

# POLIMERNE OTOPINE

Praktična važnost poznavanja **interakcija polimer-otapalo**:

-u **preradi polimera** (npr. brojna vlakna i filmovi (folije) dobivaju se iz otopine, lakovi i adhezivi su polimerne otopine)

-u **upotrebi proizvoda** načinjenih od polimera (kontakt s različitim kapljevitim medijima-važno je da je proizvod **inertan** na medij -nema interakcija)

Sustave polimer-niskomolekularna kapljevina dijelimo na **prave polimerne otopine**, **koloidne disperzije** i **gelove**.

## Karakteristike prave otopine

- afinitet među komponentama
- spontanost nastajanja
- konstantnost koncentracije tijekom vremena (pri konstantnom tlaku i temperaturi)
- homogenost-jednofazni sustav
- termodinamička stabilnost-nastajanje otopine praćeno je smanjenjem Gibbsove slobodne energije (pri konstantnom tlaku i temperaturi)

Svi polimeri nisu **topljivi**.

Proces otapanja topljivih polimera može biti **vrlo spor** (nekoliko dana ili tjedana)

Dugački lanci, s velikim brojem segmenata, tvore “klupka” koja se mogu ispreplitati.

Brojne **intra- i intermolekularne sile** (disperzijske, dipol-dipol, dipol-inducirani dipol, vodikove veze) “drže” klupka zajedno.

Kapljevina može biti za određeni polimer:

“dobro” otapalo

“loše” otapalo ili “neotapalo”

Prema Billmeyeru (1975) proces otapanja se odvija u dva stupnja:

## 1. Bubrenje polimera

(molekule otapala prodiru među polimerne molekule stvarajući, nabubrenu gelastu masu)

## 2. Otapanje

**Neograničeno bubrenje** -bubrenje koje spontano prelazi u otapanje

Ako su **interakcije polimer-otapalo** jače od privlačnih sila **polimer-polimer** segmenti polimernog lanca apsorbiraju molekule otapala, (povećava se volumen polimerne “matrice”, polimer se “oslobađa” iz klupčastog oblika)

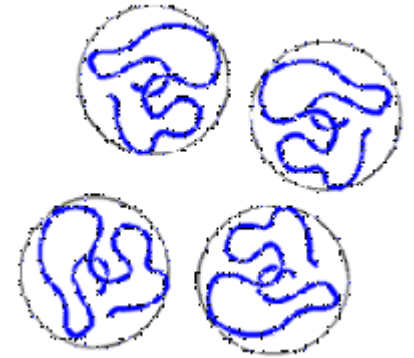
Segmenti polimernog lanca su “solvatirani” a ne agregirani kao u slučaju čvrstog stanja.



Polimerne  
molekule u  
čvrstom  
stanju



Nabubreni  
gel u  
otapalu



Difuzija  
“oslobođenih”  
klupka iz gela u  
otopinu

Shema procesa otapanja polimernih molekula

Nabubreni polimer je zapravo **otopina niskomolekulne kapljevine (otapala) u polimeru** i može određeno vrijeme koegzistirati sa slojem čistog otapala. Nakon nekog vremena počinje spora difuzija polimernih molekula u otapalo.

**Polimerni lanci i u otopini zadržavaju konformaciju klupka.**

Polimerno klupko zajedno s molekulama otapala koje ispunjavaju slobodni prostor između segmenata zauzimaju volumen koji se naziva **hidrodinamički volumen** polimernog klupka.



**Ograničeno bubrenje** -polimer apsorbira otapalo ali ne dolazi do spontanog nastajanja prave otopine (polimerni lanci se kompletno ne odvajaju jedni od drugih)

Dvije faze koje koegzistiraju:

- ”otopina” otapala u polimeru

- čisto otapalo (ako je polimer potpuno netopljiv) ili razrijeđena otopina polimera u otapalu

Potrebno je razlikovati **ograničeno bubrenje linearnih i umreženih polimera**.

U slučaju linearnih polimera proces je analogan djelomičnom miješanju kapljevina: **pod određenim uvjetima** (temperature, koncentracije komponenata) **bubrenje je ograničeno**. Međutim, ako se uvjeti na odgovarajući način promijene (porast temperature npr.) dolazi do otapanja.

**Ograničeno bubrenje linearnih polimera** upućuje da je energija interakcija polimer-polimer veća od energije interakcija polimer-otapalo.

Povećanje temperature može narušiti “veze” između polimernih molekula i ograničeno bubrenje prelazi u neograničeno.

**Umreženi polimeri** -prostorna mreža polimernih lanaca povezanih **kemijskim vezama** -lanci se ne mogu odvojiti ni na kojoj temperaturi

**Umreženi polimeri su netopljivi** ali mogu bubriti stvarajući gel.

# Stupanj i kinetika bubrenja

Koliki je kapacitet polimera za bubrenje?

Izražavamo ga **stupnjem bubrenja** koji predstavlja količinu kapljevine (ili njezine pare) koju apsorbira jedinična masa ili jedinični volumen polimera

Stupanj bubrenja može se odrediti **gravimetrijskom** ili **volumetrijskom** metodom

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o}$$

$m_o$ -masa polimera prije bubrenja  
 $m$ -masa nabubrenog polimera

$$\alpha = \frac{V - V_o}{V_o}$$

$V_o$ -volumen polimera prije bubrenja  
 $V$ -volumen nabubrenog polimera

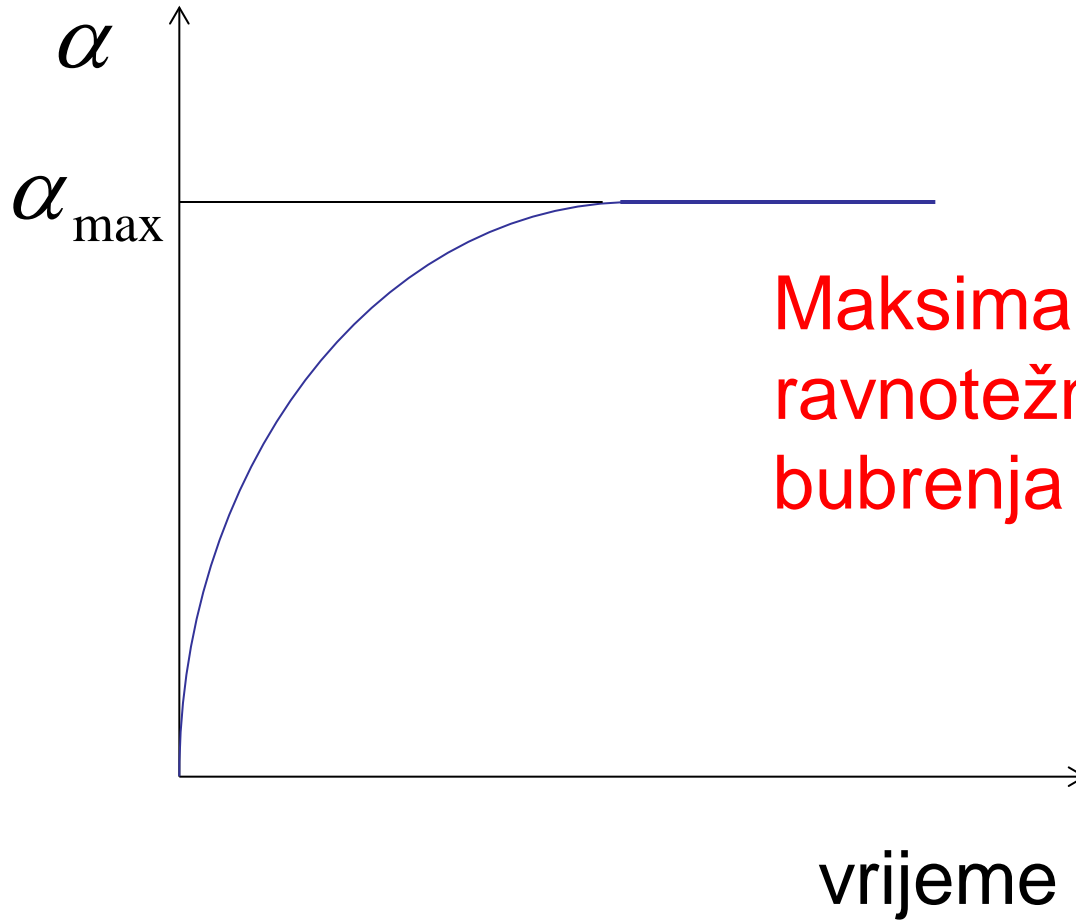
Stupanj bubrenja može se odrediti samo za polimere koji ograničeno bubre.

Kod neograničenog bubrenja (otapanja) masa uzorka se smanjuje.

Stupanj bubrenja mijenja se s vremenom.

Tipična ovisnost

$$\alpha = f(t)$$



**Maksimalni ili  
ravnotežni stupanj  
bubrenja**

## Faktori o kojima ovisi bubrenje i topljivost polimera:

- kemijska priroda polimera i otapala
- molekulska masa polimera
- fleksibilnost polimernog lanca
- gustoća “pakiranja” makromolekula
- (ne)homogenost kemijskog sastava lanca
- kristalnost polimera
- postojanje i gustoća umreženja
- temperatura



# Kemijska priroda polimera i otapala

Općeniti princip da “**slično otapa slično**” može se primijeniti i na polimere

Polarne makromolekule (poliakrilna kiselina, poliakrilamid, polivinilalkohol) su npr. topljive u vodi

Nepolarni ili slabo polarni polimeri (polistiren, polibutadien, poliizopren...) su topljivi u nepolarnim otapalima.

**Kriterij za “sličnost”** -sličnost u energijama međumolekulnih interakcija

Kao mjera međumolekulnih interakcija često se koristi **parametar topljivosti**,  $\delta$

$$\delta = \sqrt{CED}$$

CED-engl. cohesive energy density ("gustoća kohezijske energije")

$$CED = \frac{E}{V_m} \longrightarrow \begin{array}{l} \text{"molarna kohezijska energija"} \\ \text{molarni volumen} \end{array}$$

Kod kapljevina se može pretpostaviti da je **molarna kohezijska energija** pri beskonačno malom tlaku  $\approx$  **molarnoj unutarnjoj energiji isparavanja**

$$E \approx \Delta U_i$$

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta U_i}{V_m}}$$

Uz pretpostavku da je volumen kapljevine  $\ll$  volumena pare i da se para ponaša kao idealni plin, slijedi

$$\Delta U_i = \Delta H_i - RT$$

$\Delta H_i$  - molarna entalpija isparavanja

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_i - RT}{V_m}}$$

Jednodimenzijski ili  
Hildebrandov  
parametar topljivosti

Clausius-Clapeyronova  
jednadžba:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{isp}}{RT^2}$$

ili iz različitih empirijskih relacija:

$$\Delta H_i = f(T_v); f(a); f(p_{kr}) \dots$$

↓  
Van der Waalsova  
konstanta

Prema Hildebrandu:

“Dobro” otapalo za dani polimer ima parametar topljivosti vrlo blizak ili identičan parametru topljivosti polimera.

$\delta$  polimera?

Ne mogu se prevesti u parno stanje (a da pritom ne degradiraju)- indirektno određivanje parametra topljivosti polimera

# Određivanje parametra topljivosti polimera

## Metoda “spektra” otapala

Unutar niza otapala, s rastućim vrijednostima parametra topljivosti, postoji **skupina otapala u kojima je dani polimer topljiv.**

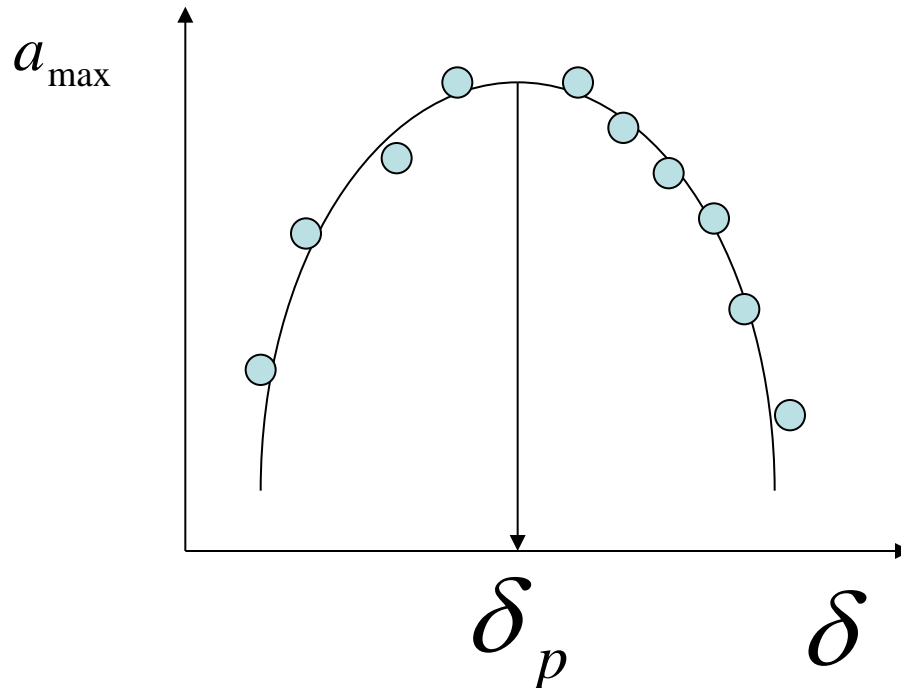
Uzima se da je  **$\delta$  polimera** približno jednak parametru topljivosti otapala koje odgovara **središtu “područja topljivosti”**

Solvent	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	H-Bonding Strength <sup>4</sup>
Chlorobenzene	9.5	p
Methylene chloride	9.7	p
Dipropyl phthalate	9.7	m
1,1,2,2-Tetrachloroethane	9.7	p
Ethylene dichloride	9.8	p
Acetone	9.9	m
1,2-Dichlorobenzene	10.0	p
Diethyl phthalate	10.0	m
Ethylene glycol diacetate	10.0	m
Di(propylene glycol)	10.0	s
Carbon disulfide	10.0	p
1,4-Dioxane	10.0	m
Propylene glycol methyl ether	10.1	m
Aniline	10.3	s
Methanol	14.5	s
Ethylene glycol	14.6	s
Ethylene carbonate	14.7	m
Glycerol	16.5	s
Water	23.4	s

## Metoda bubrenja

-Određivanje stupnja bubrenja djelomice umreženog polimera u nizu otapala.

Polimeru se dodjeljuje vrijednost parametra topljivosti onog otapala u kojem je dobivena najveća vrijednost ravnotežnog stupanj bubrenja.

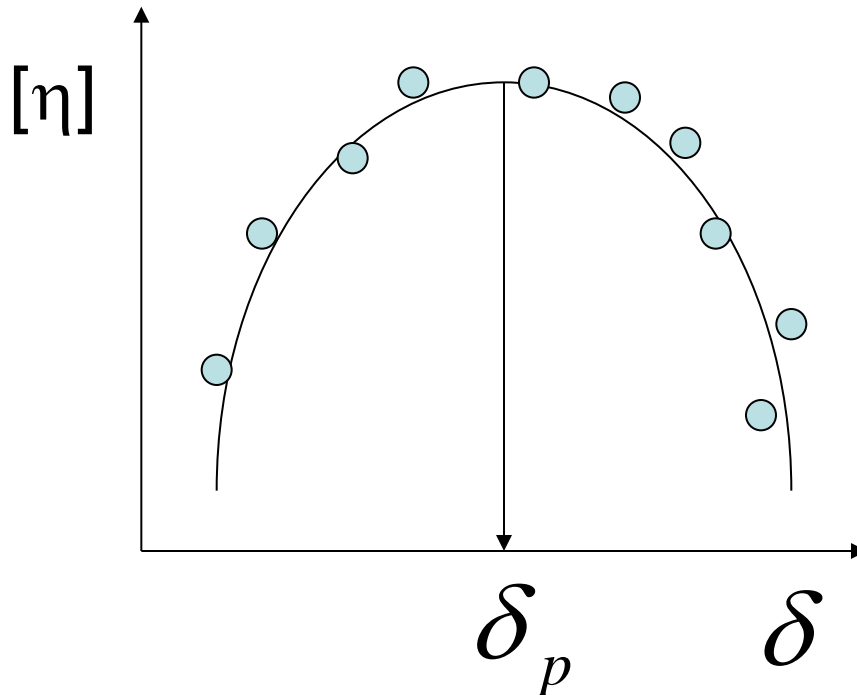




## Metoda “granične viskoznosti”

-Određivanje granične viskoznosti,  $[\eta]$ , u nizu otapala.

Polimeru se dodjeljuje vrijednost parametra topljivosti onog otapala u kojem je dobivena maksimalna vrijednost granične viskoznosti



## Računska metoda

-zbrajanje tzv. konstanti molarnog privlačenja atoma odnosno strukturnih skupina,  $F$

$$\delta = \frac{\sum F}{V_m} = \frac{\rho \sum F}{M}$$

Table 3-2 Molar Attraction Constants at 25°C

Group	Molar Attraction Constant, F (MPa) <sup>1/2</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		
	Small <sup>18</sup>	Hoy <sup>18</sup>	Van Krevelen <sup>20</sup>
-CH <sub>3</sub>	438	303	420
-CH <sub>2</sub> -	272	269	280
>CH-	57	176	140
>C<	-190	65.5	0
-CH(CH <sub>3</sub> )-	495	(479)	560
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	686	(672)	840
-CH=CH-	454	497	444
>C=CH-	266	422	304
Phenyl	1504	1398	1517
<i>p</i> -Phenylene	1346	1442	1377
-O- (ether)	143	235	256
-OH	—	462	754
-CO- (ketone)	563	538	685
-COO- (ester)	634	668	512
-OCOO- (carbonate)	—	(904)	767

Pokazalo se da za otopine u kojima postoje **polarne sile** i/ili **vodikove veze** sličnost parametra topljivosti otapala i otopljene tvari ne osigurava njihovu mješljivost

# Trokomponentni parametar topljivosti

Hansen (1967)

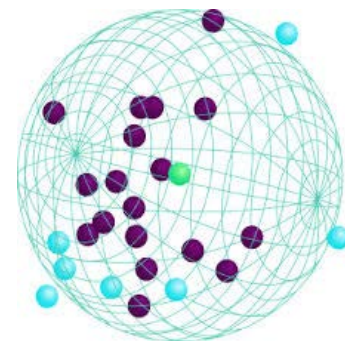
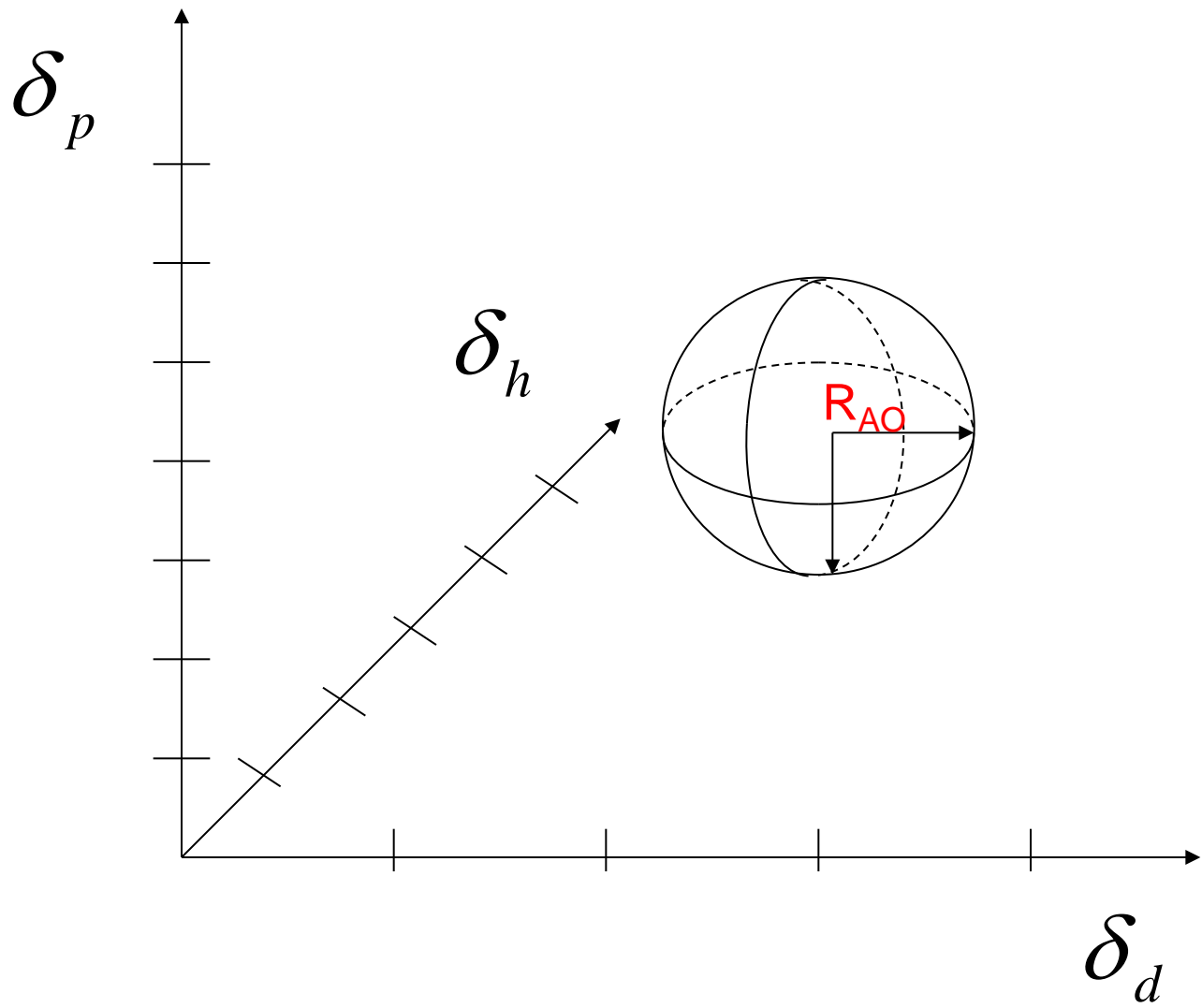
Parametar topljivosti promatra kao vektor sastavljen od komponenata koje predstavljaju disperzijske sile,  $\delta_d$ , polarne sile,  $\delta_p$ , i sile vodikovih veza,  $\delta_h$

$$\delta_o^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

<b>Solvents</b>	<b><math>\delta_d</math> MPa<sup>0.5</sup></b>	<b><math>\delta_p</math> MPa<sup>0.5</sup></b>	<b><math>\delta_h</math> MPa<sup>0.5</sup></b>	<b><math>\delta_t</math> MPa<sup>0.5</sup></b>
Water	15.6	16.0	42.3	47.8
MEK	16.0	9.0	5.1	19.0
IPA	15.8	6.1	16.4	23.5
Acetone	15.5	10.4	7.0	20.0
1-butanol	16.0	5.7	15.8	23.1
Methanol	15.1	12.3	22.3	29.6
DMSO	18.4	16.4	10.2	26.7
Glycerol	17.4	12.1	29.3	36.1
Propylene glycol	16.8	9.4	23.3	30.2
Ethylene glycol	17.0	11.0	26.0	32.9
Ethanol	15.8	8.8	19.4	26.5
1,4-dioxane	19.0	1.8	7.4	20.5
Propylene carbonate	20.0	18.0	4.1	27.3
Furfuryl alcohol	17.4	7.6	15.1	24.3
DMF	17.4	13.7	11.3	24.8
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	24.3

Prema Hansenu, koordinate svih otapala u prostoru  $\delta_d$  vs.  $\delta_p$  vs.  $\delta_h$  čine koherentan volumen, dok koordinate svih neotapala trebaju biti izvan tog volumena.

Uzimanjem jediničnog razmaka na  $\delta_d$  osi dva puta većim od onog na osima  $\delta_p$  i  $\delta_h$  Hansen dobiva sferično područje interakcija -"kuglu topljivosti"

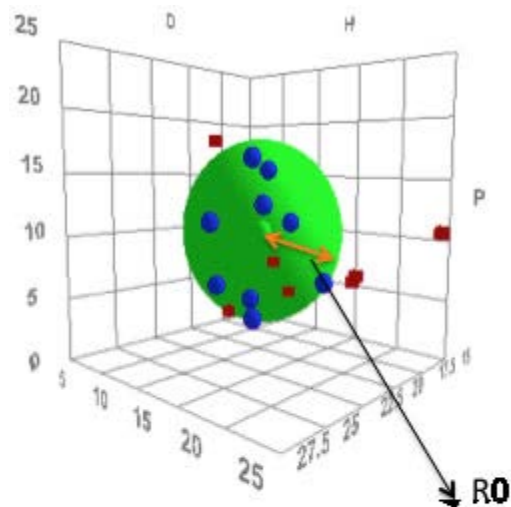




Otopljena tvar (polimer) karakterizira se koordinatama središta kugle i “polumjerom interakcija”,  $R_{AO}$

Udaljenost pojedine točke od središta kugle:

$$R_A^2 = 4(\delta_{d,s} - \delta_{d,o})^2 + (\delta_{p,s} - \delta_{p,o})^2 + (\delta_{h,s} - \delta_{h,o})^2$$



Opalički, Marica; Mencer, Helena Jasna

Pojam i značenje parametra topljivosti // *Polimeri*, **15** (1994), 4; 113-118.

## Molekulska masa polimera

U danom otapalu i pri određenoj temperaturi **s porastom molekulne mase polimera smanjuje se topljivost polimera.**

Ova činjenica se koristi pri **frakcioniranju** polimera (u frakcije užih raspodjela molekulnih masa)

## Fleksibilnost polimernog lanca

Mehanizam otapanja polimera sastoji se u odvajanju lanaca jednih od drugih i njihovoj difuziji u otapalo. Oba procesa ovise o fleksibilnosti lanca.

**Fleksibilni lanci mogu se gibati “u dijelovima”-** pomicanjem skupina ili segmenata. (Nije potrebno trošiti energiju na istovremeno kompletno odvajanje lanaca)

“Krti” polimerni lanci ne mogu se gibati “u dijelovima”. Na uobičajenim temperaturama energija interakcije s molekulama otapala nije dovoljna za kompletno odvajanje lanaca.

## Gustoća pakiranja makromolekula

Budući da energija interakcija ovisi o međusobnoj udaljenosti molekula **manja** “**gustoća pakiranja**” dovodi do **slabijih interakcija** između polimernih lanaca i do bolje topljivosti polimera.

## Nehomogenost kemijskog sastava lanca

Kemijski sastav mnogih polimera ovisi o uvjetima njihovog dobivanja.

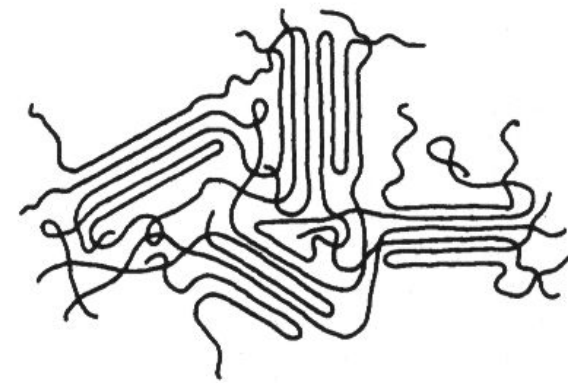
Npr. Različiti uzorci celuloznog acetata mogu imati različite stupnjeve acetiliranja...

Celulozni triacetat-samo djelomično mješljiv s ketonima i esterima

Celulozni acetat koji sadrži 54-57% acetilnih skupina je mješljiv s acetonom i drugim ketonima.

## Kristalnost polimera

Da bi otopili kristalaste polimere potrebno je **razoriti kristalnu rešetku** što zahtjeva znatnu energiju.

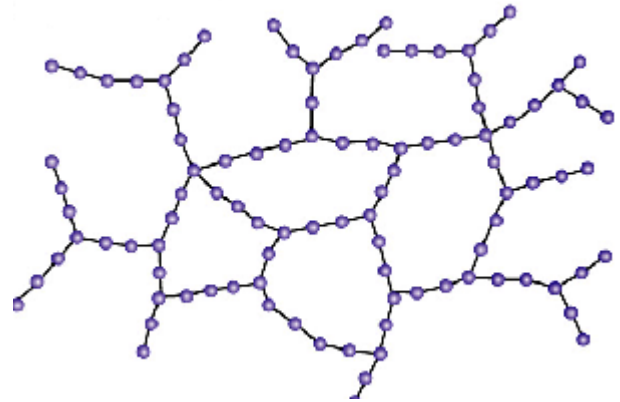


Na **sobnoj temperaturi** kristalasti polimeri su **u pravilu netopljivi** čak i u kapljevina slične polarnosti.

Npr. visoko kristalasti linearni polietilen (talište=135°C) može se otopiti u nekoliko otapala pri temperaturi višoj od 100°C

**Politetrafluoretilen nije topljiv ni u jednom otapalu ni pri jednoj temperaturi**

## Kemijska umreženja



Umreženja “inhibiraju” interakciju polimer-otapalo i sprečavaju “transport” polimera u otopinu.

Da bi polimer bio netopljiv dovoljna je samo jedna veza između svaka dva lanca (vulkanizacija gume)

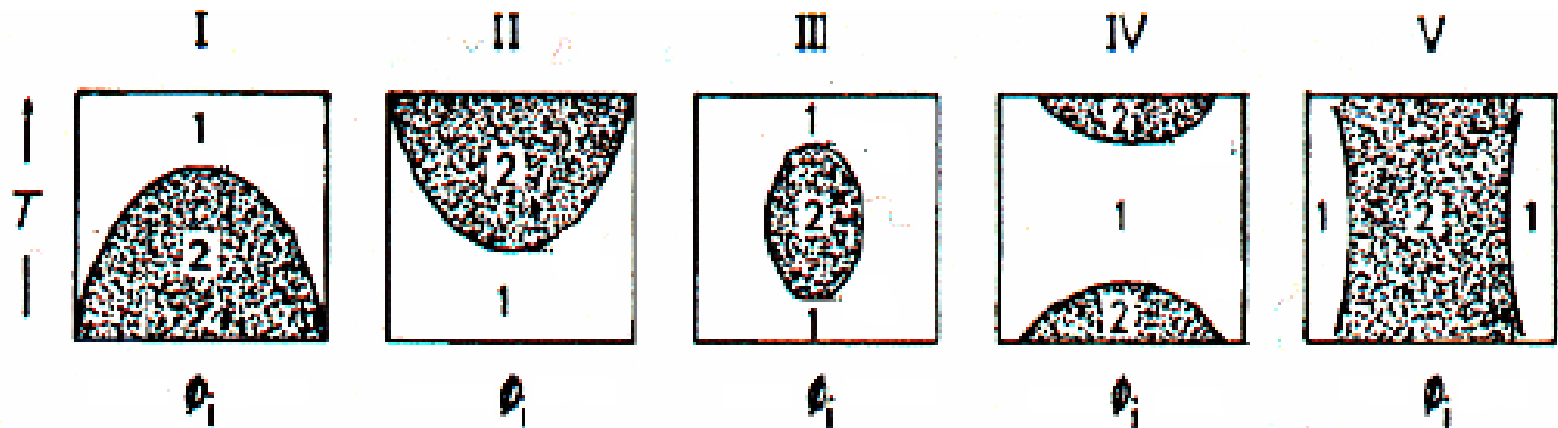


**Grananje** kod polimera u pravilu povećava topljivost, brzina kojom se otapanje odvija ovisi o vrsti grananja.

(Lanci koji sadrže dugačke grane uzrokuju gusto ispreplitanje što otežava pristup molekulama otapala).

# Temperatura

Topljivost polimera može se i poboljšati i pogoršati povišenjem temperature.



- I: Poly(styrene)–cyclohexane
- II: Poly(ethylene)–hexane (5 bar)
- III: Poly(oxyethylene)–water
- IV: Poly(styrene)–acetone (low molar mass)
- V: Poly(styrene)–acetone (high molar mass)

Polimerne su otopine **velike viskoznosti** i pri niskim koncentracijama, pokazuju **malu brzinu difuzije**, a otopljene makromolekule **ne prolaze kroz polupropusne membrane**.

# Koncentracijska područja polimernih otopina

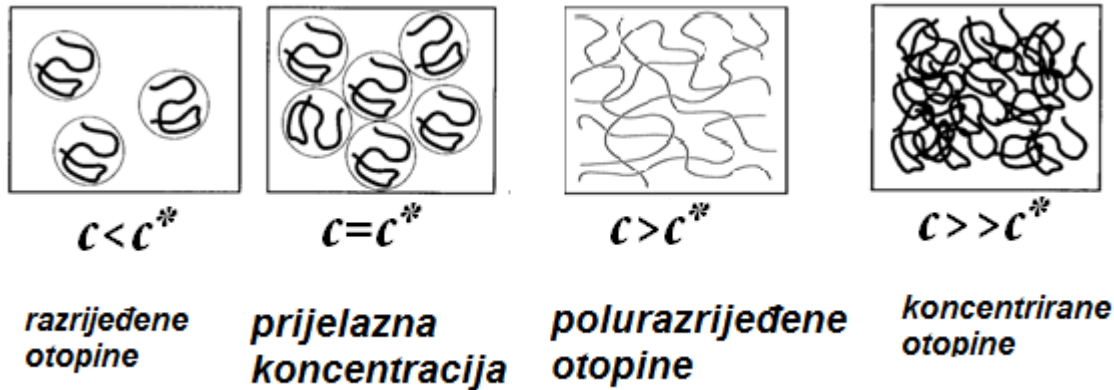
Ovisno o koncentraciji polimera u otopini polimerne otopine se dijele na **razrijeđene, polurazrijeđene te koncentrirane.**

## Razrijeđene otopine

Kod **razrijeđenih otopina** zbroj volumena domena zauzetih otopljenim makromolekulama znatno je manji od ukupnog volumena otopine.

**Određivanje molekulskih parametara** obično se provodi u **vrlo razrijeđenim otopinama** u kojima polimerne lance možemo zamisliti kao **izolirana klupka**. Zbog toplinskih fluktuacija klupka mogu doći u doticaj ali vrlo rijetko tako da su **međudjelovanja vrlo slaba**.





## Polurazrijeđene otopine

Sustav polurazrijeđenih otopina obuhvaća još uvijek prilično razrijeđene otopine čija koncentracija rijetko prelazi 10 mas.%.

**Polurazrijeđena polimerna otopina** je otopina u koncentracijskom području pri kojem se domene zauzete otopljenim makromolekulama počinju preklapati.

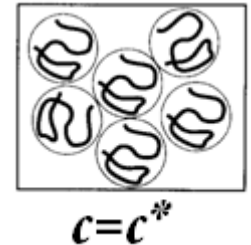
Otopine se počinju vladati poput polurazrijeđenih pri koncentracijama većim od *prijelazne koncentracije,  $c^*$* .

**Prijelazna** koncentracija ili koncentracija preklapanja je dakle koncentracija pri kojoj je zbroj volumena domena zauzetih otopljenim makromolekulama približno jednak ukupnom volumenu otopine.

Otopina je jednolikog sastava (bez velikih područja čistog otapala) i zadovoljava aproksimaciju srednjeg polja.

Koncentracija preklapanja može se definirati i kao omjer mase polimerne molekule i volumena klupka:

$$C^* \cong \frac{M / N_A}{\frac{4}{3} R_G^3 \pi}$$



Za polistiren molekulske mase  $M=3 \cdot 10^5$  g/mol i polumjera vrtnje  $R_G=21$  nm jednadžba predviđa  $C^*=0,013$  g/cm<sup>3</sup>.

Procjene  $C^*$  temeljene na određivanju  $R_G$  pokazuju da prijelaz iz razrijeđene u polurazrijeđenu otopinu leži u području 0,1 do 5 mas.%.

Prijelaz iz razrijeđenih u polurazrijeđene otopine povezan je s velikim promjenama u svojstvima tečenja polimernih otopina.

Pri koncentracijama većim od  $C^*$  na tečenje pretežito utječu međumolekulska međudjelovanja polimernih klupka dok pri koncentracijama manjim od  $C^*$  tečenje je pretežito određeno međudjelovanjima polimer-otapalo.



$$c \gg c^*$$

## Koncentrirane otopine

Otopine u kojima su i otapalo i polimer prisutni u približno istoj količini s obzirom na masu (50mas.%) pripadaju području koncentriranih otopina.

U tom se koncentracijskom području domene zauzete otopljenim makromolekulama preklapaju u takvoj mjeri da nije moguće međusobno razlikovati pojedine domene, a **sustav pokazuje svojstva slična svojstvima polimerne taline.**