

POLIESTIRENO / BENTZENO/ α -METI- LESTIRENO (DIMEROA) SISTEMAREN IKERKETA BISKOSIMETRIKOA ETA ERREFRAKTOMETRIKOA

ANA RODRIGUEZ; ISSA KATIME eta FERNANDO AGUILAR

Kimika-Fisikako Departamentua. Zientzi Fakultatea

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

P.K. 664. LEIOA. EUSKAL HERRIA

SUMMARY: Thermodynamic properties of polystyrene/benzene/ α -methylstyrene (dimer) system have been studied by viscosimetry and differential refractometry.

Mark-Houwink-Sakurada's coefficients have been calculated from the viscometry experimental results obtained at different compositions and molecular weights. Moreover, non-perturbed dimensions of polystyrene and the intermolecular interaction parameter have been obtained.

The experimental results showed that α -methylstyrene is preferentially adsorbed on the polystyrene macromolecular chain.

sarrera

Nahaste bitarretako disoluzioetan makromolekulek duten jokabideari buruz egin diren azterketa askotan zehar, hurrengo ondorioa heldu da: nahaste bitar baten disolbagarritasun-ahalmena ez da beti disolbatzaile hutsean batazbestekoa. Adibidez, makromolekula jakin bat disolbatzen ez duten bi disolbatzailearen nahasteak, maiz makromolekula hau disolbatu egiten duela ezaguna da. Halaber, egoera hutsean disolbatzaile on diren konposatuen nahasteetan disolbagaitzak gertatzen diren makromolekula batzuek ere ba dira.

Txosten hau Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzi Fakultateko Kimika-Fisikako Departamentuko Disoluzioetako Laborategian sistema hirutarrez egiten den azterketaren jarraipen bat da. Polimero bat edo bi polimeren konposaturiko sistema hirutarren propietate termodinamikoak ikasiko dituen ikerkuntza-bide baten etapa bat da.

Ikerkuntza-bide honen barnean poliestireno/bentzeno/ α -metilestireno (dimeroa) sistema aukeratu dugu, teknika experimental bezala biskosimetria eta errefraktome-

tria diferentziala erabiliz.

Bentzeno/ α -metilestireno (dimeroa) disolbatzailearen tarte handi batean poliestirenoak duen jokabidea ikertu dugu. Lorturiko datuek, erabili den nahaste bitarrean polimeroak duen jokabidea ezagutzeko aukera ematen dute.

alde experimental

Polimeroak

Lan honetan erabilirikoa laginak, polimerizazio anionikoz lortu ziren -70°C -tan.

298°C -tan, tetrahidrofurano konposatutako (THF-an) eksklusio molekularrezko kromatografiaz (GPC) sintetizaturiko poliestireno desberdinen karakterizazioa burutu zen.

Honetarako erabili zen kromatografo likidoak, bi detektagailu desberdin zituen: errefraktometro diferentzial bat (Waters-Assoc) eta argi-difusore bat.

Lorturiko emaitzak I. taulan agertzen dira:

Taula honetan azter daitekeen bezala, lan honetan erabilirikoa

poliestirenoen polisakabanatze-
-maila \bar{M}_w/\bar{M}_n 1,05 < da.

I. TAULA

| Polimeroa | \bar{M}_n | \bar{M}_w | $(\bar{M}_w/\bar{M}_n)_{GPC}$ |
|-----------|-------------|-------------|-------------------------------|
| PS-1 | 23.800 | 24.000 | 1,008 |
| PS-2 | 133.000 | 140.000 | 1,052 |
| PS-3 | 330.000 | 345.000 | 1,045 |
| PS+4 | 404.000 | 425.000 | 1,052 |

I. Taula: Erabili ziren laginen ezaugarriak.

Erabili ziren disolbatzaile guztiak analisirako kalitatea zu ten eta erabili baino lehen dis-tilatu egin ziren. Bentzeno(1)/ α -metilestireno(2) (dimeroa) nahaste bitarrak pisua/pisua erlazioa ren %-tan adierazita daude. 1 eta 3 azpiindizeak bentzenoa eta poliestirenoa izendatzeko erabili dira.

Biskositatearen neurriak, maila esegiko duen Ubbelohde bisko-simetro aldarazi batetan egin ziren. $\pm 0,50^\circ\text{C}$ baino txikiago di-ren temperatura-aldaketak dituen bainu termostatikoko batean ipin-tzen da biskosimetroa.

η_{sp}/c eta $\ln \eta_r/c$ extrapo-latzean, $[\eta]$, biskositate intrin-tsekoak lortu ziren Huggins-en eta Schulz-en ekuazioak erabiliz.

η_{sp}/c eta $\ln \eta_r/c$ versus c grafikoki adieraztean, zuzen bi lor-tzen dira, jatorrian duten ordena-tua $[\eta]$ delarik.

dn/dc parametroa, Brice-Phoenix motako errefraktometro diferentzi-
al batean neurtu zen. Errefraktome-tro honek gela bereziak ditu disol-batzaile organiko hegazkorrentzat.

Nahaste bitarren errefrakzio-indizeak eta disolbatzaile hutse-nak, Worszowa motako doitasunezko

errefraktometro batez lortu ziren 298°C-tan.

emaitza experimentalak

2.Taulan, $[\eta]$, biskositate in trintsekoaren eta, u_2 bentzeno/ α -metilestireno(dimeroa) disolbatzailearen konposaketaren arteko erlazioa ematen da, erabili riko pisu molekular desberdinetarako.

3.Taulan, sistemaren dn/dc , eta u_2 bentzeno/ α -metilestireno(dimero) disolbatzailearen konposaketaren arteko erlazioa ematen da, $P_m=133.000$ poliestirenoaren kasurako. Pisu molekularra oso txikia denean bakarrik dago magnitude hau pisu molekularraren menpean. Hala-ber, taula honetan n_o nahaste bitarraren errefrakzio-indizea agertzen da.

II.TAULA

| u_2 % α -metilestireno(dimero) | $[\eta]$ dl/g | | | |
|--|---------------|-------|-------|-------|
| | PS-1 | PS-2 | PS-3 | PS-4 |
| 0 | 0,152 | 0,602 | 1,030 | 1,150 |
| 5 | 0,156 | 0,611 | 1,060 | 1,180 |
| 10 | 0,168 | 0,628 | 1,156 | 1,225 |
| 15 | 0,182 | 0,649 | 1,250 | 1,290 |
| 20 | 0,192 | 0,662 | 1,325 | 1,360 |
| 25 | 0,202 | 0,672 | 1,380 | 1,445 |
| 30 | 0,208 | 0,680 | 1,410 | 1,480 |
| 40 | 0,200 | 0,664 | 1,280 | 1,365 |
| 50 | 0,175 | 0,640 | 1,110 | 1,220 |

III. TAULA

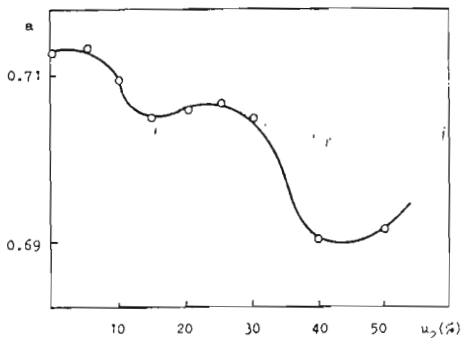
| u_2 | n_o | dn/dc |
|-------|--------|---------|
| 0 | 1,4980 | 0,1050 |
| 5 | | 0,1030 |
| 10 | 1,5071 | 0,0977 |
| 15 | | 0,0960 |
| 20 | | 0,0897 |
| 25 | | 0,0856 |
| 30 | 1,5182 | 0,0948 |
| 40 | 1,5270 | 0,1100 |
| 100 | 1,5654 | |

eztabaida

Konposaketa eta pisu molekular desberdinentzako lorturiko biskosimetriaren emaitzetatik, Mark/Houwink/Sakurada-ren koefizienteak lortzen ditugu.

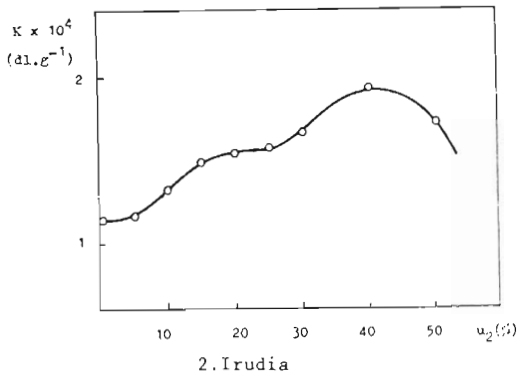
a parametroaren balioek (1. irudia) sistemaren kalitate termodinamikoa adierazten dute. Gehiengintan, nahaste bitarrean, α -metilestirenoaren (dimeroa) konposaketa gehiagotzerakoan, nahastearen solubatazioa gutxiagotu egiten da, po_x

liestirenoaren eta α -metilestirenoaren (dimeroa) artean eratzen den konplexua, poliestirenoa baino gutxiago disolbatzen baita bentzenotan.

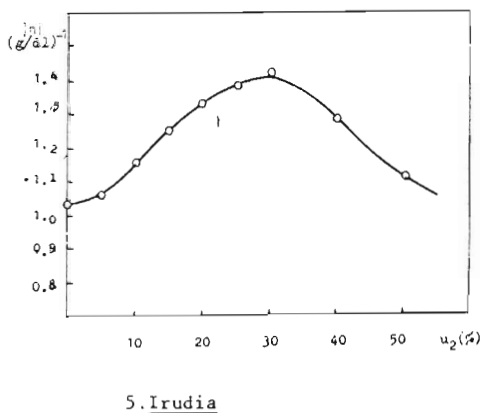
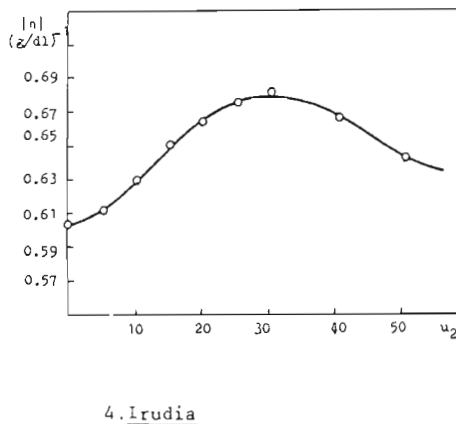
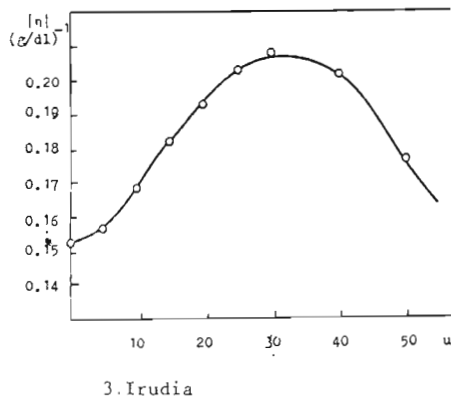


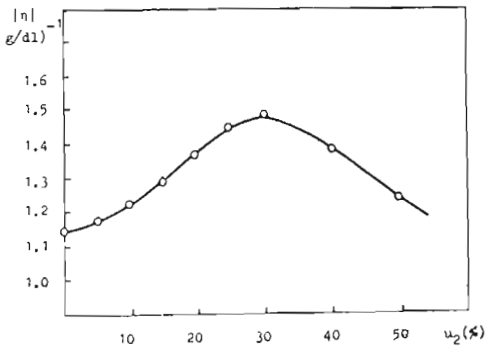
1. Irudia

K parametroa (2. irudia), logiko ki kontrako eran aldatzen da, poliestirenoaren zurruntasuna handiagotzen dela adieraziz.



Bestalde, nahaste bitarraren u_2 aldatzen denean, $[\eta]$, biskositate intrintsekoak, duen aldaketa aztertuz magnitude hau $0 < u_2 < 30\%$ α -metilestireno (dimeroa)-ren konposaketa-bitartean handiagotu egiten dela ikusten dugu, erabiliriko poliestirenoaren pisu molekularra kontutan hartu gabe. Solbatazio preferentzialaren ikuspuntutik, jokabide honek konposaketaren tar te horretan α -metilestirenoa (dimeroa) adsorbatu egiren dela esan nahi du. Gertaera hau onartuz, $[\eta]$ vs. u_2 kurbaren itxuragatik (3-6. irudiak), $\lambda = 0$ solbatazioaren inbertsio puntuan dagoen kontzentrazioa, 30% α -metilestirenoaren (dimeroa) ingurukoa gerta daiteke seguraski, bentzenoaren eta α -metilestirenoaren (dimeroa) bolumen molarrek oso antzekoak dira eta (1).





6. Irudia

Bolumen exkluituaren edozein teoria erabiliz, Dondos/Benoit-ena adibidez, K polimeroaren dimentsio ez-perturbatuak kalkulatzeko interesgarria da.

$$\frac{1}{[\eta]} = -A_2 + \frac{A_1}{M^2}$$

A_1 eta A_2 parametroen eta K_Θ eta B -ren (elkarrekintza barne molekularra eta molekulen arteko elkarrekintza hurrenez hurren) zera da:

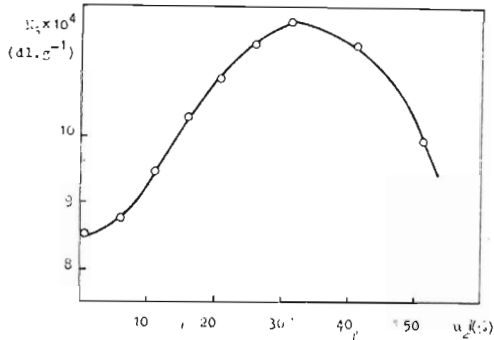
$$K_\Theta = A_1^{-1}$$

$$B = \frac{A_2}{A_1^2 \cdot 0,51 \cdot \Phi_0} =$$

$$= \frac{A_2}{K_\Theta^{-2} \cdot 0,52 \cdot \Phi_0}$$

hemen $\Phi_0 = 2,5 \cdot 10^{21}$ delakoa Flory-ren konstante "unibertsa-la" delarik, biskositate intrintsekoa dl/g-tan adierazten denean.

7. irudian ikusten denez, u_2 konposaketa gehiagotzerakoan K_Θ poliestirenoaren dimentsio ez-perturbatuak handitu egiten dira. Poliestireno/ α -metilestireno (dimeroa) motako konplexu bat formatzen da, poliestirenoaren haril makromolekularran, α -metilestirenoaren (dimeroa) adsortzio preferentziala ematen bait da (Benoit, (3)). Katearen zurruntasunaren handikuntza honela bakoarrik azal dezakegu.



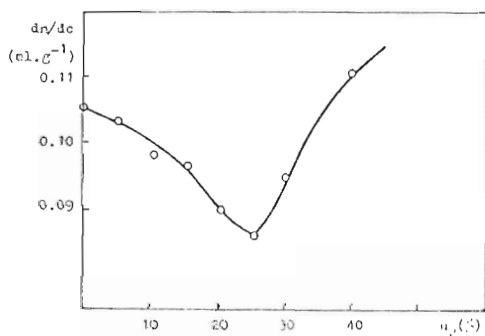
7. Irudia

Emaitza hau eta u_2 konposaketarentzat Mark/Houwink/Sakurada-ren a exponentearen aldageta kalkulatzekoan (1. irudia) lorturikoa

komunztatu egiten dira.

2.irudian aztertzen den bezala, α -metilestirenoaren (dimeroa) $u_2 \approx 30\%$ -etik gora, solbatazioaren inbertsioagatik, poliestirenoa gero eta zurruntasun txikiagokoa egiten da.

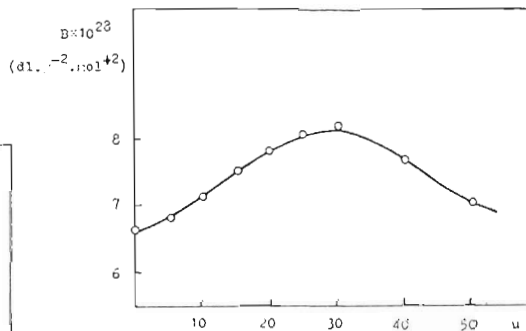
B molekulartereko elkarrekintzaren (8.irudia), antzeko jokatibidea dauka. $0 < u_2 < 30\%$ tartean haril makromolekularran gertatzen den α -metilestirenoaren (dimeroa) adsortzioa hazkorra denez, B parametroaren gehikuntza bat agertzen da.



8. Irudia

Azkenean, nahasketa bitarrean poliestirenoaren dn/dc parametroaren aldakuntza neurtu dugu, eta lorturiko emaitza 9.irudian agertzen da. Emaitza biskosimetrikoak aztertuz, $0 < u_2 < 25\%$ α -metilestireno (dimeroa) delako tartean, naha

te bitarraren konposaketan gertatzen den dn/dc -aren aldakuntza, itxaroten zena da. Ostera, konposaketa honetatik gora ematen den gehikuntza itzela oso zaila da azaltzeko. Poliestirenoak konformazio-aldaketa bat pairatzen duela pentsa liteke, baina ez biskositate inbertintsekoaren neurketek eta ez K_θ eta B parametroek ere, ez dute adierazten horrelako fenomenorik egon behar duenik.



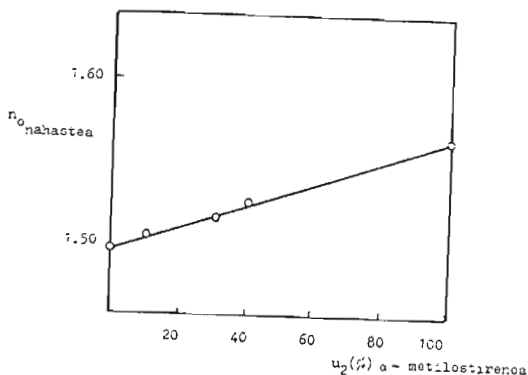
9. Irudia

Kontzentrazioaren eraginez ematen den errefrakzio-indizearen gehikuntza, zera da:

$$\frac{dn}{dc} = \bar{v} (n_1 - n_0)$$

hemen \bar{v} delakoa polimeroaren bolumen espezifiko partziala da;

n_1 eta n_o , poliestirenoaren eta nahaste bitarraren errefrakzio-indizeak direlarik, hurrenez hurren. Errefrakzio-indizea konposaketaren tarte guztian (10. irudia) normalki aldatzen dela eta K_θ eta B parametroen datuen araberak, \bar{V} magnitudearen aldaketa txikia izango dela (polimeroak ez baitu gogorki aldatzen bere konformazioa) kontutan harturik, dn/dc parametroan aztertutako anomalia, poliestirenoaren errefrakzio-indizea aldatzerakoan sor daiteke soilik, beraren polarizagarritasuna aldatzerakoan seguraski (Huglin, (4)).



10. Irudia

ERREFERENTZIAK

- (1) A. ZIVNY, J. POUCHLY eta K. SOLC, *Collec, Czech, Commun*, 32, 2753, (1967)
- (2) A. DONDOS eta H. BENOIT, *Polymer* 18, 1161, (1977)
- (3) H. BENOIT, *Komunikazio pertsonala*, (1981)
- (4) R. W. HOLMES, M. B. HUGLIN and M. K. LAI, *Int, J. Biolog. Macromolecules*, 1, 23, (1979)

BIBLIOGRAFIA

- G. CHAMPETIER eta L. MONNERIE, *Introducción a la Química macromolecular*, Espasa Calpe, (1973)
- CH. SADRON, *Dilute Solutions of rigid particles*, Herman, (1953)
- M. B. HUGLIN, *Light Scattering in Polymer Solutions*, Academie Presso, (1975)