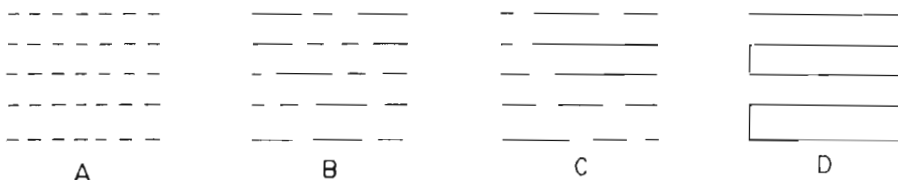


# POLIMERIZAZIO PROZESUAK: ZENBAIT KONTSIDERAZIO ZINETIKO (eta III)

## ETAPA-POLIMERIZAZIOA

### III-1. SARRERA

Aurretik definituta daukagu jadanik Etapa-polimerizazioa (Ikus ELHUYAR 20.a). Orduan definitu genuenez, etapa-polimerizazio honetan bi molekula polifuntzional erreakzionatu dute molekula polifuntzional luzeago bat emateko, zeinek beste molekula polifuntzional batekin erreakzionatuko bait du, honela prozesu jarraiki bat ibiliz polimerizazioa bukatu arte. Teorikoki, azkenik, makromolekula bakar bat lor daiteke, erreakzio-denbora aski luzea izaten bada (1. irudia).



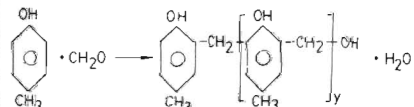
1. irudia: A Erreakzioaren hasiera (molekula polifuntzional txikiak).  
B-C Polimerizazioa aurrera doa (anitz tamainatako polimeroak).  
D Polimerizazioaren bukaera (makromolekula bakar teorikoa).

Talde funtzionalon arteko erreakzioa kondentsazio-erreakzioa izaten da, zeinetan molekula txiki bat, ura maizenik, askatuta izaten baita. Hau dela eta, etapa-polimerizazioari, urte askotan zehar, polikondentsazio izena eman zaio;

terminologia hau baztergarritzat jotzen da une honetan, zeren eta badago zenbait polikondentsazio etapa-erreakziobidea jarraitzen ez dutenak, katen erreakziobidea baizik.

Etapa-polimerizazioaren ezaugarriak aurreago ikusi genituen katen polimerizazioaren ezaugarriekin konparatu genituenean (Ikus ELHUYAR 20.a); beraz, ez ditugu hemen aipatuko.

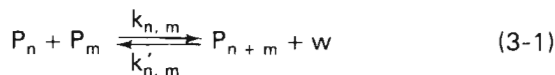
Elkarrekin erreakzionatzen duten funtzio-taldeak monomero berdinean egon daitezke azido 6-aminokaproikoan ( $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ ) bezala, edo bi monomero desberdinetan, etilen glikolean ( $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ ) eta azido adipikoan ( $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) bezala. I. taulan etapa-polimerizazioaz lortzen diren polimero tipikoenak ditugu.

Mota	Unitateen arteko zuzia	Adibidea
POLIESTERRA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH} + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OCO}(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_y\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
POLIANHIDRIDOA	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}(\text{CO}(\text{CH}_2)_x\text{COO})_y\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
POLIAMIDA	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{H}(\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{CO})_y\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2 + \text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{H}(\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{COONH}(\text{CH}_2)_x\text{CO})_y\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
FENOLFORMALDEHIDOA	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2- \\ -\text{CH}_2\text{OCH}_2- \end{array}$	
POLISULFURCA	$\begin{array}{c} -\text{S}- \\ -\text{S}-\text{S}- \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{S}-\text{S}- \end{array}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{S}_y\text{Na} + \text{NaCl}$

I. taula. Zenbait polimero tipiko etapa-polimerizazioz lortuak

### III.2. ETAPA-POLIMERIZAZIOAREN GARAPENA

Edozein etapa-polimerizaziotan aurrera eramaten den prozesua honela irudika dezakegu,

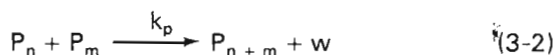


non  $P_n$ ,  $P_m$ ,  $P_{n+m}$   $n$ ,  $m$ ,  $n+m$  luzerako espezie polimerikoak bait dira eta  $w$  sortzen den molekula txikia.

Ikusten denez, etapa-erreakzioak oreka kimiko batzuren bidez doaz. Etapa bakoitzean oreka izateak, azken finean, polimerizazioaren errendimendua

baxua izatea eramaten gaitu; honexegatik erreakzioaren bilakaerako eragozten digun fenomeno hau baztertu behar dugu. Edo beste hitz batzutan oreka eskui-nerantz deslektu behar dugu. Helburu hau lortzeko biderik errazena w molekula txikia erreakzio-ingurunetik ateratzea da. Hau oso erraz lortzen da erreakzio-inguruneari hutsa aplikatzen badiogu, honek w molekula lurrinkorra eramango bait du.

Oreka deslektutzea ihardetsi dugunez gero (3-1) ekuazioa honela berridatz dezakegu.



### Erreaktibotasuna eta molekularen tamaina

(3-2) ekuazioa begiratzen badugu berehalako galdera sortzen zaigu:  $k_p$ -ren balioan molekularen tamainak zer ikusirik ba al du? Edo beste hitz batzurekin, erreaktibotasunak molekularen tamainaz dependatzen al du?

Datu experimentalek ezetz esaten digute n, hots katearen luzera, 8 baino altuagoa baldin eta bada. II. taula begiratzea besterik ez dugu.

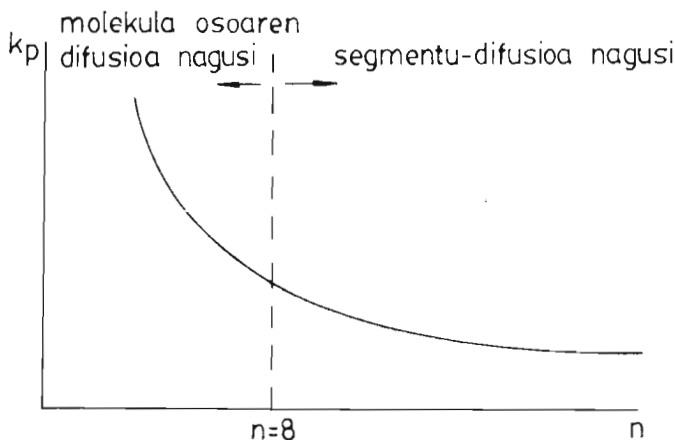
Katearen luzera n	$k_p \times 10^4$ (25° C) $1 \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ (azido monobasikoa)	Id. (a. dibasikoa)
1	22,1	—
2	15,3	6,0
3	7,5	8,7
4	7,4	8,4
5	7,4	7,8
6	—	7,3
8	7,5	—
9	7,4	—
handiagoa	7,6	—

II. taula. Serie homologoen azido monobasiko eta dibasikoen esterifikaziorako abiadura-konstanteak (Bhide, B. V. & Sudborough, J. J., J. Indian Inst. Sci., 84 (1925), 89)

Ikus dezagun fenomeno honen azken kausa. Bi molekularen arteko erreakzioa gerta dadin biok talka egin behar dute; talka gertatu ahal izateko urrun dauden bi molekulak gertutu behar dute; gertuketa difusioz lortzen da. Intuitiboki pentsa daitekeenez, molekularen tamaina handitzen den neurrian molekulak higitzea zailago izango du eta honen ondorioz difusioa ere bai. Orduan,

difusio-abiadura tamaina handitzen den heinean jaisten da. Honek  $k_p$ -rako ikusitako baloreak kontraesaten ditu.

Makromolekularen izaera kontutan hartu ez dugulako sortzen zaigu kontraesana. Makromolekulek bi difusio-mota izan ditzakete, bat molekula osoari, eite fisiko bakarra bezala, dagokiona eta bestea, molekula-segmentuei, lotura kobalentearen zinteltasuna dela eta, dagokiena. Segmentu batek bide luzea egin dezake, segmentu-difusioaren ondorioz, nahiz eta molekula osoaren higadura minimoa izan beronen tamaina handia dela eta. Honela, segmentu-difusioaren bidez, erreakzio-zentrua duen segmentuak behar haina bide egin dezake aldameneko molekula baten erreakzio-zentrua topatu arte. Segmentu-difusioa txikituz doa molekularen tamainaren txikitzearekin, molekula osoaren difusioak kontrako joera duela. Ikus 2. irudia.



### III-3. ETAPA-POLIMERIZAZIOAREN ESKEMA ZINETIKOA

Aldez aurretik oso zail gertatuko zitzaigukeen eskema zinetikoa oso erreza bilakatu zaigu erreaktibotasunak tamainarekiko dependatzen ez duelako. Etapa-erreakzio tipikoena glikol eta azido dibasiko baten arteko esterifikazioa da. Erreakzio honen bidez poliesterrak jardesten dira. Erreakzio hau, hain zuzen, erabiliko dugu adibide gisa gure garapen teorikorako. Erreakzioa azidoek katalizatzen dute; katalisatzaileak ez badago azido bigarren molekula batek jokatuko du honela. Erreakzioaren abiadura neurtzeko talde karboxiloen desagertze-abiadura neurtuko dugu.

$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = R[\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

Talde karboxilo eta hidrixiloen kontzentrazioa berdina bada, hau  $c$  izanik, zera idatz dezakegu,

$$\frac{-dc}{dt} = c^3$$

eta integratuz

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

$p$ , erreakzioaren konbertsioa definitzen badugu: erreakzioaren konbertsioak  $t$  denbora batetan erreakzionatu duten funtzio-taldearen frakzioa adierazten du. Honela

$$c = c_0 (1 - p)$$

eta

$$2 c_0^2 kt = \frac{1}{(1 - p)^2} + ktc$$

Gure kasu honetan, erreaktiboak bifuntzionalak direnean eta alboetako erreaktziorik ez dagoenean, alegia, erreakzionatu ez duten talde karboxiloen kopurua sistemako molekulena da; hau da,  $N$ . Hasiera bateko karboxilo talde-kopuruan hasierako molekula-kopuru berbera da, hots  $N_0$ . Beraz, batezbesteko pisu molekularra zenbakian hau da,

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 - p}$$

Honen ondorioa zera da, pisu molekularra konbertsioaz dependatzen duela, gero eta konbertsioa altuago (hau da gero eta denbora luzeago) pisu molekularra gero eta altuago izango da.

INAKI IRAZABALBEITIA

## BIBLIOGRAFIA

Aurreko zatiaren berdina da.