

ISOTAKTIK POLIBUTENO-1 / ZIKLOHEXANO / n-PROPANOL SISTEMA HIRUKOITZAREN KIMIK-FISIK ESTUDIOA:

I. MOLEKULAR MASAREN INFLUENTZIA PREFERENTZIAL SOLBATAKUNTZAREN FENOMENOAN

LABURPENA

Artikulu honetan, isotaktik polibuteno-1 / ziklohexano / n-propanol sistema hirukoitzaren kasuan, λ preferentzial adsorbaketaren koefizientean molekular masa duen influentziari buruz lortu ditugun erresultatuak aurkezten ditugu. Modu berean, bi theta punturen existentzia aurkitu da.

SARRERA

Bibliografian ba da experimental nabaritasun handi bat (1—5), zeinek adierazten duen ezen, mixto solbenteetan makromolekular substantzien konportamoldea, nahastean dagoen konposatu batekiko polimeroaren preferentzial solbatakuntzaren fenomenoaz influentziaturik dagoela. Horrez gain, zenbait polimerotan hauxe aurkitu da: λ adsorbaketa koefizienteak molekular masaren dependentsia duela, eta molekular masa zenbat eta handiagoa izan, eta sistema zenbat eta Flory-ren theta tenperaturatik hurbilago egon, fenomeno hau hainbat eta inportanteagoa dela.

EXPERIMENTAL ATALA

Estudio honetarako, isotaktik polibuteno-1-eko muestrak erabili dira, estereoespezifik polimerizaketan lorturikoak, TiCl_3 eta $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ katalizataile bezala erabiliz, n-heptanoan eta 70 °C-tan (6).

Era horretan lorturiko hiru muestra, frakzionatuak izan dira prezipitaketaren bidez, 85 °C-tan, solbente / ez-solbente sistematizat o-diklorobenzeno / N, N' dimetilformamida erabiliz. Estudio honetan, horrela lorturiko sei frakzioez baliatu izan gara.

Erabili diren solbente guztiak, standard metodoen arauera purifikatuak izan dira (7), eta erabili baino lehenago destilatuak.

Konposizio eta molekular masa bakoitzerako egin diren biskositate intrintsekoen determinazioak, Ostwald biskosimetro modifikatu batetan egin dira, 35 °C-tan. $[\eta]$ -ren baloreak dl.gr⁻¹ unitatetan ematen dira.

Argi difusioaren neurketak FICA fotogoniodifusometro batetan egin dira, 35 °C-tanfi eta 546 nm-ko uhin luzerarako. Lorturiko erresultatuen laguntzaz Zimm-en diagramak marraztu ditugu, eta berauen bitartez, molekular masak, birialaren bigarren koefizientea eta polimeroaren dimentsioak determinatu ahal ukan ditugu.

Solbenteen nahasteak, n-propanolaren bolumen-frakzioaren bidez (u_2) karakterizatuak dira, delako n-propanola ez-solbentetzat hautaturik. Gainera, ziklohexanoari "1" indizea eratzikiko diogu, eta isotaktik polibuteno-1 delakoari "3" indizea.

dn/dc magnitudearen determinazioa Brice-Phoenix diferenzial errefraktometro batetan egin da, merkurioaren marra berderako (546 nm-rako), hots, argi difusioaren neurketak egin direneko uhin luzeran berean. Solbente hutsen n_0 errefrakzio indizeak, eta solbente nahaste bakoitzaren errefrakzio indizea, 35 °C-tan neurtuak izan dira Abbe-ren errefraktometro batetan, 546 nm-tarako. Solbente nahastearen konposizioarekiko n_0 -ren aldaketa lineala da, behar egiten dugun tartean, eta $(dn_0/du_1) = 0,050$ dela lortu da.

ERRESULTATUAK

Argi difusioak, solbente bakoitz batetan dagoen polimero baten molekular masa kalkulatzeari permititzen digu, ondoko erlazioaren bidez:

$$\frac{1}{M} = K \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(\frac{c}{l} \right)_{\theta=0} \quad c=0 \quad [1]$$

K: konstante bat da, eta lan egiten duguneko uhin luzeraz, eta soluzioaren errefrakzio indizez dependitzen du.

dn

—: polimeroaren errefrakzio indizearen inkrementua, solbentean da-
dc goenean.

Solbentean nahaste bikoitza, solbente bakoitz bat bezala kontsideratuz polimero hau estudiatzen baldin badugu, [1] formula egokia dateke, eta polimeroaren M^* itxurazko molekular masa lortzen laguntzen digu, soluzioaren dn/dc baloreak harturik. Strazielle-k eta Benoit-ek (8) magnitude bien artean ondoko erlazio hau dagoela frogatu dute:

$$M^* = M \left[1 + \lambda \frac{dn_0/du_1}{dn_0/dc} \right]^2 \quad [2]$$

Erlazio honetan, λ preferentzial adsorbaketaren koefizienteak, makromolekularen inguruan solbentearen konposizioaren aldaketa adierazten du. λ -ren eta $[\eta]$ -ren neurketak 35° C-tan eginak dira. Lortu diren erresultatuak 1-4 tauletan daude laburtuta.

M_w	M^*	λ	$\lambda M_w^{1/2}$	$(\eta) \frac{dl}{g}$	$(\eta) M_w^{-1/2}$
35000	40400	0.101	18.90	0.59	3.15×10^{-3}
85000	95700	0.083	24.20	0.98	$3.36 \times \text{»}$
175000	194300	0.073	30.54	1.34	$3.68 \times \text{»}$
300000	330300	0.067	36.40	2.18	$3.99 \times \text{»}$
485000	507800	0.064	44.57	3.01	$4.32 \times \text{»}$
728000	794800	0.061	52.05	3.95	$4.63 \times \text{»}$

1. taula: Isotaktik polibuteno-1 / ziklohexano / n-propanol
(10%) sistema $dn/dc=0.068 \text{ ml.gr}^{-1}$

M_w	M^*	λ	$\lambda M_w^{1/2}$	$(\eta) \frac{dl}{g}$	$(\eta) M_w^{-1/2}$
35000	45000	0.192	35.92	0.51	2.73×10^{-3}
85000	104100	0.154	44.90	0.85	$2.92 \times \text{»}$
175000	208800	0.133	55.64	1.29	$3.08 \times \text{»}$
300000	353000	0.122	66.82	1.77	$3.23 \times \text{»}$
485000	564800	0.114	79.39	2.40	$3.45 \times \text{»}$
728000	842400	0.109	93.00	3.10	$3.63 \times \text{»}$

2. taula: Isotaktik polibuteno-1 / ziklohexano / n-propanol
(20%) sistema $dn/dc=0.072 \text{ ml.gr}^{-1}$

M_w	M^*	λ	$\lambda M_w^{1/2}$	$(\tau) \frac{dl}{g}$	$(\tau) M_w^{-1/2}$
35000	51000	0.311	58.20	0.50	2.67×10^{-3}
85000	115300	0.247	71.98	0.78	2.68 x »
175000	228000	0.212	88.72	1.13	2.70 x »
300000	382200	0.193	105.80	1.49	2.72 x »
485000	608400	0.180	125.43	1.86	2.67 x »
728000	903400	0.171	146.13	2.33	2.73 x »

3. taula: Isotaktik polibuteno-1 / ziklohexano / n-propanol
 (30%) sistema $dn/dc=0.075 \text{ ml.gr}^{-1}$

M_w	M^*	λ	$\lambda M_w^{1/2}$	$(\tau) \frac{dl}{g}$	$(\tau) M_w^{-1/2}$
35000	35500	0.374	69.97	0.49	2.62×10^{-3}
85000	120000	0.297	86.65	0.74	2.54 x »
175000	236300	0.256	106.93	1.04	2.49 x »
300000	395000	0.233	127.64	1.32	2.41 x »
485000	627400	0.217	151.43	1.56	2.27 x »
728000	931200	0.207	176.52	1.87	2.19 x »

4. taula: Isotaktik polibuteno-1 / ziklohexano / n-propanol
 (35%) sistema $dn/dc=0.079 \text{ ml.gr}^{-1}$

$u_2 \%$	λ_∞	A
90	0.052	9
80	0.086	20
70	0.132	34
65	0.160	40

ERRESULTATUEN DEBADIOA

1-4 tauletan eman diren λ -ren baloreek azterketak adierazten diguten bezala, prefentzial adsorbaketaren koefizientea ez da konstantea molekular masarekiko, baizik eta handitu egiten da masa hori ttikiten denean, eta fenomeno hau nabariagoa da, sistema theta konposiziotik zenbat eta hurbilago egon. 1. irudian, λ -ren molekular masarekiko aldaketa ikus daiteke. Bertan, λ delakoa, muga balore bat, λ_∞ alegia, erdiestera doala ikus daiteke, eta muga-balore hori molekular masa desberdinetarako konposizioaren arauera lortzen dela, eta beti handituz doala thetara hurbiltzearen

neurriaren arauera. Konportamolde hau azaldu egin daiteke, baldin katearen barnean solbataketa handitzen dela onhartzten badugu, makromolekular pilotaren barnean segmentoaren dentsitatearen handitzearen kausaz, polimeroaren molekular masa ttikitu egin baita.

Uste hau egiaztatzeko, Read-ek (9) eman zuen ekuazioaz baliatzen gara:

$$\lambda M^{1/2} = \lambda_{\infty} M^{1/2} + A$$

($\lambda M^{1/2}$)-ren errepresentazioak $M^{1/2}$ -ren funtzioan lerro zuzen bat izan behar du, aldaparen balorea λ_{∞} izanik, eta origeneko ordinatua A izanik.

2. irudiak errepresentazio hau agertzen digu, eta bertan, experimental puntuak oso ondo lerrotzen direla ikus daiteke. Lau konposiziooi dagozkien λ_{∞} -ren eta A -ren baloreak, 5. taulan biltzen dira. Experimental erresultatuen zehaztasuna kontutan edukirik, $A/M^{1/2}$ zuzentzaile terminoa arbuigarria dela onhar daiteke, $2,5 \cdot 10^5$ baino handiago diren molekular masentzat.

Dondos-ek eta Benoit-ek (10) demonstratu duten bezala, batzbesteko preferenzial adsorbaketaren koefizientea, (λ) alegia, honela idatz daiteke:

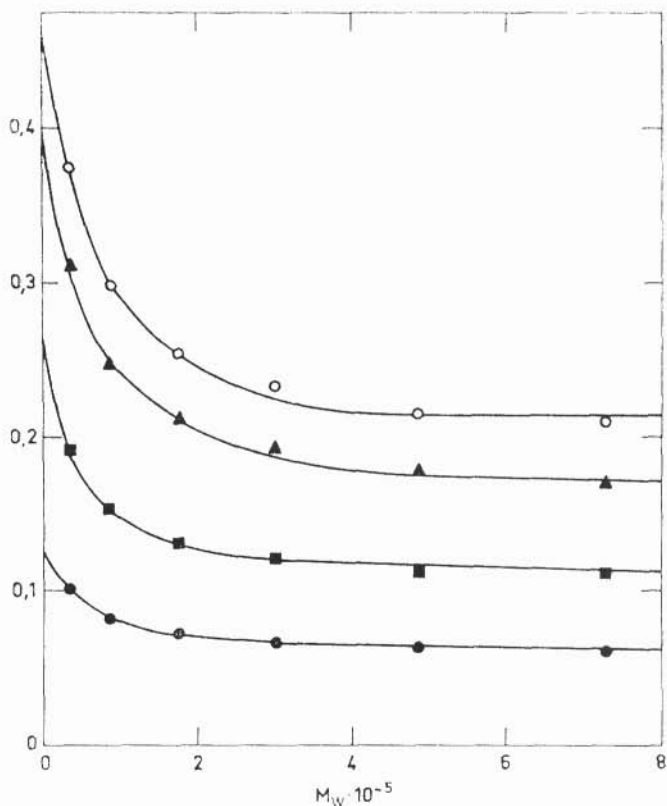
$$(\lambda) = \lambda_{\infty} + \frac{A'}{\sqrt{M} \alpha^3} \quad [4]$$

α delakoa expantsio koefizientea izanik; temperatura θ baldin bada, α -k balorea hartzen du, eta, kasu honetan, λ -ren M -rekiko dependentsia A' -ren baloreaz dependitzen du; A' hau zero ez bada, preferenzial adsorbaketaren koefizientean dadukan efektua handiagoa izanen da, molekular masa ttikiago den heinean. Alderantziz, gure sistema Flory-ren theta tenperaturatik urrun badago, α expantsio koefizientea arbuigarria izanen da, hainbat eta arbuigarriago emaniko konposizio baterako M molekular masa handitzen den heinean, eta ekuazioaren bigarren terminoa oso ttikia edo zero izanen da; beraz, $\lambda \simeq \lambda_{\infty}$.

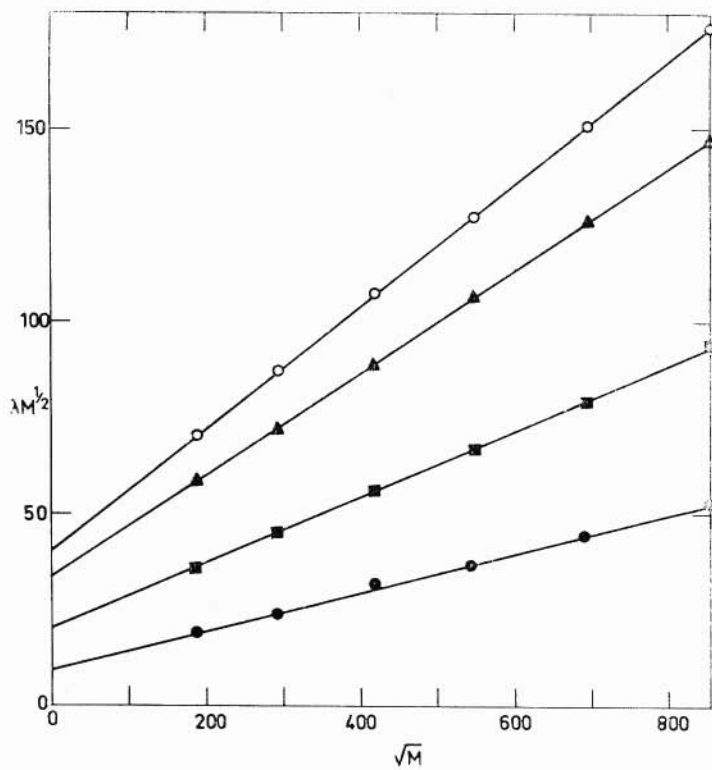
3. irudiak, $[\eta]/M^{1/2}$ -ren baloreak $M^{1/2}$ -ren funtzioan errepresentatzean lortu diren erresultatuak adierazten dizkigu, Buchar-Stockmayer-Fixman-en (11,12) ekuazioaren arauera. Molekular masa ttikiak lerro zuzenetik alde egiten dutela ikusten da, λ -k λ_{∞} -tik alde egiten duen bezala, eta, honek adierazten digunez, preferenzial solbatakuntzaren fenomenoak eragina duela barne —eta elkar— molekular errelakzioetan.

4. irudian, k_{θ} -ren nahaste bikoitzaren konposizioarekiko dependentsia ikusten da, gure hipotesisa konfirmatuz.

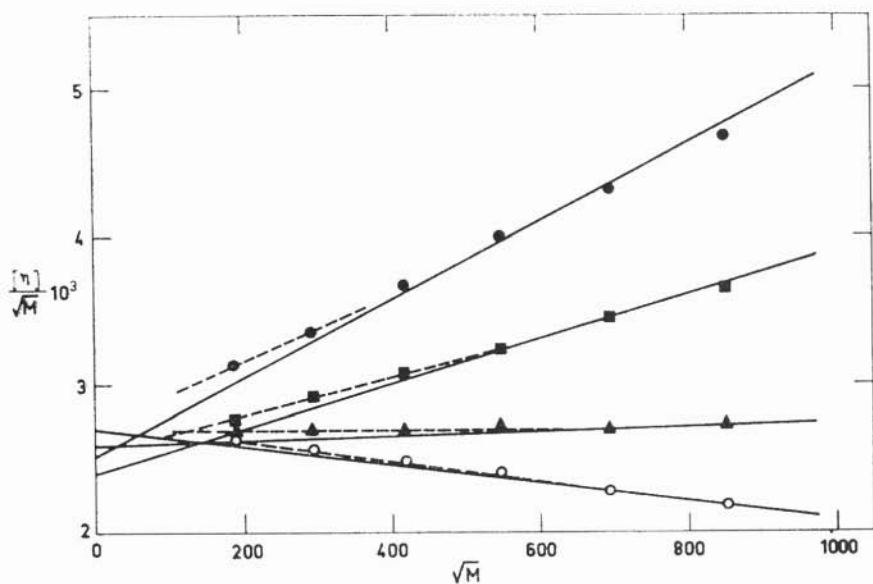
Gauza jakina da, ezen barnean solbente on baten exzesoa bi puntu thetaren existentzia probokatzen duela: θ alkar eta θ barne (13,14). Emaniko tenperatura batetan, preferentziak adsorbaketak ondoko konposizioen arteko desplazamendu bat sor erazten du: birialaren bigarren koefizientea — A_2 alegia— anulatzen deneko konposizioaren, eta α expantsio koefizienteak 1 balorea hartzen dueneko konposizioaren artekoa, azken konposizio hau —guk u_2 izendatua— 1 solbente adsorbituan pobreagoa izanik, A_2 anulatzen deneko konposizioa baino. Polimeroaren molekular masa guttitzen denez gero, preferentzial solbatakuntzaren handitzeak u_2 konposizioaren handitze bat sor erazi beharko luke. 5. irudiak erakusten duenez, ziklohexano/n-propanol sisteman, 35° C-tan, B parametroa, n-propanoleko 31%ean anulatzen da, baina A_2 delakoa n-propanoleko 29%ean guti gora behera deusezten da.



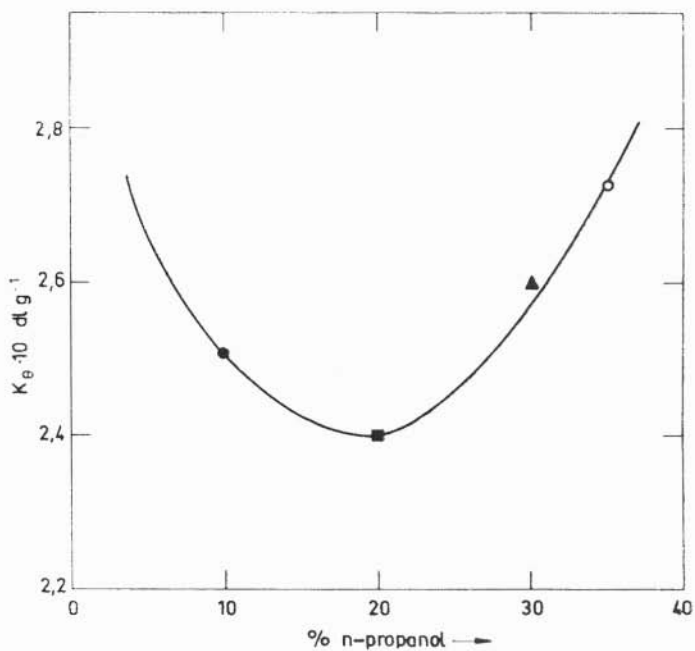
λ -ren aldaketa isotaktik polibuteno-1-en molekular masarekiko, bikoitz nahastetan.



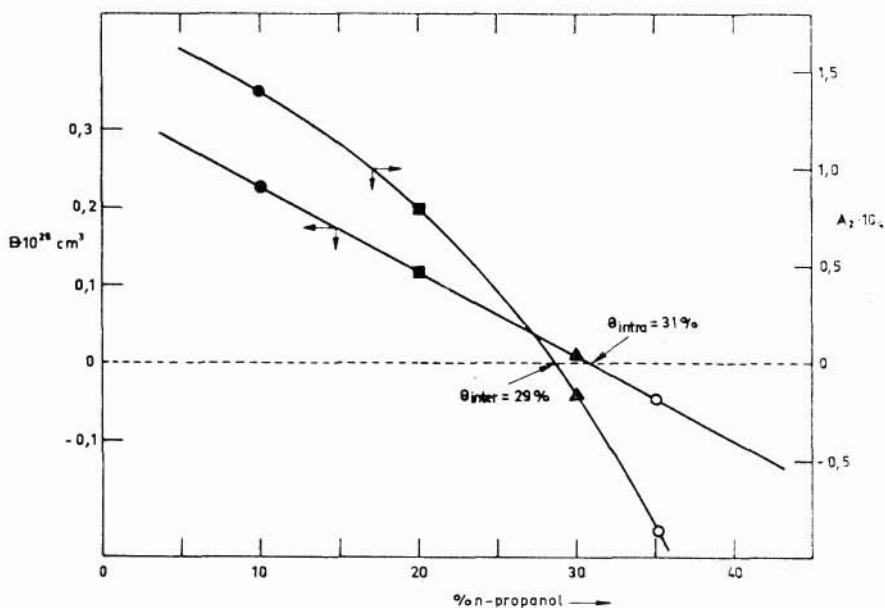
$\lambda M^{1/2}$ -ren aldakea $M^{1/2}$ -rekiko.



Burchard-Stockmayer-Fixman-en diagrammak isotaktik polibuteno-1entzat, ziklohexano / n-propanol nahaste desberdinetan.



k_{θ} -ren aldaketa nahastearen konposizioaren arauera.



B- eta A -ren aldaketak nahastearen konposizioaren arauera.

BIBLIOGRAFIA

- 1.— M. Hert, S. Strazielle eta H. Benoit, Makromol. Chem., **172**, 169 (1973); M. Hart eta C. Strazielle, European Polymer J., **9**, 543 (1973); M. Hert, Thesis Strasbourg-ko Unibertsitatea, 1974.
- 2.— J. M. G. Cowie eta S. Bywater, J. Macromol. Chem., **13**, 581 (1966).
- 3.— A. Dondos, Makromol. Chem., **162**, 113 (1972); A. Dondos, K. Viras eta F. Aroni, European Polymer J., **9**, 1051 (1973); A. Dondos eta D. Patterson, J. Polymer Sci., **A2** (5), 230 (1967); A. Dondos eta H. Benoit, European Polymer J., **6**, 1439 (1970).
- 4.— Z. Tuzar eta H. C. Beachell, Polymer Letters, **9**, 37 (1971).
- 5.— I. Katime eta C. Strazielle, Comptes rendus.
- 6.— G. Moraglio, G. Gianchi, F. Zoppi eta H. Bonicelli; European Polymer J., **7**, 303 (1971).
- 7.— J. A. Riddick eta W. B. Bunger; Organic solvents Vol. 2. Wiley Interscience, New York (1970); J. Timmerman; Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier (1950).
- 8.— C. Strazielle eta H. Benoit; J. Chim. Phys., **58**, 678 (1961).
- 9.— B. E. Read, Trans. Faraday Soc., **56**, 382 (1960).
- 10.— A. Dondos eta H. Benoit, Makromol Chem., **133**, 119 (1970).
- 11.— W. Burchard, Makromol. Chem., **50**, 20 (1961).
- 12.— W. H. Stockmayer eta M. Fixman, J. Polymer Sci., **C1**, 137 (1963).
- 13.— A. Dondos eta H. Benoit, Polymer Letters, **7**, 335 (1969).
- 14.— A. Dondos, European Polymer J., **8**, 1097 (1972).

I. Katime, K. Garro eta J. M. Teijón

Kimika, Fisika departamentua
Bilboko Unibertsitatea