

## ZIKLOHEXIL POLIMETAKRILATOAREN PROPIETATEAK DISOLUZIOAN

Bilboko Unibertsitateko Kimika Fisika departamentuan, metil polimetakrilatoaren eta honen zenbait eratorchinen iragapen konformazionalak ikertzen ari dira sistematikoki (1-4). Lan honetan, albo-talde handia duen polimero bat-ziklohexil polimetakrilatoa-hautatu dugü, talde honen influentzia aztertzeko iragapen konformazionalen.

C-C lotura baten inguruko biraketa energi langez eragotzita dago eta, beraz, ez da askea. Honegatik, posizio desberdinak izango dira; hau da, konformazio desberdinak. Makromolekula bat beroz, energiaz hornituz adibidez langa horiek gaindi ditzakegu eta posizio batetik beste batera iragan. Prozesu hau iragapen konformazionala deitzen da (5). Konformazioaren eta konfigurazioaren kontzeptuen arteko desberdintasunak erraz ikus daitezke ondoko hauxe kontutan edukirik: konformazio batetik beste batetara iragateko C-C lotura baten inguruko biraketa bakar bat behar dela eta, aitzitik, konfigurazio bat aldatzeko loturak hautsi egin behar ditugula eta ordezkatzailleak beste modu batera jarri.

Makromolekula bat defini dezaketzen parametroetariko batzu ondokoak dira (6):

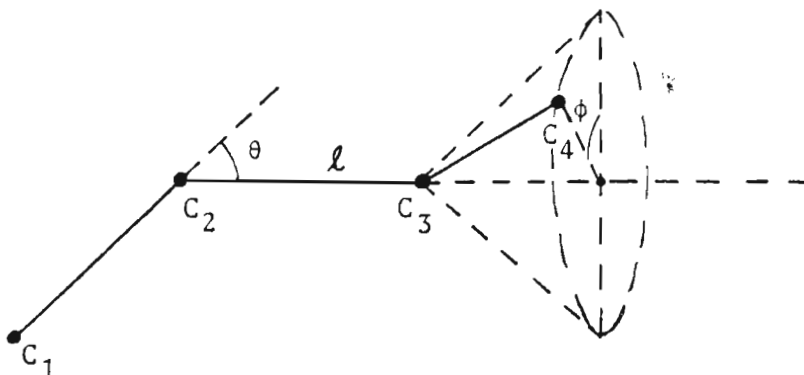
$l$  = Ondoz-ondoko bi karbonoren arteko distantzia da.

$\theta$  = Balentzi angelua; parametro bi hauek aldaezinak dira makromolekula determinatu baterako (1. irudia).

$\phi$  = Barne-biraketako angelua. Aldagarria da eta, parametro honen balioen arabera, konformazio bät edo beste izango ditugu.

$\langle r_0^2 \rangle$  = Batezbesteko distantzia koadratikoa, perturbatu gabekoa. Makromolekula baten muturren arteko distantziarekin erlazionatua.

$K_\theta$  = Elkarrekintza barnemolekularren parametroa,  $\langle r_0^2 \rangle / M$  balioarekin proportzionala.



1. IRUDIA

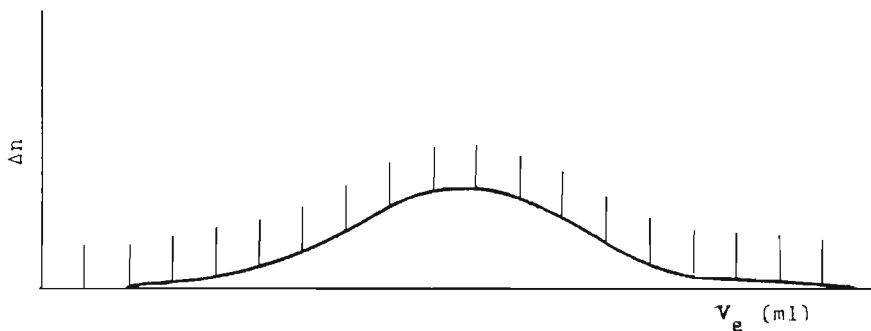
Iragapen konformazional bat ematen denean, katea makromolekularren C-C biraketarako aukerak gehitu egiten dira eta, horrekin batera, katearen flexibilitatea ere bai. Honek, makroskopikoki, disoluzio makromolekularren biskositatearen gutxipena eragingo du. Modu berean, mikroskopikoki, batezbesteko distantzia koadratikoaren gutxipena ematen denez gero, elkarrekintza barnemolekularren parametroa,  $K_\theta$ , gutxitu egiten da;  $\langle r_0^2 \rangle / M$  delakoaren proportzionala da beraz (7).

## ATAL EXPERIMENTALA

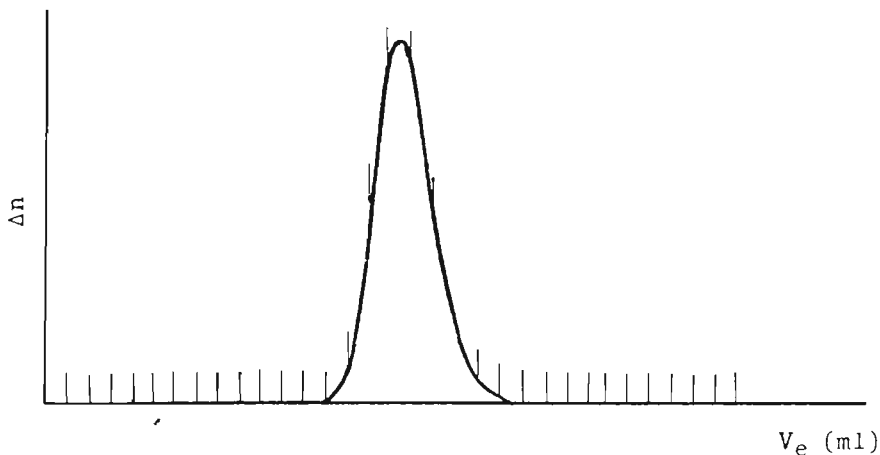
Ziklohexil polimetakrilatoaren lagin desberdinak sintetizatu dira erradikalen polimerizazioaren bidez. Monomero bezala ziklohexil metakrilatoa erabili da, ur distilatuaz garbiturikoa,  $H_2Ca$  delakoaz lehorturikoa eta, azkenik, hutsen distilaturikoa. Haserazle bezala 2,2'-azobisisobutironitriloa, eta disolbatzaile bezala bentzenoa. Polimerizazio-tenperatura  $328^\circ K$  izan da.

Laginak GPC-*ez* karakterizatuak izan dira eta, 2. irudian ikusten denez, haien pisu molekularren banaketa zabala da (8).

Lagin heterodispartso hauek prezipitazioaren bidez zatikatuak izan dira  $293^\circ K$ -etan, disolbatzaile/ez-disolbatzaile sistema moduan bentzeno/metanol erabiliz. 3. irudian ikus daitekeenez, frakzioen banaketa estua lortu da.



2. IRUDIA. Zatikatu gabeko lagin duten kromatograma.



3. IRUDIA. Frakzio baten kromatograma.

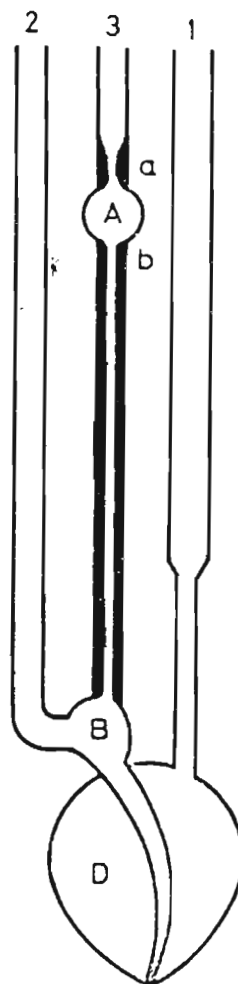
Frakzio hauen pisu molekularrak mintz-osmometriaz eta biskosimetriaz (9) (*n*-butanolean, 295,5 K-tan) lortu dira. Lorturiko emaitzak 1. taulan ematen dira.

Biskositateak, Ubbelohde biskosimetro aldarazi batez (4. irudia) kalkulatu dira. Biskosimetro honetaz disoluzioaren bolumen ezagun baten erortze-denbora neurtzen da eta biskositate eta dentsitate ezaguneko beste disolbatzaile batzuren erortze-denborekin konparatzean, gure disoluzioaren biskositatea jakin dezakegu.

Bost frakzioen biskositateak neurtu ditugu, 10, 15, 20, 25, 30, 35 eta 40° C-tan.

1. Taula. Frakzio erabilien pisu molekularrak

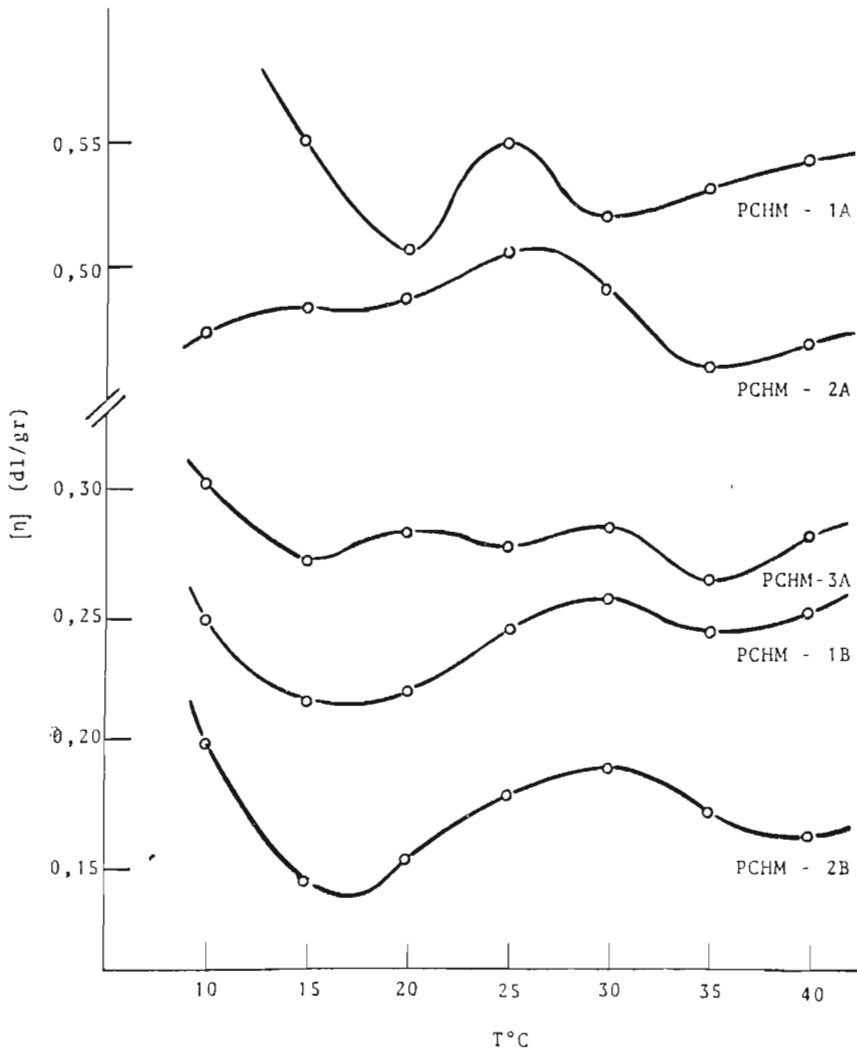
Frakzioa	$M \cdot 10^{-5}$
PCHM - 1A	3,95
PCHM - 2A	3,46
PCHM - 3A	1,75
PCHM - 1B	1,30
PCHM - 2B	0,85



4. IRUDIA. Ubbelohde biskosimetroa.

## EMAITZAK ETA EZTABAIDA

5. irudian bost frakzioren biskositateak errepresentatu ditugu tenperaturaren funtziopean. Pisu molekular txikitik (3, 4 eta 5. frakzioetan) gutxienez-ko puntu bat ikus daiteke, 10 eta 30° C-ren bitartean. Pisu molekular handitan ezin daiteke ikus fenomeno hau, haril makromolekularraren hedakundea ezkutuan geratzen baita. Beraz, aldezturik, bitarte honetan, 10-30° C-tan, iragapen konformazionala dela esan dezakegu.



5. IRUDIA. Biskositate intrintsekoaren errepresentazioa, temperaturaren funtziopean.

Lehen esan dugunez, iragapen konformazionala non ematen den jakiteko beste modu bat  $K_\theta$  parametroaren aldaketak aztertzea da. Parametro hau ezagutzeko, "bolumen eskluitua"-ren teoretiko bat erabili dugu, Stockmayer-Fixman-ena hain zuzen (10).

$$[\eta] M^{-1/2} = K_\theta + 0.51 \phi_0 B M^{1/2} \quad (1)$$

non

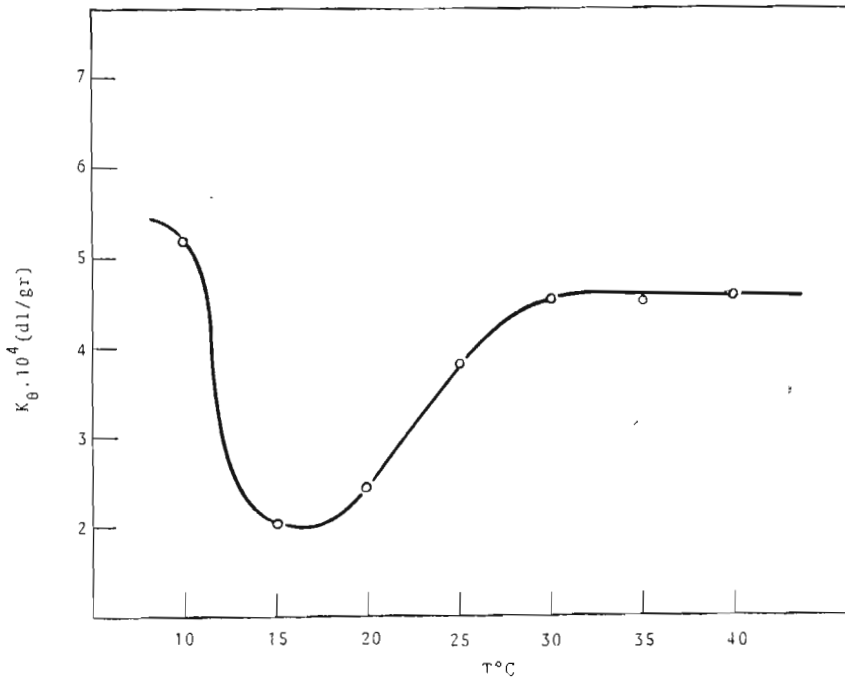
$[\eta]$  = Biskositate intrintsekoa den.

$\phi_0$  = Flory-ren konstante unibertsala.

B = Makromolekularteko elkarrekintzaren parametroa. Alde batetik, polimero-polimeroaren eta, beste aldetik, polimero-disolbatzailearen arteko elkarrekintzei buruzko<sup>a</sup> idea bat ematen digu.

M = Pisu molekularra.

$[\eta]$   $M^{-1/2}$ -ren errepresentazioa  $M^{1/2}$ -ren funtziopean eginez, temperatura guztietarako  $K_\theta$ -ren eta B-ren baloreak lor ditzakegu.  $K_\theta$ -ren baloreen errepresentazioak temperaturaren funtziopean (6. irudia) gutxienezko puntu bat dagoela adierazten digu 10-30° C-ren bitartean eta, beraz, polimeroak temperatura-bitarte honetan iragapen konformazionala sufritzen duela. Ikusten denez, honek lehen esandakoa baieztatzen du.

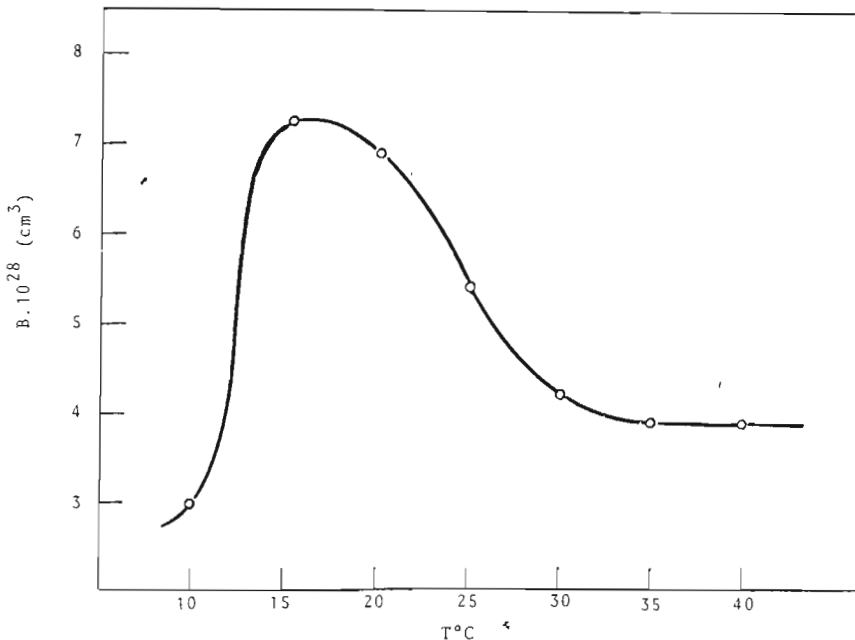


6. IRUDIA.  $K_\theta$ -ren errepresentazioa, temperaturaren funtziopean.

Beste alde batetik, polimero honen iragapen konformazionalaren tenperatur bitartea beste polimero batzuren iragapen-bitartekin konparatzean haxe ikus daiteke: zenbat eta alboko ordezkatzaila handiagoa izan, iragapen konformazionala ematen deneko bitartea hainbat eta tenperatura baxuagotan agertzen da (2. taula).

2. Taula. Alboko ordezkatzailaren influentzia, iragapen-bitartean

Polimeroa	Iragapen-bitartea	Alboko ordezkatzaila
Metil polimetakrilatoa	45-55° C (11)	-COOCH <sub>3</sub>
Etil polimetakrilatoa	45° C (12)	-COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Isobutil polimetakrilatoa	30-35° C (13)	-COOC <sub>3</sub> H <sub>9</sub>
Ziklohexil polimetakrilatoa	10-30° C	-COOC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
Polibromoestirenoa	20-40° C (14)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br
Poliestirenoa	70-80° C (14)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



7. IRUDIA. B-ren errepresentazioa tenperaturaren funtzioan.

7. irudian ikus daitekeenez, non B molekularterako elkarrekintzaren parametroa, temperaturaren funtziopean errepresentatu den, parametro honen gehipena gertatzen da temperatura gehitzean. Honek, 10-15° C-ren bitartean, polimeroaren eta disolbatzailearen arteko ukitzeak faboratuak direla adierazten digu. Elkarrekintza hauek iragapen konformazionala laguntzen dute. 15° C eta gero, B-ren gutxipena ikusten da, temperatura gehitzean. Honek, ikuspegi termodinamiko batez, disolbatzailea txarragoa egiten dela adierazten duela dirudi.

Ziurki, B parametroaren gutxipen hau polimeroak beste konformazio trinkoagoa hartu duela suposatuz azal daiteke. Konformazio trinkoago honek ez zuen disolbatzailearen eta polimeroaren segmentu guztien arteko elkarrekintza errazik utziko.

*I. KATIME eta X. IBARRA*



## BIBLIOGRAFIA

1. I. Katime: Tesis Doctoral, Madrid, 1971.
2. I. Katime, A. Roig, P. Gutiérrez Cabañas eta A. Katime: *Anales Química*, **71**, 563 (1975). I. Katime, A. Roig eta P. Gutiérrez Cabañas: *European Polymer J.*, **10**, 29 (1974).
3. I. Katime eta C. Ramiro Vera: *European Polymer J.*, **13**, 451 (1977).
4. I. Katime eta C. Strazielle: *Makromol. Chem.*, **178**, 2295 (1977).
5. G. Champetier eta L. Monnerie: "Introducción a la Química Física Macromolecular". Espasa-Calpe, Madrid, 1973.
6. P. J. Flory: "Principles of Polymer Chemistry". Ithaca, Cornell, University Press, 1953.
7. C. Tanford: "Physical Chemistry of Macromolecules". New York, 1961.
8. L. Borque: Tesis de Licenciatura. Bilbao, 1977.
9. X. Ibarra: Tesis de Licenciatura. Bilbao, 1979.
10. W. Stockmayer eta M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, **Cl**, 137 (1963).
11. C. Ramiro Vera: Tesis Doctoral. Madrid, 1975.
12. J. M. Teijón: Comunicación privada.
13. A. Dondos: *Makromolek. Chem.*, **129**, 2000 (1971).