2^2 \quad (3-44)$$

Budući da parcijalna molarna entropija miješanja ovisi o otapalu, uvodi se faktor ψ_1 koji uzima u obzir utjecaj prirode otapala na entropiju miješanja.

$$\Delta\bar{S}_1 = RT\psi_1 v_2^2 \quad (3-45)$$

$$\Delta\bar{H}_1 = RT\kappa_1 v_2^2 \quad (3-46)$$

ψ_1 i κ_1 su konstante proporcionalnosti (entropijski i entalpijski parameri) koji su općenite veličine za bilo koji model otopine, nasuprot parametru χ_1 koji vrijedi za idealizirani model otopine. Kemijski potencijal $\Delta\mu_1$ stoga je:

$$\Delta\mu_1 = RT(\kappa_1 - \psi_1)v_2^2 \quad (3-47)$$

Uvođenjem parametra "idealne" temperature

$$\theta = \frac{\kappa_1}{\psi_1} T \quad (3-48)$$

jednadžba (3-47) postaje:

$$\Delta\mu_1 = RT\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) v_2^2 \quad (3-49)$$

Izraz (3-49) pokazuje situaciju u polimernoj otopini tj. je li ona idealna ili ne.

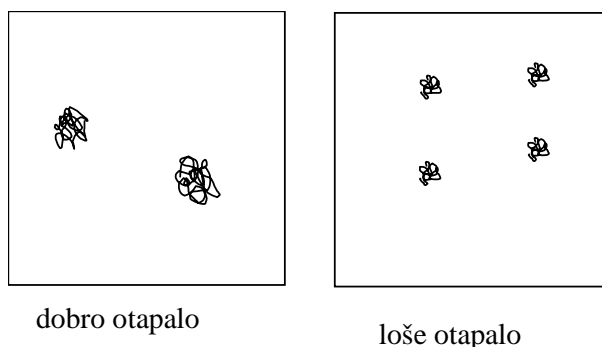
Iz jed.(3-48) i (3-49) očito je da θ ima dimenziju temperature. Fizikalni smisao ove temperature, poznate kao **Floryjeva temperatura**, može se objasniti ovako:

- Za idealnu otopinu $\Delta\mu_1 = RT \ln x_1$ jer je $a_1 \approx x_1$. Ako je idealna otopina jako razrijeđena $x_1 \rightarrow 1$ i $\ln x_1 \rightarrow 0$. Stoga i $\Delta\mu_1 \rightarrow 0$ što je prema jed. (3-49) moguće ako je $\theta = T$. Floryjeva temperatura ili theta temperatura je dakle ona temperatura kod koje nema odstupanja od idealnosti u razrijeđenim polimernim otopinama, tj. polimerna se otopina ponaša kao idealna.
- U idealnim otopinama osmotski tlak je $\pi/c = RT/M$, a drugi virijalni koeficijent je nula. Floryjeva temperatura je dakle ona temperatura kod koje drugi virijalni koeficijent postaje nula ($\chi_1 = 1/2$).

Očito je da se svaki sustav polimer-otapalo može dovesti u stanje θ -temperature koja je karakteristika sustava (npr. za polistiren u cikloheksanonu $\theta=34,5^\circ$ dok je za polistiren u toluenu 65°C).

Međutim pojam Floryjeve temperature može se proširiti na Floryjevo stanje (θ stanje), jer se to stanje osim promjenom temperature može postići i izborom otapala. U θ -stanju $\chi_1 = 1/2$, što znači da je otapalo na granici dobrote. Osim interakcije polimera i otapala postoje i privlačne sile koje kompenziraju djelovanje otapala a to su interakcije polimernih segmenata. Taj efekt posebno dolazi do izražaja u razrijeđenim otopinama.

Vrlo razrijeđene polimerne otopine mogu se promatrati kao disperzija oblaka ili razrijeđenih nakupina segmenata, čija su međupodručja sastavljena od čistog otapala.



Svaki oblak približno je sferičan, prosječne gustoće koja je najveća u centru i koja se smanjuje kontinuirano s udaljenošću od centra. Gustoća segmenata u oblaku opada porastom dužine lanca. Općenito, svaka molekula u vrlo razrijeđenoj otopini ili dobrom otapalu (niski χ_1) nastojat će isključiti sve druge iz volumena kojeg ona zauzima. Ovo dovodi do pojma **isključenog volumena** iz kojeg dana polimerna molekula uspješno isključuje sve druge.

Interakcija polimernih segmenata i otapala nastoji povećati klupko, nasuprot interakciji polimernih segmenata iste molekule koja je suprotna po djelovanju i smanjuje klupko. Ako su ova dva djelovanja po veličini jednaka, u sustavu vlada "uravnoteženo stanje" a molekula se ponaša kao da nema interakcije između nje i molekule otapala. To je theta–stanje. Kaže se još da je polimer u **indiferentnom** otapalu. Zapravo theta–stanje nije identično idealnom stanju jer međudjelovanja postoje, samo su interakcije polimernih segmenata u molekuli i inetrakcije polimer-otapalo izjednačene.

Theta-stanje je interesantno zbog toga što polimerno klupko u tom stanju ima **nesmetane dimenzije** (unperturbed dimensions), tj. ponaša se kao da je idealno. Te dimenzije određene u različitim otapalima su jednake. Tako su dimenzije polistirenskog klupka u cikloheksanonu pri 34,5°C jednake dimenzijama klupka u toluenu pri 65°C. Osim toga nesmetane dimenzije različitih polimera mogu se uspoređivati (pr. PVC i PS). Inače nesmetane dimenzije polimernih molekula tabelirane su i nalaze se u priručnicima (pr. I. Brandrup: Polymer Handbook).

IV. FAZNE RAVNOTEŽE U POLIMERNIM SUSTAVIMA

1. Fazne ravnoteže u kapljevitim sustavima

Pod faznom ravnotežom podrazumijevamo ravnotežno stanje u heterogenom sustavu. Opći uvjet za ravnotežu izotermnih procesa $(dG)_{P,T} = 0$ poprima u slučaju kad nema kemijskih reakcija oblik

$$\sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^s \mu_i^j dn_i^j = 0 \quad (4-1)$$

Indeks $i = 1, 2, \dots, s$ označuje tvar, a indeks $j = 1, 2, \dots, p$ faznu pripadnost. Prvom sumom treba obuhvatiti sve faze a drugom treba za svaku pojedinu fazu obuhvatiti sve tvari.

Svi nekemijski procesi u heterogenom sustavu mogu se rastaviti na parcijalne procese u kojima samo po jedna tvar prelazi iz jedne faze u drugu. Uvjet za ravnotežu postaje:

$$\mu_i dn_i + \mu_i' dn_i' = 0 \quad (4-2)$$

Kako je uvijek $dn_i = -dn_i'$ slijedi:

$$\mu_i = \mu_i' \quad (4-3)$$

odnosno, u ravnoteži svaka pojedina tvar mora u svim fazama imati isti kemijski potencijal. Promjene li se varijable stanja (tlak, temperatura, molarni udjeli), a ravnoteža je održana, mijenja se i kemijski potencijal μ_i^j ostati:

$$\mu_i + dn_i = \mu_i' + dn_i' \quad (4-4)$$

Međutim, promjena kemijskog potencijala neke tvari (komponente) u jednoj fazi mora uvijek biti jednaka promjeni kemijskog potencijala te tvari u drugoj fazi (najčešće su to razrijeđena i koncentrirana faza).

$$dn_i = dn_i' \quad (4-5)$$

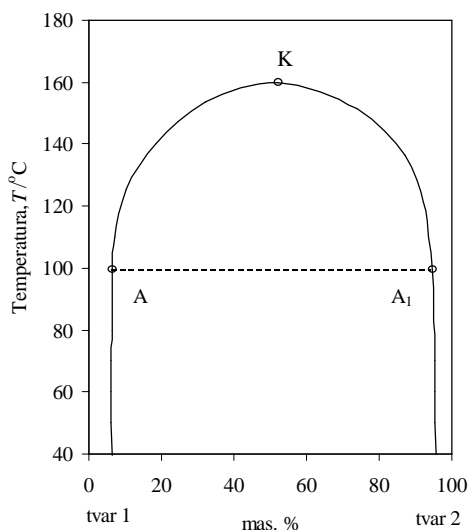
Za heterogene sustave vrijedi Gibbsovo pravilo faza:

$$S = K - F + 2 \quad (4-6)$$

koje daje vezu između broja stupnjeva slobode S (pokazuju koliko se termodinamičkih varijabli koje određuju stanje sustava - tlak, temperatura itd. može mijenjati proizvoljno bez promjene broja faza u sustavu, tj. bez remećenja njegove ravnoteže), broja komponenata K (najmanji broj individualnih supstanci koje mogu tvoriti sve faze sustava) i broja faza F .

U dvokomponentnom jednofaznom sustavu ($K=2$, $F=1$) i zbog $S=4-F$ slijedi $S=3$, što znači da je sustav potpuno određen s tri nezavisne varijable: tlak, temperatura i sastav jedne komponente. Za $F=2$, slijedi $S=1$, odnosno sustav je potpuno određen temperaturom, ili promjenom temperature u ovakvom sustavu dolazi do promjene faznog stanja pa se iz područja potpunog miješanja (homogeni sustav) prelazi u područje djelomičnog miješanja (heterogeni sustav). U faznom dijagramu temperatura – sastav (slika 4-1) prijeđe se pri tome granica koja dijeli ova dva područja, tzv. binodalna krivulja. Na toj krivulji leže ravnotežni sastavi dviju konjugiranih tekućina

ili djelomično mješljivih tekućih parova (komponenta 1 otopljena u komponenti 2 i komponenta 2 otopljena u komponenti 1). Dodavanjem komponenti 1 ili 2 otopini, sastav konjugiranih tekućina (A_1 ili A) ne mijenja se nego se mijenjaju samo njihovi relativni volumeni. Porastom temperature od T_l prema T_k (kritična temperatura miješanja) sastavi konjugiranih tekućina približavaju se dok ne padnu u istu točku K. To je kritična točka u kojoj je sastav objiju tekućih faza jednak i pri temperaturi iznad T_k sustav je homogen za sve početne sastave otopine.



Slika 4-1. Fazni dijagram tekućina koje se djelomično miješaju

Fazni dijagram 4-1 vrijedi za sustave koji pokazuju maksimalnu kritičnu temperaturu miješanja. (Ostale tipove ponašanja djelomično mješljivih tekućina pogledati u nekom od udžbenika fizikalne kemije).

Je li pravila koja vrijede za niskomolekulske otopine vrijede i za makromolekulske otopine? Ako je polimer ima dovoljno usku raspodjelu molekulskih masa, tj. ako je dobro frakcioniran, može se smatrati kao jedna komponenta pa se smjese otapala i polimera tretiraju kao binarni sustavi malih molekula. Polimer se međutim najčešće sastoji od niza homolognih vrsta pa je on smjesa komponenata a polimerna otopina polikomponentni sustav. Maksimalna temperatura kod koje istovremeno postoje dvije faze u sustavu nekog polimera i otapala općenito nije prava kritična točka. Njen položaj ovisit će o raspodjeli vrsta u polimeru, a sastavi dviju faza koje istovremeno postoje mogu se odmah pri temperaturi ispod kritične znatno razlikovati.

Ako odabrano otapalo za polimer sniženjem temperature postaje progresivno lošije, može se eventualno doći do temperature ispod koje otapalo i polimer više nisu mješljivi u svim omjerima. Kod svake niže temperature, smjesa otapala i polimera iznad određenog područja sastava podijelit će se u dvije faze kao na slici 4-1.

1.1. Teorija binarnih sustava

Uvjet ravnoteže za binarni sustav sastavljen od komponenata 1 i 2 prema jed. (4-3) glasi:

$$\mu_1 = \mu_1' \quad (4-7)$$

$$\mu_2 = \mu_2'$$

Prema tome: $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = \mu_1' - \mu_1^0 = \Delta\mu_1'$

$$\Delta\mu_2 = \mu_2 - \mu_2^0 = \mu_2' - \mu_2^0 = \Delta\mu_2'$$

U polimernoj otopini promjena kemijskog potencijala otapala dana je jednadžbom:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\overbrace{\ln(1-v_2)}^{\text{I}} + v_2 \overbrace{\left(1 - \frac{1}{i}\right) + \chi_1 v_2^2}^{\text{II}} \right] \quad (4-8)$$

odnosno za otoplenu tvar:

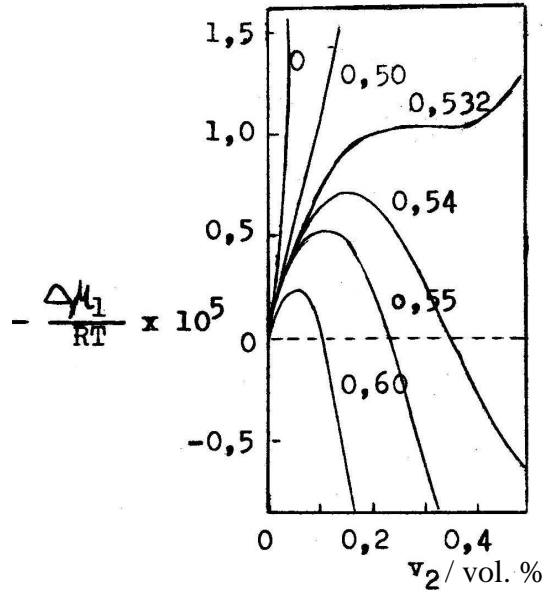
$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln v_2 - (i-1)(1-v_2) + \chi_1 i(1-v_2)^2 \right] \quad (4-9)$$

Kako su $\Delta\mu_1$ i $\Delta\mu_2$ dobiveni deriviranjem iste jednadžbe (3-23), $d\Delta\mu_1 = -d\Delta\mu_2$, (odnosno dok jedna veličina raste druga pada), dovoljno je promatrati samo jednu od tih veličina. Za daljnja razmatranja uzet će se $\Delta\mu_1$.

Interesantno je znati što se događa u polimernoj otopini snižavanjem temperature, tj. kao se mijenja $\Delta\mu_1$. Parametar χ_1 prema relaciji $\chi_1 = z\Delta w_{12}/kT$ približno je linearna funkcija od $1/T$ pa se traži područje njegovih vrijednosti u kojemu je dozvoljeno istovremeno postojanje dviju faza, odnosno područje u kojem polimer i otapalo prestaju biti mješljivi u svim omjerima.

Član I iz jed. (4-8) ovisi o volumnom udjelu polimera i uvijek je negativan dok je član II pozitivan i ovisi o parametru χ_1 . Povišenjem temperature χ_1 se smanjuje i pri vrlo visokim temperaturama postaje zanemarljivo malen, tako da idući od čistog otapala ($v_2 = 0$) do čistog polimera ($v_2 = 1,0$) funkcija $\Delta\mu_1/RT$ opada od 0 do $(-\infty)$. Komponente 1 i 2 mješljive su u svim omjerima ($\Delta\mu_1 \leq 0$), slika (4-2).

Snižavanjem temperature parametar χ_1 raste a kemijski potencijal otapala promjenom v_2 od 0 do 1,0 mijenja se preko nule i negativnih vrijednosti do pozitivnih (nepotpuno miješanje, $\Delta\mu_1 > 0$) tj. na krivulji $\Delta\mu_1/RT$ nasuprot v_2 mogu se pojaviti minimum, infleksija i maksimum. Krivulja koja ima infleksiju prijelazna je, a temperatura za koju je izvedena odgovara kritičnoj temperaturi sustava. Na slici 4-2 to je krivulja sa za koju je $\chi_1 = 0,532$.



Slika 4-2. Kemijski potencijal otapala u binarnoj otopini koja sadrži polimer malih volumnih udjela v_2 . Krivulje su izračunate prema jed. (4-8) za $i=1000$ i za vrijednosti χ_1 označene na krivuljama.

Postojanjem infleksije na krivulji ispunjen je nužan i dovoljan uvjet za nepotpuno miješanje. Prva i druga derivacija funkcije $\Delta\mu_1/RT$ jednaka je nuli što rezultira sustavom jednačbi s dvije nepoznanice:

$$\frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial v_2} = 0 \quad -\frac{1}{1-v_2} + \left(1 - \frac{1}{i}\right) + 2\chi_1 v_2 = 0 \quad (4-10)$$

$$\frac{\partial^2(\Delta\mu_1)}{\partial v_2^2} = 0 \quad -\frac{1}{(1-v_2)^2} + 2\chi_1 = 0$$

Rješavanjem sustava za neku vrijednost " i " dobiju se kritične vrijednosti volumnog udjela polimera i Flory-Hugginsovog interakcijskog parametra pri kojima započinje separacija faza:

$$(v_2)_k = \frac{1}{1+\sqrt{i}} \cong \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (4-11)$$

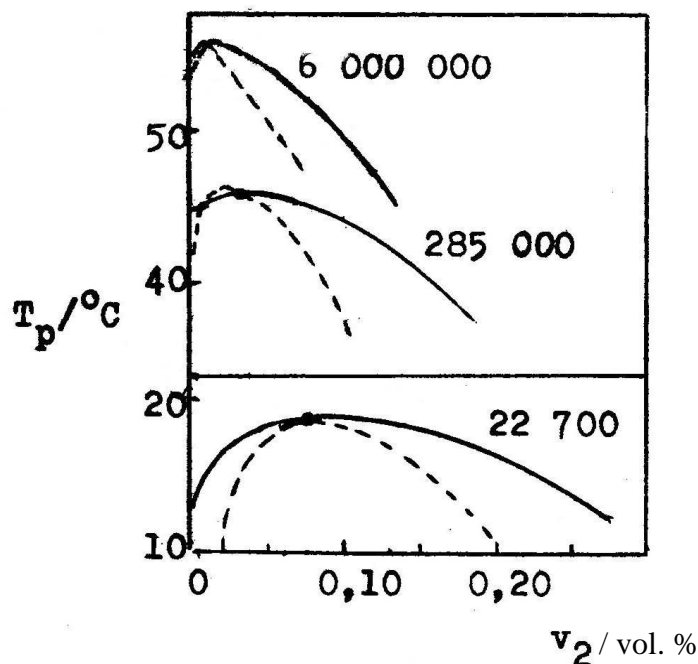
$$(\chi_1)_k = \frac{(1+\sqrt{i})^2}{2i} \cong \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (4-12)$$

Kritični volumni udio polimera je to manji što je veća molekulska masa polimera. Fazna separacija započinje pri niskoj koncentraciji polimera u otopini, a za tipične polimere ($i \approx 10^4$) obično je $(v_2)_k \approx 0,01$.

Prema jed. (4-12) za dovoljno veliki " i " $(\chi_1)_k \approx 1/2$ što znači da fazna separacija za polimere beskonačne molekulske mase započinje otprilike pri θ -temperaturi.

Fazna separacija može se osim promjenom temperature postići i promjenom otapala. Izborom sve lošijeg otapala, χ_1 postaje sve veći pa se može postići infleksija na krivulji $\Delta\mu_1 / RT = f(v_2)$.

Slika 4-3 prikazuje fazni dijagram $T_p - v_2$, odnosno temperature pri kojima se događa precipitacija pri hlađenju polimernih otopina nasuprot volumnom udjelu polimera. Potvrđena su općenita svojstva binodalnih krivulja predviđena teorijom. Maksimumi na krivuljama su kritične točke koje se pojavljuju pri niskoj koncentraciji polimera v_2 ali ne tako niskoj kao što predviđa jed. (4-11). Kritične koncentracije polimera grubo su dvostruke od onih predviđenih teorijom, a eksperimentalne krivulje šire su od izračunatih.



Slika 4-3. Fazni dijagram za tri polimerne frakcije različitih molekulskih masa
 ————— eksperimentalne vrijednosti
 - - - - - teorijski izračunate vrijednosti

Pri temperaturama koje nisu puno ispod kritične T_k , za početnu ograničenu mješljivost, čak koncentrirana faza sadrži mnogo više otapala nego otopljene tvari (polimera). Pri temperaturama znatno nižim od T_k , u razrijeđenoj fazi može zaostati zanemarljiva količina otopljene tvari. Faza koja koegzistira s njom (koncentrirana faza) bit će tada nabubreni gel. Ova svojstva, tipična za sustave sastavljene od polimerne frakcije u jednom otapalu, očitija su što je molekulska masa polimera veća (slika 4-3).

Fazni dijagrami binarnih polimernih otopina asimetrični su zbog velike razlike u veličinama molekula dviju komponenata po čemu se također razlikuju od binarnih sustava jednostavnih tekućina.

Iz kritičnih uvjeta za polimernu otopinu izračunava se kritična temperatura fazne separacije:

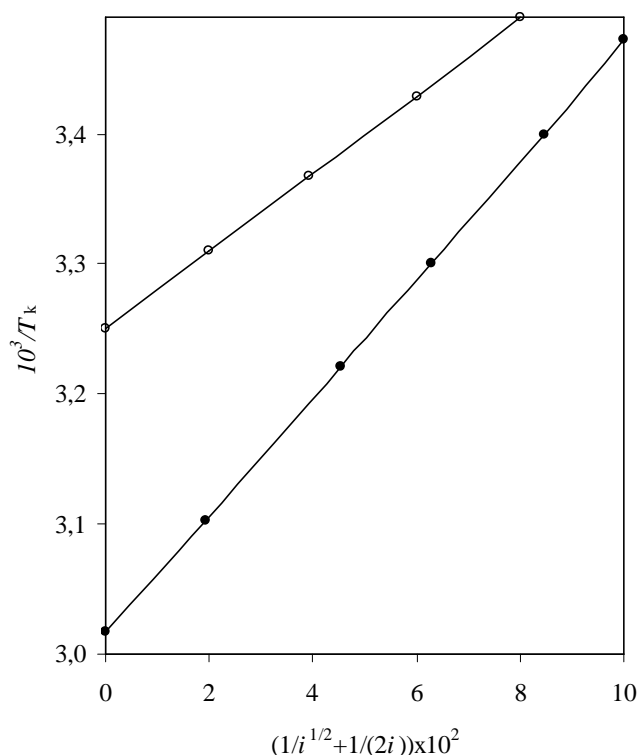
$$\frac{1}{T_k} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\Psi} \left(\frac{1}{i^{1/2}} + \frac{1}{2i} \right) \right] \quad (4-13)$$

Za velike vrijednosti i izraz (4-13) postaje:

$$\frac{1}{T_k} = \frac{1}{\theta} \left(1 + \frac{c}{M^{1/2}} \right) \quad (4-13a)$$

gdje je c konstanta sustava polimer-otapalo. Što je veća molekulska masa frakcije viša je kritična temperatura, što znači da se pri hlađenju polimerne otopine najprije izdvajaju najveće molekule, a zatim sve manje i manje. Dakle, fazna je ravnoteža osnova procesa frakcioniranja polimera.

Grafički prikaz jed. (4-13) linearna je funkcija (sl.4-4) iz čijeg se sjecišta sa osi y očitava Floryjeva temperatura. Precipitacijska mjerenja tako mogu poslužiti kao jednostavna metoda određivanja theta-temperature.

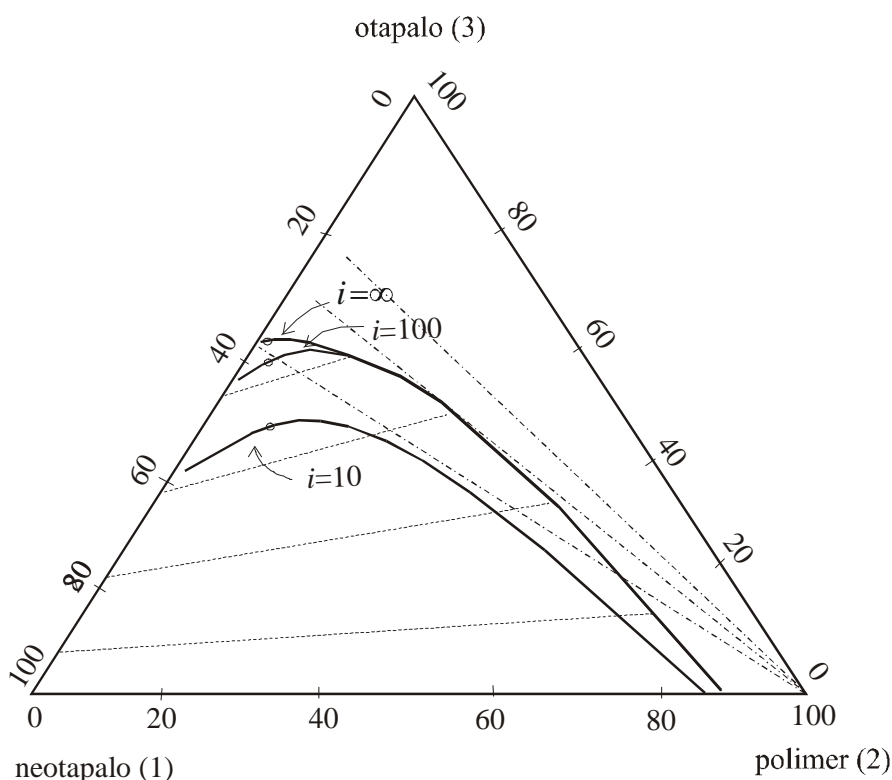


Slika 4-4. Ovisnost kritične temperature o molekulskoj masi:

- polistiren u cikloheksanonu
- poliizobutilen u diizobutilketonu

1.2. Ternarni sustavi

U trokomponentnim kondenziranim sustavima prema jed. (4-6) $S=3-F+1$ pa u homogenom području ($F=1$) slijedi da je $S=3$. To znači da tri varijable (temperatura i sastav dviju komponenata) potpuno određuju stanje sustava. Pri konstantnoj temperaturi $S=3-F$ pa se fazni dijagram prikazuje u istostraničnom trokutu čiji su vrhovi čiste komponente, a stranice binarne smjese. Unutar trokuta sustav je trokomponentan. U ovakvom dijagramu uzrok prekoračenju binodalne krivulje može biti promjena sastava dviju komponenata čime se dolazi u heterogeno područje ($F=2$, $S=1$). Na sl. 4-5 komponente 1 i 2 te 1 i 3 su djelomično miješajući parovi dok se 2 i 3 miješaju. (Detaljnije o trokomponentnim sustavima pogledati u udžbeniku fizikalne kemije.)



Slika 4-5. Ternarni fazni dijagram za $\chi_{12} = \chi_{13} = 1,5$, $\chi_{23} = 0$ i označene vrijednosti "i". Isprekidane linije su spojnice za $i=100$, a povezuju sastave parova faza koji su u ravnoteži. (° kritične točke, - - - - - linije konstantnog omjera otapalo-neotapalo)

Razdvajanje polimerne otopine na dvije faze može se također provesti dodatkom neotapala (precipitanta) k smjesi polimera i otapala. U ovom slučaju uključene su najmanje tri komponente (polimer, otapalo i neotapalo) pa se za razmatranje fazne ravnoteže koristi konvencionalni trokutasti ternarni dijagram (sl. 4-5). Položaj binodalne krivulje uzduž koje su dvije faze u ravnoteži ovisi o molekulskoj masi. Granična kritična točka pri beskonačnoj molekulskoj masi istovjetna je θ -stanju u dvokomponentnom sustavu. Ternarni sustav karakteriziran je trima interakcijskim parametrima χ_{ij} od kojih se svaki odnosi na par komponenata.

Prikladno izabranim vrijednostima χ_{ij} može se postići topljivost nekih polimera u smjesi tekućina od kojih nijedna nije otapalo za polimer. Dobro poznati primjer je topljivost celuloznog acetata u smjesama etanola i kloroforma, koji je inače netopljiv u čistim otapalima.

1.3. Teorija frakcioniranja polimera

Teorija fazne separacije u sustavu heterogeni polimer u jednom otapalu izvedena je uz određena pojednostavljenja. Uzima se da su interakcijski parametri otapala i pojedine vrste polimer identični i jednaki $\chi_1 = \chi_{12}$ (za sve $i \neq 1$); mijenja se samo parametar "i" idući od jedne vrste prema drugoj.

Iz uvjeta ravnoteže

$$\mu_1 = \mu_1' \quad (\text{za otapalo})$$

$$\mu_i = \mu_i' \quad (\text{za svaku polimernu vrstu})$$

moгуće je detaljno izvesti ravnotežu za danu vrijednost parametra χ_1 i određenu početnu raspodjelu. Na ovaj način može se izračunati raspodjela molekulskih masa otopljenе tvari u svakoj fazi, a također doznati u kojoj su mjeri komponente većih molekulskih masa selektivno prenešene u "precipitant" tj. koncentriranu fazu. U praksi je to mukotrpan posao, međutim osnovne točke koje su od interesa tj. djelotvornost raspodjele pojedinih molekulskih vrsta između dviju faza, izvodi se jednostavno.

Promjena kemijskog potencijala za monodisperzni polimer je:

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\ln v_2 - (i-1)(1-v_2) + \chi_1 i (1-v_2)^2 \right] \quad (4-14)$$

a za vrstu "i" polidisperznog polimera:

$$\Delta\mu_i = RT \left[\ln v_i - (i-1) + v_2 i \left(1 - \frac{1}{\bar{i}_n} \right) + \chi_1 i (1-v_2)^2 \right] \quad (4-15)$$

gdje je \bar{i}_n - brojčani prosjek stupnja polimerizacije. (Izraz 4-15 koristi se kod razmatranja faznih ravnoteža dok se 4-14 koristi kada se cijeli polimer promatra kao jedna faza, pr. u osmotskoj ravnoteži ili naponu para).

Za koncentriranu fazu vrijedi relacija istovjetna onoj za razrijeđenu. Izjednačavanjem μ_i sa μ_i' dobije se osnovna jednađba fazne separacije:

$$\ln \frac{v_i'}{v_i} = \sigma_i \quad (4-16)$$

$$\frac{v_i'}{v_i} = e^{\sigma_i} \quad (4-16a)$$

gdje su v_i' i v_i koncentracija polimerne vrste u koncentriranoj i razrijeđenoj fazi. Parametar σ ovisi o relativnim količinama svih polimernih vrsta u svakoj fazi:

$$\sigma = v_2 \left(1 - \frac{1}{i_n} \right) - v_2' \left(1 - \frac{1}{i_n'} \right) + \chi_1 \left[(1 - v_2)^2 - (1 - v_2')^2 \right] \quad (4-17)$$

"i" u indeksu označava stupanj polimerizacije ili polimernu vrstu. v_2' i v_2 su ukupne koncentracije polimera u dvjema fazama, dok je \bar{i}_n brojčani prosjek od "i".

Ako su V i V' volumeni razrijeđene i koncentrirane faze koje su u ravnoteži, udio f_i konstituenta "i" u razrijeđenoj fazi bit će:

$$f_i = \frac{V v_i}{V v_i + V' v_i'} = \frac{1}{1 + \mathcal{R} \frac{v_i'}{v_i}} \quad (4-18)$$

gdje je $\mathcal{R} = \frac{V'}{V}$.

Uvrštavanjem (4-16a) u (4-18) dobije se:

$$f_i = \frac{1}{1 + \mathcal{R} e^{\sigma_i}} \quad (4-19)$$

Udio komponente "i" u koncentriranoj fazi je zbog $f_i' = 1 - f_i$ jednak:

$$f_i' = \frac{\mathcal{R} e^{\sigma_i}}{1 + \mathcal{R} e^{\sigma_i}} \quad (4-20)$$

Ove jednostavne relacije dovoljne su da pokažu važnost frakcioniranja polimera. Pretpostavi se da je heterogeni polimer određene raspodjele molekulskih masa otopljen u velikom volumenu slabog otapala pri podesnoj temperaturi. Hlađenjem otopine χ_1 raste i eventualno se dostigne temperatura pri kojoj započinje fazna separacija. Neka je početna otopina tako razrijeđena da je novostvorena faza mnogo koncentriranija nego početna otopina. Temperatura se podesi tako da se stvara mala količina koncentrirane faze. Pretpostavi se da je koncentracija početne otopine dosta ispod vrijednosti pri kojoj se pojavljuje maksimum na krivulji precipitacijska temperatura – volumni udio polimera (sl. 4-3). Tada je $\mathcal{R} < 1$ tj. razrijeđene faze će biti više nego koncentrirane. Parametri \mathcal{R} i σ određeni su pomoću χ_1 a također i raspodjelom molekulskih masa i udjelom razrjeđenja. Očito je prema jed. (4-16) da je svaka polimerna vrsta topljivija u precipitiranoj fazi tj. za sve vrijednosti "i" bit će $v_i' > v_i$. Međutim omjer v_i' / v_i raste eksponencijalno porastom "i" pa u tome leži osnova separacije frakcijskim taloženjem. Ako se volumen razrijeđene faze napravi mnogo većim od volumena koncentrirane faze ($\mathcal{R} \ll 1$), većina manjih vrsta zaostat će u razrijeđenoj fazi zbog njenog većeg volumena.

Primjer: Promatra se polimer sastavljen od dviju polimernih vrsta dužine lanca x i

y tako da je: $x = 10y$, $\frac{v_y'}{v_y} = 2$

Prema jed. fazne separacije (4-16a) slijedi:

$$\frac{v'_y}{v_y} = 2 = e^{\sigma y}$$

$$\frac{v'_x}{v_x} = e^{\sigma x} = e^{\sigma 10y} \Rightarrow \frac{v'_x}{v_x} = 2^{10}$$

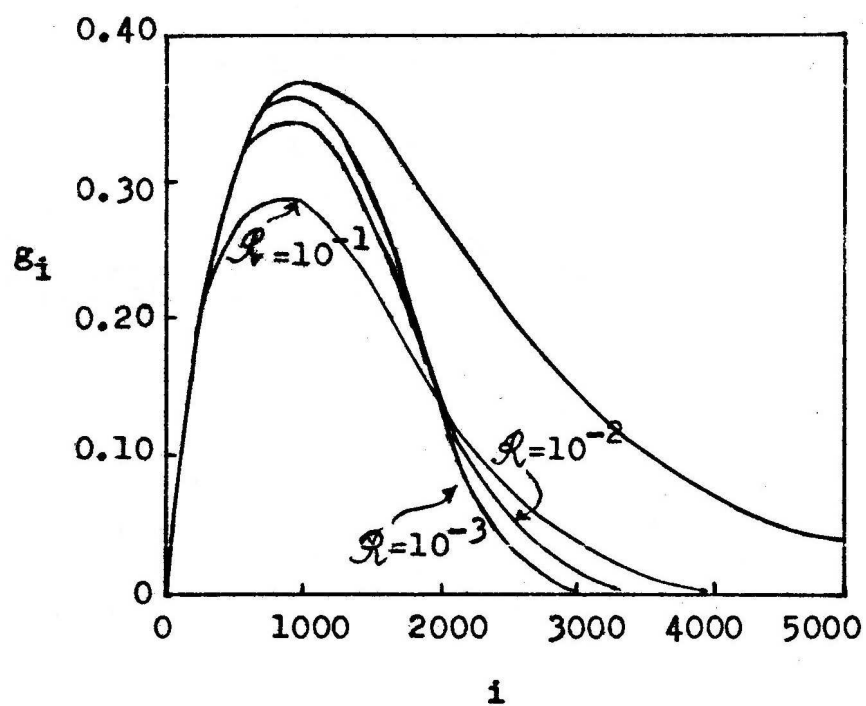
$$\frac{v'_x}{v_x} = 1024$$

Koncentracija polimera niske molekulske mase (y) u precipitatu samo je dvostruka od one u koncentriranoj fazi dok je koncentracija polimera veće molekulske mase (x) preko 1000 puta veća u koncentriranoj fazi nego u razrijeđenoj. Stoga pri velikom volumenu razrijeđena/koncentrirana faza $\mathcal{R} \ll 1$ većina niskomolekulskih vrsta zaostat će u razrijeđenoj fazi. Dugački lanci sakupljat će se prvenstveno u precipitatu pa omjer v'_x/v_x raste vrlo brzo porastom dužine lanca.

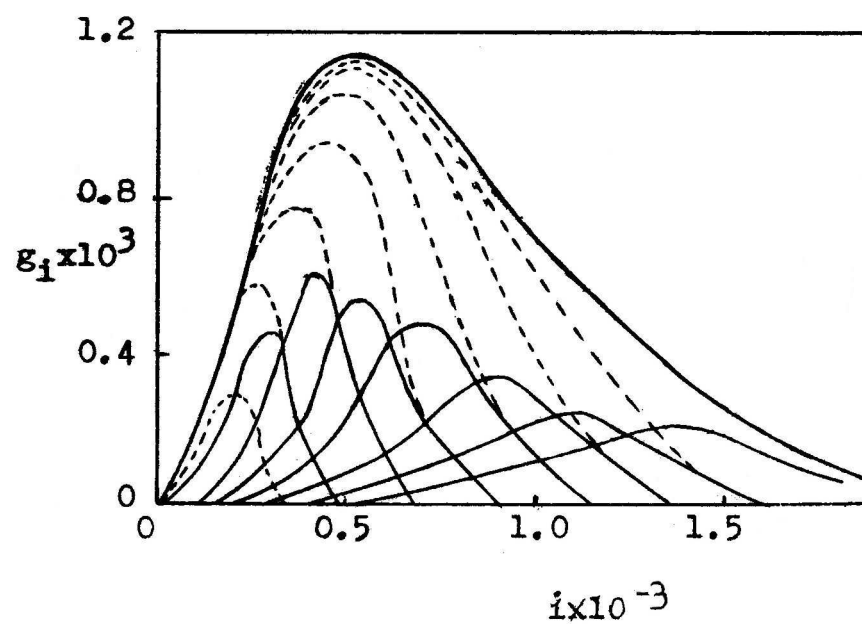
Raspodjela polimernih vrsta između dviju faza dana je na sl. 4-6 za polimer brojčanog prosjeka stupnja polimerizacije 1000 i početne raspodjele molekulskih masa prema najgornjoj krivulji sa slike. Ostale tri krivulje predložuju sastav polimera koji zaostane u razrijeđenoj fazi pri precipitaciji uz uvjete $\mathcal{R} = 10^{-3}$, 10^{-2} i 10^{-1} . Vrijednost σ podešena je tako da daje $f_i = 1/2$ za $i = 2000$. Raspodjela u precipitiranoj fazi dobije se oduzimanjem raspodjele u razrijeđenoj fazi od raspodjele ishodnog polimera. Djelotvornost odjeljivanja na sl. 4-6 raste smanjivanjem omjera \mathcal{R} , međutim precipitat nikad nema stvarno oštru raspodjelu. Mala vrijednost \mathcal{R} -a postiže se dovoljnim razrijeđivanjem sustava. Početna koncentracija mora biti mnogo manja od koncentracije u piku krivulje $T_p - v_2$. Drugim riječima, potrebno je da faze koje se odjeljuju budu slične koncentracije i stoga količine; ili, ako početna koncentracija prelazi onu u piku, volumen precipitirane faze stvarno će prijeći volumen razrijeđene faze ($\mathcal{R} > 1$). Položaj pika ovisi prvenstveno o vrstama većih molekulskih masa, stoga se kao grubo pravilo može uzeti da se pik pojavljuje blizu $v_2 = 1/\sqrt{i}$. Tako za polimer molekulske mase do 10^6 ($i \approx 10^4$) početna koncentracija otopine iz koje se frakcioniranje provodi mora biti manja od 1 %, obično se ne preporuča preko 0,1 %.

Mora se istaknuti da čak i pri optimalnim uvjetima frakcioniranja ($\mathcal{R} = 10^{-3}$) frakcije nisu oštre a njihove krivulje raspodjele preklapaju se međusobno (sl. 4-7) pa je očita teorijska ograničenost frakcioniranja. Crtkane linije na slici označavaju raspodjelu polimera zaostalog u razrijeđenoj fazi nakon svake uzastopne precipitacije, dok se pune linije odnose na raspodjelu molekulskih masa u precipitatu.

Iznesena rasprava vrijedi za frakcioniranje otapala kada se temperatura snižava u pogodnim inkrementima dajući uzastopne frakcije. Međutim češća je praksa da se razrijeđenoj otopini polimera dodaje precipitant (neotapalo) u porcijama, pri konstantnoj temperaturi. Ovdje se primjenjuju slične formalne relacije, ali treba razmotriti trokomponentni sustav neotapalo – otapalo – polimer (sl. 4-5). Omjer otapalo/neotapalo može biti znatno manji u precipitiranoj nego u razrijeđenoj fazi. Ova razlika odrazit će se na vrijednosti σ . Relacije za sastav otopljenog tvari u fazama koje su u ravnoteži mogu se razlikovati znatno od onih dobivenih za sustave u jednom otapalu. Može se očekivati da će koncentracija polimera u precipitiranoj fazi biti veća u ovom slučaju, stoga će \mathcal{R} biti manji, a težnja u ovom smjeru bit će veća što je veća razlika u moći otapanja između precipitanta i otapala.



Slika 4-6. Utjecaj omjera faza na oštrinu frakcioniranja



Slika 4-7. Krivulje raspodjele za osam frakcija dobivenih iz polimera početne raspodjele prema najgornjoj krivulji za $R = 10^{-3}$

V. POLIDISPERZNOST I NJENO ODREĐIVANJE

1. Određivanje raspodjele molekulskih masa polimera

Većina polimera su polidisperzni tj. smjese su polimernih homologa. Polidisperznost ima veliki utjecaj na njihova uporabna svojstva pa je jedan od glavnih zadataka pri karakterizaciji nekog polimernog uzorka definiranje veličine njegovih makromolekula. Potrebno je odrediti udio svake pojedine molekulske vrste u ispitivanom uzorku što znači razdijeliti uzorak prikladnim fizikalno-kemijskim postupcima u niz frakcija, kojima potom treba odrediti masu i molekulsku masu.

Određivanje količine (mase) svake od frakcija polimera vrši se preparativnim frakcioniranjem uzorka (dobiju se veće količine zasebnih frakcija za daljnje ispitivanje na pr. za određivanje molekulskih masa) ili se pak analitičkim frakcioniranjem odmah dobije informacija o raspodjeli molekulskih masa u polimeru bez prethodnog odijeljivanja u zasebne frakcije.

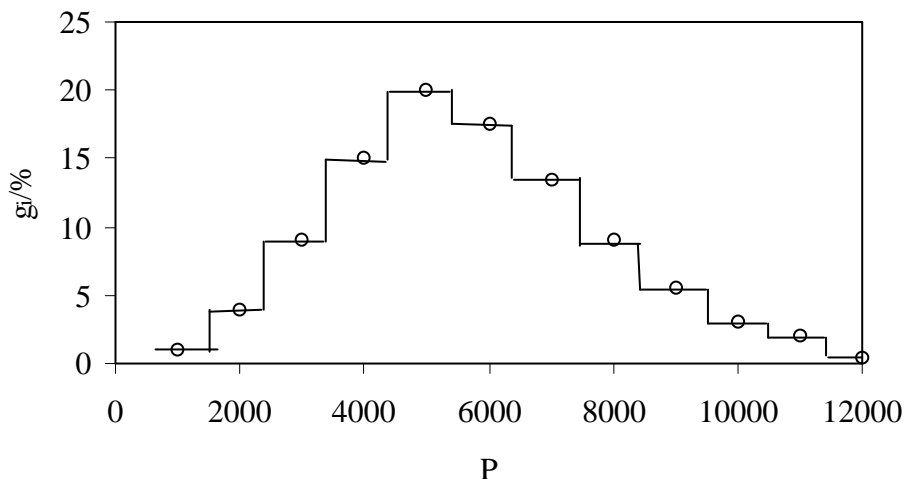
U slučaju idealno provedenog frakcioniranja pojedine bi frakcije trebale sadržavati molekule iste molekulske mase. Idealni bi slučaj, koji se ne može nikad aproksimirati, bio kada bi se polimer podijelio u potpuno homogene frakcije stupnja polimerizacije $P = 1, 2, 3$ itd. do 10^6 ili 10^7 . (Stupanj polimerizacije definiran je kao broj strukturnih jedinica u lančastoj molekuli). Umjesto toga, dobiju se frakcije jednoličnije raspodjele nego originalna smjesa, ali koje se čak i kod najpažljivijeg frakcioniranja još uvijek preklapaju u području kroz stotinu ili više strukturnih jedinica. Svakoj frakciji odredi se masa i molekulska masa nekom od raspoloživih metoda. Iz takvih podataka crta se krivulja raspodjele molekulskih masa.

Funkcije raspodjele mogu biti diskontinuirane ili kontinuirane. Diskontinuirane funkcije raspodjele su stepenaste a dijele se na frekvencijske i kumulativne. Kontinuirane funkcije raspodjele mogu biti diferencijalne i integralne.

Frekvencijska raspodjela daje zavisnost statističkih masa (ili masenih udjela) komponeneta "i" od svojstva E, na pr. stupnja polimerizacije $[g_i = f(E_i)]$. Na slici 5-1 prikazana je takva raspodjela za frakcioniranje nekog hipotetskog polimera (tablica 5.1.).

Tablica 5-1. Rezultati tipičnog frakcioniranja

FRAKCIJA BROJ	MASENI UDIO, $g_i/\%$	KUMULATIVNI MASENI UDIO, $\sum g_i/\%$	PROSJEČNI STUPANJ POLIMERIZACIJE, \bar{P}
12	1	1	1000
11	4	5	2000
10	15	14	3000
9	9	29	4000
8	20	49	5000
7	17,5	66,5	6000
6	13,5	80	7000
5	9	89	8000
4	5,5	94,5	9000
3	3	97,5	10000
2	2	99,5	11000
1	0,5	100,0	12000



Slika 5-1. Stepenasti dijagram raspodjele: maseni udio frakcije nasuprot stupnja polimerizacije

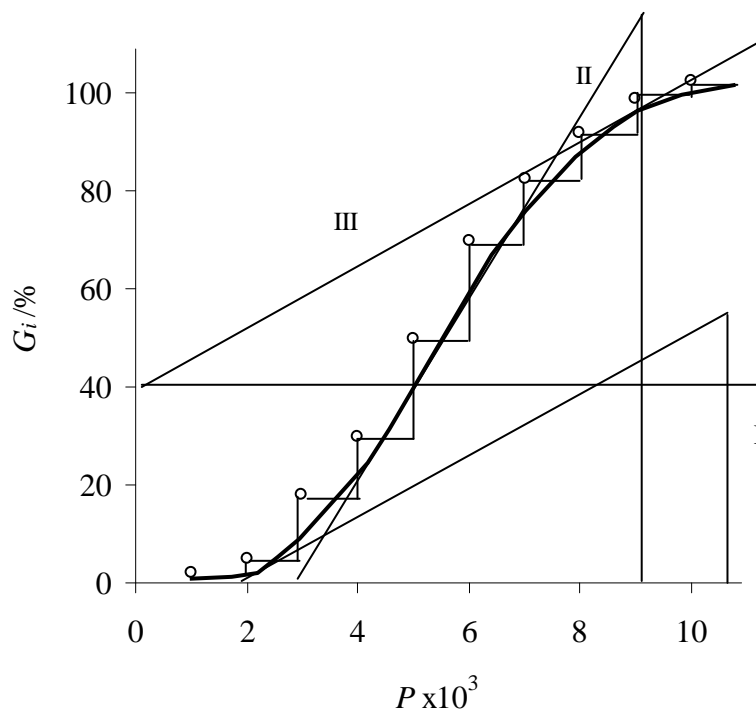
Postotak molekula stupnja polimerizacije između 2500 i 3500 iznosi 9 %, a onih između 4500 i 5500 je 20 % (sl.5-1). Međutim, rezultati frakcioniranja mogu se očitavati iz takve krivulje samo kada je širina stepenice jednaka. Nažalost ovi se uvjeti u praksi vrlo teško ispunjavaju jer su razlike između molekulskih masa susjednih frakcija obično sasvim različite. Utjecaj ove nepravilnosti na krivulju raspodjele je takav da daje potpuno pogrešnu sliku o raspodjeli molekulskih masa u polimeru. Vrijednosti g_i ne mogu biti predstavljene ni dužinom niti visinom stepenice nego samo površinom ispod krivulje raspodjele. Crta se stoga krivulja kumulativne raspodjele $G_i = \sum_i g_i(E_i)$ i sumira se preko svih frakcija do i-te frakcije (stepenasta

krivulja na slici 5-2). Nije ispravno nacrtati krivulju direktno kroz točke koje odgovaraju sumarnim vrijednostima, nego se ona provlači kroz sredinu stepenice. Uzme se u obzir da prva frakcija ne sadrži samo molekule stupnja polimerizacije 1000, nego također molekule većeg stupnja polimerizacije. Slično, frakcija 2 ne sadrži samo molekule do $P=2000$ nego također i one do 3000 i 4000. Crta se dakle, kumulativni maseni udio frakcije prema Schultzu koji je jednak sumi polovice masenog udjela frakcije i kumulativne mase svih frakcija do (i-1) frakcije:

$$G_i = \frac{1}{2} g_i + \sum_{j=2}^{i-1} g_j \quad (5-1)$$

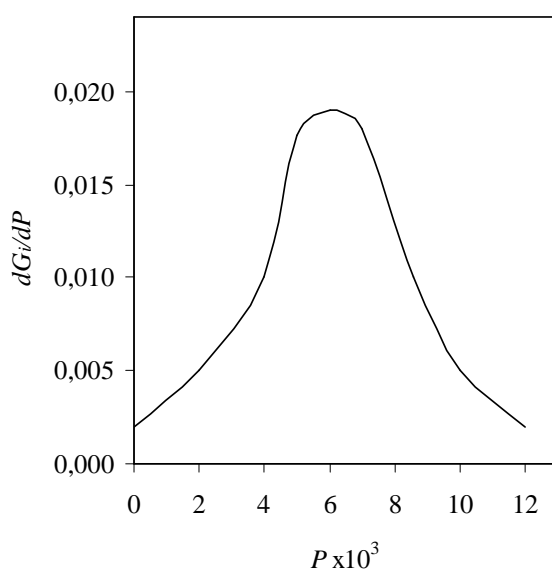
Prema podacima iz tablice 5.1. slijedi: $G_{12}=1/2 \cdot 0,01 + 0 = 0,005$; $G_{11}=1/2 \cdot 0,04 + 0,01 = 0,03$; $G_{10}=1/2 \cdot 0,09 + 0,05 = 0,095$; $G_9=1/2 \cdot 0,15 + 0,14 = 0,215$; $G_8=1/2 \cdot 0,20 + 0,29 = 0,39$ itd.

Diskontinuirane funkcije raspodjele prevode se u kontinuirane kada je razlika između dva susjedna svojstva (stupnja polimerizacije) vrlo mala u usporedbi s cijelim područjem vrijednosti tog svojstva.



Slika 5-2. Integralna krivulja raspodjele

Kumulativna raspodjela molekulskih masa postaje za male ΔP integralna krivulja raspodjele (sl. 5-2) a frekvencijska raspodjela prelazi u diferencijalnu. Diferencijalna krivulja dobije se također jednostavnim grafičkim diferenciranjem integralne krivulje i to tako da se u više točaka na integralnoj krivulji povuku tangente pa se crta ovisnost dG_i/dP nasuprot P . S tangentom I dobije se tangens kuta, na pr. $82/10000=8,2 \cdot 10^{-3}$, s tangentom II povučenom u točki infleksije integralne krivulje (odgovara maksimumu na diferencijalnoj krivulji) tangens je $114/6000=18,8 \cdot 10^{-3}$ itd. Rezultat diferenciranja prikazan je na sl. 5-3 kao diferencijalna krivulja raspodjele.



Slika 5-3. Diferencijalna krivulja raspodjele

Kod prikazivanja krivulja raspodjele mnogo je podesnije na apscisu nacrtati stupanj polimerizacije nego molekulsku masu jer se stupanj polimerizacije od jedne do sljedeće molekule uvijek mijenja za 1. Stoga je podjela na apscisi jednaka za sve polimere. Osnovne karakteristike diferencijalne krivulje su položaj pika i širina krivulje. Što je krivulja šira, raspodjela molekulskih masa u polimeru je šira.

2. Frakcioniranje polimera

Frakcioniranjem se polimer razdijeli u niz frakcija različitih molekulskih masa, odnosno dobiju se polimerni uzorci uže raspodjele molekulskih masa od ishodbog. U tu svrhu potrebno je raspolagati s nekoliko tekućina od kojih svaka otapa samo jednu frakciju a ostale ne. Takav niz tekućina praktično je nemoguće napraviti jer se u većini slučajeva sve polimerne frakcije otapaju u nekim tekućinama a nijedna od njih u drugima. Stoga se frakcioniranje najčešće ne provodi s jednom tekućinom nego sa smjesom dviju tekućina od kojih jedna otapa sve frakcije danog polimera (otapalo) dok druga ne otapa niti jednu od njih (neotapalo ili precipitant). Promjenom omjera otapalo/neotapalo dobiju se smjese različite moći otapanja. Što je veća količina neotapala u takvoj binarnoj smjesi manja je njena moć otapanja u odnosu na frakciju najveće molekulske mase. Promjenom moći otapanja upotrebljenog otapala kao i promjenom temperature mijenja se zapravo interakcija polimera i otapala predstavljena Flory-Hugginsovom interakcijskim koeficijentom χ_1 a to znači i uvjeti fazne ravnoteže sustava.

Frakcioniranje po namjeni može biti preparativno ili analitičko. Pregled postupaka prikazan je u tablici 5.2. Neki od postupaka bit će detaljnije obrađeni.

Tablica 5-2. pregled frakcionacijskih postupaka

Postupak		Princip
A.PREPARATIVNO FRAKCIONIRANJE		
1. Taloženje neotapalom	FRAKCIJSKO TALOŽENJE	Preferira se taloženje vrsta veće molekulske mase iz polimerne otopine dodatkom mješljivog neotapala.
2. Taloženje isparavanjem otapala		Preferira se taloženje vrsta veće molekulske mase iz otopine polimera u smjesi otapalo/neotapalo isparavanjem hlapljivog otapala.
3. Taloženje hlađenjem		Preferira se taloženje vrsta veće molekulske mase iz vruće polimerne otopine kontroliranim hlađenjem.
4. Izravna uzastopna ekstrakcija	FRAKCIJSKO OTAPANJE	Ekstrakcija polimera s tekućinama koje imaju progresivno rastuću moć otapanja polimera.
5. Koacervacija		Prioritetna ekstrakcija niske molekulske mase iz tekućeg koacervata (faza bogata na polimeru).
6. Ekstrakcija filma		Ekstrakcija tankog polimernog filma s metalne folije pomoću otapalo/neotapalo smjesa progresivno bogatijih na otapalu.
7. Kolonska ekstrakcija s gradijentom otapala		Ekstrakcija polimera raspoređenog na nosaču pakovanom u koloni s progresivno boljim otapalom.

8. Kolonska ekstrakcija s gradijentom temperature uz gradijent otapala		Ekstrakcija polimera u koloni s temperaturnim gradijentom. Ovo u kombinaciji s gradijentom otapala uzrokuje ponovo otapanje i taloženje u koloni.
9. Raspodjela	RAZLIČITO	Raspodjela polimernih vrsta na osnovi molekulske mase između dva nemješljiva otapala.
10. Difuzija		Polimer se dovede u kontakt s podesnim otapalom; kratki lanci difundiraju u otopinu mnogo brže nego dugački.
11. Dijaliza		Upotreba membrana podesno građirane veličine pora da se dozvoli kontrolirani prolaz molekula različitih dužina.
12. Kromatografska adsorpcija		Adsorpcija polimernih vrsta na supstratu zavisno o molekulskoj masi.

B. ANALITIČKO FRAKCIONIRANJE

13. Ultracentrifugiranje		Mjerenje brzine sedimentacije u polju velike centrifugalne sile gdje je brzina funkcija molekulske veličine.
14. Turbidimetrijska titracija		Taloženje polimera iz vrlo razrijeđene otopine progresivnim dodavanjem neotapala. U odsutnosti koagulacije, količina precipitiranog polimera može se mjeriti porastom apsorbancije otopine.
15. Gel volumen		Slično je gornjem osim što su uključene veće koncentracije. Masa polimera procjenjuje se određivanjem gel volumena koji se istaloži poslije svakog dodatka neotapala.
16. Gel kromatografija		Odjeljivanje pojedinih molekulskih vrsta na osnovi različitih hidrodinamičkih volumena.

2.1. Frakcijsko taloženje dodatkom neotapala

Uzorak polidisperznog polimera otopi se pri konstantnoj temperaturi u otapalu koje otapa sve njegove frakcije neograničeno. Nastaje bistra homogena otopina kojoj se uz snažno miješanje postupno dodaje neotapalo (precipitant) do pojave stabilne mutnoće, što je znak da počinje fazna separacija. Proces traje neko vrijeme pa se otopina ostavi stajati nekoliko sati. Potom se ona grijanjem opet razbistri da se izbjegne neravnotežno taloženje (oboreni polimer se otapa) i uz miješanje ohladi na početnu temperaturu. Miješanje se prekine i stajanjem se stvore dvije faze odijeljene bistrom vidljivom granicom. U donjoj koncentriranoj (gel) fazi nalazi se frakcija najveće molekulske mase koja se istaloži na dnu posude za frakcioniranje. Ova faza sadrži malu količinu obiju tekućina (otapala i neotapala) u kojima istaložena polimerna frakcija bubri. Gornja faza je razrijeđena ili sol faza i smjesa je svih ostalih polimernih frakcija. Gel i sol faza odijele se dekantiranjem ili sifoniranjem. Nakon odijeljivanja slojeva, preostaloj sol fazi dodaje se manja količina neotapala do pojave zamućenja čime se postupak ponavlja uz izdvajanje manjih molekula. Ponavljanjem postupka dobije se 10 – 15 frakcija sve manjih i manjih prosječnih molekulskih masa u obliku nabubrenog gela (precipitat). Ovaj skraćeni opis zorno ilustrira dugotrajnost metode, odvajanje svake od frakcija koje sadrže pretežno velike molekulske mase, traje 15 – 20 sati dok se napredovanjem frakcioniranja termodinamičko uravnoteženje sustava iza svakog dodatka precipitanta još i produžava.

Frakcije se izdvajaju iz precipitata na dva načina. Prvi je da se precipitat otopi u otapalu, a polimer se iz takve otopine izolira totalnim taloženjem deseterostrukim volumenom neotapala. Talog se filtrira, ispere nekoliko puta neotapalom i temeljito osuši. Kod drugog postupka otopina polimerne frakcije izlije se u tankom mlazu u veliki višak neotapala uz snažno miješanje. Polimer se taloži u obliku finih niti koje se filtriranjem odijele od tekućine, isperu neotapalom i osuše.

2.2. Frakcijsko taloženje isparavanjem otapala

Frakcijsko taloženje isparavanjem otapala provodi se kada je neotapalo manje hlapljivo nego otapalo. Polimerna otopina titrira se pri konstantnoj temperaturi neotapalom do pojave mutnoće. Zatim se dodaje otapalo uz snažno miješanje dok se otopina ponovo razbistri i primjeni se vakuum. Hlapljivije otapalo isparava, koncentracija neotapala raste čime se smanjuje moć otapanja. Ponovnom pojavom mutnoće isparavanje se obustavi oslobađanjem vakuuma, a sustav se zatvori. Obara se prva frakcija najveće molekulske mase nakon čega se proces ponavlja u cilju dobivanja sljedećih frakcija sve manjih molekulskih masa.

Ovaj postupak je u prednosti pred frakcijskim taloženjem pomoću neotapala jer se: a) volumen sustava smanjuje napredovanjem frakcioniranja, b) može se spriječiti lokalna koncentracija neotapala, c) veličina frakcija lakše se procjenjuje i kontrolira.

2.3. Frakcijsko taloženje hlađenjem

Progresivnim taloženjem polimerne otopine smanjuje se moć otapanja otapala. Prednosti ovog postupka su: a) uporaba samo jednog otapala, b) konstantnost volumena otopine tijekom frakcioniranja, c) mogućnost uskog podešavanja veličine frakcije. Nedostatci su: a) mnogi se polimeri ne mogu istaložiti samo hlađenjem, b) upotreba visokih temperatura dovodi u pitanje stabilnost polimera. Ovaj se postupak stoga koristi ograničeno premda je on dio postupka 2.1. Rad je inače jednostavan i zahtjeva manje stupnjeva od prethodno opisanih postupaka. Hlađenje mora biti dovoljno sporo da bi se postigla termodinamička ravnoteža, a otapalo mora biti što je moguće lošije. Ova tehnika frakcioniranja koristi se samo za neke specifične polimer/otapalo sustave kao što je polietilen i polipropilen koji su potpuno netopljivi u tetralinu kod sobne temperature ali su potpuno topljivi pri povišenim temperaturama.

FRAKCIJSKO OTAPANJE

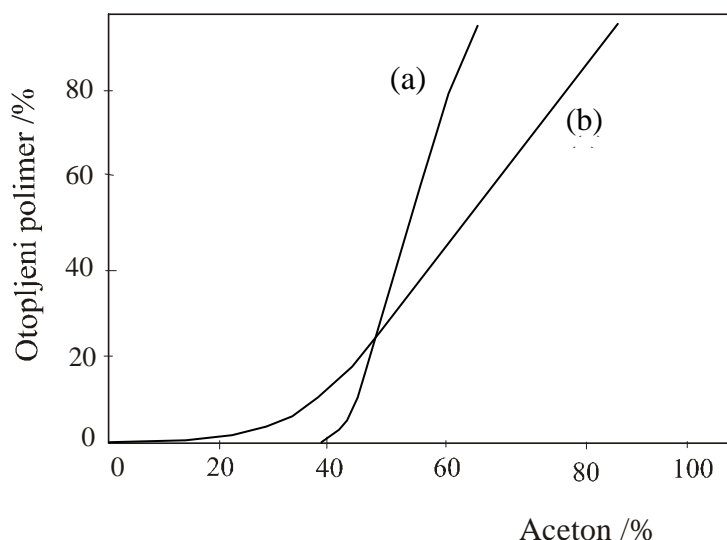
Ovim je postupcima zajedničko da se uzorak polidisperznog polimera uzastopno uranja pri konstantnoj temperaturi u binarne smjese otapala i netapala. Prva smjesa sadrži najveću količinu neotapala, njena moć otapanja je niska pa ona otapa samo frakciju najniže molekulske mase. Razrijeđena otopina se odekantira a preostali polimer uroni u sljedeću binarnu smjesu manjeg sadržaja neotapala. Otopi se frakcija veće molekulske mase, otopina se opet odekantira i postupak se ponavlja uporabom tekućina progresivno rastuće moći otapanja. Posljednja binarna smjesa, najsiromašnija na neotapalu, otapa frakciju najveće molekulske mase. Rezultat ovih uzastopnih operacija je niz otopina iz kojih se istaloži otopljeni polimer i dobije odgovarajuća frakcija.

2.4. Izravna uzastopna ekstrakcija

Ovaj postupak ima ograničenu upotrebu zbog teškoće u održavanju ravnoteže između polimera i otapala. Naime u mnogim slučajevima polimer čim dođe u kontakt s tekućim ekstrakcijskim sredstvom bubri do nepokretnog gela pa je miješanje otežano a kontakt polimer/otapalo je ograničen. I pored ovog nedostatka postupak se koristi jer nije potrebna nikakva prethodna priprema polimera.

Kod frakcijskog taloženja veličina frakcije može se lako procijeniti iz volumena nastalog precipitata nakon svakog dodatka neotapala. Međutim, kod frakcijskog otapanja tražena frakcija je u razrijeđenoj fazi čiji volumen je skoro konstantan za vrijeme frakcioniranja pa se procjena veličine frakcije određuje iz krivulje topljivosti (sl. 5-4). Za frakcijsko otapanje pogodnija je smjesa (b) sa slike.

Teško je dobiti veliki broj malih frakcija u jednom uzastopnom ekstrahiranju. Stoga se polimer najprije grubo frakcionira u 6-7 frakcija koje se zatim refrakcioniraju pri čemu opet svaka gruba frakcija daje 5-6 novih.



Slika 5-4. Krivulja topljivosti celuloznog acetata:

(a) topljivost u smjesi aceton/etilalkohol,

(b) topljivost u smjesi aceton/butilacetat

2.5. Koacervacija

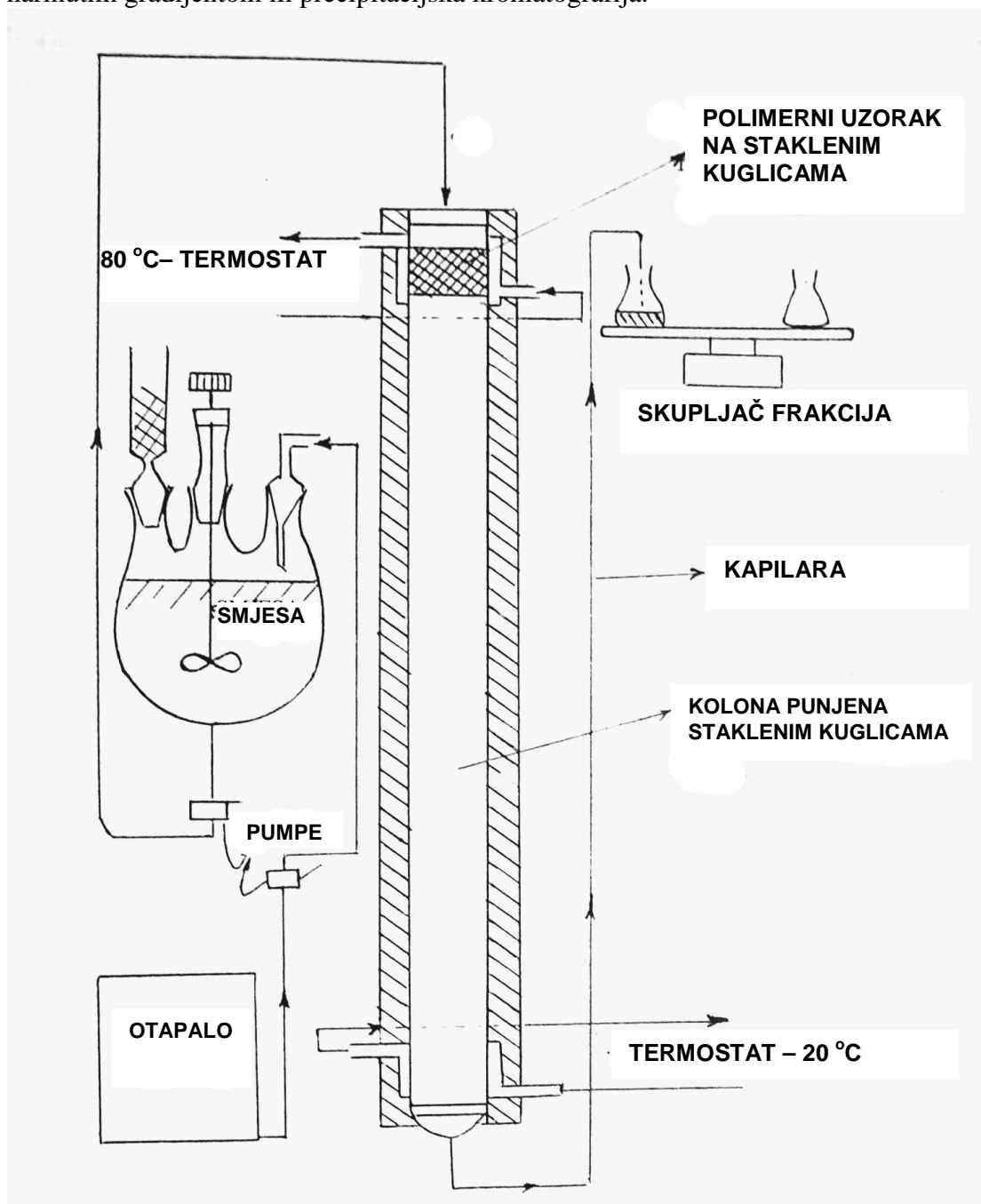
Polimerna otopina titrira se neotapalom do početka fazne separacije, ali se precipitat ne uklanja kao prva frakcija (kao kod frakcijskog taloženja) nego se titriranje nastavlja sve dotle dok u razrijeđenoj otopini zaostane oko 10 % početnog polimera. Otopina se odekantira i iz nje taloženjem izdvoji niskomolekulski polimer kao prva frakcija. Zaostali koacervat (koncentrirana faza) tretira se nizom smjesa otapalo/neotapalo progresivno bogatijih na otapalu u cilju dobivanja sljedećih frakcija rastućih molekulskih masa. Ovaj postupak je modifikacija izravnog ekstrakcijskog postupka samo se umjesto čvrstog polimera ekstrahira tekući koacervat da bi se brže postizala ravnoteža.

2.6. Ekstrakcija filma

Na metalnu foliju, obično aluminijsku, nanese se tanki polimerni film uranjanjem folije u polimernu otopinu. Film se tada podvrgava nizu ekstrakcija sa smjesama otapalo/neotapalo progresivno veće moći otapanja da bi se dobilo frakcije rastuće molekulske mase. Ravnoteža između polimera i otapala postiže se u razumnom vremenu (cca 2,5 sati) a za frakcioniranje se uzima 1 g polimera ili manje. Postupak ne zadovoljava za polimere vrlo visokih molekulskih masa jer se ravnoteža ne uspostavlja kroz kratko vrijeme kao i za polimere koji jako bubre u otapalu jer se tanki film (optimalno 1 mg polimera /cm² površine) skida s metalne folije.

2.7. Kolonsko frakcioniranje

Polimer je nataložen u obliku filma na nosaču pakovanom u koloni (male staklene kuglice). Polimerne frakcije ispiraju se (razvijaju) iz kolone smjesama otapalo-neotapalo koje imaju progresivno veću moć otapanja (tablica 5.2. ad 7) ili s jednom smjesom otapalo – neotapalo uz progresivan rast temperature ekstrakcije (tablica 5.2. ad 8). Prvi je postupak jednostavno kolonsko razvijanje (jednostupanjski ekstrakcijski postupak) ili adsorpcijska kromatografija, a drugi kolonsko razvijanje s narinutim gradijentom ili precipitacijska kromatografija.



Slika 5-5. Baker-Williamsov frakcionacijski postupak

Izvedba kolone može biti različita, a najinteresantnija je ona kod koje je polimer u koloni podvrgnut istovremeno gradijentu temperature i otapala (Baker – Williamsov postupak), tako da se na putu kroz kolonu izmjenjuju frakcijsko otapanje i taloženje polimera. Prije početka frakcioniranja kolona se napuni neotapalom. Polimer koji će se frakcionirati otopi se u otapalu, otopini se dodaju staklene kuglice a polimer se nanese otparavanjem otapala u formi tankog filma na kuglice. Tako priređene kuglice umetnu se na vrh kolone (slika 5 – 5) gdje se pumpa smjesa otapalo – neotapalo koja postaje progresivno bogatija na otapalu tj. kroz nekoliko sati (ponekad dana) koncentracija otapala u smjesi povećava se od 0 do 100 %. Iz polimernog filma otapaju se najprije komponente niske molekulske mase koje nošene smjesom otapala putuju prema dnu kolone. Zbog pada temperature kroz kolonu polimer se ponovo taloži na staklene perle i to najprije komponente najveće molekulske mase (pretpostavka je da su one netopljive čak u hladnom neotapalu). Kako se omjer otapalo/neotapalo povećava istaloženi polimer se ponovo otapa (prvo frakcije najniže molekulske mase a posljednje one visoke molekulske mase) i počinje kretati prema dnu kolone dok ponovo ne bude istaložen uslijed hlađenja otopine. Ova dva procesa: taloženje uzrokovano sniženjem temperature i reotapanje izazvano dolaskom smjese veće moći otapanja s vrha kolone, neprestano se izmjenjuju na putu kroz kolonu. Komponente najniže molekulske mase napuštaju kolonu prve jer se kreću mnogo brže (talože se posljednje i otapaju prve) nego komponente veće molekulske mase. Frakcije se po izlasku iz kolone sakupljaju u automatskom sakupljaču frakcija koje se vode direktno na određivanje krivulje raspodjele molekulskih masa ili, ako se koristi dovoljno velika B. – W. kolona, postupak se može iskoristiti za preparativnu separaciju polimera na više ili manje homogene frakcije.

2.8. Sumativno frakcioniranje

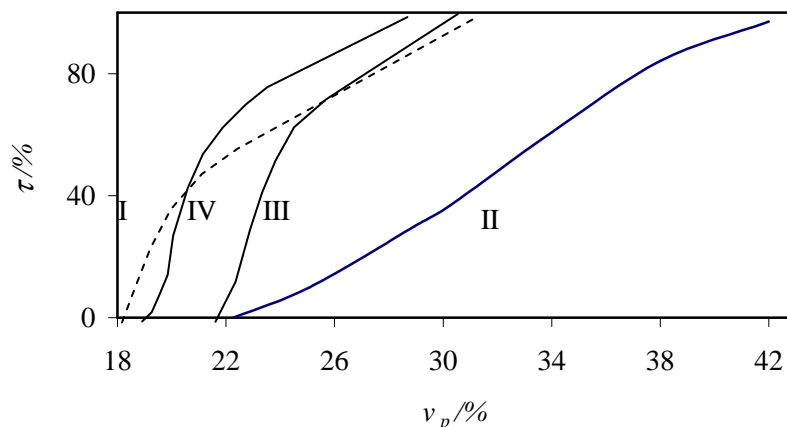
Kod ovog postupka polimer se otopi u otapalu i potom se dio polimera taloži iz otopine dodatkom oko 1/3 djelomičnog otapala u odnosu na početni volumen. Smjesa se centrifugira da se talog polimera odijeli od gornje tekućine. Postupak se ponavlja polazeći uvijek od svježeg polimernog uzorka i jačeg precipitanta da se ukloni više polimera iz otopine. Zatim se odredi količina i molekulska masa svake frakcije da bi se mogla konstruirati krivulja raspodjele molekulskih masa.

2.9. Turbidimetrijska titracija

Ovo je vrlo brza i općenita analitička metoda za kvalitativnu procjenu širine raspodjele molekulskih masa polimera. Vrlo je korisna i za izbor podesnog otapalo – neotapalo sustava kod uobičajenih preparativnih postupaka frakcioniranja.

Vrlo razrijeđena polimerna otopina titrira se precipitantom uz snažno miješanje u specijalnom aparatu – turbidimetru. Polimer se taloži u obliku vrlo finih gel čestica koje će u slučaju dovoljno razrijeđene otopine ostati u stabilnoj suspenziji, a njihova količina može se mjeriti iz porasta mutnoće otopine (apsorbancija izražena kao postotak ukupne apsorbanije pri potpunoj precipitaciji). Mutnoća se pojavljuje tim prije što je veća molekulska masa polimera i što je veća molekulska masa najveće frakcije. Općenito je mutnoća proporcionalna količini precipitiranog polimera dok je količina precipitanta proporcionalna recipročnoj vrijednosti molekulske mase. Porast

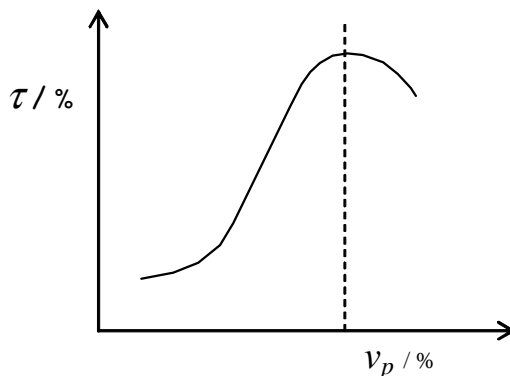
mutnoće (τ) dodatkom precipitanta (v_p) opisuje se turbidimetrijskom krivuljom (sl. 5 – 6).



Slika 5-6. Krivulja turbidimetrijske titracije za polistiren i njegove frakcije

- I – polistiren A $[\eta]=2,18$
- II – polistiren B $[\eta]=0,64$
- III – frakcija od A $[\eta]=1,27$
- IV – frakcija od B $[\eta]=1,99$

Strmo rastuće krivulje karakteristika su polimera uske raspodjele molekulskih masa (III i IV). Položene krivulje dokaz su visoke polidisperznosti polimernog uzorka (II). Tijekom titracije polimerna se otopina dodatkom precipitanta razrijeđuje pa je krivulja turbidimetrijske titracije rezultanta dvaju efekata: porasta mutnoće zbog konstantnog taloženja polimera i istovremeno smanjenja mutnoće zbog razrijeđenja medija. Drugi efekt je uglavnom manji od prvog. Tek nakon što je sav polimer istaložen (mutnoća postaje konstantna) razrijeđenje može uzrokovati smanjenje mutnoće (sl. 5 – 7).

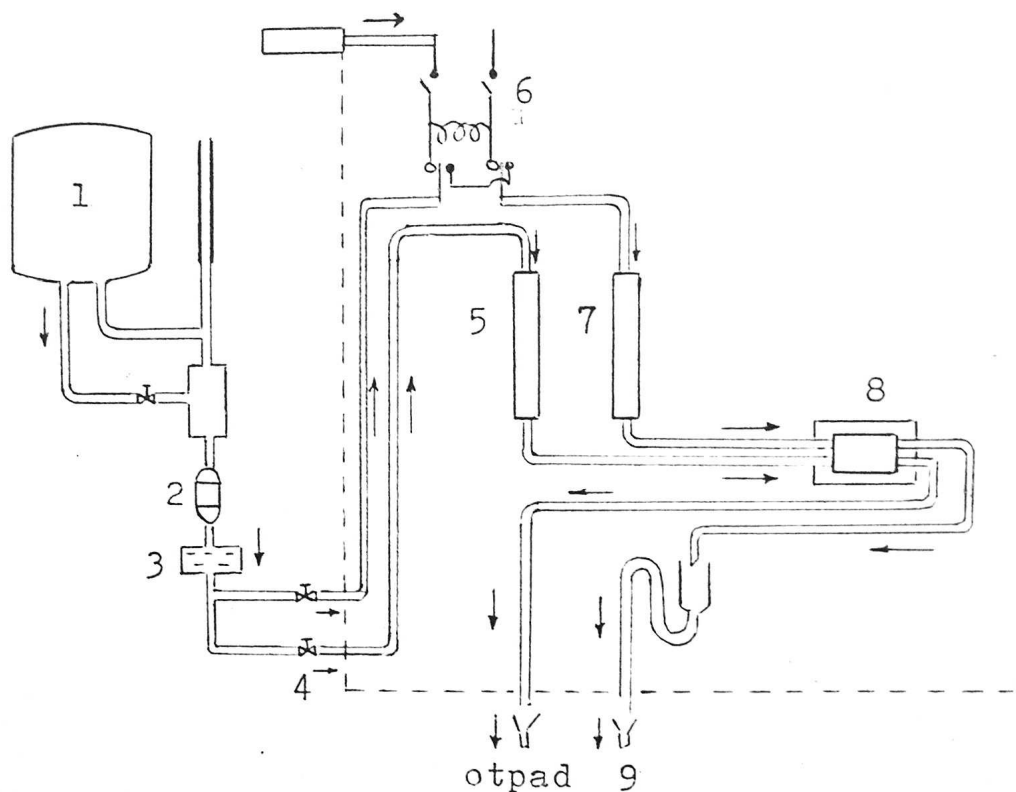


Slika 5-7. Porast mutnoće polimerne otopine dodatkom rastuće količine precipitanta

2.10. Gel kromatografija (GPC)

Osnova GPC (gel permeation chromatography) separacije je različit hidrodinamički volumen pojedinih molekula. Hidrodinamički volumen V_h označuje volumen koji neka sklopčana, dugolančasta makromolekula ima u strujnom toku i uklopljeno "fiksno" vezano otapalo. Ta veličina je u uskoj vezi s polumjernom vrtnje

molekule, a proporcionalna je umnošku $[\eta] \cdot M$, gdje je $[\eta]$ granični viskozitetni broj. Uređaji za provođenje gel kromatografske separacije makromolekula dosta su složeni. Protočna shema tipičnog komercijalnog uređaja (Waters) dana je na slici 5-8.



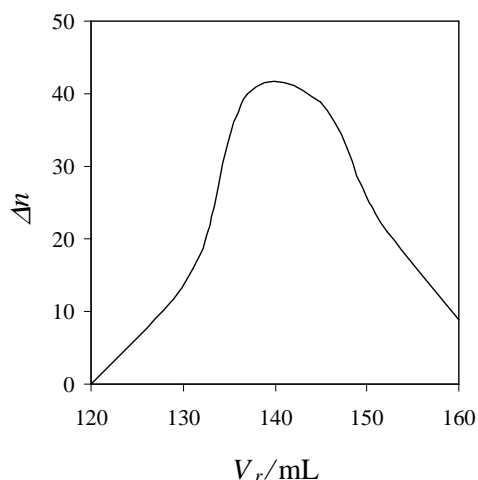
Slika 5-8. Protočna shema gel kromatografa: 1-rezervoar otapala, 2-pumpa, 3-filter, 4-ulaz otapala, 5-referentna kolona, 6-uređaj za unošenje uzorka, 7-mjerna kolona, 8-detektor, 9-skupljač frakcija

Osnovni dijelovi aparature su kolone dužine oko 1 m i promjera oko 10 mm punjene česticama gela. Uređaj obično radi s 4 – 5 kolona u seriji od kojih svaka sadrži gel drugačije poroznosti, na pr. 10^7 , 10^6 , 10^5 , 10^4 te $3 \cdot 10^3$ Å (10^{-10} m), što omogućuje dobru separaciju u širokom intervalu veličine molekula. Gel u kolonama zapravo nije gel u pravom smislu riječi, nije želatinozan, već su to tvrde čestice umreženog polimernog materijala (pr. polistiren umrežen divinilbenzenom) ili čestice poroznog stakla. One izdrže tlakove do 100 MPa i veličine su oko 100 µm.

Otapalo se nakon izlaska iz rezervoara i pripadnih uređaja dijeli u dva toka. U jedan se ubacuje uzorak koji dalje ulazi u mjernu kolonu. Drugi dio otapala protječe kroz referentnu kolonu. Na izlasku iz kolone detektor prati promjenu koncentracije otopljenih makromolekula u ovisnosti o vremenu zadržavanja otopine u koloni (volumen eluiranja), a produkt se u pravilu hvata u frakcije radi kasnije analize. Kao detektori najčešće služe diferencijalni refraktometri koji bilježe promjene indeksa loma izlazne otopine ili IR odnosno UV spektrofotometri koji bilježe promjene u spektralnoj apsorpciji. Iz tih se podataka lako dolazi do koncentracijskih promjena.

Eksperimentom se dobije gel kromatogram (sl. 5 – 9) koji daje promjenu indeksa loma Δn , odnosno indirektno promjenu koncentracije polimera, u ovisnosti o volumenu zadržavanja.

Kromatografski procesi su općenito oni u kojima se otopljena tvar prenosi između dviju faza od kojih je jedna stacionarna a druga, koja putuje kroz kolonu je pokretna. Kod GPC obje faze su tekuće ali suprotno od tekuće – tekuće kromatografije gdje su faze nemješljive, kod GPC ista tekućina (otapalo) igra ulogu obje faze. Pri tome je stacionarna faza dio otapala smješten u unutrašnjosti poroznih čestica gela dok je mobilna faza otapalo koje se nalazi izvana.



Slika 5-9. Gel kromatogram – ovisnost promjene indeksa loma o volumenu zadržavanja

U koloni se nalaze u otapalu nabubrene porozne čestice gela koje dolaze u kontakt s polimernom otopinom dok ona struji kroz kolonu. Otopljene makromolekule difundiraju iz jedne faze u drugu fazu, tj. difundiraju iz otopine u otapalo koje je u porama gela. Manje molekule zbog svojih manjih hidrodinamičkih volumena ulaze u nabubreni gel lakše i dublje. One prodiru u veći volumen stacionarne faze pa se i duže zadržavaju u koloni, dok veće molekule teže prodiru u pore gela, odnosno brže izlaze iz kolone.

Volumen zadržavanja najvećih makromolekula V_r koje uopće ne mogu ući u pore gela, jednak je volumenu pokretne faze u koloni, odnosno slobodnom volumenu kolone, V_o ($V_r = V_o$). Volumen zadržavanja najmanjih molekula kojima je uz V_o dostupan i čitav volumen u porama gela tj. volumen stacionarne faze V_i , jednak je:

$$V_r = V_o + V_i \quad (5-2)$$

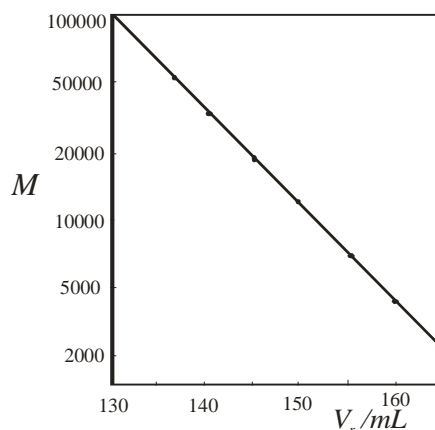
Čestice nekih srednjih dimenzija imaju volumen zadržavanja manji od maksimalnog:

$$V_r = V_o + k_d V_i \quad (5-3)$$

gdje je k_d omjer volumena pora dostupnih toj molekulskoj vrsti i ukupnog volumena pora gela. To je dakle separacijska konstanta, s vrijednostima od 0 do 1, pa se u GPC kromatografiji sve vrste eluiraju s retencijskim volumenima između V_o i $V_o + V_i$.

Značenje navedenih veličina znatno je umanjeno u praktičnom radu jer se vrijeme zadržavanja makromolekula u koloni za sada ne može dovesti direktno u vezu s molekulskim veličinama otopljenih makromolekula, pa tako ni predvidjeti iz njih.

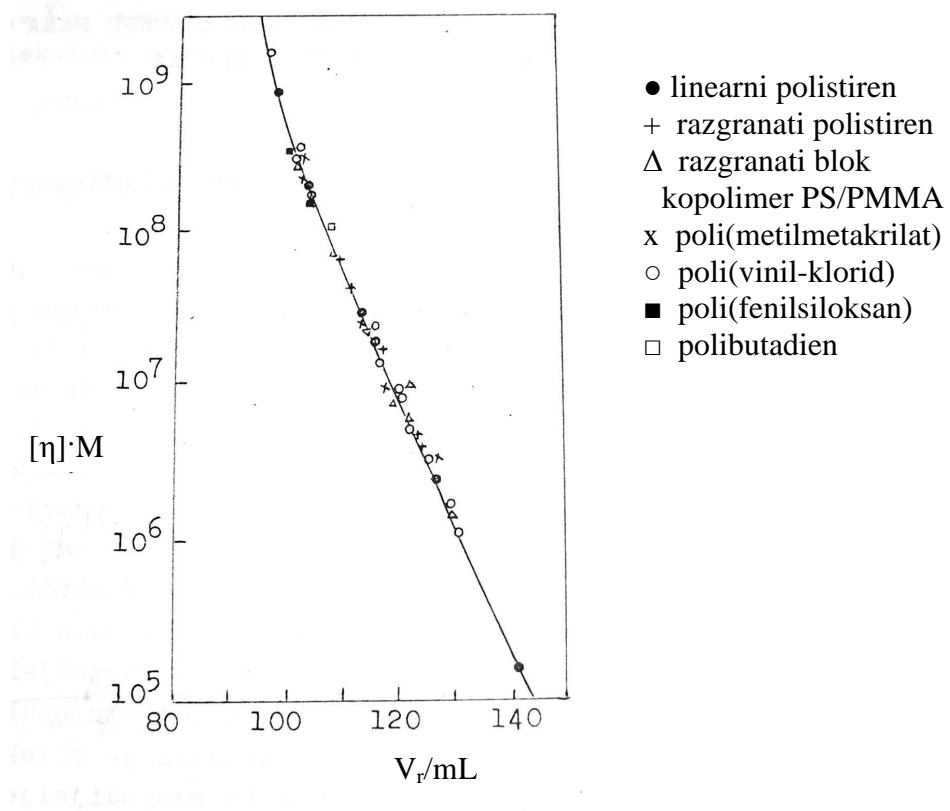
Zbog toga se veza između vremena zadržavanja makromolekula u koloni i njihovih dimenzija ostvaruje pomoću kalibracijskih dijagrama dobivenih upotrebom standarda poznate molekulske mase i što je moguće uže distribucijske krivulje. Kalibracijske krivulje daju ovisnost logaritma molekulske mase o volumenu zadržavanja i obično su linearne u širokom intervalu molekulskih masa (sl. 5-10). Pomoću njih se iz volumena zadržavanja otopine u koloni mogu odrediti molekulske mase izlaznih makromolekula. Nedostatak je što su takve kalibracijske krivulje primjenjive samo za isti tip polimera, isto otapalo i istu temperaturu, a za kalibraciju su komercijalno raspoloživi samo najjednostavniji standardizirani polimeri (polistiren, polietilen i poli(vinil-klorid)).



Slika 5-10. Tipična GPC kalibracijska krivulja

Točan tretman zahtjeva da se kalibracija napravi u ovisnosti o hidrodinamičkom volumenu. Uvedena je tzv. univerzalna kalibracijska krivulja (sl. 5-11) koja daje ovisnost volumena zadržavanja o hidrodinamičkom volumenu dugolančanih makromolekula (a ne o njihovoj molekulskoj masi). Univerzalna kalibracijska krivulja može se primijeniti na mnoge dugolančane pa čak i razgranate makromolekule. Veza između molekulske mase i volumena zadržavanja lako se odredi primjenom ove krivulje. Za neku vrijednost V_r iz krivulje se očita odgovarajuća vrijednost umnoška $[\eta] \cdot M$. Prema Mark – Houwinkovoj relaciji $[\eta] = K \cdot M^a$ pa je umnožak $[\eta] \cdot M = K \cdot M^{1+a}$. Ako su konstante K i a za polimernu otopinu poznate, vrijednost molekulske mase M lako se izračuna. Ova veličina je prosječna vrijednost, tzv. GPC-prosjek molekulskih masa, i definirana je relacijom:

$$\overline{M}_{GPC} = \frac{\sum g_i M_i^{1+a}}{\sum g_i M_i} \quad (5-4)$$



Slika 5-11. Univerzalna kalibracijska krivulja

VI. METODE ODREĐIVANJA MOLEKULSKIH MASA I DIMENZIJA POLIMERNOG KLUPKA

1. Prosječna molekulska masa – definicija

Jedini potpuni opis molekulske mase makromolekulskog spoja je krivulja raspodjele određena frakcioniranjem. Međutim, često se uzima da je zadovoljavajuće umjesto raspodjele molekulskih masa poznavati prosječnu molekulsku masu. Time se polidisperznost polimera samo procjenjuje ali ne određuje točno. Na pr. ako se navede da polistiren ima prosječnu molekulsku masu 180 000 to može biti prosjek masa od 170 000 do 190 000 pa je raspodjela uska, ili prosjek od 104 (molekulska masa monomera) do 5 000 000 pa je raspodjela široka. Način na koji su makromolekule raspodijeljene preko različitih molekulskih masa vidljiv je iz krivulje raspodjele (maksimum joj je kod najviše zastupljene molekulske mase).

Definira se nekoliko prosječnih vrijednosti molekulskih masa ovisno o metodi određivanja, ali svi se prosjeci mogu opisati jednadžbom G. Meyerhoffa:

$$\overline{M}_\beta = \frac{\sum c_i M_i^\beta}{\sum c_i M_i^{\beta-1}} \quad (6-1)$$

gdje je c_i maseni udjel molekulske mase M_i , a zbroj $c_1 + c_2 + c_3 + \dots = \sum c_i$ iznosi tada 1; ako je c_i postotak molekula molekulske mase M_i , $\sum c_i = 100$.

Za vrijednost $\beta = 0$, jed. (6-1) definira brojčani prosjek:

$$\overline{M}(\beta = 0) = \overline{M}_n = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + \dots}{\frac{c_1}{M_1} + \frac{c_2}{M_2} + \frac{c_3}{M_3} + \dots} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i} \quad (6-2)$$

Za $\beta = 1$, jed. (6-1) predstavlja maseni prosjek molekulskih masa:

$$\overline{M}(\beta = 1) = \overline{M}_w = \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3 + \dots}{c_1 + c_2 + c_3} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \quad (6-3)$$

Definira se i z-prosjek za $\beta = 2$

$$\overline{M}(\beta = 2) = \overline{M}_z = \frac{c_1 M_1^2 + c_2 M_2^2 + c_3 M_3^2 + \dots}{c_1 M_1 + c_2 M_2 + c_3 M_3 + \dots} = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i} \quad (6-4)$$

Primjer izračunavanja brojčanog i masenog prosjeka molekulskih masa prikazan je na jednostavnom modelnom primjeru:

Frakcija	m/g Masa pojedine kugle	c=n·m Masa jedne frakcije	n=c/m Broj kugla u jednoj frakciji
I	6,25	25	15/6,25=4
II	10,00	50	50/10=5
III	25,00	25	25/25=1

Brojčana prosječna masa $\overline{m_n} = \text{ukupna masa čestica} / \text{ukupni broj čestica} = 100/10 = 10$.

Može se stoga pretpostaviti da se brojčani prosjek "napravi" tako da se najprije sve čestice polidisperznog sustava rastale zajedno u homogenu masu koja se zatim razdijeli na čestice jednake veličine, tako da je broj čestica u izvornom polidisperznom sustavu i broj čestica u novom monodisperznom sustavu jednak. Maseni prosjek molekulske mase bit će $\overline{m_w} = \sum c_i m_i / \sum c_i = 1281/100 = 12,81$.

Očito je da se brojčani prosjek molekulske mase ne podudara s masenim prosjekom i $\overline{M_n} < \overline{M_w}$. $\overline{M_w}$ je veličina osjetljiva na prisustvo molekula većih molekulskih masa, a $\overline{M_n}$ na molekule nižih molekulskih masa. U monodisperznom sustavu $\overline{M_n} = \overline{M_w}$ pa se omjer $\overline{M_w} / \overline{M_n}$ uzima kao mjera polidisperznosti (u engleskoj literaturi). Polimer je manje homogen što se omjer $\overline{M_w} / \overline{M_n}$ više razlikuje od 1. U njemačkoj literaturi definira se češće koeficijent neujednačenosti (nehomogenosti) $\overline{M_w} / \overline{M_n} - 1$.

2. Određivanje molekulskih masa

Molekulska masa polimera dobije se iz odgovarajućih fizikalnih mjerenja na vrlo razrijeđenim otopinama. Pregled metoda je u tablici 6.1., a one mogu biti apsolutne (A), ekvivalente (E) ili relativne (R). Kod apsolutnih metoda molekulska masa računa se izravno iz mjerenih vrijednosti; poznavanje fizikalne i kemijske strukture molekula nije potrebno. Relativne metode mjere svojstva koja ovise o kemijskoj i fizikalnoj strukturi makromolekule (pr. viskoznost otopine ovisi o konstituciji i konfiguraciji makromolekule kao i obliku molekule u otopini, te o interakciji polimera i otapala). Ekvivalentne metode zahtijevaju nešto znanja o kemijskoj strukturi molekule, da bi se izračunala molekulska masa iz mjerenih podataka. Na pr. kod analize krajnjih grupa potrebno je poznavati i prirodu i broj krajnjih grupa po molekuli.

Tablica 6-1. Metode određivanja molekulskih masa

Metoda određivanja	Tip metode	Prosjek	β	Područje molekulskih. masa
Ebuliometrija, krioskopija	A	\overline{M}_n	0	$<10^4$
Određivanje krajnjih grupa	E	\overline{M}_n	0	$10^2-3 \cdot 10^4$
Membranska osmometrija	A	\overline{M}_n	0	$5 \cdot 10^3-10^6$
Elektronska mikroskopija	A	\overline{M}_n	0	$>5 \cdot 10^5$
Rasipanje svjetlosti	A	\overline{M}_w	1	$>10^2$
Sedimentacijsko ultracentrifugiranje	A	\overline{M}_w	$\approx 0,9$	$>5 \cdot 10^4$
Sedimentacijska ravnoteža	A	\overline{M}_z	2	10^2-10^6
Viskoznost	R	$\approx \overline{M}_w$	0,8-1	$>10^2$

Sve navedene metode određivanja molekulskih masa temelje se na izračunavanju termodinamičkih svojstava otopine ili kinetičkog ponašanja ili na kombinacije obih, a zahtijevaju ekstrapolaciju na beskonačno razrijeđenje za strogo ispunjenje zahtjeva teorije. Mjerenja se obavljaju pri što je moguće nižim koncentracijama polimerne otopine a potom se ekstrapoliraju na nultu koncentraciju. Fizikalni razlog potrebe rada kod visokih razrijeđenja proizlazi iz prirode otopine nasumce sklopčanih lančastih molekula. Polimerna molekula aproksimira se u prosjeku sferičnom simetričnom statističkom raspodjelom elemenata lanca oko centra gravitacije, a volumen obuhvaćen ovom raspodjelom može biti mnogo puta veći od stvarnog molekulskog volumena. Stoga pojedina polimerna molekula širi svoj utjecaj preko volumena koji može biti i nekoliko stotina puta veći od njenog molekulskog volumena što ovisi o dužini lanca i interakciji polimernih elemenata i otapala u kojemu je polimer otopljen.

Sve metode određivanja molekulskih masa zahtijevaju da molekule doprinose mjerenom svojstvu individualno tj. aditivno, a doprinosi zbog interakcije parova (ili nakupina) molekula mogu se zanemariti. Zadovoljavajuće približenje ovim uvjetima bit će osigurano samo ako je otopina dovoljno razrijeđena pa molekule zauzimaju odijeljene dijelove volumena bez znatnijeg preklapanja dviju ili više molekula.

Najjednostavnije termodinamičke metode određivanja molekulske mase, krioskopija i ebulioskopija, temelje na činjenici da je u razrijeđenim otopinama razlika leđišta ili vrelišta otopine i otapala proporcionalna broju molova otopljene tvari. Na pr. sniženje leđišta je:

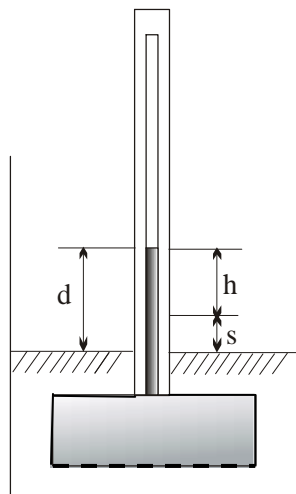
$$\Delta T_f = E_s \cdot n$$

gdje je E_s krioskopska konstanta (sniženje leđišta otapala kada se u 1000 g otapala otopi 1 mol bilo koje tvari). Za niskomolekulske tvari, koncentracija otopine je obično približno 1g/100 mL otapala koja za $M \approx 100$ odgovara broju molova $n \approx 0,01$. Ako je $E_s = 5$, $\Delta T_f = 0,05$, što se lako izmjeri dostupnim metodama. Za istu koncentraciju otopine uz $M \approx 10^6$ veličina $n = 10^{-6}$. Stoga je $\Delta T_f = 5 \cdot 10^{-6}$ a

termometara za registriranje takvih promjena nema pa su krioskopske i ebulioskopske metode nekorisne za određivanje molekulskih masa visokomolekulskih supstanci.

2.1. Membranska osmometrija

Princip osmotskih mjerenja prikazan je na sl. 6-1.



Slika 6-1. Osnovni princip mjerenja osmotskog tlaka

Kapilara s ćelijom na čijem je dnu polupropusna membrana nalazi se u posudi napunjenoj s otapalom. U ćeliji je razrijeđena otopina makromolekulskog spoja čije molekule ne mogu prolaziti kroz membranu, dok molekule otapala mogu prolaziti u oba smjera kroz pore membrane.

Sustav teži, upravo kao i svaki drugi, porastu entropije. Ovo je omogućeno činjenicom da otapalo ulazi u ćeliju kroz membranu i razrijeđuje otopinu (porast entropije odgovara entropiji razrjeđenja ΔS). Zbog odgovarajućeg porasta volumena raste nivo otopine u kapilari a potencijalna energija, koja je rad protiv gravitacije ovog porasta volumena u kapilari, povećava se. Proces razrjeđenja tada se prekida i sustav je u ravnoteži kada je $\Delta H = T\Delta S$. Hidrostatski tlak stupca tekućine visine h jednak je sada osmotskom tlaku u ćeliji. Visina s odgovara porastu nivoa u kapilari uslijed površinske napetosti, ona se mora izmjeriti odvojeno i oduzeti od ukupne visine d da se dobije visina h koja odgovara osmotskom tlaku.

Jednadžbe primjenjive u membranskoj osmometriji izvede se iz drugog zakona termodinamike danog u obliku:

$$dG = VdP - SdT \quad (6-5)$$

Eksperiment se izvodi izotermno ($dT = 0$) i jednadžba prelazi u:

$$\Delta G = V\Delta P = V\pi \quad (6-6)$$

kada se za male razlike tlakova diferencijali mogu zamijeniti razlikama. Razlika tlakova ΔP je osmotski tlak π . Diferenciranjem jed. (6-6) po količini otapala dobije se:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_1} = \pi \frac{\partial V}{\partial n_1} \quad (6-7)$$

odnosno:

$$-\Delta\mu_1 = \pi \bar{V}_1 \quad (6-8)$$

U vrlo razrijeđenim otopinama relacija (6-8) prelazi u:

$$\pi \bar{V}_1 = -RT \ln a_1 \cong -RT \ln x_1 = -RT \ln(1 - x_2) \approx RT x_2 \quad (6-9)$$

Osim toga u razrijeđenoj otopini je $n_2 \ll n_1$ i $V_2 \ll V_1$.

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 / M_2}{n_1} = \frac{m_2 / M_2}{V / \bar{V}_1} \text{ (zbog } \frac{V}{n_1} = \bar{V}_1) = \frac{m_2 \bar{V}_1}{V M_2} = \frac{c_2 \bar{V}_1}{M_2}$$

Uvrštavanjem izraza za x_2 u jed. (6-9) izvodi se Van't Hoffova jednačba kao granični zakon za beskonačno razrijeđenje uz $V_1 \cong \bar{V}_1$

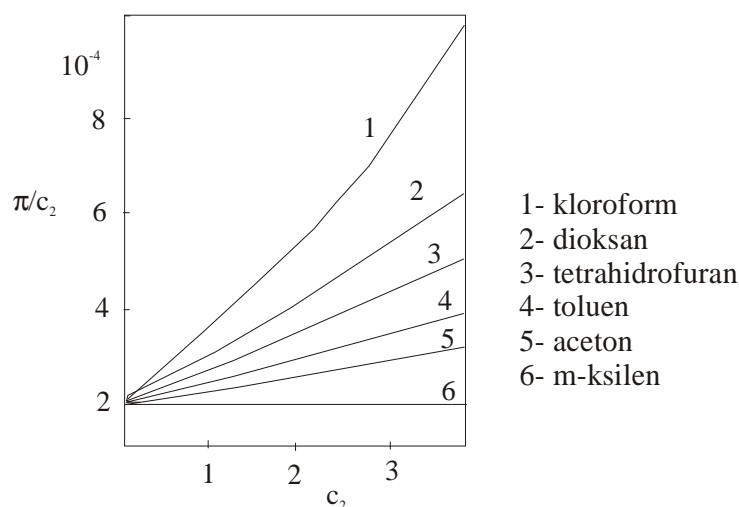
$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} \quad (6-10)$$

Za otopine neasociranih elektrolita pri konačnim koncentracijama veličina $\frac{\pi}{c_2}$ dana je rastućim redom potencija:

$$\frac{\pi}{RT c_2} = \frac{1}{M_2} = A_1 + A_2 c_2 + A_3 c_2^2 + \dots \quad (6-11)$$

gdje su A_1, A_2, A_3, \dots - prvi, drugi i treći virijalni koeficijenti. Zanemarivanjem trećeg člana jednačbe dobije se linearna ovisnost $\frac{\pi}{c_2}$ nasuprot c_2 . Odsječak na ordinati je

$$A_1 = \frac{RT}{M_2} \text{ kada } c_2 \rightarrow 0 \text{ (sl. 6-2).}$$



Slika 6-2. π / c_2 nasuprot c_2 krivulje za PMMA

Za otopljenu polidisperznu tvar molekulska masa M_2 u jed. (6-10) je brojčani prosjek molekulske mase. Osmotski tlak π je suma parcijalnih tlakova $\pi_1, \pi_2, \pi_3 \dots$ molekula različitih stupnjeva polimerizacije 1, 2, 3, ...

$$\pi = \sum_i \pi_i = RT \sum_i \frac{c_i}{M_i} \quad (6-12)$$

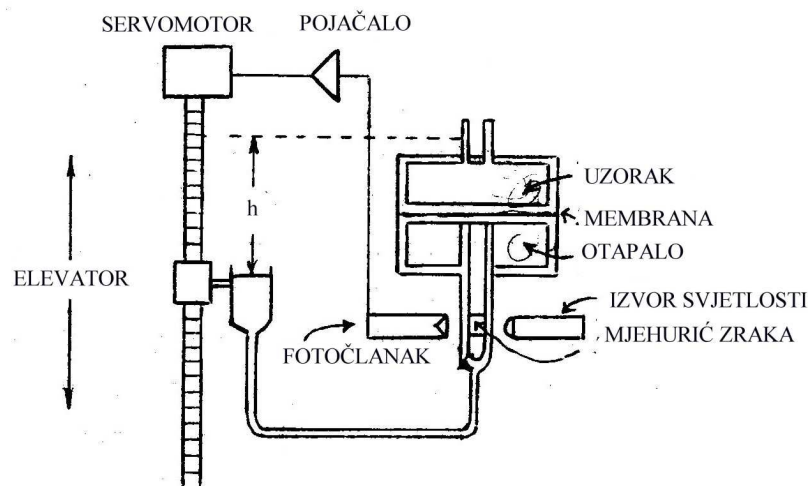
Osmotski određena molekulska masa polimera bit će:

$$\overline{M}_{osmot} = \frac{\sum_i c_i}{\sum_i \frac{c_i}{M_i}} = \overline{M}_n$$

Iz slike 6-2. očito je da osmotska mjerenja ne daju uvijek pravac što ukazuje na odstupanje od idealnog ponašanja. Nagib krivulje π/c_2 vs. c_2 za jedan te isti polimer različit je za različita otapala. Određivanje molekulske mase osmometrijski korisno je raditi s različitim otapalima pri čemu sve ekstrapolacije na $c_2 = 0$ padaju u istu točku. Gornja granica molekulskih masa za ovo određivanje je 1-2 milijuna, dok je ograničenje za male molekulske mase vezano uz prirodu polupropusne membrane. Kao membrane koriste se specijalno pripremljeni polimerni materijali (gel celofan, regenerirana celuloza, celulozni esteri, poliuretani i dr.) u obliku tanke folije koji u kontaktu s otapalom bubre dajući porozni gel.

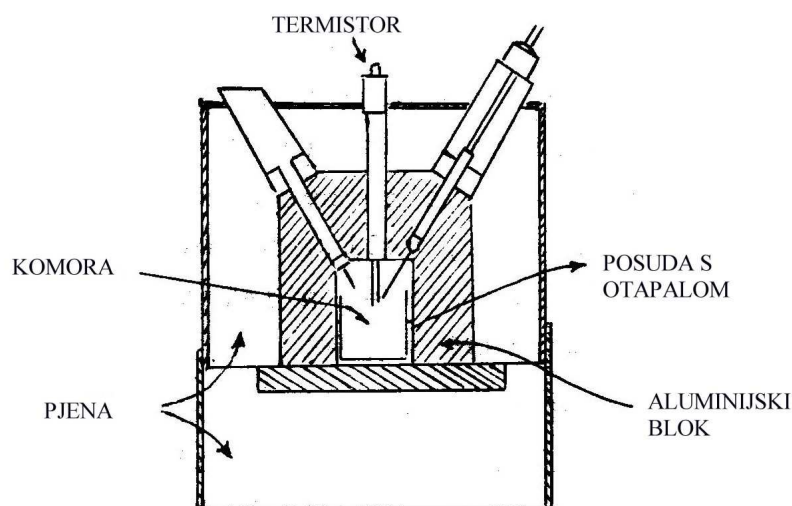
Komercijalno su raspoloživi različiti tipovi osmometara koji se razlikuju samo u detaljima tehničke izvedbe tj. imaju ćeliju s horizontalnom ili vertikalnom membranom. Osmotski tlak može se određivati mjerenjem razlike visina u dvije kapilare od kojih je jedna spojena na osmotsku ćeliju a druga na otapalo. Mjeri se razlika nivoa otopine i otapala u stanju osmotske ravnoteže (statička metoda) ili se mjeri protutlak potreban da se spriječi difuzija kroz membranu i odgovarajuća promjena volumena otopine (dinamička metoda). Danas se koriste uglavnom dinamičke metode jer je vrijeme mjerenja mnogo kraće nego kod statičkih. U automatskim osmometrima sustav se uravnoteži za 5 –10 minuta a očitavanje osmotskog tlaka je automatsko. Princip rada jednog takvog osmometra prikazan je na slici 6-3.

Horizontalno smještena membrana odvaja polimernu otopinu od otapala koje se nalazi i u staklenoj kapilari ispod membrane i u čitavom staklenom dijelu sustava uključivo nivo posudu. U kapilari se nalazi i mjehurić zraka koji služi kao indikator nivoa otapala, jer je smješten točno na putu svjetlosne zrake od izvora do fotočlanka. Promjena koncentracije otopine u gornjoj pregradi osmometra odmah izaziva protok otapala kroz membranu, dakle pomak mjehurića u kapilari. Rezultirajuća promjena fotostruje aktivira servouređaj koji podešava nivo posudu s otapalom na ravnotežnu visinu, a njen se položaj (razlika nivoa otapala i otopine) direktno očitava na instrumentu.



Slika 6-3. Shematski prikaz rada Mechrolab osmometra

Za određivanje molekulskih masa manjih od 20000 koriste se visoko osjetljivi osmometri za mjerenje tlaka pare. Instrument ne mjeri osmotski tlak nego razliku u temperaturi kondenzacije pare (sl. 6-4).



Slika 6-4. Shema osmometra za sniženje tlaka pare

Komora instrumenta zasićena je parama otapala. Finim injekcijskim štrcaljkama na jedan termistor stavi se kap polimerne otopine, a na drugi kap otapala. Zbog nižeg tlaka pare polimerne otopine na tu se kap kondenzira više otapala iz komore, što rezultira oslobađanjem veće količine topline kondenzacije i prema tome višom temperaturom na tom termistoru. Razlika temperature na termistorima mjeri se razlikom njihovih električnih otpora Δr :

$$\frac{\Delta r}{kc_2} = \frac{1}{M_n} + A_2c_2 \quad (6-13)$$

gdje je k - kalibracijska konstanta, A_2 - veličina koja je u vezi s drugim virijalnim koeficijentom.

2.2. Rasipanje svjetlosti

Kao metoda rasipanje svjetlosti (light scattering) datira od 1944. god. a danas spada u standardne tehnike ispitivanja polimernih materijala. Njen značaj je u tome što je primjenjiva na sve materijale bez obzira na agregatno stanje, veličinu molekula, njihov oblik i druge karakteristike, a investicijski troškovi opreme nisu previše visoki.

U prirodi su brojni fenomeni uzrokovani rasipanjem svjetlosti pa je istraživanje rasipanja interdisciplinarni posao kod kojeg je razvoj teorije prethodio eksperimentalnom radu. Kako efekti rasipanja svjetlosti većine bistrih tekućina i otopina ne prelaze intenzitet veći od 10^{-4} intenziteta upadne svjetlosti to se oni sve do četrdesetih godina 20. - tog stoljeća nisu mogli mjeriti.

U svakom realnom materijalnom sustavu koji barem djelomično propušta elektromagnetsko zračenje (pr. svjetlost) to se zračenje rasipa. Kod makromolekula u otopini ili koloidnih čestica u suspenziji rasipanje svjetlosti posljedica je razlika u indeksima loma molekula i medija koji ih okružuje. Kod makroskopski optički homogenih sustava (čiste tekućine i plinovi) rasipanje svjetlosti posljedica je toplinskog gibanja molekula koje dovodi do fluktuacije termodinamičkih funkcija, dielektrične konstante, odnosno indeksa loma. Ako svjetlost padne na takvu optičku nehomogenost ona povećava kratkotrajno lokalnu energiju tog dijela medija, a sustav se nastoji vratiti u normalno (nepobuđeno) stanje zračenjem energije. (Jezgre i neutroni podvrgnuti su induciranim vibracijama u fazi s upadnom zrakom svjetlosti i djeluju kao izvor svjetlosti koja se širi u svim smjerovima). Ako se frekvencija svjetlosti koja se širi iz pobuđenih nehomogenosti nikako ili malo razlikuje od frekvencije upadne svjetlosti govori se o fenomenu rasipanja svjetlosti. Ako je frekvencija rasute svjetlosti neovisna o vremenu, rasipanje je elastično.

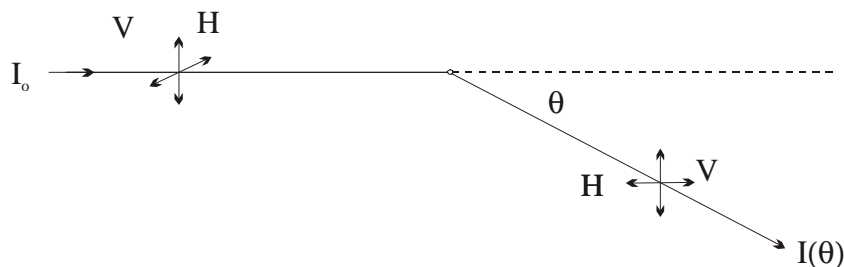
Prvi eksperimenti rasipanja svjetlosti vezani su za Tyndalla (1869) koji je ustanovio da je rasuta svjetlost polarizirana, ali nije dao tumačenje osnovnih eksperimentalnih činjenica. Lord Rayleigh je 1871. prvi primijenio klasičnu elektromagnetsku teoriju na rasipanje svjetlosti pomoću molekula plina. 1941. Einstein daje teorijske izraze za intenzitet rasute svjetlosti pa Rayleighova i Einsteinova teorija čine osnovu teorije i prakse rasipanja svjetlosti.

Bitno je razlikovati dvije vrste rasipanja: rasipanje čestica promjera manjeg od $\lambda/20$ i rasipanje velikih čestica dimenzija usporedivih s valnom duljinom svjetlosti.

Rasipanje svjetlosti na česticama promjera manjeg od $\lambda/20$

Pretpostavka je da je homogena izotropna čestica koja rasipa svjetlost kuglasta i mala u odnosu na valnu duljinu svjetlosti λ i da ne apsorbira svjetlost. Snop svjetlosti koji na nju pada je nepolariziran, a može se rastaviti na dvije linearno polarizirane komponente. Budući da je čestica malena, svjetlost je polarizira u istom smjeru kao i elektromagnetsko polje koje je jednolično preko cijelog volumena čestice. Nastaje dipol koji oscilira sinkrono i u istom smjeru kao elektromagnetsko polje, zrači elektromagnetsku energiju a ta sekundarna emisija zove se rasipanje svjetlosti. Rasuta svjetlost bit će polarizirana u istom smjeru kao i dipol.

Osnovne veličine koje se definiraju kod rasipanja svjetlosti vidljive su na slici:



I_0 je intenzitet upadne svjetlosti; $I(\theta)$ je intenzitet što ga rasipa jedna čestica (rasipač) pod kutem rasipanja θ kojeg zatvaraju upadna i rasuta zraka; V i H su smjerovi oscilacije električnog vektora u linearno polariziranoj zruci svjetlosti gdje V označuje vertikalno i H horizontalno polariziranu svjetlost u odnosu na ravninu rasipanja. (Eksperimenti se najčešće vrše samo u jednoj ravnini rasipanja, obično horizontalnoj).

Intenzitet rasute svjetlosti proporcionalan je intenzitetu upadne svjetlosti:

$$I(\theta) = f(V, r, \lambda, m) I_0$$

gdje je V - volumen kuglaste čestice, r - udaljenost od promatrača do čestice koja raspršuje svjetlost, λ - valna duljina u mediju, $m = n_2 / n_1$ je relativni indeks loma (n_1 - indeks loma medija, n_2 - indeks loma čestice).

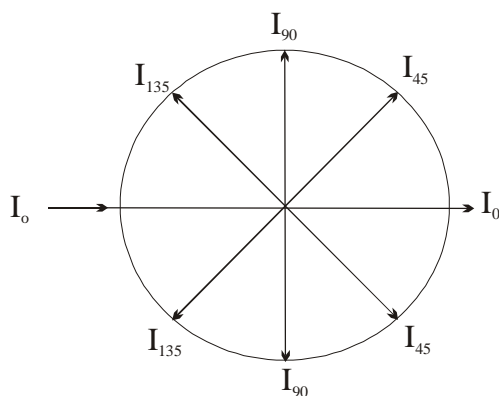
Budući da se u eksperimentima rasipanja svjetlosti uvijek u nekom volumenu koji rasipa mjeri više čestica istovremeno definira se Rayleighov omjer:

$$R(\theta) = NI(\theta)r^2 / I_0 \quad (6-14)$$

gdje je N broj rasipača na jedinicu volumena (brojčana gustoća čestica). Za Rayleighove uvjete rasipanje malih, optički izotropnih čestica, dobije se za upadnu nepolariziranu svjetlost ukupni Rayleighov omjer:

$$R_u(\theta) = \frac{8\pi^4 a^6}{\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos \theta) N \quad (6-15)$$

gdje je a polumjer čestice pa se relacija (6-15) može koristiti za određivanje veličine čestica solova. Na slici 6-5. prikazan je polarni dijagram intenziteta Rayleighova rasipanja, a njegova glavna karakteristika je simetričnost s obzirom na kut rasipanja od 90° .



Slika 6-5. Polarni dijagram Rayleighova rasipanja za male čestice

Ukupni intenzitet rasute svjetlosti što ju jedna čestica rasipa u svim smjerovima od primarne zrake izračuna se integriranjem po cijeloj površini kuglaste čestice i naziva se presjek rasipanja C_{RS} :

$$C_{RS} = \frac{128\pi^5 a^6}{3\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (6-16)$$

Rayleighov omjer često se zamjenjuje s mutnoćom (turbiditet), koja pretpostavlja ukupno rasipanje preko svih kuteva:

$$\tau = N C_{RS} \quad (6-17)$$

Povezivanjem jed. (6-17) i (6-15) dobije se:

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R(\theta) (1 + \cos^2 \theta) \quad (6-18)$$

Za sustave s česticama dimenzija $< \lambda/20$ može se izabrati bilo koji kut promatranja jer je intenzitete rasute svjetlosti jednak u svim smjerovima. Obično se odabere $\theta = 90^\circ$ pa je:

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R(90) \quad (6-19)$$

U radu s polimernim otopinama Rayleighovu formulu (6-15) treba transformirati, i za vrlo razrijeđene otopine dobije se izraz koji je prvi put upotrijebio Debey za određivanje molekulske mase polimera:

$$R_u(\theta) = \frac{2\pi^2 n_o^2}{N_A \lambda_o^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) M c \quad (6-20)$$

c je koncentracija otopljene tvari (g/cm^3), n_o - indeks loma čistog otapala, λ_o - valna duljina svjetlosti u vakuumu, N_A - Avogadrov broj; M - molekulska masa otopljene tvari, $\frac{dn}{dc}$ - inkrement indeksa loma koji se vrlo malo mijenja za dovoljno visoku molekulska masu i dovoljno nisku koncentraciju. Za većinu sustava polimer – otapalo pri određenoj temperaturi i valnoj duljini svjetlosti, parametri n_o , dn/dc , i λ_o su konstantni pa jed. (6-20) postaje:

$$R_u(\theta) = K M c (1 + \cos^2 \theta) \quad (6-21)$$

gdje je

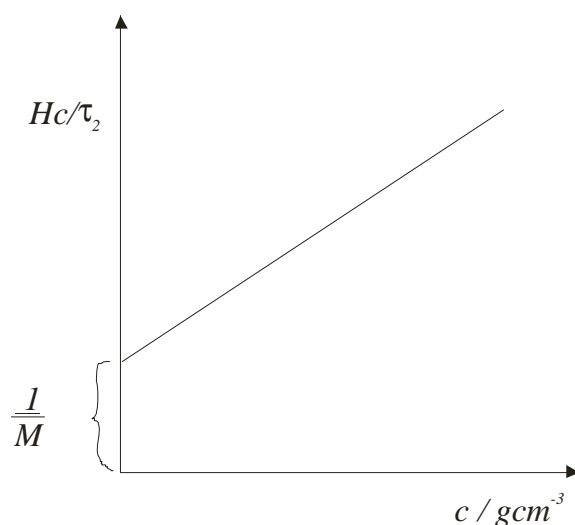
$$K = \frac{2\pi^2 n_o^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2}{N_A \lambda_o^4}$$

Kombinacijom (6-21) sa (6-19) dobije se:

$$\tau = \frac{16\pi}{3} KMc = H M c \quad (6-21a)$$

Jed. (6-21) vrijedi za optički izotropne makromolekule u otopini uz uvjet da ne apsorbiraju svjetlost i da su promjera manjeg od $\lambda/20$. Pretpostavlja se također da je uzorak monodisperzan, da među makromolekulama nema interakcije (dovoljno niska koncentracija) i da otapalo ne rasipa svjetlost.

Veličina dn/dc , sadržana u konstanti H , određuje se eksperimentalno diferencijalnim refraktometrom, interferometrom ili u analitičkoj centrifugi. Odredi se intenzitet rasute svjetlosti kod različitih koncentracija otopine i jednog kuta ($\theta=90^\circ$) i crta se Hc/τ nasuprot c (slika 6-6). Ekstrapolacijom na $c=0$ odsječak na ordinati postaje $1/M$.



Slika 6-6. Određivanje molekulske mase metodom rasipanja svjetlosti za čestice promjera $< \lambda/20$

Neki polimerni sustavi zadovoljavaju uvjete Rayleighova rasipanja. Međutim Rayleighove formule ne vrijede za polidisperzni polimer u otopini, a treba uzeti u obzir i rasipanje koje potječe od otapala. Kod polimernih otopina sustav je barem dvokomponentan, a obično je višekomponentan zbog polidisperznosti polimera. Za rasipanje svjetlosti dvokomponentnih sustava ukupni Rayleighov omjer je:

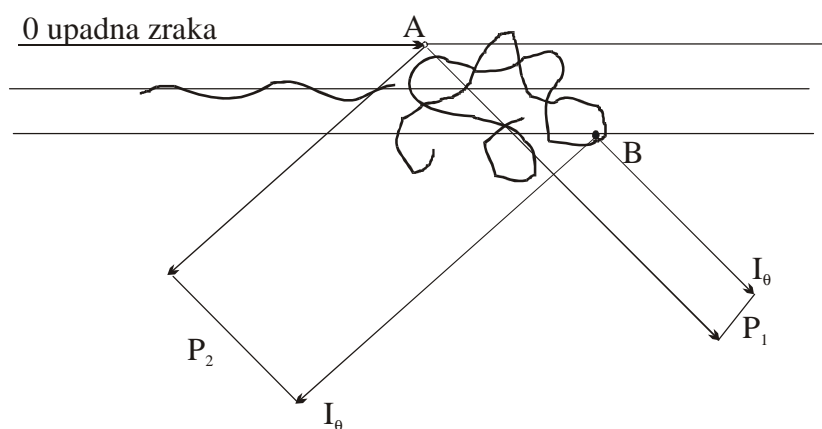
$$R_u = R_d + R_c \quad (6-22)$$

gdje R_d potječe od rasipanja svjetlosti uslijed fluktuacija u koncentraciji. Ako se mjerenje vrši kod beskonačnog razrijeđenja, izraz (6-22) svodi se na (6-21) jer samo R_c ovisi o molekulskoj masi. R_d postaje jednak rasipanju čistog otapala pa se u praksi lako eliminira "korigiranjem rasipanja svjetlosti otopine za rasipanje otapala". Kod određivanja molekulskih masa prema jed. (6-21) od eksperimentalno određenih vrijednosti $R_u(\theta)$ odbiju se vrijednosti za čisto otapalo.

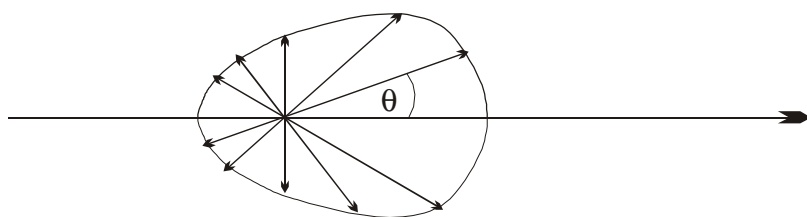
M u jed. (6-21) za polidisperzni uzorak je maseni prosjek molekulske mase \overline{M}_w .

Rasipanje svjetlosti na česticama promjera većih od $\lambda/20$

Ako čestica koja rasipa nije malena u smislu Rayleighove teorije već je usporediva po veličini s valnom duljinom svjetlosti, udaljeni dijelovi čestice rasipat će svjetlost kod izvjesne fazne razlike koja je to veća što je kut θ veći. Inducirani dipoli u dosta udaljenim dijelovima čestice emitirat će zračenje za koje je fazna razlika znatna (sl. 6-7). Svjetlost upada na česticu u smjeru 0, a rasuta svjetlost ide iz točaka A i B pod kutevima: $\theta_1 = 0$, $\theta_2 < 90^\circ$ i $\theta_3 > 90^\circ$. Kod kuta θ_1 nema razlike u fazi između obaju snopova svjetlosti što izaziva interferencijsko oslabljenje intenziteta rasute svjetlosti, pa polarni dijagram rasute svjetlosti više nije simetričan s obzirom na kut rasipanja od 90° , nego je rasipanje za kuteve $0^\circ < \theta < 90^\circ$ veće od onog kod $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (sl. 6-8).



Slika 6-7. Rasipanje svjetlosti na čestici veličine usporedive s valnom duljinom svjetlosti



Slika 6-8. Polarni dijagram rasipanja svjetlosti čestice koja je usporediva po veličini s valnom duljinom svjetlosti

Intenzitet rasute svjetlosti velikih čestica ovisan je dakle o kutu rasipanja θ i manji je što je θ veći. Da bi se ta ovisnost uzela u obzir definira se $P(\theta)$ funkcija, tzv. faktor oblika ili rasipanje čestice, ovisna o obliku čestice (klupko, kugla ili štapić), veličini čestice (udaljenost krajeva lanca, polumjer kugle itd.) i o valnoj duljini.

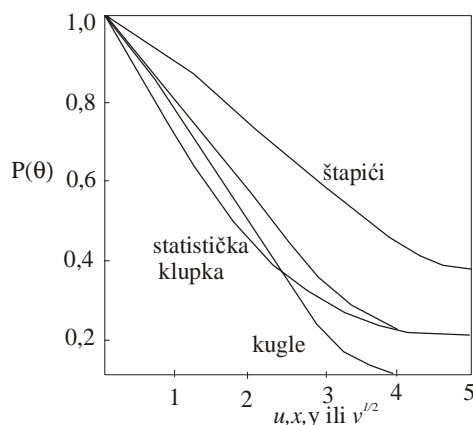
$$P(\theta) = \frac{\text{intenzitet rasipanja za veliku česticu s interferencijom } I(\theta)}{\text{intenzitet rasipanja bez interferencije } I_0} \quad (6-23)$$

Budući da kod $\theta = 0^\circ$ interferencije nema (nesmetano rasipanje) vrijedi:

$$P(\theta) = R_u(\theta) / R_u(0) \quad (6-24)$$

$R_u(0)$ se određuje mjerenjem rasipanja kod malih kuteva i potom ekstrapolacijom na nulti kut.

Osnove teorije za velike čestice dao je Rayleigh, a Debey je prvi dao opći izraz za $P(\theta)$ u ovisnosti od oblika čestice (Rayleigh – Debeyova teorija). Na slici 6-9 prikazana je funkcija $P(\theta)$ za različite oblike molekula.



Slika 6-9. Promjena funkcije $P(\theta)$ rasipanja čestice s parametrom veličine: u (kugla), x (štapići), y (diskovi) ili v (monodisperzno statističko klupko)

Prema jed. (6-24) funkcija $P(\theta)$ za sve sustave teži jedinici kada kut rasipanja teži k nuli, dakle $P(0) = 1$. $P(\theta)$ teži jedinici i za male molekulske mase. Može se uzeti kao grubo pravilo da je za većinu lančanih makromolekula relativne mase do $M \approx (1-2) \cdot 10^5$ $P(\theta) = 1$, pa su te molekule Rayleighovi rasipači a molekulsku masu čestice računa se prema jed. (6-21) bez korekcija za disimetriju. Za veće čestice ($M > 10^6$), kutna zavisnost rasipanja uzima se u obzir, i uz (6-23) za Rayleigh-Debeyovo rasipanje vrijedi:

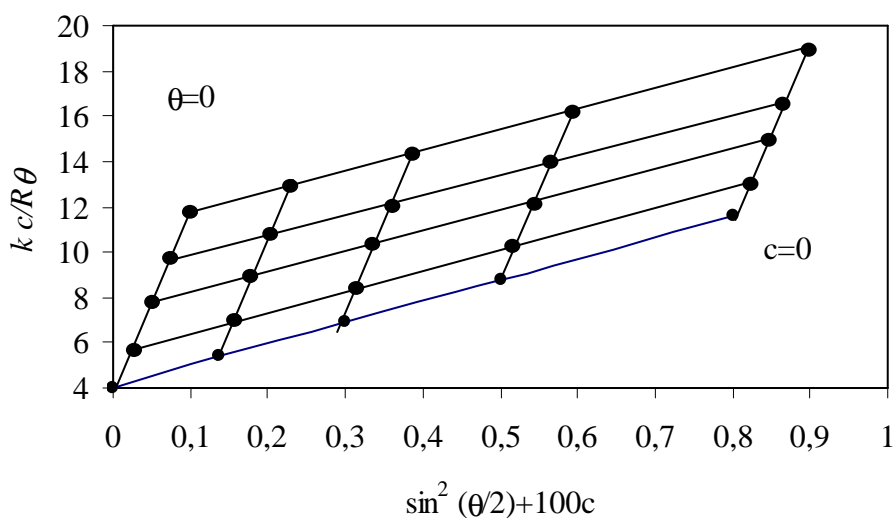
$$R_u(\theta) = KMc (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \quad (6-25)$$

Za primjenu jed. (6-25) potrebno je poznavati $P(\theta)$. Debeyev originalni postupak je da se izmjeri intenzitet rasipanja kod 45° i 135° i odredi koeficijent disimetrije $z = I_{45} / I_{135}$. Iz dijagrama z nasuprot D/λ za izračunati z očitava se D/λ koji je povezan s veličinom čestice ($D = \sqrt{\frac{-2}{h}}$ za klupka; $D = d$ za kugle). Za izračunatu veličinu v ili u odredi se iz slike (6-9) funkcija $P(\theta)$. U ovom slučaju nužno je poznavati oblik čestice da bi se mogla očitati vrijednost $P(\theta)$ funkcije iz dijagrama (6-9).

Budući da se svi eksperimenti za mjerenje rasipanja svjetlosti izvode u otopinama konačne koncentracije u kojima su prisutne interakcije molekula i njih treba uzeti u obzir kod izračunavanja. Koristi se tzv. virijalna ekspanzija:

$$\frac{Kc(1+\cos^2\theta)}{R_u(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2B_2c + 3B_3c + \dots \quad (6-26)$$

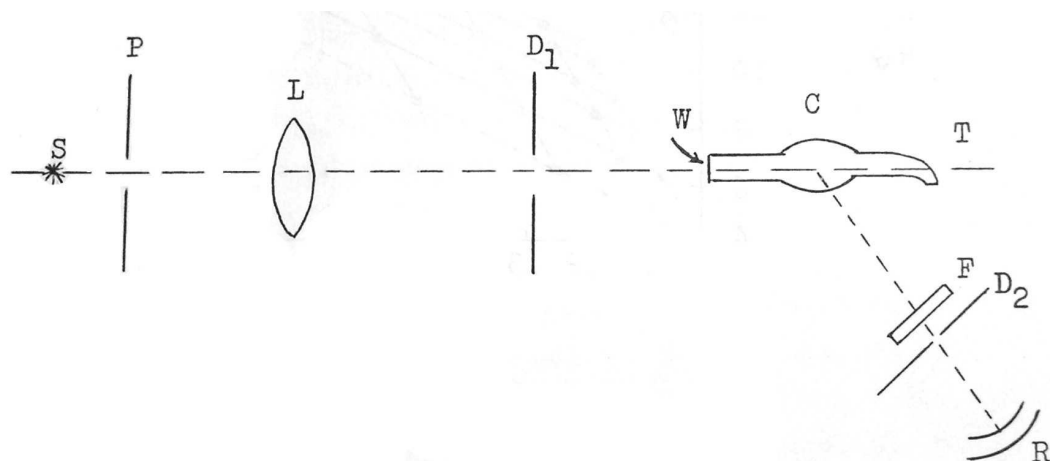
gdje su B_2 i B_3 prvi i drugi virijalni koeficijent. Mjerenja se izvrše kod nekoliko koncentracija pa se iz zavisnosti $\frac{Kc(1+\cos^2\theta)}{R_u(\theta)}$ nasuprot c odredi $1/MP(\theta)$ za $c=0$ kao odsječak na ordinati. Da bi se za rasipače koji imaju $P(\theta) \neq 1$ mogla odrediti i molekulska masa uz nepoznati oblik čestice uvrsti se u jed. (6-26) teoretski dobivena vrijednost $P(\theta)$ -funkcije i obavlja se ekstrapolacija izraza na nulti kut rasipanja. Postupak ekstrapolacije na $c=0$ i $\theta=0$ obavlja se obično istovremeno na istom dijagramu i zove se Zimmova dvostruka ekstrapolacija (sl. 6-10).



Slika 6-10. Zimmov dijagram

Mjerenjem ovisnosti rasipanja svjetlosti o koncentraciji otopine dobivaju se podatci za virijalne koeficijente, a otuda i informacije o termodinamičkim parametrima polimerne otopine ("dobrota" otapala, interakcijski parametri, itd.).

Danas postoji niz komercijalnih fotometara za ovakova mjerenja. Dobar fotometar mora imati sljedeća svojstva: visoku osjetljivost i točnost mjerenja Rayleighova omjera, mogućnost mjerenja kod malih kuteva rasipanja, mogućnost reguliranja temperature, mjerenja s polarizacijskim filtrima ili prizmama, monokromatski upadni snop svjetlosti. Kod izračunavanja rezultata rasipanja svjetlosti treba izvršiti niz korekcija, a vrijednosti koje su relativne prevesti u apsolutne Rayleighove omjere pomoću kalibracijskih faktora. Postupak je dosta složen i zahtjeva dobro poznavanje geometrije fotometra. Mjerenje se obavlja obično pri nekoliko različitih koncentracija, dvije valne duljine i nekoliko kombinacija polarizacijskih filtera pa se dobije i do nekoliko stotina numeričkih vrijednosti koje je najprikladnije obraditi elektronskim računalom. Dijagram jednog fotometra prikazan je na sl. 6-11.



Slika 6-11. Dijagram Debey-Bueche instrumenta za rasipanje svjetlosti

- S – žvina lampa
- P – podesna šupljina
- L – leća
- D_1 – dijafragma
- C – cilindrična staklena ćelija
- W – stakleni ravni prozor
- T – trap za transmitiranu zraku
- F – filter koji izolira željenu valnu duljinu
- D_2 – dijafragma
- R – fotomultiplikator

2.3. Difuzija i ultracentrifugiranje

Efektivne veličine

Ako se tvar prenosi u otopinu, efektivna masa i efektivni volumen nisu identični masi i volumenu "suhe" makromolekule. Molekula koja se prenosi vuče sa sobom otapalo što doprinosi njenom otporu trenja.

Efektivna masa molekule koja se kreće (m_h) sastavljena je od m_2 mase "suhe" makromolekule mase M_2 i mase otapala m_1^* kojeg makromolekula nosi sa sobom. Ta masa otapala može se izraziti kao višekratnik $\Gamma_h = m_1^*/m_2$ polimerne mase pa se dobije:

$$m_h = m_2 + m_1^* = m_2(1 + \Gamma_h) = M_2(1 + \Gamma_h)/N_A \quad (6-27)$$

Efektivni volumen je analogno sastavljen iz volumena suhe makromolekule i onog volumena otapala koje se kreće s makromolekulom:

$$V_h = V_2 + V_1^* = v_2 m_2 + v_1^* m_1 = M_2 (v_2 + \Gamma_h v_1^*)/N_A \quad (6-28)$$

Volumeni su zamijenjeni specifičnim volumenima v_1 i v_2 ($v_1 = V_1/m_1$). Specifični volumen v_1 otapala u makromolekuli različit je od specifičnog volumena v_1 čistog otapala, budući da je dio otapala koji je u makromolekuli podvgnut specifičnoj interakciji (solvataciji) s molekulom. Drugi dio će biti povučen čisto mehanički. Ukupni volumen otopine V , ukupne mase otapala m_1 i m_2 suhe makromolekule je

$$V = m_2 v_2 + (m_1 + m_1^*) v_1 + m_1^* v_1^* \quad (6-29)$$

odnosno:

$$V = m_2 v_2 + m_1 v_1 + \Gamma_h m_2 (v_1^* + v_1) \quad (6-30)$$

U vrlo razrijeđenoj otopini $\Gamma_h = konst.$ i ne ovisi o koncentraciji. Parcijalni specifični volumen otopljenog tvari dobije se diferenciranjem jed. (6-30):

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial m_2} \right)_{p, T, m_1} = v_2 + \Gamma_h (v_1^* + v_1) \quad (6-31)$$

Kombiniranjem jednadžbi (6-28) i (6-31) dobije se:

$$V_h = \frac{M_2}{N_A} (\bar{v}_2 + \Gamma_h v_1) \quad (6-32)$$

Hidrodinamički volumen dakle ovisi vrlo mnogo o faktoru Γ_h . Ovaj faktor je mjera količine otapala prenesenog s makromolekulom putem solvatacije i/ili mehanički.

2.3.1. Difuzija

Translacijska difuzija obuhvaća izotermno uravnoteženje materije između dviju faza različitih koncentracija. Za transport mase kroz površinu vrijedi I. Fickov zakon:

$$I_d = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6-33)$$

$I_d = dm / Adt$ je protok mase ili količina supstance koja difundira kroz poprečni presjek A u vremenu t

$\frac{\partial c}{\partial x}$ je gradijent koncentracije, tj. promjena koncentracije s udaljenošću x

D je koeficijent difuzije ili koeficijent proporcionalnosti u cm^2/s . Ako je $A=1 \text{ cm}^2$, $t=1 \text{ s}$, $\frac{\partial c}{\partial x}=1$ onda je $D = I_d$.

U polimernim otopinama obično se ne mjeri protok mase I_d , nego promjena koncentracije u vremenu. Koristi se II. Fickov zakon difuzije:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6-34)$$

Rješenje jed. (6-34) za granične uvjete daje:

$$\frac{c_2}{c_1} = e^{\frac{x_2^2 - x_1^2}{4Dt}} \quad (6-35)$$

gdje su c_1 i c_2 koncentracije tvari koja difundira do udaljenosti x_1 i x_2 od ishodišta.

Relacije (6-35) i (6-33) mogu se koristiti za određivanje koeficijenata difuzije D (mjeri se $\partial c / \partial t$ i $\partial c / \partial x$ u ultracentrifugi).

Koeficijent difuzije povezan je također s koeficijentom trenja f_D , konstantom proporcionalnosti u izrazu za silu trenja $F_r = f_d \frac{dx}{dt}$ (dx/dt - brzina čestice) preko Einstein – Sutherlandove jednadžbe:

$$D = \frac{RT}{f_D N_A} \quad (6-36)$$

Koeficijenti f_D i D ovise o nizu molekulskih veličina. Prema Stockesovom zakonu koeficijent trenja nesolvatirane kugle homogene gustoće je:

$$f_{kugle} = 6\pi\eta_1 r_{kugle} \quad (6-37)$$

gdje je η_1 viskoznost otapala, r_{kugle} radius kuglaste čestice koja difundira. Za solvativiranu kuglu treba umjesto r_{kugle} uzeti hidrodinamički efektivni radius r_h .

Odstupanje oblika čestice od oblika nesolvatirane kugle opisuje se faktorom asimetrije:

$$f_A = \frac{f_D}{f_{kugle}} \quad (6-38)$$

Koeficijent trenja f_D solvatirane čestice bilo kojeg oblika za $c \rightarrow 0$ je:

$$f_D = f_A (6\pi \eta_1 r_h) \quad (6-39)$$

Ako se izraz (6-39) i izraz $V_h = \frac{4\pi}{3} r_h^3$ uvrste u jed.(6-36) dobije se koeficijent difuzije:

$$D = \frac{RT}{6\pi \eta_1 f_A N_A} \left[\frac{3M_2}{4\pi N_A} (\bar{v}_2 + \Gamma_h v_1) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (6-40)$$

Koeficijent difuzije ovisi prema jed. (6-40) o poznatim ili mjerljivim vrijednostima $R, T, N_A, \eta_1, \bar{v}_2$ i v_1 , te o nepoznatim veličinama: molekulskoj masi M_2 , faktoru asimetrije f_A i parametru Γ_h i ne može se interpretirati molekulno bez daljnjih pretpostavki. Za nesolvatirane krute kuglaste čestice $f_A = 1$ i $\Gamma_h = 0$. Dakle, u homogenom nizu takvih kuglastih čestica, koeficijent difuzije smanjuje se s $M^{-1/3}$. U homolognom nizu molekula različitih oblika treba uzeti u obzir zavisnost f_A i Γ_h o molekulskoj masi. Za takve homologne nizove nađena je empirijska relacija:

$$D = k_D M_2 a_D \quad (6-41)$$

gdje su k_D i a_D konstante ovisne o obliku i solvataciji.

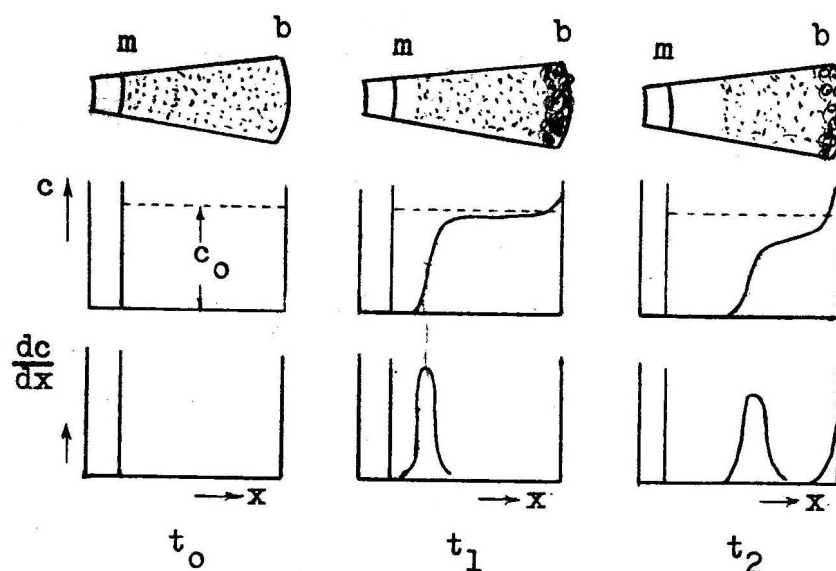
Koeficijenti difuzije makromolekula u razrijeđenim otopinama su veličine $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, dok su u talinama $10^{-13} - 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.3.2. Ultracentrifugiranje

Otopljene čestice gustoće ρ_2 putuju kroz otapalo gustoće ρ_1 pod utjecajem centrifugalnog polja. One sedimentiraju u smjeru centrifugalne sile ako je $\rho_2 > \rho_1$, a prema centru rotacije ako je $\rho_2 < \rho_1$. Ako su svi drugi uvjeti konstantni, brzina sedimentacije ovisi o masi i obliku čestica kao i viskoznosti otopine pa se ove veličine mogu odrediti iz brzine sedimentacije.

Sedimentacija djeluje protiv difuzije koju uzrokuje Brownovo kretanje. Ako je centrifugalno polje dovoljno malo može se postići stanje u kojemu je brzina sedimentacije jednaka brzini difuzije, dakle ravnotežna sedimentacija. Ona za dane uvjete zavisi o masi otopljene molekule pa se stoga koristi kao metoda određivanja molekulskih masa.

Prva mjerenja sedimentacijske brzine i sedimentacijske ravnoteže izveo je T. Svedberg. Ispitivana otopina stavi se u posebne ćelije s kvarcnim otvorima (prozori) koje se nalaze na rotoru čija je kutna brzina konstantna. Sustav se vakumira da se spriječi zagrijavanje uslijed trenja (10^{-6} bara), temperatura rotora se održava konstantnom. Promjene koje se događaju u ćeliji mogu se pratiti optičkim sustavom jer svjetlost iz izvora prolazi kroz leće i registrira se direktno na fotografske ploče. U upotrebi su tri optička sustava: interferencijska optika, Schlieren optika i optička apsorpcija. U interferencijskoj optici mjeri se broj i premještanje interferencijskih linija. Broj interferencijskih linija proporcionalan je razlici indeksa loma i stoga razlici koncentracija. U Schlierenovoj optici promjena koncentracije s udaljenošću x diferencira se optički pomoću specijalnog optičkog sustava tako da se promatra gradijent dc/dx u zavisnosti o x . U apsorpcijskoj optici mjeri se ili bilježi optička apsorpcija vidljive ili UV svjetlosti, dok se u novijim apsorpcijskim sustavima optička apsorpcija direktno mjeri kod svake točke fotoelektričnom ćelijom.



Slika (6-12). Shematski prikaz tijeka sedimentacije u vremenu t_0 , t_1 i t_2

U vremenu t_0 ćelija se napuni otopinom homogene koncentracije (sl. 6-12). Sve molekule započinju kretanje uslijed gravitacije. Nakon vremena t stvara se sloj čistog otapala kod meniskusa m dok se molekule polimera talože na dno b . Granični sloj između otapala i otopine nije oštar zbog povratne difuzije, pa se umjesto koncentracijskog skoka dobije krivulja $c = f(x)$. Porastom trajanja eksperimenta zona konstantne koncentracije postaje kraća. Krivulja gradijenta dobije se diferenciranjem. Brzina premještanja krivulje gradijenta mjera je brzine sedimentacije.

Za vrijeme sedimentacije u svakoj točki ćelije događa se protok $I = cv$ (koncentracija · molekulska pokretljivost). Količina otopljenog tvari koja pređe iz elementa volumena A koji je na udaljenosti x_A od centra rotacije u element B na udaljenosti x_B mora biti jednaka vremenskoj promjeni koncentracije preostale otopljenog tvari:

$$(xI)_A - (xI)_B = \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_A}^{x_B} xcdx \quad (6-42)$$

Dijeljenjem izraza sa $\Delta x = x_B - x_A$ i uz $\Delta x \rightarrow 0$ dobije se

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{x} \left[\frac{\partial(xI)}{\partial x} \right]_t \quad (6-43)$$

Sedimentacija uzrokuje protok I_s u smjeru centrifugalnog polja. Protok I_d zbog difuzije nastoji zadržati koncentracijsku homogenost i djeluje protiv I_s . Ukupni je protok stoga:

$$I = I_s + I_d = cv_s + c_d \quad (6-44)$$

I_d je dan I. Fickovim zakonom. Sedimentacijska brzina v_s proporcionalana je centrifugalnom polju $\omega^2 x$:

$$v_s = s\omega^2 x \quad (6-45)$$

gdje je s koeficijent proporcionalnosti nazvan sedimentacijski koeficijent. Ovdje je definiran kao sedimentacijska brzina u jediničnom polju:

$$s = \frac{1}{\omega^2 x} \frac{dx}{dt} \quad (6-46)$$

(1 S = $1 \cdot 10^{-13}$ s = 1 Svedberg)

Kombiniranjem jed. (6-43) i (6-45) dobije se Lammova diferencijalna jednačba ultracentrifuge:

$$\left(\frac{dc}{dt} \right)_x = - \frac{\partial \left[s\omega^2 x^2 c - xD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \right]}{x \partial x} \quad (6-47)$$

Određivanje molekulske mase na bazi sedimentacijskih mjerenja zasniva se na dva principa: mjerenje sedimentacijske brzine i mjerenje sedimentacijske ravnoteže.

Sedimentacijska brzina

Za ova mjerenja odaberu se tako visoke kutne brzine da difuzijski član u jed. (6-47) bude zanemarljiv u odnosu na sedimentacijski član $s\omega^2 x^2 c$. Prisilno migriranje 1 mola tvari brzinom dx/dt uzrokuje otpor F_s :

$$F_s = f_s N_A \frac{dx}{dt} \quad (6-48)$$

gdje je f_s koeficijent trenja. Efektivna centrifugalna sila F_r , koja je rezultanta između centrifugalne sile i uzgona, dodatno djeluje na molekulu hidrodinamičkog volumena V_h :

$$F_r = m_h \omega^2 x - V_h \rho_1 \omega^2 x \quad (6-49)$$

Kada je $F_r = F_s$ i kada se umjesto m_h i V_h uvrste odgovarajući izrazi uz $\rho_1 = 1/v_1$ dobije se izraz za molekulsku masu:

$$M_2 = \frac{f_s s N_A}{1 - v_2 \rho_1} \quad (6-50)$$

koja osim o s ovisi također o koeficijentu trenja f_s i članu uzgona $(1 - v_2 \rho_1)$. Koeficijent trenja određen je oblikom i stupnjem solvatacije čestica.

Koeficijent trenja može se eliminirati iz jed. (6-50) na dva načina. Prvim načinom se, ako su koeficijenti trenja za sedimentaciju i difuziju jednaki, kao što je utvrđeno eksperimentalno, Svedbergova jednadžba dobije kombiniranjem jed. (6-50) s Einsteinovom jednadžbom:

$$M_2 = \frac{sRT}{D(1 - v_2 \rho_1)} \quad (6-51)$$

Drugi način eliminiranja koeficijenta trenja f_s proizlazi iz viskozimetrijskih mjerenja. Prema jed. (6-39) koeficijent trenja f_D povezan je s faktorom asimetrije f_A i Stokesovim koeficijentom trenja za kugle:

$$f_s = f_D = f_A 6\pi\eta_1 \left(\frac{\bar{R}_G^2}{M_2} \right)^{0,5} M_2^{0,5} \quad (6-52)$$

Granični viskozitetni broj zadan je izrazom:

$$[\eta] = \Phi \left(\frac{\bar{R}_G^2}{M_2} \right)^{3/2} M_2^{0,5} \quad (6-53)$$

Kombiniranjem jed. (6-50), (6-52) i (6-53) dobije se Mandelkern – Flory – Scheraga jednačba za molekulsku masu:

$$M_2 = \left[\frac{N_A \eta_1}{\Phi^{1/3} (6\pi f_A)^{-1} (1 - \bar{v}_2 \rho_1)} \right]^{3/2} [\eta]^{1/2} s^{3/2} \quad (6-54)$$

Često se u jed. (6-54) koriste oznake:

$$P = 6\pi f_A \quad (6-55)$$

$$\beta = \phi^{1/3} P^{-1} \quad (6-56)$$

Faktor, f_A veza je radiusa vrtnje i radiusa najpogodnijeg za opisivanje molekule kao i sva odstupanja od Stockesovog koeficijenta trenja nesolvatirane kugle.

Budući da za kugle vrijedi $\bar{R}_G^2 = 3,5r^2$, onda je $f_A = (5/3)^{0.5}$ za nesolvatirane kugle. U vezi s tim dobije se da je $P=24,34$. Mjerenjem $[\eta]$ dobije se vrijednost $\phi = 6,30 \cdot 10^{22}$ pa se izračuna β . Za druge molekulske oblike, numeričke vrijednosti za P i β su naravno različite od ovih.

Kod izvođenja gornjih jednačbi veličine s i D neovisne su o koncentraciji pa Svedbergova jednačba (6-51) vrijedi samo kod beskonačnog razrijeđenja. Budući da se sedimentacijski i difuzijski koeficijenti određuju kod konačnih koncentracija otopine (s_c i D_c) mora se izvršiti ekstrapolacija na beskonačno razrijeđenje. Da bi se dobila vrijednost s kod nultog razrijeđenja crta se recipročna vrijednost konstante sedimentacije kao funkcija koncentracije:

$$\frac{1}{s_c} = \frac{1}{s} (1 + k_s c) \quad (6-57)$$

Difuzijska konstanta određuje se crtanjem ovisnosti:

$$D_c = D + Dk_D c \quad (6-58)$$

i ekstrapolacijom na $c = 0$.

Konstante k_D i k_s vezane su drugim virijalnim koeficijentom:

$$B = \frac{RT}{2M} (k_D + k_s) \quad (6-59)$$

pa se mjerenjem u ultracentrifugi dolazi do parametra B koji je mjera solvatacije makromolekule t.j. stupnja interakcije makromolekule i otapala.

Ravnotežna sedimentacija

Kod ravnotežne sedimentacije (centrifuga radi s malim brojem okretaja) koncentracijski gradijent u otopini konstantan je, tj. $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x = 0$. Lammova jednačba postaje:

$$\frac{s}{D} = \frac{\partial c / \partial x}{\omega^2 x c} \quad (6-60)$$

Kombiniranjem ove jednačbe sa Svedbergovom dobije se izraz za određivanje molekulske mase:

$$M_2 = \frac{RT}{\omega^2 (1 - v_2 \rho_1)} \frac{dc/dx}{xc} \quad (6-61)$$

ako su poznati koncentracija c i koncentracijski gradijent dc/dx na udaljenosti x od centra rotacije. Za polidisperzne tvari molekulska masa predstavlja maseni prosjek:

$$\overline{M}_w = \frac{RT}{\omega^2 (1 - v_2 \rho_1)} \frac{\overline{dc/dx}}{xc} \quad (6-62)$$

gdje je $\overline{dc/dx}$ srednji koncentracijski gradijent. Jed. (6-62) primjenjiva je samo na konačne koncentracije pa se ekstrapolacija na nultu koncentraciju vrši crtanjem $1/(\overline{M}_w)_{\text{prividno}} = f(c)$.

2.4. VISKOZIMETRIJA

Nađeno je da postoji veza između molekulske veličine i viskoznosti makromolekulskih otopina pa je moguće odrediti molekulsku masu viskozimetranjem razrijeđenih makromolekulskih otopina. Eksperiment je brz a oprema jednostavna pa je ovo u praksi najčešće korištena metoda određivanja molekulskih masa.

Prema Einsteinovoj relaciji za nesolvatizirane kuglaste čestice vrijedi relacija:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_o} - 1 = 2,5\phi_2 \quad (\phi_2 \rightarrow 0) \quad (6-63)$$

gdje je

ϕ_2 - volumni udjel kuglica (volumen otopljenih makromolekula/volumen otopine)

η - viskoznost otopine

η_o - viskoznost otapala

Jed. (6-63) primjenjiva je samo kad nema interakcija komponenata t.j. pri beskonačnom razrijeđenju. U slučaju konačnih koncentracija koristi se prošireni izraz:

$$\eta_{sp} = 2,5\phi_2 + 14,1\phi_2^2 + \dots \quad (6-64)$$

Jed. (6-64) može se primijeniti i na druge čestice osim nesolvatiranih kugli, tj. na klupka i štapiće. Volumni udjel otopljene tvari, $\phi_2 = V_2/V$. Volumen V_2 svih otopljenih molekula u otopini volumena $V = V_{otopine}$ (mL) povezan je s hidrodinamičkim volumenom, V_h individualne molekule preko broja otopljenih molekula, $V_2 = N_2 V_h$. Molarna koncentracija otopljenih molekula, $[M_2]$ izražena u (mol/dm^3) vezana je s N_2 preko relacije $[M_2] = 10^3 N_2 / N_A V_{otopine}$ i s koncentracijom otopljene tvari, c (g/cm^3) relacijom $[M_2] = 10^3 c_2 / M_2$, gdje je M_2 molekulska masa otopljene tvari. Ako se ta relacija uvede u jed. (6-63) sređivanjem izraza dobije se:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = 2,5 N_A \frac{V_h}{M_2} \quad (c_2 \rightarrow 0) \quad (6-65)$$

Granična vrijednost izraza

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c_2} = [\eta] \quad (6-66)$$

zove se Staudingerov indeks, granični viskozni broj ili intrinzička viskoznost. Prema jed. (6-65) $[\eta]$ ovisi o molekulskoj masi i o hidrodinamičkom volumenu otopljene tvari, dok je V_h funkcija mase, oblika i gustoće otopljenih molekula. Dimenzija $[\eta]$ je recipročna koncentracija tj. specifični volumen, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

U polimernim smjesama gdje nema specifične interakcije između polimera tj. u homolognoj polimernoj seriji, $[\eta]$ je dobiven kao maseni prosjek:

$$[\eta]_w = \frac{\sum_i w_i [\eta]_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i c_i [\eta]_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i [\eta]_i}{c} = \sum_i w_i [\eta]_i = [\eta] \quad (6-67)$$

$[\eta]$ smjese različitih polimera može biti veći ili manji od onog izračunatog prema jed. (6-67) zbog prisustva privlačnih i odbojnih sila.

Da bi se odredio $[\eta]$ treba izmjeriti viskoznosti otapala i otopina različitih koncentracija, nacrtati ovisnost η_{sp}/c vs. c i ekstrapolirati ju na nultu koncentraciju.

Za rad su najprikladnije koncentracije otopina one za koje je omjer $\eta/\eta_o = 1,2 - 2,0$.

Za omjere veće od 2,0 η_{sp}/c vs. c porastom koncentracije postaje nelinearan.

Tablica 6-2. Nomenklatura kod viskoznosti otopine

NAZIV	SIMBOL I JEDNADŽBA DEFINICIJE
RELATIVNA VISKOZNOST ili VISKOZNI OMJER	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \approx \frac{t}{t_o}$
SPECIFIČNA VISKOZNOST	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(\eta - \eta_o)}{\eta_o} = \frac{(t - t_o)}{t_o}$
REDUCIRANA VISKOZNOST ili VISKOZNI BROJ	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
INHERENTNA VISKOZNOST ili LOGARITAMSKI VISKOZNI BROJ	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$
INTRINZIČNA VISKOZNOST ili GRANIČNI VISKOZNI BROJ	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$

Budući da se mjerenja viskoznosti provode kod otopina konačnih koncentracija, zahtjeva se prikladna ekstrapolacijska jednadžba. Sve jednadžbe koje se primjenjuju empirijske su.

U Hugginsovoj jednadžbi:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (6-68)$$

k_H je Hugginsova konstanta koja, isto kao i drugi virijalni koeficijent u izrazu za osmotski tlak, ovisi o otapalu i predstavlja mjeru za jakost otapala. Što je nagib pravca $k_H [\eta]^2$ veći, otapalo je bolje tj. solvatacija makromolekula je potpunija.

Prema Schultze-Blaschkeovoj jednadžbi:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_{SB} [\eta] \eta_{sp} \quad (6-69)$$

crta se η_{sp} / c nasuprot η_{sp} . Konstanta k_{SB} u većini slučajeva ima vrijednost 0,27.

Koristi se još i Kraemerova jednadžba za ekstrapolaciju:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (6-70)$$

gdje je k' konstanta.

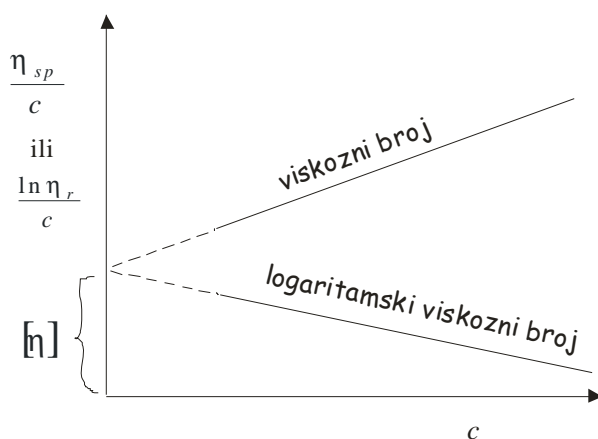
Mjerenja se obavljaju tako da se odredi vrijeme protjecanja određenog volumena otopine (t) i vrijeme protjecanja istog volumena otapala (t_o) kroz kapilaru staklenog viskozimetra. Iz omjera ovih vremena izračunava se η_r i ostale vrijednosti potrebne za ekstrapolaciju prema tablici 6–2 i jednadžbama (6-68) i (6-70). Striktno uzevši η_r je zapravo omjer viskoznosti otopine i otapala η / η_o :

$$\eta = k\rho t - E\rho/t^2 \quad (6-71)$$

$$\eta_o = k\rho_o t_o - E\rho_o/t_o^2 \quad (6-72)$$

ρ i ρ_o su gustoće otopine i otapala dok su k i E konstante karakteristične za upotrijebljeni viskozimetar. Za razrijeđene otopine $\rho \approx \rho_o$. Drugi član iz jednadžbi (6-71) i (6-72) je faktor za korekciju kinetičke energije, koji je zanemarljiv u slučaju povoljne izvedbe kapilarnog viskozimetra kada su vremena protjecanja veća od 100 s. U tom slučaju $\eta/\eta_o = \eta_r \approx t/t_o$.

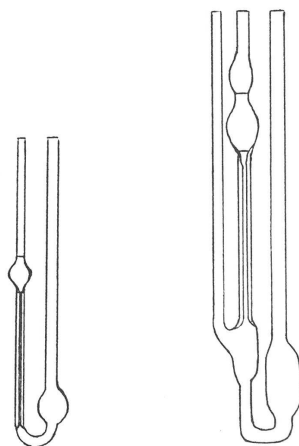
Odsječak ekstrapolacijskih pravaca na ordinati jednak je graničnom viskozitetnom broju $[\eta]$ (sl. 6-13).



Slika 6-13. Određivanje graničnog viskoznog broja

Mjerenja se provode pri konstantnoj temperaturi ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) pomoću viskozimetara koji mogu biti različite izvedbe (Ostwaldov, Cannon-Fenske, Ubbelohdeov itd.), sl. 6-14.

Kod Ostwaldovog viskozimetra koji se najčešće upotrebljava, volumen upotrijebljene tekućine mora se točno izmjeriti i držati konstantnim. U Ubbelohdeovom viskozimetru tekućina iz kapilare teče u kuglicu koja je odijeljena od glavnog rezervoara tekućine tako da viskozimetar radi neovisno o ukupnom volumenu tekućine. Ovo omogućava pripremu niza otopina različitih koncentracija u samom viskozimetru na način da se početna (najkoncentriranija otopina) sukcesivno razrijeđuje dodatkom otapala. Time je izbjegnuto pražnjenje i pranje viskozimetra poslije svakog mjerenja.



Slika 6-14. a) Ostwaldov viskozimetar
b) Ubbelohdeov viskozimetar

Granični viskozni broj i molekulska masa krutih molekula

a) Nesolvatirane kugle

Granični viskozitetni broj prema jed. (6-65) ovisi o molekulskoj masi i hidrodinamičkom volumenu koji je također funkcija molekulske mase. Nesolvatirane kugle su najjednostavniji slučaj. Ove kugle se definiraju njihovim tipom i gustoćom, koja je neovisna o njihovoj okolini i jednaka je gustoći suhog materijala. Masa pojedine molekule m_{mol} vezana je s hidrodinamičkim volumenom relacijom $m_{mol} = V_h \rho_2$ ili s molekulskom masom $M_2 = N_A m_{mol} = N_A V_h \rho_2$. Jed. (6-65) za nesolvatirane kugle stoga ima oblik:

$$[\eta] = 2,5 / \rho_2 \quad (6-73)$$

b) Solvatirane kugle

Neki proteini u vodenim otopinama imaju oblik solvatirane kugle. Masa hidrodinamički efektivne molekule sastavljena je stoga od mase proteinske komponente i mase hidratacijske vode $m_h = m_2 + m_1^*$. Ako je omjer $\Gamma = m_1^* / m_2$ dovoljno nizak hidratacijska voda se ne izmjenjuje s okolnom vodom za vrijeme mjerenja. Hidratizirana kugla tada je nepropusna, a sva hidratacijska voda smatra se dijelom mase i volumena hidrodinamički efektivne čestice. Uvrštavanjem izraza za V_h u jed. (6-65) dobije se:

$$[\eta] = 2,5(\bar{v}_2 + \Gamma v_1) \quad (6-74)$$

odnosno granični viskozitetni broj za solvatirane kugle ovisi o parcijalnom specifičnom volumenu \bar{v}_2 otopljene tvari, o specifičnom volumenu vode v_1 i omjeru masa $\Gamma = m_1^* / m_2$ (stupanj solvatacije). Dakle, molekulsku masu solvatirane kugle nije moguće izračunati samo iz graničnog viskoznog broja.

Granični viskozni broj i molekulska masa klupčastih molekula

a) Nepropusna klupka (nondraining coil)

Nepropusna klupka su definirana kao ona u kojima se molekule otapala koje se nalaze unutar klupka miču istom brzinom kao najbliži segment samog klupka za vrijeme transportnih procesa. Hidrodinamički volumen V_h takvog klupka veći je u hidrodinamički dobrim otapalima nego u theta-otapalima. Ovo širenje klupka opisuje se koeficijentom ekspanzije α_η na analogan način koji se koristi kod radiusa vrtnje tj. $V_h = (V_h)_\theta \alpha_\eta^3$. Veličina α_η razlikuje se od ekspanzijskog koeficijenta upotrebljenog za radius vrtnje α_R i općenito vrijedi:

$$V_h = (V_h)_\theta \alpha_\eta^3 = (V_h)_\theta \alpha_R^q \quad (q \neq 3) \quad (6-75)$$

Ova jed. uz jed. (6-65) postaje:

$$[\eta] = 2,5 N_A (V_h)_\theta \frac{\alpha_R^q}{M_2} \quad (6-76)$$

U theta stanju $(V_h)_\theta = \phi' \left(\bar{R}_G^2 \right)_0^{3/2}$ te se dobije.

$$[\eta] = 2,5 N_A \phi' \frac{\left(\bar{R}_G^2 \right)_0^{3/2} \alpha_R^q}{M_2} = 2,5 N_A \phi' \left(\frac{\left(\bar{R}_G^2 \right)_0}{M_2} \right)^{3/2} M_2^{1/2} \alpha_R^q = \phi \left(\frac{\bar{R}_G^2}{M_2} \right)^{3/2} M_2^{0,5}$$

odnosno FLORY-FOXOVA jednadžba za granični viskozni broj nepropusnog klupka:

$$[\eta] = \phi \frac{\left(\bar{R}_G^2 \right)^{3/2}}{M_2} \quad (6-77)$$

gdje je $\bar{R}_G^2 = \left(\bar{R}_G^2 \right)_0 \alpha_R^2$ i $\phi = 2,5 N_A \phi' \frac{\alpha_R^q}{\alpha_R^3}$

Prema jed. (6-77) $[\eta]$ je funkcija molekulske mase i radiusa vrtnje. Da bi se dobila samo ovisnost o molekulskoj masi uzima se da je $\bar{R}_G^2 = konst. M_2^{1+\epsilon}$ pa jednadžba tada glasi:

$$[\eta] = \phi(konst.)^{3/2} M_2^{0,5(1+3\varepsilon)} \quad (6-78)$$

Ako su: $K = \phi(konst.)^{3/2}$

$$a_\eta = 0,5(1+3\varepsilon)$$

dobije se jednačba za izračunavanje molekulske mase:

$$[\eta] = KM_2^{a_\eta} \quad (6-79)$$

Budući da za nepropusna klupka ε rijetko poprima vrijednost iznad 0,23 dobije se za a_η maksimum od približno 0,9. U theta stanju $\varepsilon = 0$, pa jed. (6-78) postaje:

$$[\eta]_\theta = K_\theta M_2^{0,5} \quad (6-80)$$

Jed. (6-80) modificirana je Staudingerova jednačba (izvorna jed. $a=1$) ili Khun-Mark-Houwink-Sukarada jednačba. K i a_η su empirijske konstante karakteristične za određeni par polimer-otapalo i temperaturu (nalaze se tabelirane u polimernim priručnicima). Konstante su izračunate određivanjem molekulske mase nekom apsolutnom metodom i graničnog viskozitetnog broja polimernih frakcija pri konstantnoj temperaturi. Prema jed. (6-79) crta se $\log[\eta]$ nasuprot $\log M_2$, a dobiveni pravci imaju nagib jednak a_η i odsječak na osi y jednak K . Molekulska masa dobivena viskozimetrijskim mjerenjima je viskozitetni prosjek koji se razlikuje od masenog i brojčanog. Viskozitetni prosjek molekulskih masa jednak je masenom prosjeku samo onda ako je $a_\eta = 1$. Za $a_\eta < 1$ i $\overline{M}_\eta < \overline{M}_w$ vrijednost eksponenta a_η za većinu polimera sa statističkim lančanim molekulama blizu je idealne vrijednosti 0,5, obično između 0,6 i 0,75. Za polimere s posebno krutim lancima kao što su derivati polisaharida, nađene su vrijednosti blizu $a_\eta = 1$. Međutim vrijednosti eksponenta mogu biti i veće od 1,0 i manje od 0,5. Otopine nekih makromolekulskih spojeva imaju $a_\eta = 0$ (glikogen) pa $[\eta]$ ne ovisi o veličini molekule. Idealna vrijednost $a_\eta = 0,5$ može se postići za mnoge polimere podesnim izborom otapala u kojem su sekundarne privlačne sile između lanaca i otapala kompenzirane silama između samih segmenata lanca.

Pokazalo se da parametar ϕ , koji je u navedenim jednačbama konstanta, ne ovisi o konstituciji i konfiguraciji polimera kao ni o kemijskoj strukturi upotrijebljenog otapala. ϕ je faktor proporcionalnosti između radiusa vrtnje i hidrodinamičkog volumena, povezan je samo s ekspanzijom klupka u primjenjenom otapalu tj. s vrijednostima α i ε . Teorijski se dobije:

$$\phi = \phi_o (1 - 2,63\varepsilon - 2,86\varepsilon^2) \quad (6-81)$$

gdje je ϕ_o vrijednost u theta stanju kada je $\varepsilon = 0$ ili $a = 0,5$. Ako se ϕ_o poveže s radiusom vrtnje onda je $\phi_o = 4,18 \cdot 10^{24} (\text{mol molekula})^{-1}$, a ako se koristi udaljenost krajeva lanca zbog $\left(\overline{R}_G^2\right)_0 = \overline{h}_0^2 / 6$, $\phi_o = 2,84 \cdot 10^{23} (\text{mol molekula})^{-1}$.

b) Potpuno propusna klupka (free-draining coil)

U slučaju potpuno propusnih klupaka relativna brzina kretanja otapala u odnosu na klupko ista je unutar i izvan klupka. Potpuno propusna klupka mogu se očekivati u slučaju relativno kratkih lanaca u dobrim otapalima, dok se nepropusna klupka mogu očekivati u graničnom slučaju vrlo fleksibilnih lanaca u lošim otapalima. Moguće su sve varijacije između ove dvije krajnje. Međutim pojam djelomično propusnog klupka može se teorijski opisati samo uz teškoće.

Određivanje molekulskih dimenzija iz viskozimetrijskih mjerenja

Prema jednadžbi (6-77) granični viskozitetni broj povezan je s radiusom vrtnje. Nadalje u vrlo razrijeđenim otopinama $[\eta] \approx \eta_{sp}/c$ te slijedi:

$$[\eta] \approx \eta_{sp}/c = \frac{\phi \left(\overline{R_G^2} \right)^{3/2}}{M} = \frac{\phi E}{M} \quad (6-82)$$

gdje je $E = \left(\overline{R_G^2} \right)^{3/2}$

Za polidisperznu otoplenu tvar sa i komponenata, uz $m_i = n_i M_i$, $w_i = c_i/c$ i $w_i = m_i / \sum_i m_i$, dobije se:

$$\sum_i (\eta_{sp})_i = \phi \sum_i E_i \frac{c_i}{M_i} = \phi c \frac{\sum_i n_i E_i}{\sum_i m_i} \quad (6-83)$$

Prema jed. (6-67) granični viskozitetni broj polidisperzne otopljene tvari maseni je prosjek graničnih viskozitetnih brojeva pojedinih komponenata:

$$[\eta] = \frac{\sum_i c_i [\eta_i]}{\sum_i c_i} \approx \frac{\sum_i c_i (\eta_{sp})_i / c_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i (\eta_{sp})_i}{c} \quad (6-84)$$

Umetanjem jed. (6-84) u (6-83) uz definiciju brojčanog prosjeka molekulske mase $\overline{M_n} = \sum_i m_i / \sum_i n_i$ dobije se:

$$[\eta] = \phi \frac{\sum_i n_i E_i}{\sum_i m_i} = \phi \frac{\sum_i n_i E_i \sum_i n_i}{\sum_i n_i \sum_i m_i} = \phi \frac{\overline{E_n}}{\overline{M_n}} = \phi \frac{\left(\overline{R_G^2} \right)_n^{3/2}}{\overline{M_n}} \quad (6-85)$$

Iz jed. (6-85) vidljivo je da se iz viskozitetnih mjerenja dobije brojčani prosjek radiusa vrtnje.

Ovisnost graničnog viskoznog broja o temperaturi

Granični viskozitetni broj funkcija je hidrodinamičkog volumena koji sam ovisi o masi, obliku i gustoći čestice. Gustoća čestice ovisi o fleksibilnosti molekulskog lanca i o solvataciji. Fleksibilnost i solvatacija krutih čestica kao što su kugle, elipsoidi i štapići mijenjaju se neznatno s temperaturom, pa je i granični viskozitetni broj ovih čestica praktično neovisan o temperaturi.

Kod fleksibilnih molekula klupko se širi porastom temperature vjerojatno zbog toga što se solvatacija povećava porastom temperature. Ali, ekspanzija ide samo do neke granične vrijednosti određene skeletnim parametrima i optimalnim stupnjem solvatacije. Kod još viših temperatura fleksibilnost lanca raste zbog smanjenih smetnji kod rotacije pa $[\eta]$ opet pada. Tako porastom temperature $[\eta]$ najprije naglo raste a onda prolazi kroz maksimum.

Povećanje $[\eta]$ porastom temperature ima tehnološku primjenu u slučaju tzv. poboljšivača viskoznosti. Primjerice, viskoznost mazivih ulja opada porastom temperature. Ovaj porast tečljivosti nije uvijek poželjan, pa se mazivu dodaju makromolekule koje se ne otapaju u ulju i u theta su stanju približno kod najnižih temperatura primjene. Porastom temperature viskoznost mazivog ulja doista pada, dok $[\eta]$ dodanog polimera raste. Podesnim izborom polimernih aditiva dobije se da je viskoznost mazivog ulja neovisna o temperaturi.

VII TEČENJE KONCENTRIRANIH OTOPINA I TALJEVINA

Proučavanje razrijeđenih otopina polimera dovelo je do interesantnih i korisnih saznanja o svojstvima polimera s odličnim slaganjem teorije i eksperimenta. Svojstva tečenja razrijeđenih otopina u ovisnosti od prirode otopljenog polimera i otapala uspješno su objašnjena.

Međutim kada koncentracija polimera u otopini pređe kritičnu vrijednost ili kada molekulska masa polimera u taljevini određene koncentracije dostigne kritičnu vrijednost, karakteristike tečenja ne mogu se više predvidjeti iz informacija dobivenih u razrijeđenim otopinama. Na koncentriranim otopinama urađen je komparativno mali broj studija, obzirom da industrijska uporaba polimera često uključuje njihove koncentrirane otopine ili taljevine.

Poznavanje svojstava tečenja (reološka svojstva) dragocjeno je za preradu i primjenu polimernih materijala jer omogućava izbor pogodnih uvjeta prerade i primjene kao i njihovu optimizaciju.

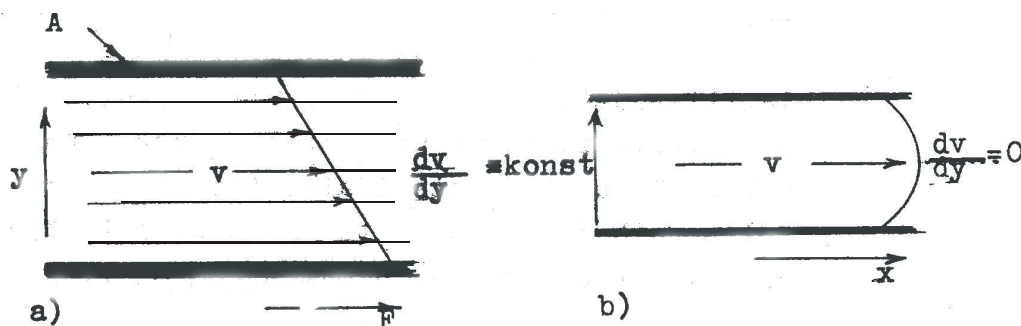
Reoloških svojstava ovise o strukturi materijala pa su danas reološka ispitivanja uobičajene metode karakterizacije kako strukture tako i svojstava makromolekulskih materijala. Sintezi materijala predodređenih svojstava u značajnoj mjeri doprinijelo je i poznavanje odnosa između strukture makromolekula i reoloških osobina.

Mjerenju viskoznosti posvećuje se velika pažnja jer praktično svi postupci prerade polimernih materijala uključuju tečenje, bilo da je riječ o presanju, kalandriranju, ekstrudiranju, brizganju ili nekom drugom postupku.

1. Osnovni pojmovi

Viskoznost tekućine predstavlja otpor kojim se tekućina suprotstavlja tečenju. Pod tečenjem se podrazumijeva kontinuirana deformacija tekućine pod djelovanjem vanjske sile.

Promatra se sloj tekućine smješten između dviju paralelnih ploča udaljenih y (cm). Jedna ploča je stacionarna, na drugu djeluje sila F i kreće se brzinom v (ms^{-1}). Zamišljeni slojevi tekućine između ploča su paralelni i klize jedan iznad drugog i pod djelovanjem konstantne vanjske sile uspostavi se konstantni gradijent brzine $\dot{\gamma} = dv/dy$ (s^{-1}) ili smična brzina (shear rate) i laminarno tečenje (slika 7-1).



Slika 7-1. Definicija smične brzine dv/dy

a) između paralelnih ploča

b) u kapilari

Međutim kod koncentričnog laminarnog tečenja tekućine u kapilari omjer dv/dy nije konstantan već je funkcija udaljenosti y od zida kapilare. Smični gradijent je najveći blizu zida kapilare, dok je u centru kapilare jednak nuli (sl.7-1-b).

Gradijent brzine, mjereno okomito na smjer tečenja, razlika je u brzinama dviju susjednih lamela. Sile djeluju u smjeru tečenja na kontaktnoj površini između dvaju slojeva, a zovu se smicanje (shear) ili tangencijalne sile. Omjer smične sile F i kontaktne površine dvaju slojeva A (m^2) je tangencijalno ili smično naprezanje σ (Nm^{-2}).

Za tekućine niske viskoznosti vrijedi Newtonov zakon tečenja:

$$\left(F = \eta A \frac{dv}{dy} \right) / A \quad (7-1)$$

odnosno proporcionalnost između smične brzine $\dot{\gamma}$ i smičnog naprezanja σ

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (7-2)$$

gdje je faktor proporcionalnosti viskoznost η , dok je recipročna vrijednost $1/\eta$ fluidnost.

Tekućine koje slijede Newtonov zakon tečenja jesu njutnovske kapljevine (voda, skoro sva organska otapala, mineralna maziva, razrijeđene otopine polimera, otopine tvari male molekulske mase). Koeficijent viskoznosti kod ovakvih sustava konstantna je vrijednost pri određenoj temperaturi i ne ovisi o smičnoj brzini. Većina realnih sustava ne pokorava se međutim Newtonovoj jednadžbi tečenja i nazivaju se nenjutnovskim tekućinama.

Veličina η koja se može izračunati iz omjera $\sigma/\dot{\gamma}$ ovisna je također o smičnoj brzini ili smičnom naprezanju. Njutnovsko ponašanje promatra se za granični slučaj kada $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ ili $\sigma \rightarrow 0$.

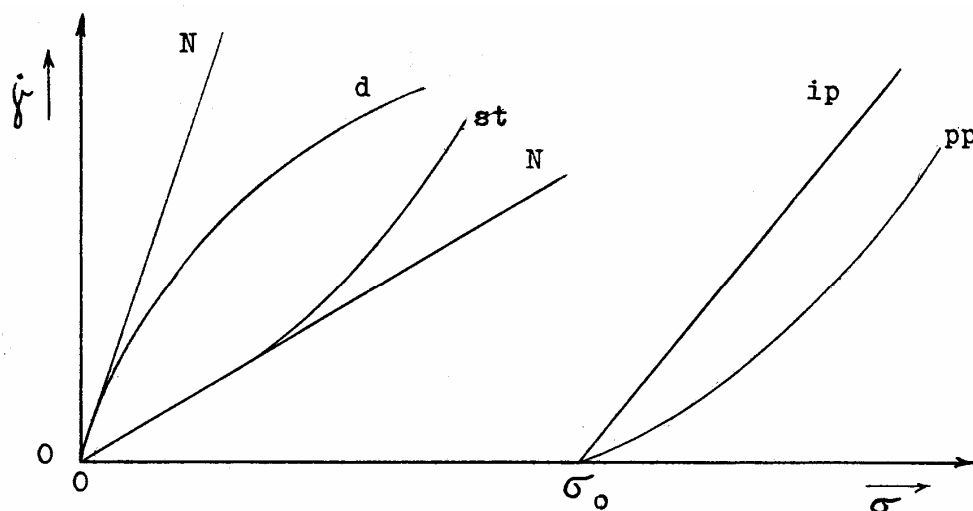
Taljevine i otopine polimera najčešće pokazuju nenjutnovsko ponašanje. Takvi sustavi zovu se još i reološki, iako su u strogom smislu riječi i njutnovski sustavi reološki (grč. reo – teći). Samo ime reologija označava doslovno nauku o tečenju. Danas se pod reologijom podrazumijeva nauka koja se bavi svim aspektima deformacije materijala pod utjecajem naprezanja, tj. odgovorom bilo kakvog materijala na djelovanje bilo kakve sile. Za reologiju se stoga kaže da je to nauka o deformaciji i tečenju materijala.

Ovisnost između naprezanja i brzine deformacije je nelinearna za nenjutnovske sustave, pa za njih vrijedi sljedeći zakon:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}^n \quad (7-3)$$

gdje je n indeks tečenja koji pokazuje stupanj nenjutnovskog ponašanja sustava. Nenjutnovski sustavi čije reološke osobine pri konstantnoj temperaturi ovise samo o smičnoj brzini klasificirani su kao dilatantni, pseudoplastični (strukturnoviskozni) i Binghamova tijela (slika 7-2). Kod tiksotropnih, reopeksnih i viskoelastičnih sustava viskoznost, osim o smičnoj brzini, ovisi i o vremenu trajanja smicanja.

Kod dilatantnih kapljevina smična brzina raste manje nego što je proporcionalno smičnom naprezanju, dok je kod pseudoplastičnih kapljevina taj porast veći od proporcionalnog. Drugim riječima, kod pseudoplastičnih kapljevina prividna viskoznost se smanjuje porastom smičnog naprezanja (shear thinning) dok se kod dilatantnih povećava (shear thickening). S druge strane, tečljivost raste porastom $\dot{\gamma}$ u pseudoplastičnim kapljevinama, a opada u dilatantnim. Kad $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ i dilatante i pseudoplastične kapljevine pokazuju njutnovsko ponašanje. Makromolekulske otopine i taljevine obično pokazuju pseudoplastično ponašanje a rijetko dilatantno koje je svojstveno tečenju disperzija.

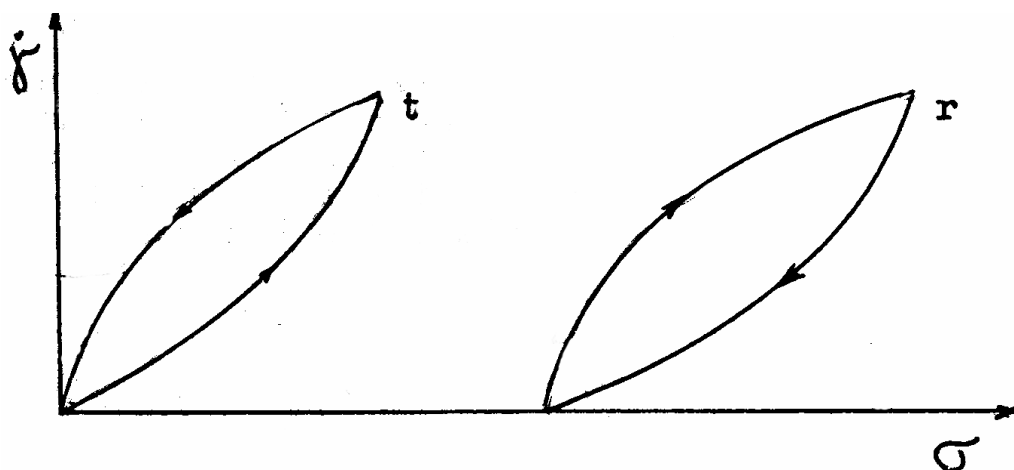


Slika 7-2. Ovisnost smične brzine o smičnom naprezanju:

(N)-njutnovska, (d) – dilatantna, (st) – pseudoplastična ili strukturno viskozna kapljevina, (ip) idealno plastično i (pp) pseudoplastično Binghamovo tijelo

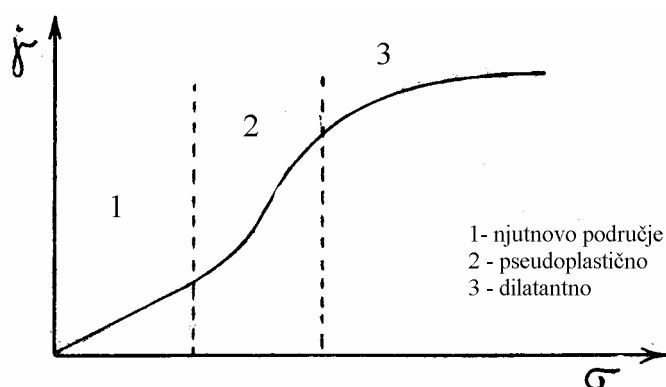
Binghamovo tijelo (plastično tijelo) pokazuje svojstva krutog tijela kod smičnih naprezanja manjih od graničnog naprezanja σ_0 . Granično naprezanje (yield value) je dakle minimalna vrijednost naprezanja kod kojeg započinje tečenje sustava. Iznad σ_0 idealno plastično tijelo pokazuje njutnovsko tečenje, dok pseudoplastično Binghamovo tijelo pokazuje pseudoplastično tečenje. Plastičnost ili granica tečenja definira se kao rušenje molekulskih asocijacija, a djelomično je poželjno kao svojstvo u premazima.

Kada se smično naprezanje mijenja u njutnovskim, dilatantnim ili pseudoplastičnim kapljevinama, kao i u Binghamovim tijelima iznad granice tečenja, odgovarajući smični gradijent ili viskoznost dostignu se gotovo trenutno. U nekim kapljevinama međutim, potrebno je znatno induksijsko vrijeme da bi tečenje počelo, tj. viskoznost je vremenski ovisna. Ako pri konstantnoj smičnoj brzini ili smičnom naprezanju viskoznost opada s vremenom kapljevina je tiksotropna. S druge strane, kada prividna viskoznost raste s vremenom, tekućina je reopeksna (sl. 7-3). Tiksotropija se interpretira kao vremenski ovisno rušenje sredene strukture, dok za reopeksiju nema jasne molekulske slike.



Slika 7-3. Ovisnost smične brzine o smičnom naprezanju za (t) tiksotropne i (r) reopeksne kapljevine

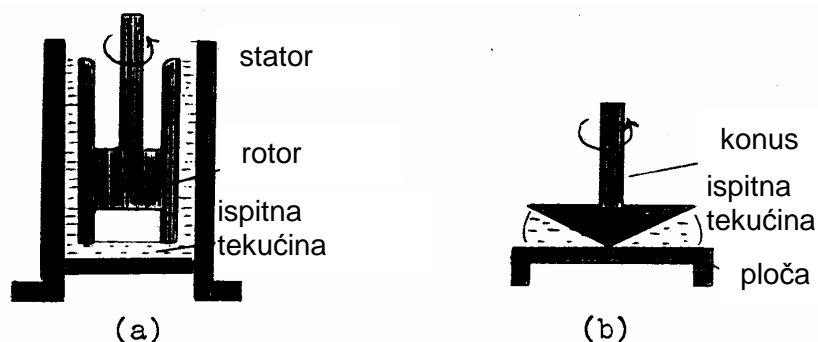
Svaki sustav pri određenim uvjetima ispitivanja može pokazati sve tipove ponašanja pri tečenju pa se u velikom području smičnih brzina i tangencijalnih napreznja dobije reološka krivulja oblika prema slici 7-4.



Slika 7-4. Ovisnost smične brzine o smičnom naprezanju

2. Metode mjerenja

Instrumenti za mjerenje viskoznosti nenjutnovskih sustava mogu biti različitih izvedbi a omogućavaju mjerenja pri različitim smičnim brzinama i smičnim napreznjima. U rotacijskim viskozimetrima mjerna tekućina izlaže se konstantnoj brzini smicanja u prostoru između dvaju koaksijalnih tijela (slika 7-5) od kojih je jedno nepomično (stator) a drugo se okreće konstantnom brzinom (rotor). Viskozimetri s koaksijalnim cilindrima (Haake Rotovisco) imaju stator i rotor matematički potpuno definirane (radijusi statora i rotora, omjer radiusa i visine statora). Iz broja okretaja rotora računa se smična brzina, dok je kut rotacije torzijske žice na kojoj je učvršćen rotor mjera zakretnog momenta, odnosno viskoznosti tekućine koja se smiče.



Slika 7-5. Rotacijski viskozimetar: a) koaksijalni cilindri, b) ploča-konus

Rotacijski element u viskozimetru može biti i konus (Rotovisko, Ferranti – Shirley) koji se vrhom naslanja na ploču. Sustav je geometrijski definiran radiusom ploče i konusa te kutem između njih. Rotacijskim viskozimetrima može se određivati viskoznost tekućine u granicama od $3,0$ do $1 \cdot 10^7$ Pas.

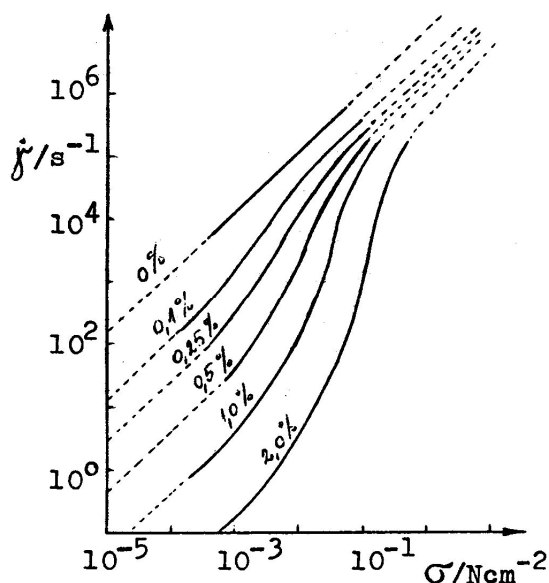
Kapilarni viskozimetri koji se upotrebljavaju za mjerenje viskoznosti koncentriranih otopina i taljevina obično su sastavljeni samo od jedne kapilarne cijevi kroz koju protječe tekućina iz komore pod tlakom (Instron kapilarni viskozimetar). Metalna kapilara je određenog radiusa i dužine. Definiran je i tlak potreban za potiskivanje tekućine konstantnom brzinom kroz kapilaru. U ovom instrumentu mogu se ostvariti brzine smicanja od oko 1 do 10^4 s^{-1} i izmjeriti naprezanja od oko 10^3 Nm^{-2} , te su moguća mjerenja viskoznosti od oko $0,1$ do 10^6 Pas.

Ostali tehnički viskozimetri koji su u uporabi obično ne omogućavaju izračunavanje smičnih brzina i naprezanja, jer se uvjeti mjerenja ne mogu mijenjati. Ovako dobivene viskoznosti su relativne vrijednosti. Primjerice, Fordovim viskozimetrom mjeri se vrijeme potrebno da standardna količina tekućine isteče kroz otvor kalibrirane posude pod vlastitim tlakom, a viskoznost se izražava u sekundama. Aparati za određivanje indeksa taljevine rade na sličnom principu. Mjeri se količina taljevine koja protječe u danom vremenu pod danim uvjetima, a indeks taljevine proporcionalan je tečljivosti.

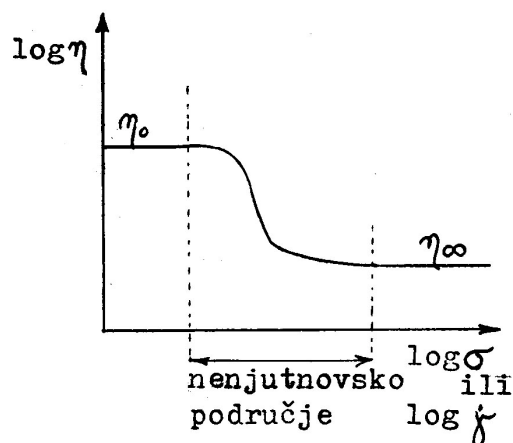
3. Krivulje tečenja

Krivulje tečenja daju ovisnost smične brzine o smičnom naprezanju ili viskoznosti. (Ovaj način prikazivanja uobičajen je u engl. literaturi, dok se u njemačkoj literaturi koristi obrnuti dogovor, tj. crta se ovisnost σ o $\dot{\gamma}$ ili η o $\dot{\gamma}$). Promjenom smične brzine viskoznost se često mijenja za nekoliko redova veličine (slika 7-6) pa je podesnije ovisnost prikazati u logaritamskoj skali $\log \dot{\gamma}$ vs. $\log \sigma$.

Pri vrlo malim smičnim naprezanjima nagib krivulje tečenja jednak je jedinici. U ovom njutnovskom području, krivulja sječe ordinatu za vrijednost apscise $1/\eta_0$ kod $\log \sigma = 0$ ($\sigma = 1$). Pri vrlo visokim smičnim naprezanjima ponekad se javlja drugo njutnovsko područje s viskoznošću η_∞ (slika 7-7).



Slika 7-6. Krivulje tečenja za otopinu celuloznog nitrata u butilacetatu pri 20°C



Slika 7-7.

Između η_0 i η_∞ je područje nenjutnovskog ponašanja. Veza između σ i $\dot{\gamma}$ može se često reproducirati empirijskom jednačbom Ostwalda – de Waelea:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta_a} \sigma^n \quad (7-4)$$

gdje je η_a - prividna viskoznost (viskoznost kod određenih vrijednosti σ i $\dot{\gamma}$). Za plastične taljevine n obično ima vrijednost između 2 i 3, a jed. (7-4) primjenjiva je samo u određenom području smičnih naprezanja.

Jednačba Ostwalda - de Waelea pripada brojnim neuspješnim pokušajima da se nađe jednostavan zakon tečenja. Iz tih razloga također je nepodesno karakterizirati područje nenjutnovskog ponašanja jednom točkom na krivulji tečenja.

4. Viskoznost taljevine

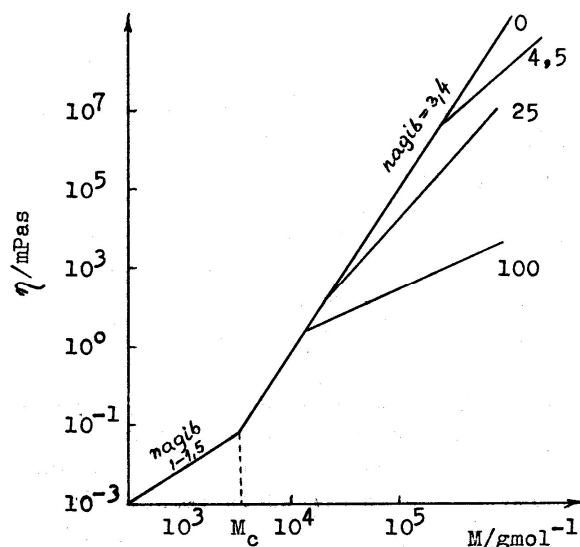
Viskoznost taljevine homologne serije supstanci pri konstantnoj temperaturi povećava se povećanjem molekulske mase \overline{M}_w (slika 7-8). Za područje ispod kritične molekulske mase, M_c primjenjuje se relacija:

$$\eta = K \overline{M}_w \quad (7-5)$$

a iznad M_c relacija:

$$\eta = K' \overline{M}_w^{3,4} \quad (7-6)$$

Obje relacije vrijede za slučaj kada $\sigma \rightarrow 0$ (njutnovsko ponašanje) pa je i viskoznost u jednačbama (7-5) i (7-6) njutnovska η_o .



Slika 7-8. Viskoznost taljevine nerazgranatih PE kao funkcija molekulske mase pri 190°C i smičnom naprezanju $\sigma = 0; 4,5; 25$ i 100 Nm^{-2} ; ($\log M_c = 3,6$)

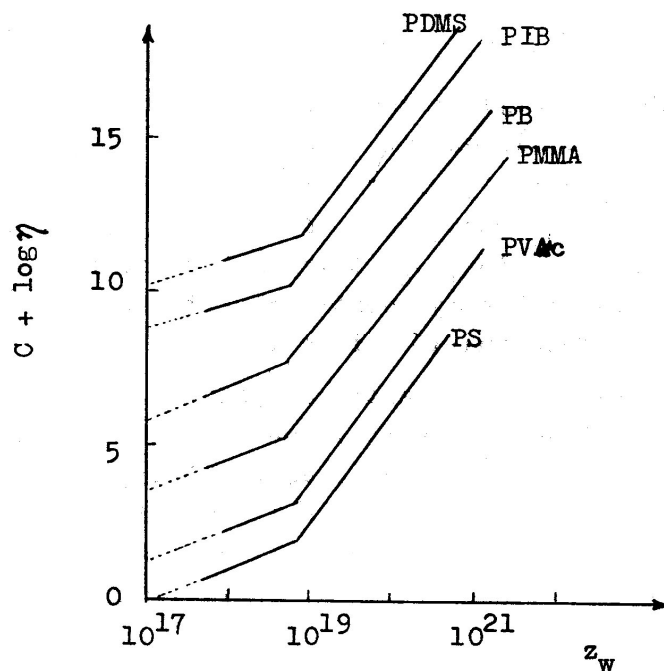
Nagib krivulje $\log \eta = f(\log \bar{M}_w)$ iznad M_c smanjuje se porastom σ . Presjecište krivulja $\log \eta = f(\log \bar{M}_w)$ (za $\sigma = 0$) i $\log \eta = f(\log \bar{M}_w)$ (za $\sigma \neq 0$) često se pojavljuje kod različitih vrijednosti molekulske mase što ovisi o σ ili $\dot{\gamma}$.

Početak pseudoplastičnog ponašanja kod molekulskih masa $\bar{M}_w > M_c$ objašnjava se kao efekt zaplitanja dijelova molekula. Da bi došlo do zaplitanja lanci moraju imati izvjesnu duljinu ili dovoljan broj veza u lancu N_c . (Broj atoma vezanih u lancu naziva se broj veza u lancu, chain link number). Broj N_c nije konstanta već ovisi o konstituciji makromolekula (na pr. za PE iznosi 286 dok je za PVAc 570 kod kritične molekulske mase).

Krutost lanca smanjuje tendenciju zaplitanja. Kao pokazatelj krutosti može poslužiti parametar $\left(\bar{R}_G^2\right)_\theta / M$, gdje je \bar{R}_G^2 radius vrtnje u theta stanju. Smatra se da je radius vrtnje klupčaste molekule u taljevini jednak radiusu vrtnje u nesmetanom stanju. Da bi se usporedile viskoznosti taljevine i otopine mora se uzeti u obzir volumni udjel polimera ϕ_2 i specifični volumen polimera v_2 . Definira se nova veličina z_w :

$$z_w = \frac{\left(\bar{R}_G^2\right)_\theta N_c \phi_2}{M_w v_2} \quad (7-7)$$

Iz zavisnosti $\log \eta$ nasuprot $\log z_w$ očito je da su točke infleksije za sve polimere kod približno istih vrijednosti z_w (slika 7-9).



Slika 7-9. Ovisnost viskoziteta taljevine polimera o parametru z_w kada $\sigma \rightarrow 0$ (c -konstanta). PDMS – polidimetilsiloksan, PIB – poliizobutilen, PB-polibutadien, PMMA - polimetilmetakrilat, PVAc - poli(vinil - acetat), PS - polistiren

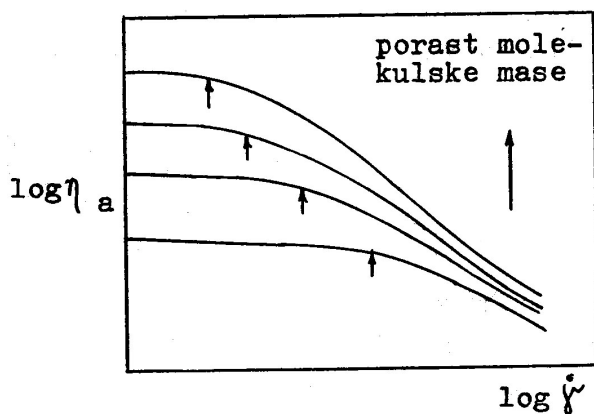
4.1. Ovisnost tečenja o molekulskim parametrima

MOLEKULSKA MASA

Primjenom relacije (7-6) dobiju se relativne vrijednosti \overline{M}_w pod pretpostavkom da su za kalibraciju dostupni polimeri poznate molekulske mase, upravo kao kod viskozitetnih mjerenja razrijeđenih otopina.

Bueche je 1958. predložio mogućnost dobivanja apsolutnih vrijednosti molekulskih masa iz krivulja tečenja $\log \eta - \log \dot{\gamma}$. Postupak obuhvaća uspoređivanje eksperimentalne krivulje tečenja ispitivanog polimera i standardne krivulje pripremljene prema Buecheovoj teoriji, ali modificiranoj empirijski. Točka podudaranja dopušta izračunavanje parametra koji se interpretira kao karakteristična vibracijska frekvencija polimernog klupka. Poznavanje ovog parametra uz osnovne konstante omogućava izračunavanje molekulske mase.

Utjecaj molekulske mase na krivulju tečenja polimera istog kemijskog tipa i raspodjele molekulskih masa prikazana je na slici 7-10.

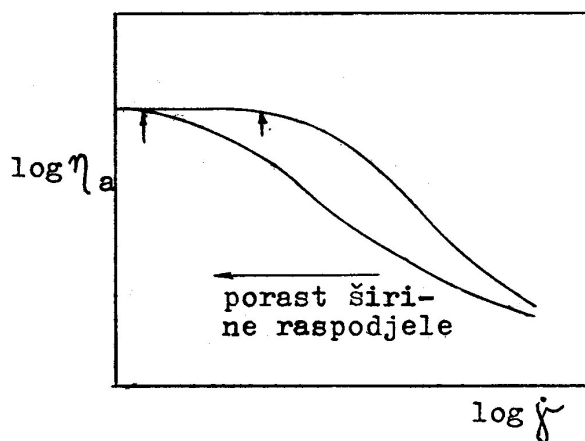


Slika 7-10. Utjecaj promjene molekulske mase na krivulje tečenja polimera

Smanjenjem molekulske mase polimera početak odstupanja od njutnovskog ponašanja pomiče se prema većim smičnim brzinama (strelice na slici). Granična viskoznost kod nulte smične brzine također je sve manja. Frakcije velikih molekulskih masa u polimeru utječu na ponašanje pri niskim smičnim brzinama, dok je ponašanje pri visokim smičnim brzinama uvjetovano niskomolekulskim frakcijama.

RASPODJELA MOLEKULSKIH MASA

Strukturne informacije, kao što su raspodjela molekulskih masa i razgranatost, teško je dobiti iz krivulja tečenja. Ovisnost krivulje tečenja o širini raspodjele linearnih polimera s istim masenim prosjekom molekulskih masa prikazana je na slici 7-11. Polimeri široke raspodjele pokazuju izrazitiju ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini, početak nenjutnovskog područja (strelice na slici) je pri nižim smičnim brzinama u usporedbi s polimerima uže raspodjele molekulskih masa.



Slika 7-11. Utjecaj širine raspodjele molekulskih masa na krivulju tečenja polimera istog kemijskog tipa i masenog prosjeka molekulskih masa

Polimer šire raspodjele molekulskih masa ima nižu viskoznost u preradbenim postupcima i stoga se lakše prerađuje. Međutim ova prednost ne može se uvijek iskoristiti zbog istovremene promjene mehaničkih svojstava materijala. Primjerice, širenjem raspodjele prekidna čvrstoća se smanjuje, dok izduženje raste.

RAZGRANATOST LANCA

Na viskoznosti taljevine i koncentrirane otopine polimera utječe također dugo-lančasta razgranatost (long chain branching). Taj utjecaj je složen, ali kvalitativno je ustanovljeno da prisustvo dugih grana u molekuli ima isti utjecaj na krivulju viskoznost – smična brzina kao i porast širine raspodjele molekulskih masa. Za molekulske mase manje od M_c razgranati polimeri imaju manju viskoznost od linearnog polimera istog masenog prosjeka molekulskih masa. S druge strane, za molekulske mase veće od M_c razgranati polimeri imaju veću viskoznost pri niskim smičnim brzinama, ali pokazuju jače nenjutnovsko ponašanje porastom smične brzine i imaju nižu viskoznost od odgovarajućeg linearnog polimera pri visokim smičnim brzinama. Zbog tog složenog ponašanja i zbog toga što se utjecaj razgranatosti ne može lako razlučiti od utjecaja polidisperznosti, nemoguće je dobiti informaciju o razgranatosti samo iz reoloških mjerenja.

4.2. Ovisnost tečenja o temperaturi

Za niskomolekulske kapljevine, temperaturna ovisnost viskoznosti slijedi jednostavnu eksponencijalnu relaciju.

$$\eta = Ae^{E/RT} \quad (7-8)$$

gdje je E – aktivacijska energija viskoznog tečenja, A - frekvencijski faktor ovisan o smičnoj brzini, smičnom naprezanju i molekulskoj strukturi. Jednadžba vrijedi samo u uskom temperaturnom području, međutim i u nenjutnovskom području prividna aktivacijska energija ovisi o tome je li se viskoznost promatra pri konstantnoj smičnoj brzini ili smičnom naprezanju. Za mnoge sustave E opada porastom smične brzine a njena je vrijednost pri konstantnoj smičnoj brzini manja nego pri konstantnom smičnom naprezanju.

Temperaturna ovisnost viskoznosti polimernih taljevina ne slijedi Arrheniusovu relaciju za temperature iznad T_g ($T > T_g + 100K$). Ako se definira viskozitetni omjer, η_R :

$$\eta_R = \frac{\eta \rho T}{\eta_1 \rho_1 T_1} \quad (7-9)$$

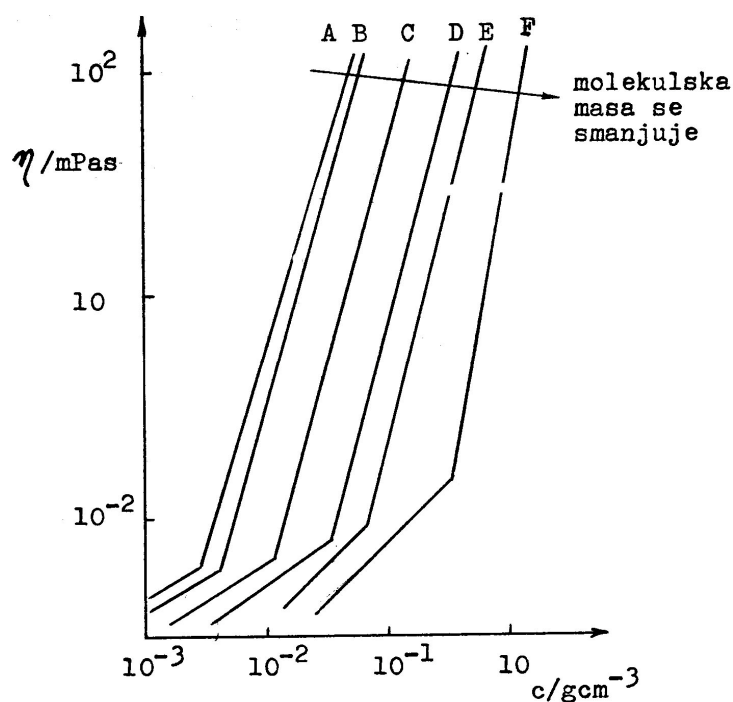
gdje je T temperatura mjerenja i T_1 referentna temperatura (obično staklište), tada se cjelokupna temperaturna ovisnost može izraziti poluempirijskom Williams-Landel-Ferry jednadžbom:

$$\log \eta_R = \frac{-B(T - T_1)}{C + (T - T_1)} \quad (7-10)$$

B i C su konstante specifične za materijal. Jed. (7-10) primjenjiva je za temperature između T_g i $T_g + 100K$. Iznad ovih temperatura Arrheniusova jednačba zadovoljava bolje.

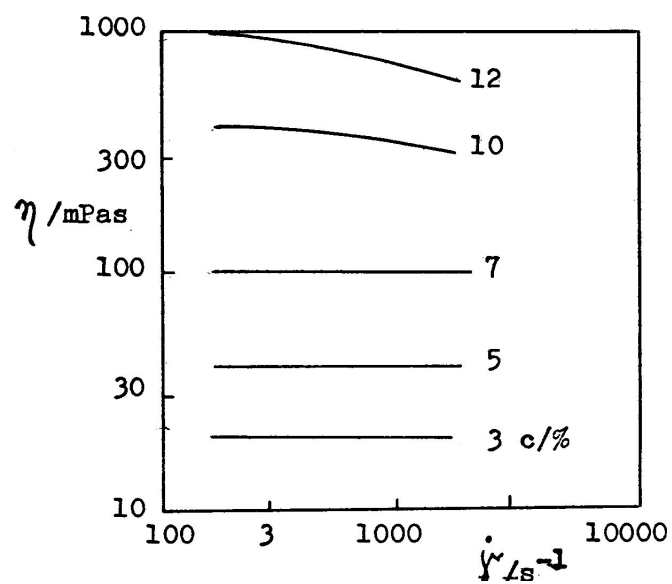
5. Viskoznost koncentriranih otopina

Prikaže li se ovisnost viskoznosti otopine dugolančanih molekula visoke molekulske mase nasuprot koncentraciji u log-log dijagramu dobije se, isto kao i za ovisnost viskoznosti taljevine o molekulskoj masi, krivulja koja se može aproksimirati s dva pravca različitih nagiba (sl. 7-12). Presjecište pravaca je kod kritične koncentracije, ali nije jako izraženo kao u slučaju taljevina. Kritičnom koncentracijom se smatra ona koncentracija kod koje se očituju prvi efekti zaplitanja lanca. Ona također ovisi o moći otapala (interakciji polimer – otapalo) koja podržava hipotezu zaplitanja. Nagibi pravaca u ovom prikazu ovise o sustavu i približno su 2 – 4 ispod $c_{kritič.}$ i 5 – 6 iznad $c_{kritič.}$.

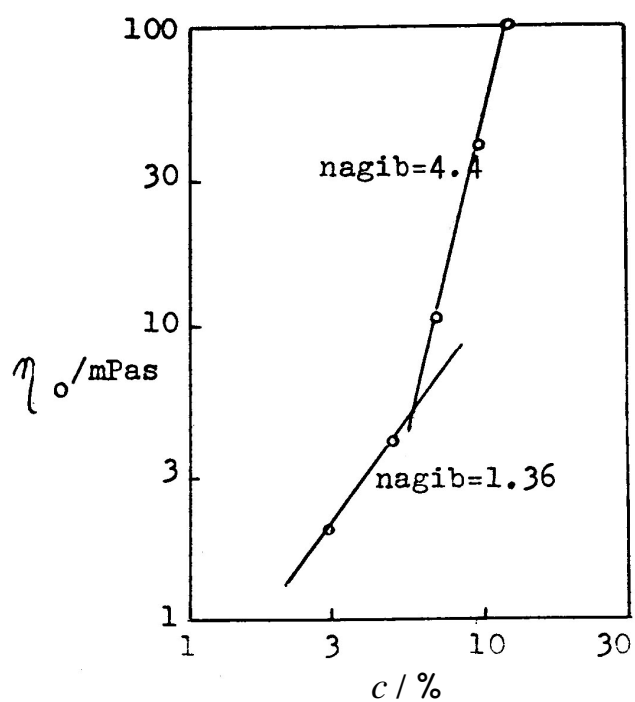


Slika 7-12. Viskoznost otopine polizobutilena u toluenu pri 25°C nasuprot koncentraciji

Tipični podatci za tečenje otopina poli(vinil-klorida) u cikloheksanonu dobiveni rotacijskim viskozimetrom prikazani su na sl. 7-13. Ekstrapolirane vrijednosti η_0 nasuprot koncentraciji prikazane su na sl. 7-14. Kritična koncentracija je u presjecištu pravaca.



Slika 7-13. Viskoznosti koncentriranih otopina PVC-a u cikoheksanonu



Slika 7-14. Viskoznost kod nulte smične brzine za podatke sa slike 7-13

LITERATURA

1. P. Flory: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, New York, 1953.
2. A. Tager: Physical Chemistry of Polymers, Mir Publishers, Moskva, 1976.
3. J. J. Perepenchko: An Introduction to Polymer Physics, Mir Publishers, Moscow, 1981.
4. S. F. Sun: Physical Chemistry of Macromolecules, Wiley, New York, 1994.
5. S. L. Rosen: Fundamental Principles of Polymeric Materials, 2nd ed., Wiley, New York, 1993.
6. L. H. Sperling: Introduction to Physical Polymer Science, 4th ed., Wiley, New York, 2006.
7. H. G. Elias: Macromolecules, vol.1, Plenum Press, New York, 1977.
8. H. G. Elias: Mega Molecules, Springer-Verlag, Munich, 1987.
9. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (Eds.): Polymer Handbook, 4th ed., Wiley, New York, 1999.
10. F. W. Billmeyer: Textbook of Polymer Science, 3rd ed, Interscience, New York, 1984.
11. F. W. Billmeyer, J. Bareš: Experiments in Polymer Chemistry, Wiley, New York, 1976.
12. R. Rabek: Eksperimentalni metodi v himii polimerov 1, Moskva, Mir, 1983.
13. E. Schröder, G. Müller, K. F. Arndt: Polymer Characterization, Hanser Publishers, Munich, 1988.
14. B. J. Hunt, M. I. James: Polymer Characterization, Blackie, 1993.
15. T. Tanaka: Experimental Methods in Polymer Science, Modern Methods in Polymer Research and Technology, 1st ed., Academic Press, New York, 1999.
16. C.W. Macosko: Rheology: Principles, Measurements and Applications, Wiley/VCH, Munich, 1994.
17. J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
18. G. V. Vinogradov, A. Y. Malkin: Rheology of Polymers, Mir Publishers, Moscow 1980.
19. F. A. Morrison: Understanding Rheology, Oxford University Press, New York, 2001.