

POVPREČJA IN PORAZDELITEV MOLEKULSKE MASE

Molekulska oz. molska masa polimerov je ključnega pomena za njihove uporabne lastnosti. Najbolj zanimive oz. koristne lastnosti polimernih materialov (npr. mehanska trdnost) so posledica prav njihove visoke molekulske mase.

Lastnosti polimernih materialov so močno odvisne od njihove molekulske mase. Različne uporabne lastnosti dosežejo optimalno vrednost pri različnih molekulskih masah. Na primer, mehanska trdnost polimerov narašča z molekulsko maso, polimere visokih molekulskih mas pa težje oblikujemo oz. predelujemo zaradi njihove zelo visoke viskoznosti. V takih primerih je potrebno najti smiseln kompromis.

Polimeri, za katere so značilne intermolekularne sile, dosegajo višje mehanske trdnosti pri nižjih molekulskih masah in obratno.

Polimeri so sestavljeni iz makromolekul, ki imajo različne molske mase (imajo različno število ponavljajočih se enot). To lastnost imenujemo polidisperznost in je posledica statistične narave poteka polimerizacije. Zato pri polimerih ne govorimo o molski masi, ampak o **povprečni molski masi** (enota g/mol) ali **povprečni molekulski masi** (brez enote, predstavlja razmerje med povprečno maso polimera in 1/12 mase atoma ^{12}C) in o **povprečni stopnji polimerizacije**.

Številčna povprečna stopnja polimerizacije (\overline{P}_n) je definirana kot:

$$\overline{P}_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} i x_i$$

kjer sta N_i število in x_i molski delež makromolekul z i monomernimi enotami v verigi.

Številčna povprečna molekulska masa (\overline{M}_n) pa je definirana kot:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} x_i M_i = M_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} i x_i = M_0 \cdot \overline{P}_n$$

kjer je M_0 molekulska masa ponavljajoče se enote. Torej je \overline{M}_n definirana kot količnik totalne mase polimera in totalnega števila polimernih molekul v vzorcu. \overline{M}_n določamo z meritvami koligativnih lastnosti razredčenih polimernih raztopin, ki so odvisne od molske koncentracije in ne od velikosti molekul (osmozni tlak, zvišanje vrelišča, znižanje zmrzišča, določanje končnih skupin).

Utežna povprečna stopnja polimerizacije (\overline{P}_w) je definirana kot:

$$\overline{P}_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \sum_{i=1}^{i=\infty} i w_i = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} i N_i}$$

kjer sta W_i masa in w_i masni delež makromolekul z i monomernimi enotami v verigi oz. s polimerizacijsko stopnjo i . w_i je definiran kot:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i} = \frac{i N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} i N_i}$$

Utežna povprečna molekulska masa (\overline{M}_w) pa je definirana kot:

$$\overline{M}_w = \overline{P}_w \cdot M_0 = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} i W_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} W_i} \cdot M_0 = M_0 \sum_{i=1}^{i=\infty} i w_i = \sum_{i=1}^{i=\infty} M_i w_i = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i}$$

\overline{M}_w določamo z meritvami sipanja svetlobe polimernih raztopin (sipanje svetlobe je večje za večje molekule) in hitrosti sedimentacije (hitrost sedimentacije je višja za večje molekule) pri ultracentrifugiranju.

☞ Primer izračuna številčne in utežne povprečne molekulske mase:

primer	Ni	Mi	Ni*Mi	wi	wi*Mi
	1	800000	800000	0,016	12800
	3	750000	2250000	0,045	33750
	5	700000	3500000	0,07	49000
	8	650000	5200000	0,104	67600
	10	600000	6000000	0,12	72000
	13	550000	7150000	0,143	78650
	20	500000	10000000	0,2	100000
	13	450000	5850000	0,117	52650
	10	400000	4000000	0,08	32000
	8	350000	2800000	0,056	19600
	5	300000	1500000	0,03	9000
	3	250000	750000	0,015	3750
	1	200000	200000	0,004	800
vsota	100		50000000		531600
številčno povprečje molekulske mase = 50000000/100 = 500000					
utežno povprečje molekulske mase = 531600					
PDI = 531600/500000 = 1,063					

Poleg \overline{M}_w in \overline{M}_n poznamo še **viskozno povprečje molekulske mase (\overline{M}_v)** in **z-povprečje molekulske mase (\overline{M}_z)**. \overline{M}_v določamo z meritvami viskoznosti polimernih raztopin, viskoznost je višja za večje molekule.

$$\overline{M}_v = \left[\sum_i w_i M_i^a \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}} \quad \text{a je konstanta}$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

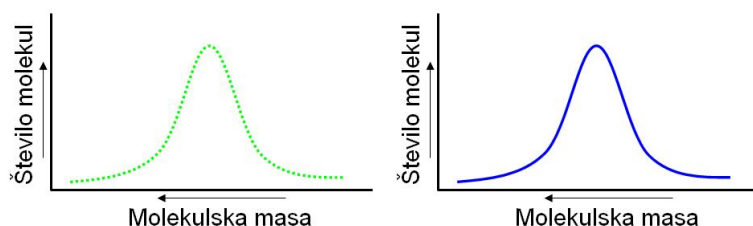
Če primerjamo različne povprečne molekulske mase istega polimera, je $\overline{M}_z > \overline{M}_v > \overline{M}_w > \overline{M}_n$.

Porazdelitev molekulskih mas

Porazdelitev molekulske mase opisuje število posameznih makromolekul z enako stopnjo polimerizacije oz. Enako molekulkso maso.

Ker se molekulska masa spreminja v intervalih, za vrednost ponavljajoče se enote je porazdelitev nezvezna.

Ker pa je molekulska masa ponavljajoče se enote v primerjavi z molekulkso maso makromolekule majhna, jo ponazarja zvezna krivulja. Širša ko je krivulja, večja je polidisperznost polimera.



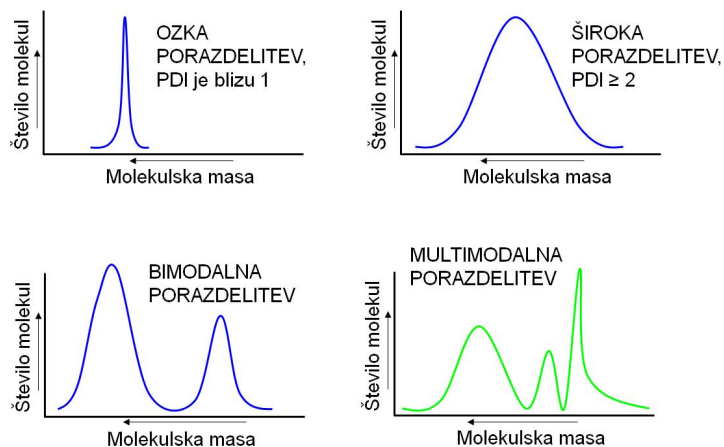
Slika: nezveznost oz. zveznost krivulje, ki ponazarja porazdelitev molekulske mase

Širino porazdelitve molekulskih mas v vzorcu polimera lahko opišemo z **indeksom polidisperznosti (PDI)**, ki je definiran kot razmerje med \overline{M}_w in \overline{M}_n .

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{\overline{P}_w}{\overline{P}_n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i^2 \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i i^2 \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} N_i}{\sum_{i=1}^{i=\infty} N_i i \cdot \sum_{i=1}^{i=\infty} N_i i}$$

Iz definicije *PDI* je razvidno, da je za monodisperzen polimer (polimer katerega makromolekule imajo popolnoma enako število ponavljajočih se enot) $PDI = 1$. Ker pa polimeri niso monodisperzni, so polidisperzni, je njihov *PDI* vedno večji od 1. Večja kot je vrednost *PDI*, širša je porazdelitev molekulskih mas.

Porazdelitev molekulske mase je tako lahko ozka ali široka. Je pa lahko tudi monomodalna, bimodalna ali multimodalna.

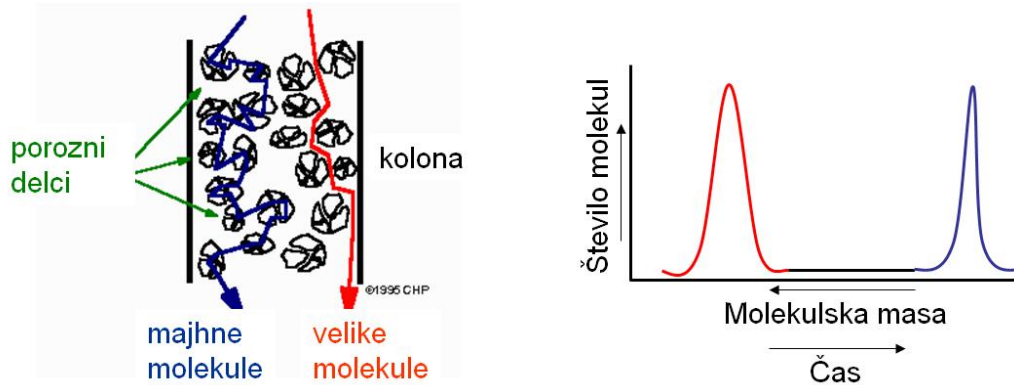


Slika: Primeri porazdelitev molekulske mase

Izključitvena kromatografija (SEC)

SEC...”Size Exclusion Chromatography” je metoda za določanje porazdelitev molekulskih mas in posameznih povprečij. Sinonim za SEC je gelska prepustnostna kromatografija.

SEC je ločitvena (separacijska) tehnika, s katero vzorec ločujemo na koloni po velikosti makromolekul oz. po njihovem hidrodinamskem volumnu (V_h). V_h je volumen, ki ga makromolekula zavzame v raztopini. Kolone so napolnjene s polnilom, ki je porozno (ima definirano velikost por).



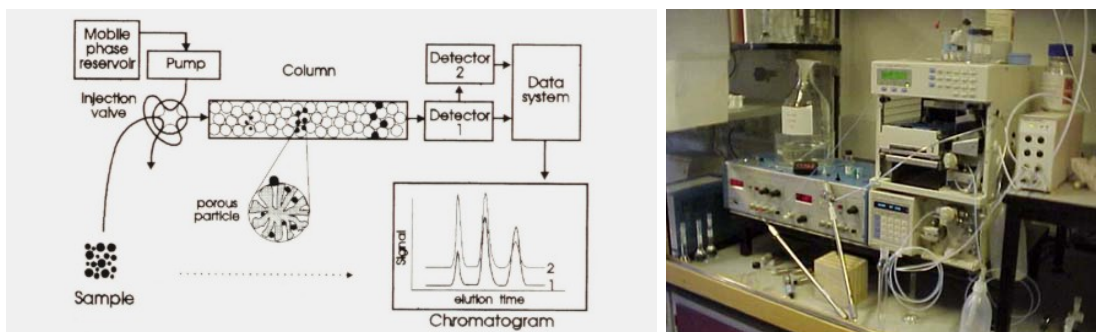
Slika: Potovanje polimernih molekul skozi kolono in kromatogram (rezultat meritve)

Hidrodinamski volumen, ki ga makromolekula zavzame v raztopini, je odvisen od molekulske mase. **Višja je molekulska masa večji je volumen in krajši je zadrževalni čas molekule na koloni. Polimerne molekule z nižjim V_h imajo daljšo pot potovanja skozi kolono.**

Hidrodinamski volumen je odvisen od oblike makromolekule (linearni ali razvejeni polimeri), konformacije makromolekul v raztopini (naključni kolbčič, kroglasta in paličasta konformacija) ter vrste uporabljenega topila (boljša ali slabša solvatacija makromolekul).

Pri isti molekulski masi imajo linearne makromolekule večji V_h kot razvejene molekule in zato navidezno višjo molekulsko maso.

V raztopini dobrega topila je makromolekula v obliki naključnega klobčiča, prevladujejo intermolekularne interakcije topljenec-topilo, V_h je velik in določimo navidezno višjo molekulsko maso. V slabšem topilu se makromolekula stisne in zavzame manjši volumen (prevladujejo intramolekularne interakcije) in določimo navidezno nižjo molekulsko maso.



Slika: Shema in slika instrumenta

Topnost polimerov in izbor topila

Topni so lahko samo linearni ali razvejeni polimeri. Zamreženi polimeri niso topni.

Gostota kohezivne energije (CED) je kvantitativno merilo za jakost sekundarnih sil oz. intermolekularnih interakcij. To je energija, ki je potrebna za ločitev vseh molekul v enoti volumna.

Za tekočine majhnih molekul lahko CED določimo z uparjanjem:

$$\text{CED} = (\Delta E_v)/V_L$$

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT$$

$$\text{CED} = (\Delta E_v)/V_L = (\Delta H_v - RT)/V_L$$

ΔE_v je izparilna energija, V_L je volumen mola tekočine, ΔH_v je izparilna entalpija, T je absolutna temperatura, R je plinska konstanta

Polimerov ne moremo upariti, zato CED določamo posredno z raztapljanjem v topilih z znano CED. CED podajamo s **topnostnim parametrom (δ)**:

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}$$

δ polimerov je vsota prispevkov posameznih sekundarnih sil: disperzijiskih (van der Waalsovih) sil (δ_D), polarnih (dipol-dipol) sil (δ_P) in vodikovih vezi (δ_H).

Polimeri so topni v topilih s podobnim δ ($\delta_{\text{topilo}} = \delta_{\text{polimer}}$).

Za topnost mora biti izpolnjen pogoj: $(\delta_{\text{topilo}} - \delta_{\text{polimer}})^2 = 0$.

Topila, pri katerih prevladuje prispevek δ_P : etri, estri, ketoni

Topila, pri katerih prevladuje prispevek δ_H : alkoholi, kisline, amini

Topila, pri katerih prevladuje prispevek δ_D : ogljikovodiki in njihovi derivati

Viskoznost polimernih raztopin

Ker je V_h polimernih molekul veliko večji od V_h nizkomolekularnih spojin in je gibanje polimerov v raztopini bolj počasno od gibanja majhnih molekul, je tudi viskoznost polimernih raztopin nekajkrat večja od viskoznosti raztopin majhnih molekul enake koncentracije.

Poznamo več vrst viskoznosti:

- **relativna viskoznost η_r :**
$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

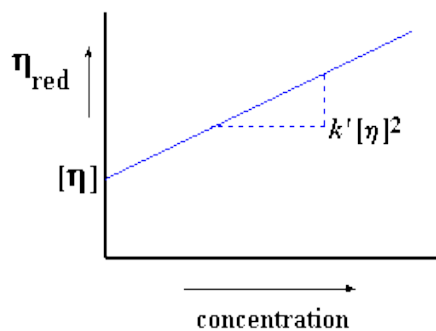
η je viskoznost polimerne raztopine in η_0 viskoznost topila

- **specifična viskoznost η_{sp} :**
$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

- **reducirana viskoznost ali viskoznostno število η_{red} :**
$$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{c \cdot \eta_0} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

c je koncentracija polimera v raztopini

- **lastna viskoznost ali mejno viskoznostno število $[\eta]$:**
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$



Slika: Določitev lastne viskoznosti

MARK-HOUWINK enačba opisuje odvisnost med lastno viskoznostjo in molekularno maso:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

K in a sta konstanti, ki sta odvisni od vrste polimera, topila in temperature.

a ... 0,5 - 0,8 za polimerne verige v obliki naključnega klobčiča

a ... > 1 za paličaste konformacije