

**PATTERSON-EN EREDU  
LABURTUAREN APLIKAZIOA  
poli-(propilen oxido)/bentzeno  
SISTEMAREN TERMODINAMIKAN**

J.M. ELORTZA, M.J. FERNANDEZ-BERRIDI eta J.J. IRUIN

Makromolekulen Departamentua

KIMIKA FAKULTATEA - EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

P.K. 1072 - DONOSTIA

*SUMMARY: The Patterson's simplified model of the equation-of-state theory has been applied in order to understand experimental thermodynamic properties of the mixture poly(propylene oxide)/benzene, mainly the reduced residual chemical potential. With the aid of the characteristic magnitudes of the components, we have unfolded the above mentioned parameter in the contributions that theory predicts, trying to clarify the factors which make it temperature dependent.*

Activity coefficients of the solvent were measured by vapour pressure osmometry and from these data, the interaction energy between the unlike segments and molecules in the mixture was  $\chi_{12} = 1,7 \text{ cal/cm}^3$ . This value results not only from interactions between the aromatic ring of benzene and the ether group of the polymer, but also from the necessary energy for promoting the breaking of the hydrogen bonds resulting from the terminal hydroxyl groups of the polyoxide.

We have calculate the theoretical  $\chi$ -T relationship which showed a parabolic tendency with two critical temperatures far below and above room temperature as corresponds to the good solvent, chloroform.

## sarrera

Flory-k eta laguntzaileek sortutako egoera-ekuazioaren teoria (1) Prigogine-ren eredu orokorra goan oinarrituta dago: teoria horren bidez polimero/disolbatzaile sistemaren konportamolde termodinamikoa azaldu nahi izan da; bertan, nahastean nahasgarritasun-tarteak ere sartzen direlarik. Lortu diren akuerdo kuantitatibog etatik aparte, oso onak zalantzarik gabe, konposagai puruen datuak eta ekuazioak oso konplexuak direla eta, teoriaren maneia sarritan oso zaila gerta daiteke.

Askoz errazagoa erabiltzen eta oso argia interpretazio kualitatiboak egiteko Patterson-en hurbilketa da (2). Hauxe da, hain zuzen, lan honetan erabiliko duguna, eta garrantzi handia eman go diegu zenbait faktoreri, batez ere magnitude termodinamiko en balioetan eragina dutenei.

Erabilitako teknika experimentalak, lurrin-presiozko osmometria, guztiz frogatua izan da jadanik gure laborategian (3,4) me-

todo egokia bezala polimero/disolbatzaile disoluzioen magnitude termodinamikoaren determinazioan. Kontzentrazio-tartearen bolumen-zatikia 0,5 delako da. Poli(propilen oxido)/bentzeno sistema oso egokia da aukeratu dugun teknika honetarako, merkatuan oso pisu molekular baxuko laginak aurki bait daitezke; gainera, ez du karakterizaziorik behar GPC-an kalibrazio standard bezala erabiltzen bait da.

## experimentalak

Pentzenoa (Doesder, purua) gau oso batez kaltzio hidruroz tratatu zen, ondoren sodiozko hari-distilazioa egiteko. Poli(propilen oxidoa) (polipropilenglikola) standarda da, Waters etxeak GPC-ko kalibrazio-eredutzat sumintzatzen duenetarikoa. Beraren batezbesteko pisu molekularra pisutan  $M_w = 4.100$  da eta inongo tratamendurik gabe erabili zen.

Erabilitako lurrin-presiozko osmometroaren (Knauer) termistorek 25-70°C tartean lan egin dezakete. Kalibrazioa bentziloarekin (Pisu molekularra 211) egin zen.

Neurri bakoitzean termistoreetan, batean tanta bat disolbatzaile eta bestean tanta bat disoluzio ipini ondoren, Wheastone-ren zubiak ematen zuen neurria egonkortu arte, bizpalau minutu zain egoten ginen. Tanten neurri desberdinen eragina kentzearen, kontzentrazio bakoitzarentzat 20  $\mu$ l diz gutxienez egin zen neurketa. Lortzen ziren desbideraketak gutxitan iristen ziren 1%-raino. Edozein kasutan arazo experimental hauek bibliografian (3) aurki daitezke.

### emaitzak eta eztabaidak

Ezaguna den bezala, disolbatzailearen aktibitate-koefizientearen determinazioak energia aske molar partzialaren kalkulua dakar ondorioz:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1 \quad (I)$$

$\mu_1 - \mu_1^0$  delakoaren determinazioak zenbait temperaturatan, beraren osagai entalpiakoa eta entropiakoa ematen ditu. Lurrin-presiozko osmometriari disolbatzailearen aktibitate-koefizientea honelaxe kalkulatu daiteke (3):

$$\frac{\Delta R M_1}{1000 K} = - \ln a_1 \quad (II)$$

$\Delta R$  kontzentrazio jakin baten neurria izanik,  $M_1$  disolbatzailearen pisu molekularra, eta  $K$  kalibrazio-konstantea. Atzeneko honek bentziloaren kasuan bentzenotan, 29°C-tan 852 balioa du.

Polimero-disoluzioen termodinamikaz zenbait teoria desberdin daude, eta denetan energia aske molar partziala bi osagitan banatu ohi da: konbinatoriala soil-soilik den energia aske molar partziala eta hondar-energia askea:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = (\mu_1 - \mu_1^0)_{\text{konb.}} + (\mu_1 - \mu_1^0)_{\text{hondarra}} \quad (III)$$

Soil-soilik nahasteagatik egogorra desordenatuagoa lortzen da, ordenaziorako posibilitate gehiagoekin. Egoera desberdin eta bereizgarrien kopuru honek, Boltzman-en formularen arabera, entropia konbinatoriala bakar-bakarrik sortzen du; hau energia askearen parte bat da. Lehen parte hau, polimero/disolbatzaile nahastearen kasuan, Flory-k eta Huggins-ek kalkulatu zuten:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)_{\text{konb.}} = RT \left[ \ln(1 - \phi_2) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 \right] \quad (IV)$$

$\phi_2$  polimeroaren bolumen-zatikia izanik, eta  $x$  polimeroaren segmentu-kopurua; segmentuak disolbatzaile-molekularen bolumen berdina du.

Argi eta garbi dago badaude-  
 la beste faktore asko  $\mu_1 - \mu_1^0$  de-  
 lakoan eragina dutenak, baina be-  
 raien esanahia oso garbi ez da-  
 goena. Denak, hasieran behinik be-  
 hin,  $(\mu_1 - \mu_1^0)$  hondarra terminoan  
 sartu dira, eta konparatzeko as-  
 moarekin bakarrik modu honetan  
 idatzi dira:

$$(\mu_1 - \mu_1^0)_{\text{hondarra}} = RT\chi\phi_2^2 \quad (v)$$

$\chi$  parametro adimentsionala  
 izanik; honen bidez, energia aske  
 aren osagai honek hartzen duen  
 balioa konpara dezakegu.

Teorien desberdintasuna horre-  
 tan datza hain zuzen: zeintzu di-  
 ren teoria bakoitzarentzat  $(\mu_1 - \mu_1^0)$   
 hondarra eta  $\chi$  balioetan  
 eragina duten faktoreak. Horrela  
 Flory-Huggins-en hasierako formu-  
 lazioan (5) energia askearen hon-  
 dar-partea guztiz entalpikoa da,  
 hau da,  $(\mu_1 - \mu_1^0)$  hondarra, polimero/  
 disolbatzaile nahastea egitera-  
 koan absorbatutako edo askatuta-  
 ko beroa izango zen.

Fgoera-ekuazioaren teoriak  
 analisi hertsia osoa egiten du na-  
 hastearen termodinamikan parte  
 hartzen duten faktoreez; aterat-  
 zten diren ondorioak craintxe  
 bertan ikusiko ditugu kualitati-

boki.

Flory-Huggins-en expresioa  
 energia aske kombinatorialaren-  
 tzat ontzat emanez gero, egoera-  
 -ekuazioaren karakteristikak,  
 $(\mu_1 - \mu_1^0)$  hondarra edo  $\chi$  faktoree-  
 tan aurkituko dira.

Zalantzarik gabe bi konposa-  
 gairen nahasteak zenbait efektu  
 entalpiko ere sortuko du. Izatez,  
 lau interakzio-mota egon daitez-  
 ke: London-en dispertsio-indarrak,  
 dipolo-dipolo indarrak, dipolo di-  
 polo induzitua eta interakzio es-  
 pezifikoak deritzenak; hauek oro-  
 har hidrogeno-zubiak izan ohi di-  
 ra. Nahastea egindakoan, espezie  
 desberdinen arteko interakzioak  
 osagai puruetan zeuden inte-  
 rakzioekin konpara daitezke. Di-  
 ferentziahori interakzio-energia  
 da eta **exotermikoa edo endotermi-**  
**koa izan daiteke.** Interakzio-ener-  
 gia, bolumen unitateari **erreferen-**  
**tzen** zaionean,  $X_{12}$  ikurrak adie-  
 razten da. Dispertsio-indarrak ba-  
 karrik daudenean, osagai ezpo-  
 larrak edo ia ia ezpolarrak diran  
 kasuan adibidez,  $X_{12}$  normalean  
 positiboa izango da eta oso txi-  
 kia ( $\sim 4$  kcal/c.c.). **Balio** posi-  
 tibo handiagoak osagai **purue-**  
**tatik bat behinik behin, autoaso-**  
**ziazuta** dagoenean lortzen dira;  
 nahasterakoan indar horiek nahi

eta nahi ez eten behar dira eta hortik interakzio-parametroak hartzen duen balioa. Beste kasuetan autoasoziatzeko joerarik ez bada go  $\chi_{12}$  negatiboa izango da.

Bestalde, bi likidoak, generalean, bolumen aske desberdina izaten dute; bolumen askea likidoaren molekulak betetzen ez duten bolumena da eta molekulak duten mugimenduetatik sortzen da. Eta ez hori bakarrik, bolumen askearen aldaketa temperaturarekin, edo, antzerakoa dena, beraren expantsio-koefizientea, era berean desberdina izaten da. Polimeroak eta disolbatzaileak konparatuz gero, desberdintasunak nabariak dira, batez ere polimeroek duten bolumen aske txikiagatik. Polimeroek dituzten bolumen aske txikiak segmentu arteko loturengatik izan ohi dira. Era berean temperatura-gehikuntza batek emaitza askoz apalagoak ematen ditu polimeroetan; berajetan, lotura kobalenteengatik ez daude izan behar luketen zenbait askatasun-maila. Bolumen aske desberdina duten bi likido nahasterakoan nahastearen bolumen askeak ez dauka zer izan beharrik konposizioaren proportzionala. Nahasterakoan, bolumen askearen kontrakzioak edo expantsioak normalean interakzio-possibilitateak agortu edo are-

agotu egiten ditu, ukipen-energia osoan eragina sortuz.

Egoera-ekuazioaren teoriak (1) baliagarria edozein likidoren-tzat (purua edo nahaste homogeneoa), termodinamika estadistikoaren metodo klasikoa darabil; partizio-funtzio hurbildua idazten du lehenbizi teoria honek, ondoren beste magnitude termodinamikoak lortu ahal izateko. Aipatutako partizio-funtzioa errazago erabiltzen da, Prigoquine-ren (6) egoera parekideen (korrespondienteen) printzipioaren arabera, magnitude erreduzituak deritzenak erabiliz:

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad (VI)$$

$v^*$  molekulek zero absolutuan hartzen duten bolumena izanik,  $T^* = \epsilon^*/K$ ,  $\epsilon^*$  interakziozko hondar-energia izanik zero absolutuan, eta  $P^*$  presioa, expresio hau betetzen duena:  $P^*v^* = KT^*$ . Magnitude erreduzituak erabiliz, presio atmosferikoan ( $\tilde{P} \approx 1$ ,  $P^*$  oso handia bait da), expresio hau lor daiteke:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{v}^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{4/3}} \quad (VII)$$

Deribatuz beste expresio hau lortzen da:

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad (\text{VIII})$$

$$P^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (\text{IX})$$

$\alpha$  expantsio-koefizientea izanik. Hemendik  $\tilde{v}$  lor daiteke ondoren  $v^*$  ateratzeko.  $\tilde{v}$  jakinez gero,  $\tilde{T}$  eta  $T^*$  atera daitezke. Presio karakteristikoa hemendik aterako dugu:

Horretarako konpresibilitate-koefizientea,

$$K_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad \text{eta} \quad \alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

ezagutu behar dira.

#### I. TAULA

PPO eta bentzenoaren parametro karakteristikoak 29°C-tan

	<u>Bentzenoa</u>	<u>PPO</u>
$v_{sp} \text{ cm}^3/\text{g}$	1.1506	1.0031
$\alpha \times 10^3 \text{ K}^{-1}$	1.280	0,7999
$\tilde{v}$	1.3055	1.2074
$v_{sp}^* \text{ cm}^3/\text{g}$	0.8813	0.8307
$T^* \text{ K}$	4636.9	5988.4
$\gamma \text{ cal/cm}^3 \cdot \text{K}$	0.296	0.276
$P^* \text{ cal/cm}^3$	152.4	121.6

I. Taulan magnitude karakteristikoen ( $P^*$ ,  $v^*$ ,  $T^*$ ) balioak ikusten dira. Denak bibliografian (7), (8), (9), (10), (11) aurki daitezkeen dentsitate,  $\alpha$  eta  $K_T$  balioetatik atera dira.

tude karakteristikoetatik lortuak beraiek, ez dira behar. (VII) egoera-ekuazioa egurats-presioan (presio atmosferikoan) erabili behar da.

Egoera-ekuazioaren teoria era biltzeko batezbesteko magnitudeak besterik, konposagai puruen magni

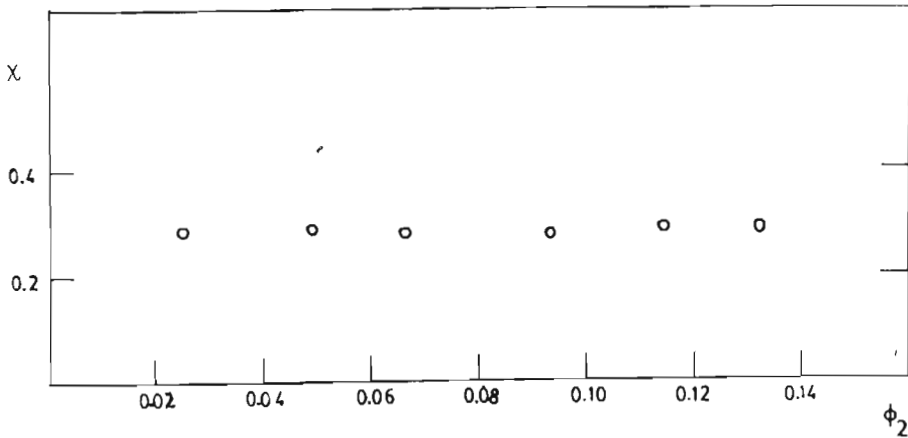
Patterson-en tratamenduan honelaxe idazten da  $\chi$  parametro karakteristikoen funtzioan:

$$\frac{\chi}{M_1 v_1^*} = \frac{P_1^*}{RT_1^*} \left[ \frac{\tilde{v}_1^{1/3}}{\tilde{v}_1^{1/3} - 1} \left( \frac{X_{12}}{P_1^*} \right) + \frac{\tilde{v}_1^{1/3}}{2(4/3 - \tilde{v}_1^{1/3})} \tau^2 \right] \quad (X)$$

$$\tau = 1 - \frac{T_1^*}{T_2^*} \quad \text{izanik (XI)}$$

Kortxetean arteko lehenbiziko oaturaria,  $X_{12}$  terminoa du honek, nahastearen osagai interkzionala edo ikupen-osagaia da; bigarren batukaria osagai puruen bolumen askearen desberdintasunetik sortua da.

I. irudian  $\chi$ -ren zenbait balio zenbait kontzentraziotan ikusten dira. Esan beharra dago  $\chi - \phi_2$  erlazioaren konportamolde normala markur paraboliko malda positiboduna ematea dela, nahiz eta zenbait kasutan irudian agertzen diren bezalakoak ere eman. Gertakizun hau, hala ere, mesedegarria da. Patterson-ek bere ereduari kontzentrazioarekiko  $\chi$ -aren aldakuntza arbuia-tzen bait du. Eta hau da arrazoia zergatik ez den normalean akuerdo batetara iristen eredu laburtuaren eta emaitza experimentalen artean.



1 Irudia

Irudiaren arabera tarte osoan batezbesteko balio bat hartzeak oso bidezkoa dirudi: balioa hauex da:

$$\chi = 0.282$$

(X) ekuazioa eramanda konposagai puruen magnitude karakteristikoekin batera, balio hau lortzen da  $\chi_{12}$  parametroarentzat:

$$\chi_{12} = 1.7 \text{ cal/cm}^3$$

Balio hau antzerako beste zenbait sistemarekin aldera daiteke. Horrela, laborategi honetako emaitzek (4) honelako balioak eman zituztuz:  $\chi_{12} = 1.8 \text{ cal/cm}^3$  Polietilen oxidotolueno sistemarentzat, pisu molekular antzekoarekin. Booth eta Devoy-k (9), orain dihardugun sistema berarekin,  $\chi_{12}$  parametroarentzat -2 eta -3  $\text{cal/cm}^3$  arteko balioak lortu zituzten, polimeroaren pisu molekularra  $1,5 \times 10^6$  izanik. Pisu molekular handi honek hidroxilo-taldeak kopurua txikiagoa egiten du, ondorioz polimeroen autoasoziazio-kapazitatea txikituz; autoasoziazioak  $\chi_{12}$  parametroan balio positiboak ematen ditu. Gaur egun amai taldeetan metilatutako pisu molekular baxuko polioxidoekin lan egiten ari da horrela, konparazioz, amai-hidroxiolen efektua ikusteko.

II. irudian  $\chi$ -aren dependetzia disolbatzailearen bolumen erreduzituaren ( $\chi/M_1 v_1^* \equiv \frac{\chi}{\tilde{v}_1}$  eraraurrean ikus daiteke. Kontutan izan behar da  $\tilde{v}_1^{1/3}$  delakoaren aldakuntz tarte, (VIII) ekuazioaren arabera, 1-etik  $\frac{4}{3}$  -raino doala. Horrela da, sistema zero absolutuan dugunean,  $\alpha = 0$  da eta  $\tilde{v}_1^{1/3} = 1$ ; disolbatzailearen tenperatura kritikoa ( $562.1^\circ\text{K}$  berrizentzen kasuan)  $\alpha = \infty$  da eta  $\tilde{v}_1^{1/3} = 4/3$ . Normalean honelako tenperaturak lortzea oso zaila da, polioxidoak erraz degradatzen direlako. Fandako irudian  $\chi$  bere bi osagaietan banatu da. Bi osagaiok, lehen aipatu den bezala bata interakzionala da eta bestea bolumen askeagatik sortua.

Flory-Huggins-en teoria (5)

$\chi$ -aren balio kritikoa, non horrik gora fase-separazioa gertatzen bait da, ekuazio honekin lortzen da:

$$\chi_{\text{kritikoa}} = \frac{1}{2} \left[ 1 - x^{-1/2} \right]^2 \quad (\text{XII})$$

$x$  segmentu-kopurua, (IV) ekuazioa definitu dugun bezala, izanik; ekuazioaren teoria modu honetara definitzen da:

$$x = \frac{V_2^*}{V_1^*} = \frac{M_2 v_{sp,2}^*}{M_1 v_{sp,1}^*} \quad (\text{XIII})$$

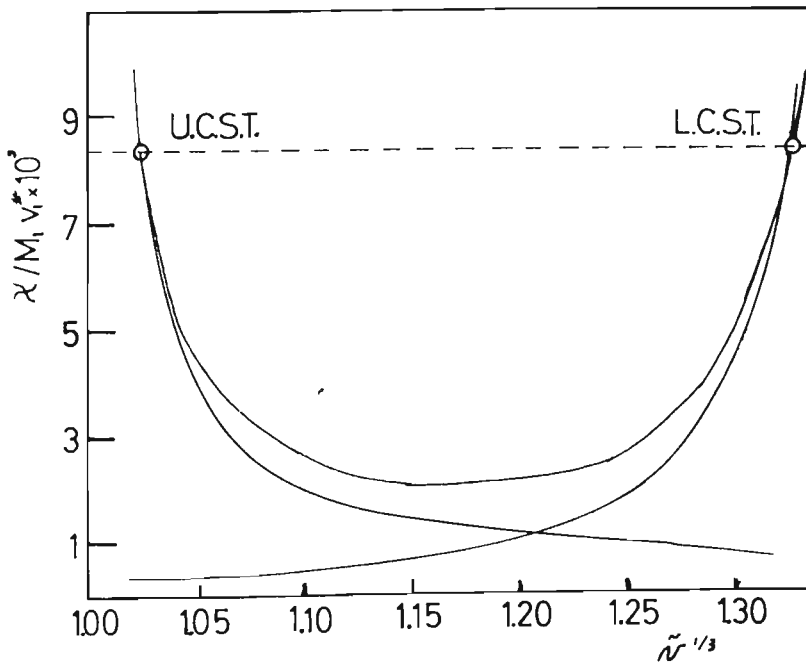


Gure kasuan beraz,  $x = 49.5$  izango da. (XII). ekuazioan sartuz gero:

$$\frac{\chi_{\text{kritikoa}}}{M_1 V_1^*} = \frac{\chi_{\text{kritikoa}}}{V_1^*} = 8.35 \times 10^{-3}$$

Hau ere irudian ikusten da marra ez-jarraiaz.

Ikus daitekeen bezala zuzenak (marra ez-jarraiak) bi puntutan ebakitzen du  $\chi/V_1^*$  makurra eta puntu hauek nahasgarritasun-baldintza kritikoak ematen dituzte. Baldintzok berdin betetzen dira zain temperatura igoaz zein jeitsiz.



2. Irudia

Temperatura baxuetan ( $\tilde{v}_1^{1/3}$  baxuak) azaltzen den ebakidura puntua U.C.S.T-a da (Upper Critical Solution Temperature): gure kasuan temperatura hori  $-205.7^\circ\text{C}$ -koa da. Flory-Huggins-en teoriak aurrean zuen temperatura bakarra U.C.S.T-a izan zen. Hala ere egoera-ekuazioaren teoriak temperatura igotzerakoan ere nahasgarritasun-tenperatura kritikoa aurrean du. Temperatura honi L.C.S.T.-a (Lower Critical Solution Temperature) deritzo; gure kasuan temperatura hori benzenoaren temperatura kritikotik gertu azaltzen zaigu  $279^\circ\text{C}$ -tan. Argi eta garbi dago bi temperat<sup>u</sup>ra kritikoen arteko tartea oso zabala dela, eta lan-tenperatura normaletan polimeroa guztiz nahasgarria da, disolbatzaile on bati daokion bezala. Baina adibi<sup>de</sup>ak garbi utzi du nahasgarritasun-tartea konposagaien bolumen askearen desberdintasunaren men-

peko dela, eta baita interakzio-energiaren menpekoea ere. Honela bada sistema asko daude, tenperatura kritikoa giro-tenperatura-tik gertu dutenak, beraien nahasgarritasun-tartea askoz estuagoa dena.

Arqi utzi behar den beste gauza zera da, egindako kalkuluan  $\chi_{12}$  konstantea suposatu dela tenperatura guztietan, eta hau ez da egia, tenperaturak eragin handia bait du aipatutako interakzioen gainean. Arrazoi honi beste bat gehitu behar, hau da,  $\chi$  kontzentrazioarekin aldatzen dela, eta lan honetan lortu diren ondorio kuantitatiboak ezer balio txikia eman behar zaiela. Hala eta guztiz ere garrantzi kualitatiboa arras frogatua geratu da.