

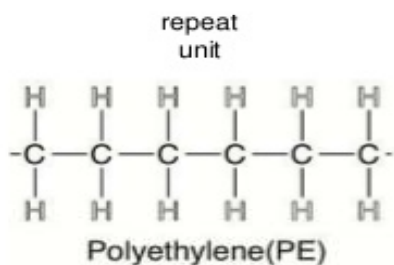
VIII. MAKROMOLEKULAK

P10. Polimeroen Sintesia eta Karakterizazioa. Pisu Molekularraren Determinazioa.

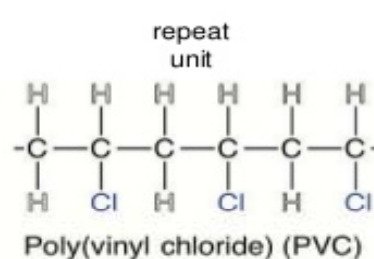
What is a Polymer?

Poly
Many
mer
Units

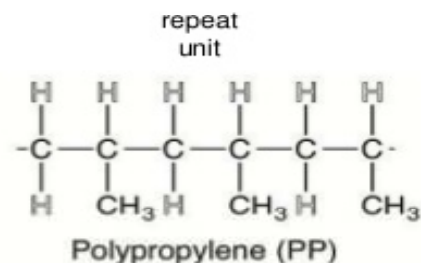
Definition:



PE Milk Container



PVC Pipe



PP Rope

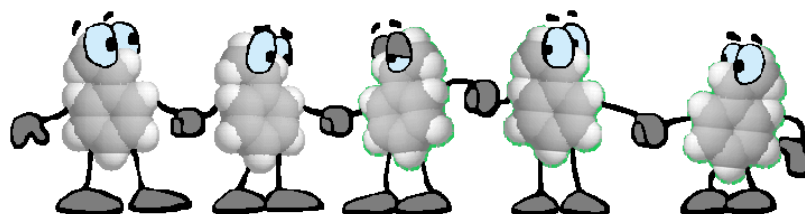
Esperimentazio Kimika Fisikoan
Open Course Ware

<http://ocw.ehu.es/course/view.php?id=207>

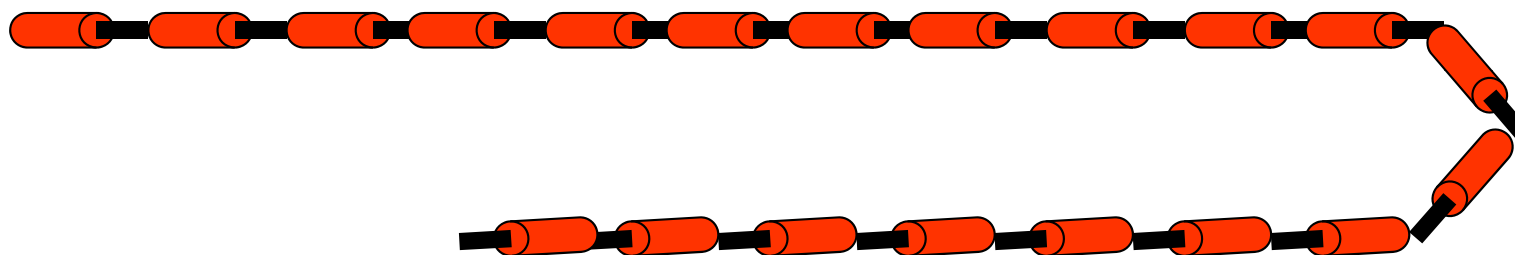
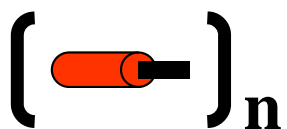
MAKROMOLEKULA

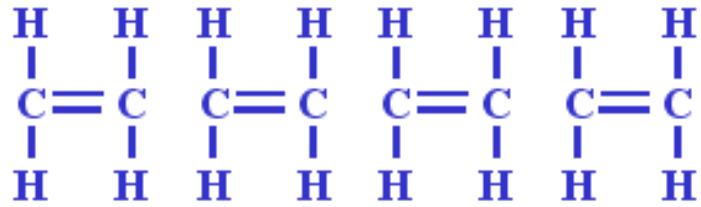
Tamainia handiko molekula, hau da, pisu molekular handiko molekula. Molekula hauek **lotura kobalenteen bitartez** errepikatzen diren unitateez osaturik daude kate luzeak eratuz. Errepikatzen diren unitate horiek **MONOMEROAK** dira.

Definizio honen arabera makromolekulak beste molekulen parekoak dira baina errepikatzen den maila oso handia izatearen ondorioz makromolekuleen ezaugarriak desberdin eta sekulakoak dira.

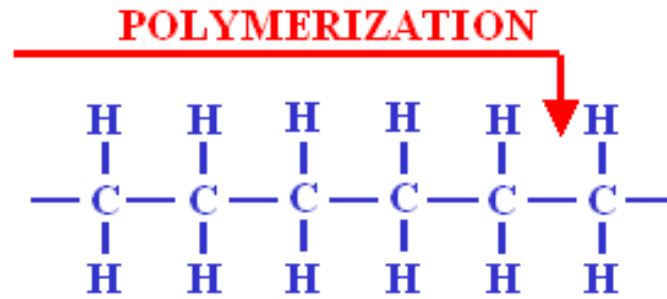


Makromolekulak –Tamaina (30-10000 Å) eta M (> 10000 g/mol))

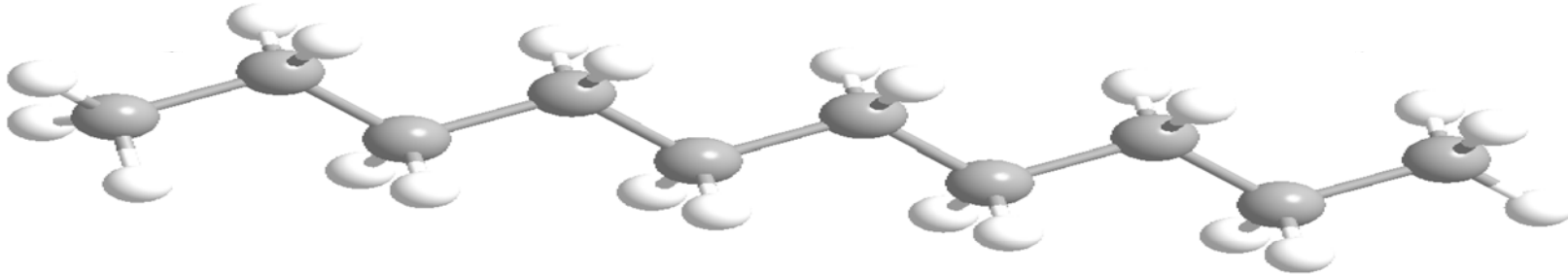




ETHYLENE

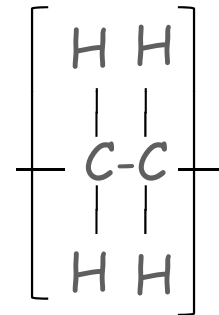
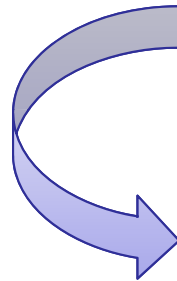
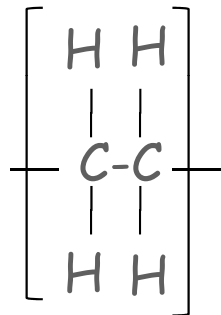


POLYETHYLENE



Bukaerako taldea

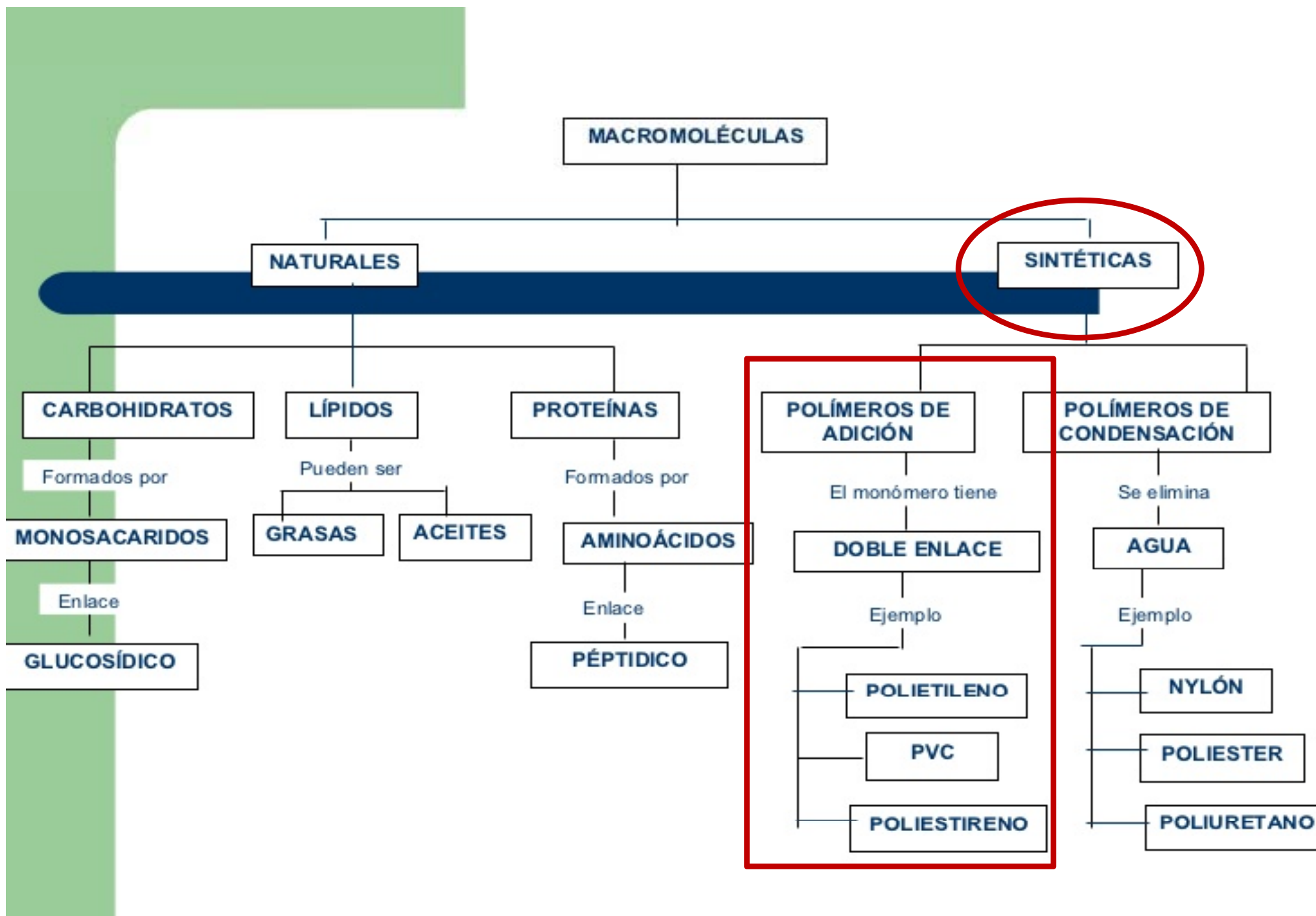
Oinarrizko egitura

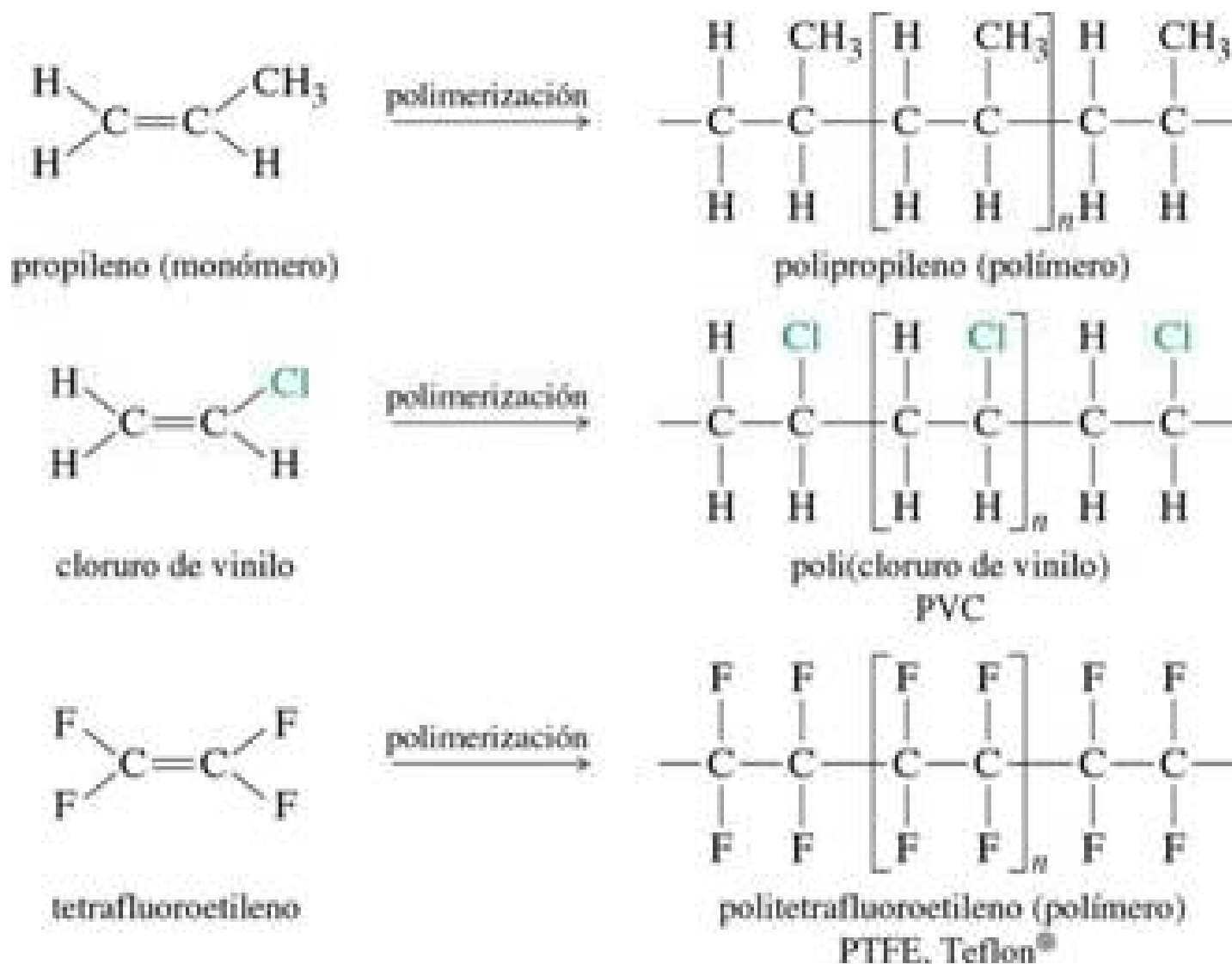


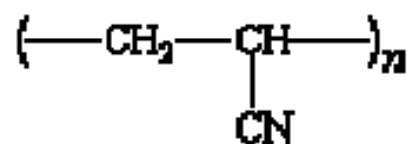
4

Polimerizazio gradua

P10. POLIMEROEN SINTESIA ETA KARAKTERIZAZIOA. PISU MOLEKULARREN DETERMINAZIOA

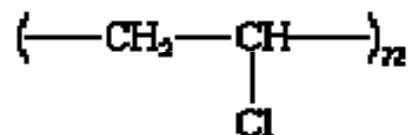






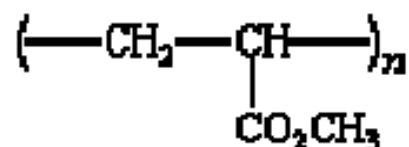
polyacrylonitrile

Orlon

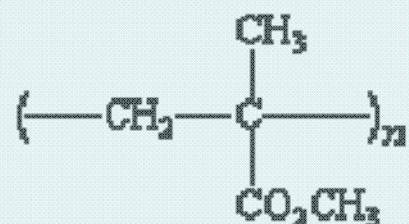


poly(vinyl chloride)

PVC

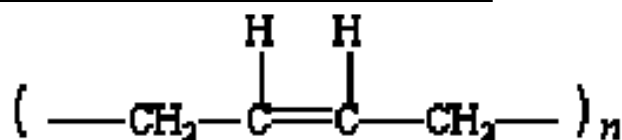


poly(methyl acrylate)

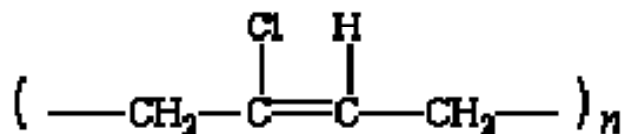


poly(methyl methacrylate)

Plexiglas, Lucite

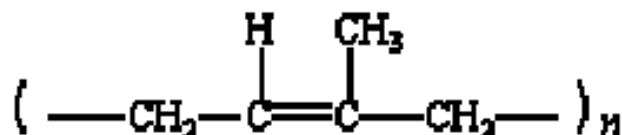


polybutadiene



polychloroprene

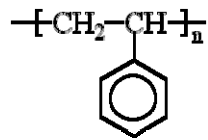
neoprene



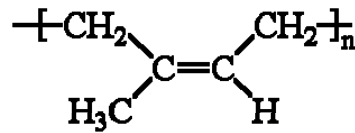
poly(*cis*-1,4-isoprene)

natural rubber

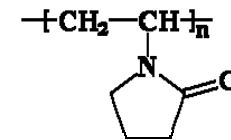
Egunero erabiltzen ditugun polimeroen artean ez daude bakarrik biomolekulak, polimero sintetikoak ere oso erabiliak dira.



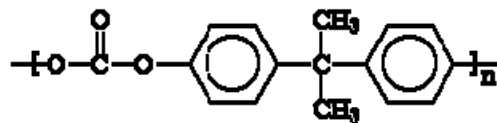
polystyrene



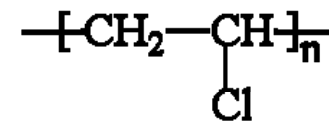
cis-polyisoprene



poly(vinyl pyrrolidone)

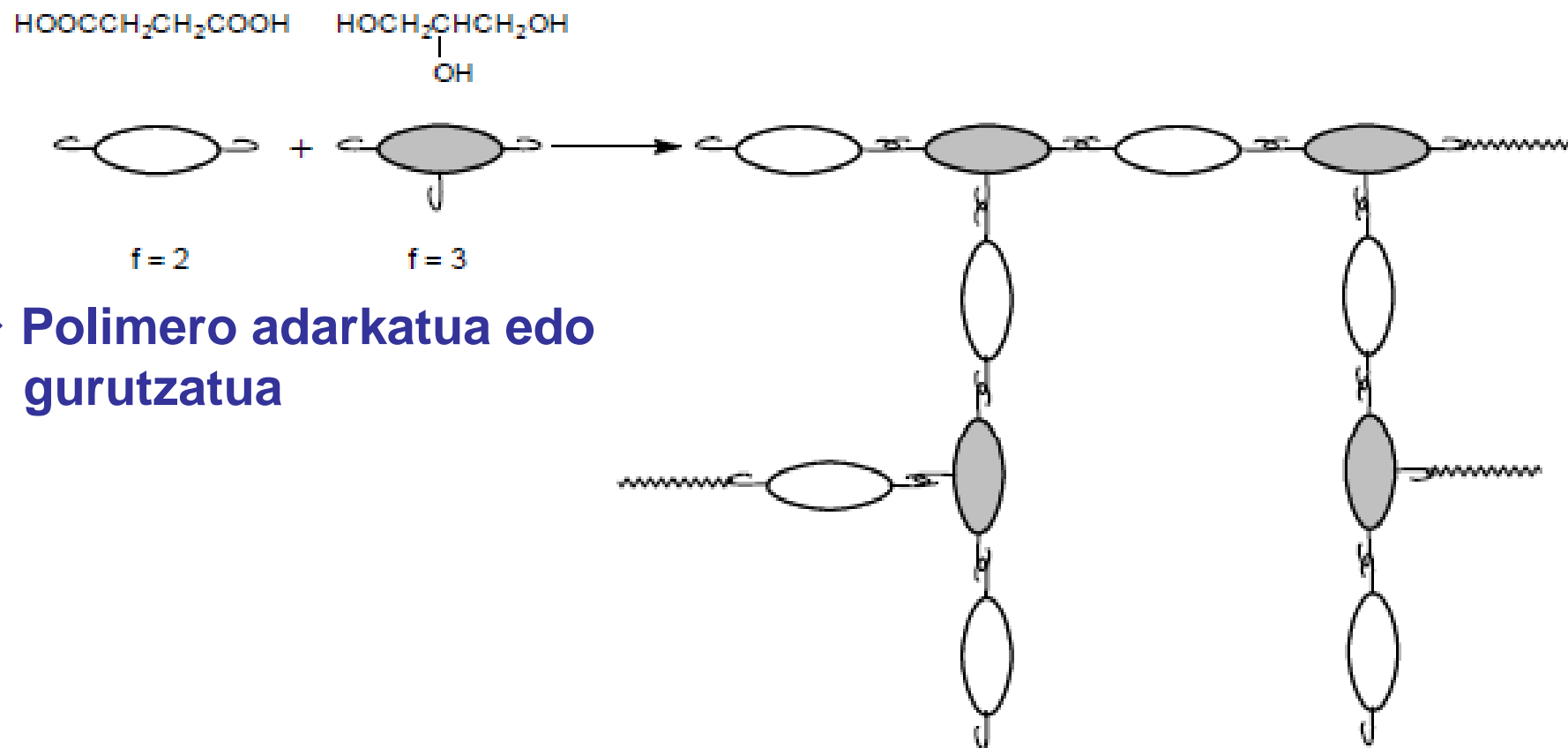
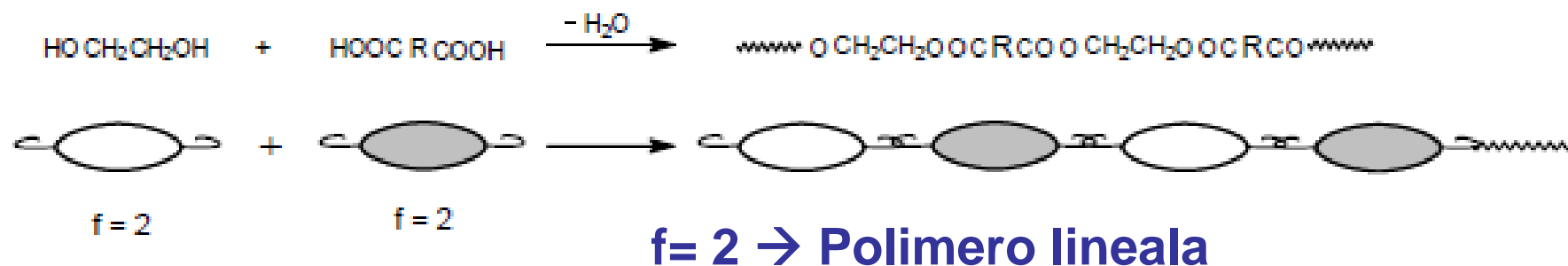


polycarbonate



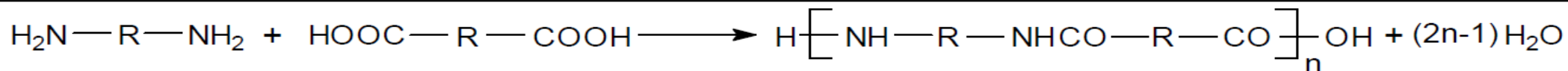
poly(vinyl chloride)

Monomeroak – gutxienez 2 talde funtzional (f)

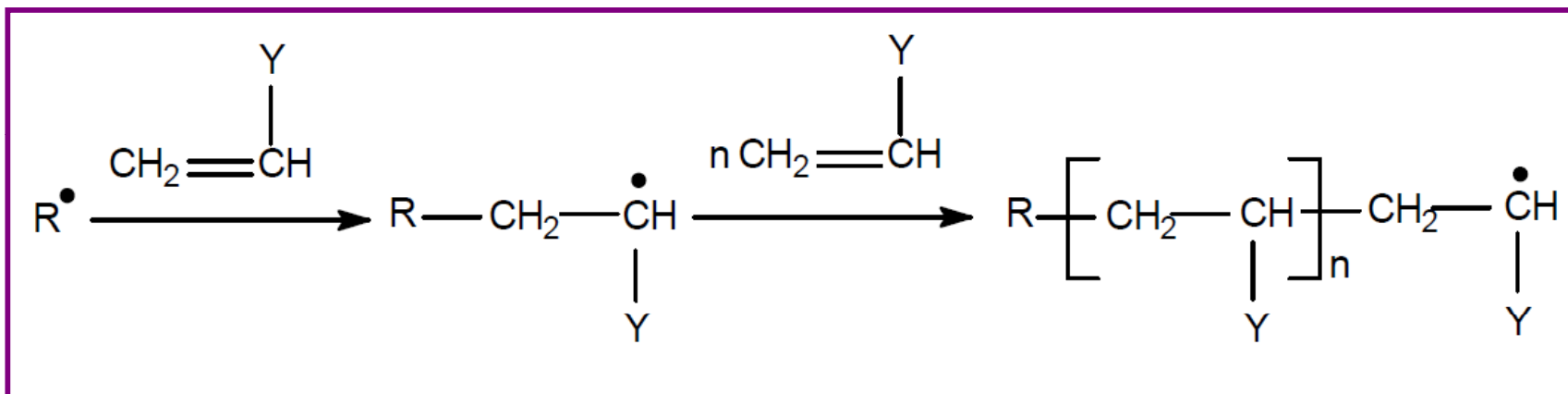
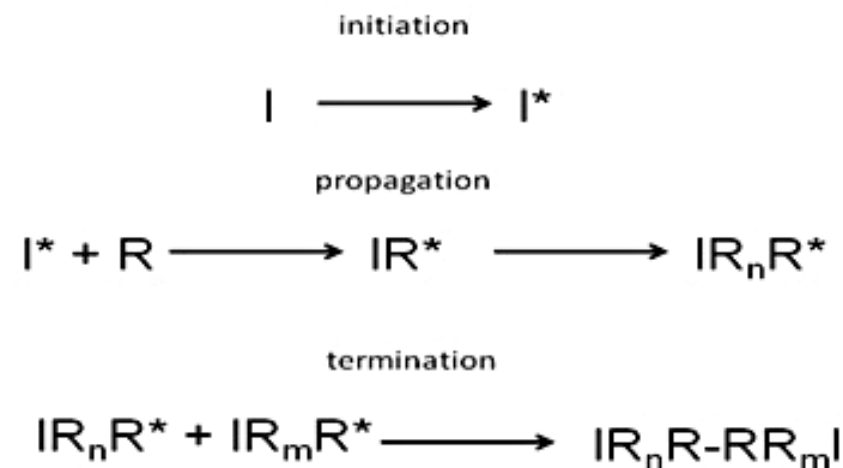


f > 2 → Polimero adarkatua edo gurutzatua

✓ **Epealdi-polimerizazio** – polikondentsazio erreakzioen bidez.



✓ **Kate-polimerizazio** – monomeroak lotzeko elkarren artean, aktibatuak egon behar dira. Horretarako **hasarazle (ad. AIBN)** erradikalak sortzeko. Katea hedatzen da adizio erreakzioen bidez.

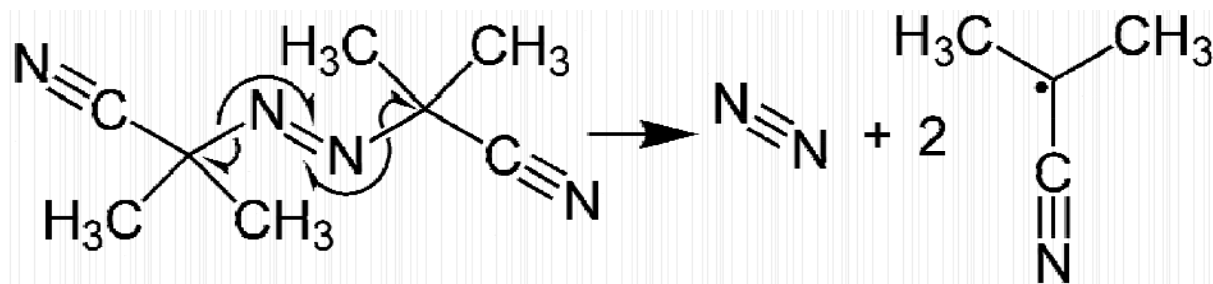


I. SINTESIA

PROZEDURA

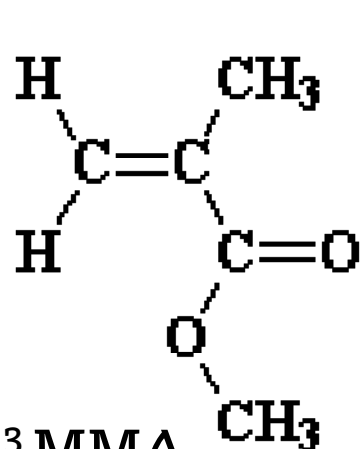
❖ Polimeroen (PMMA) sintesia

✓ Material guztia siku



Hasiera → AIBN

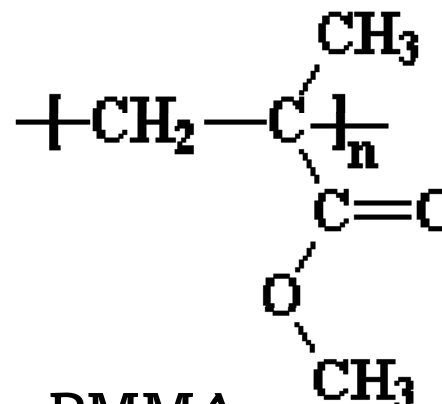
0.05 g etil azetato 3.5 cm³-tan



2.5 cm³ MMA

methyl methacrylate

**free radical
vinyl polymerization**
T = 70 °C, ordu bat



PMMA

poly(methyl methacrylate)

**Hauspeatu
(metanol
hotzean)
Sikatu 75 °C**

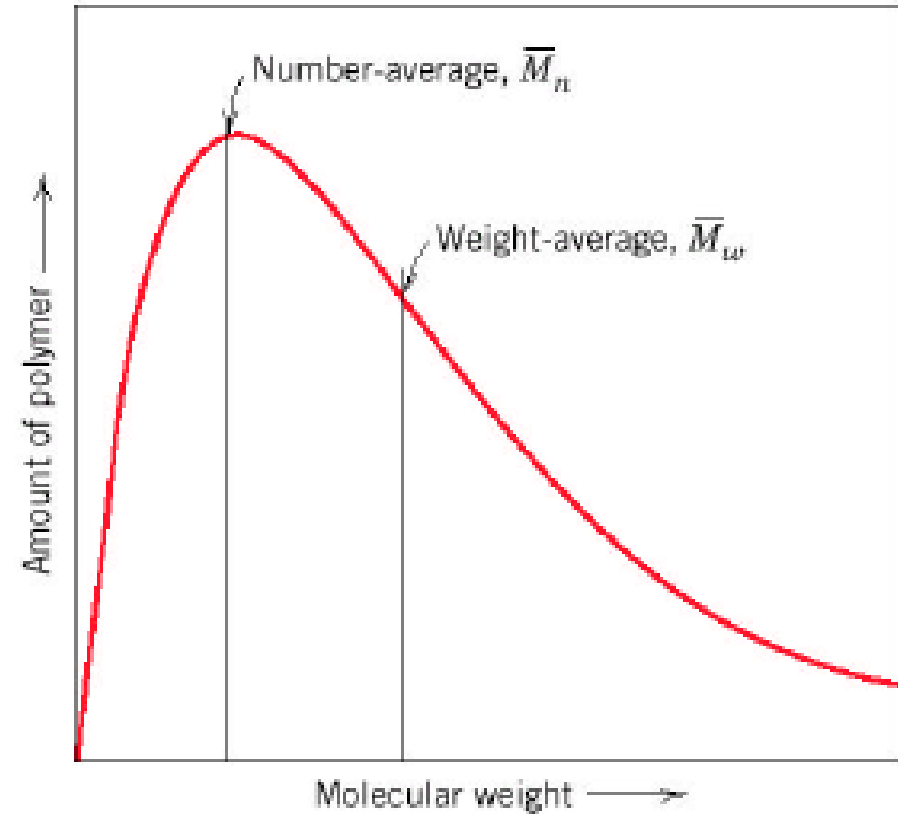
✓ Azetonaz garbitu

II. MASA MOLARRA

➤ Batez Besteko Pisu Molekularrak

- Garrantzi handien duen polimeroen magnitudea da, polimeroen hainbat propietate pisu molekularren menpekoak izango baitira.
- Konposatu inorganikoak pisu molekular bakarra eta aldaezina dute. Polimeroetan pisu molekularra aldatzen da.
- Errepikatzen diren monomero unitateen kopurua ez da berdina, hau da, polimeroak luzera ezberdineko molekulez osaturik daude, polimolekularrak dira. Luzera eta pisu molekularren distribuzioa bere izaeran eta polimerizazio prozesutan datza.
- Batez besteko luzera eta pisu molekularrez hitz egin behar da polimerotan, hau da estadistikaz baliatu behar da.
- Kateen arteko elkarrekintzen indarra handitzen da pisua handitzen den neurrian, eta horrenkin batera polimeroaren propietateak aldatuko dira.

Polimeron kate guztiak ez dira tamaina berekoak izango, ez baitira berdin hazten, beraz, polimerizazioetatik luzera eta pisu molekular banaketak

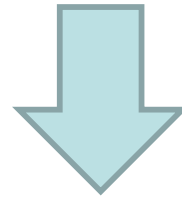


Polimerizazio-erreakzioaren ondorioz, pisu molekularraren tarte zabal bat dute, hots, pisu molekularra batazbesteko bat izango da

Polimeroak = luzera ezberdineko kate-nahastea => polidispertsoak => batezbesteko pisu molekularra:

$$\overline{M} = \sum n_i M_i$$

n_i – molekulen kopurua polimerizazio
gradu zehatz batekin, frakzioa
 M_i – frakzio horren pisu molekularra



Frakzio hau definitu ahal da molekula kopurua kontuan hartuz (x_i) o edo pisua kontuan hartuz (W_i), eta honen ondorioz bi pisu molekular definitu eta erabiltzen dira:

▪ Batezbesteko zenbakian

$$\overline{M}_n$$

▪ Batzbesteko pisuan

$$\overline{M}_w$$

▪ **Batezbesteko zenbakian:** \overline{M}_n

Lagin batek duen molekula polimerikoen pisua zati dauden molekulen kopuru totala.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

N_i , M_i pisu molekularra duten molekulen kopurua.

Batazbesteko hau determinatzeko erabiltzen diren metodo erabilenak:

Amarierako talden analisia

} Metodo kimikoak eta radiokimikoak
Metodo espektroskopikoak: IR, UV, RMN..

Propietate koligatiboetan oinarritako metodo termodinamikoak

} Mintz osmometria
Bapore presioko osmometria
Ebulloskopia, krioskopia.

Batazbesteko pisuan: \overline{M}_w

Kontutan hartzen du molekula handiek molekula txikiek baino pisu gehiago izango dutela,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i}$$

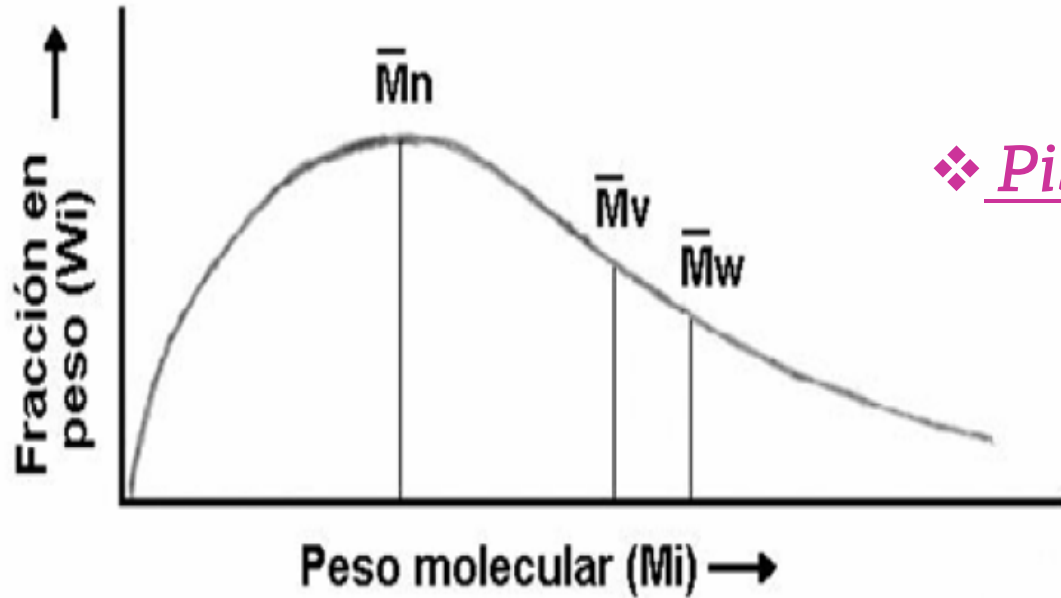
m_i , M_i pisu molekularra duten molekulen masa.

Batazbesteko hau determinatzeko erabiltzen diren metodo erabilenak:

Argi sakabanatzea

Ultrazentrifugazioa

Beste metodoak: SAXS, SANS



❖ Pisu Molekularren banaketa

Zenbaki-batezbesteko pisu molekularra \overline{M}_n

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{n_T}$$

Pisu-batezbesteko pisu molekularra \overline{M}_w

$$\overline{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{m_T} = \frac{\sum n_i M_i^2}{m_T}$$

- Pisu Molekularraren Determinazioa

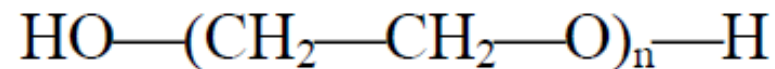
Balorazio Azido-Base

Fenómeno	Método	Mi	Límites
	Análisis Químico	Mn	< 3.000
Análisis de grupos terminales	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	Mn	< 1.000
	Ebulloscopía	Mn	< 30.000
	Crioscopía	Mn	< 30.000
	Destilación isotérmica	Mn	< 20.000
	Presión osmótica	Mn	< 10 ⁶
	Osmometría de presión de vapor	Mn	< 25.000
Propiedades de transporte	Viscosidad	Mv	> 20.000
	Ultracentrifugación	Varios	> 300
	Difusión	Md	> 20.000
	SEC	Varios	> 1.000
	Dispersión de luz	Mw	> 300

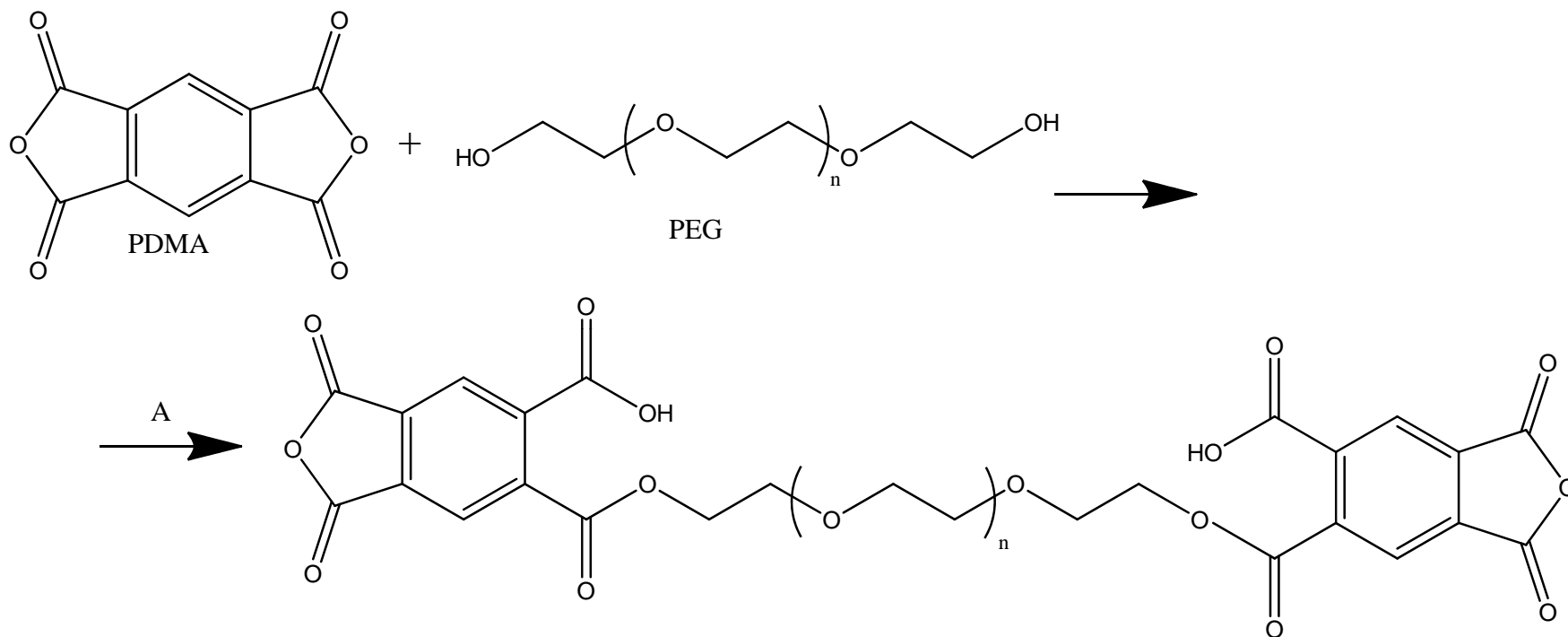
PROZEDURA

❖ PEG-en pisu molekularren (M_n) determinazioa (Bukaerako taldeen balorazio azido-base)

✓ Polietilengikola PEG (0.20-0.24 g pipetaz)

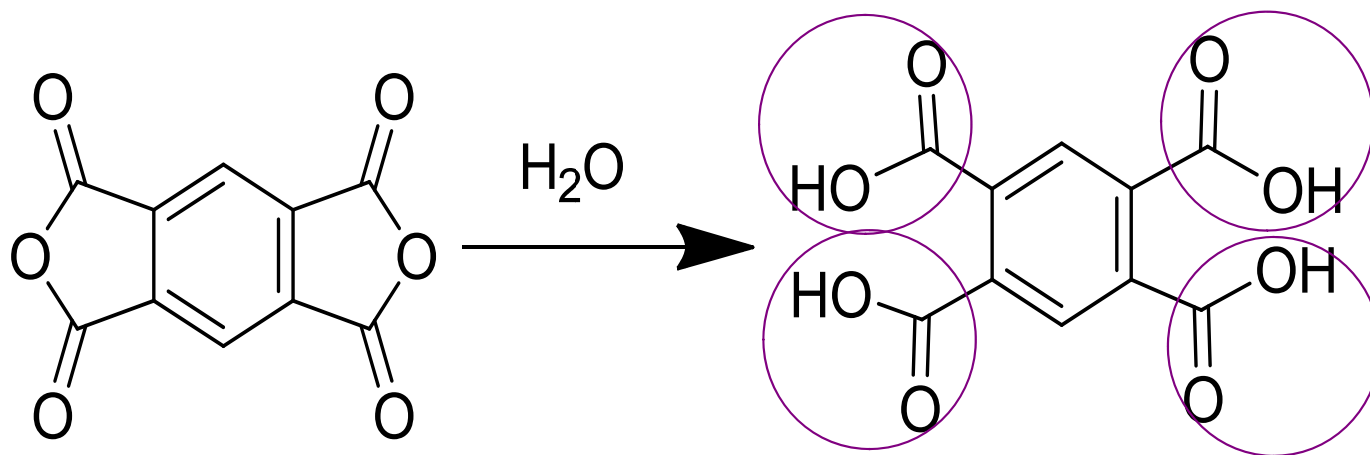


✓ Esterifikazioa PMDA-rekin (10 cm^3), imidazola (katalizatzailea) erabiliz (1 cm^3) ordu bat



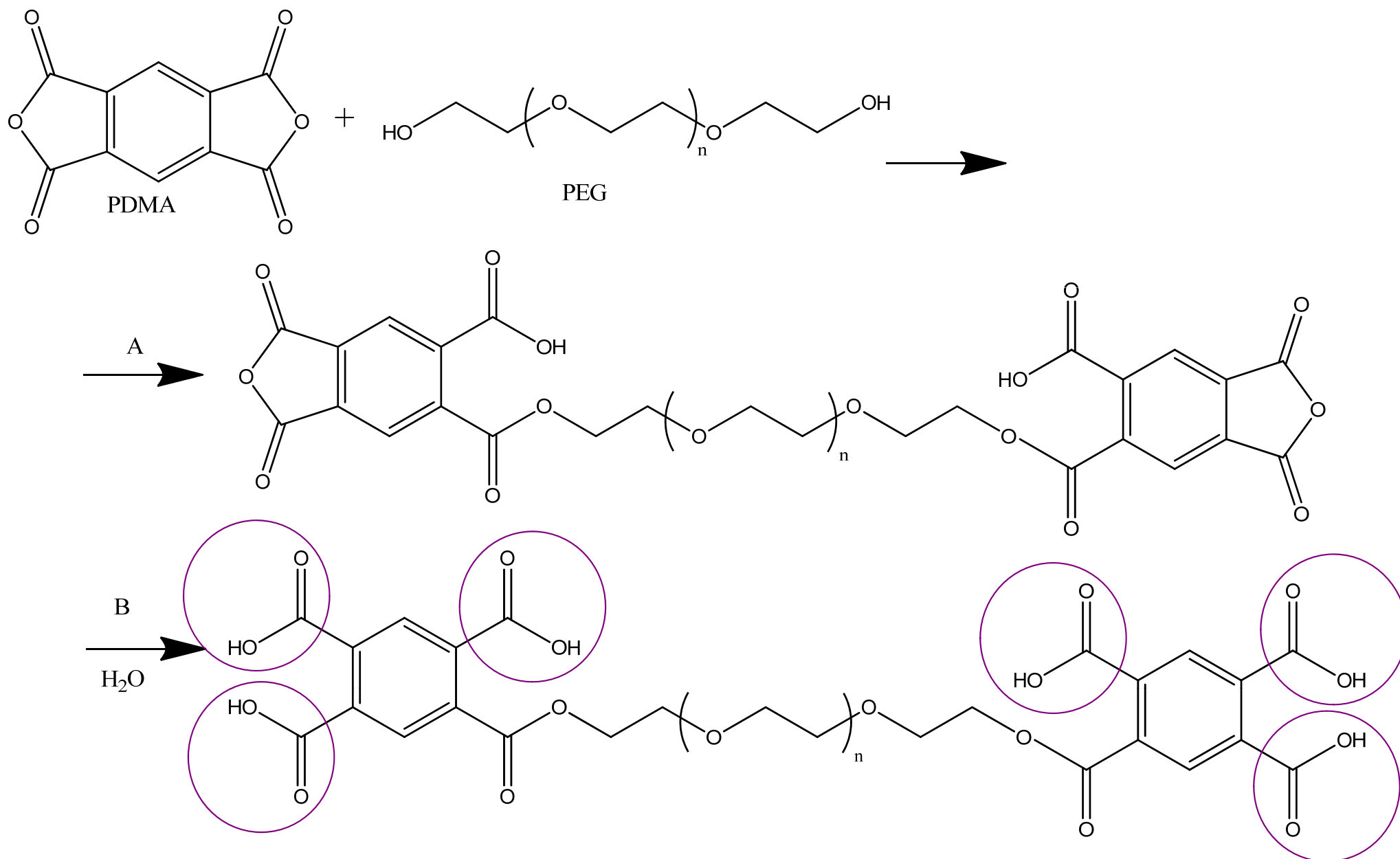
- ✓ 100 cm³ NaOH 0,3 prestatu eta baloratu birritan KHFT-rekin (fenolftaleina adierazlea).
Suposatu 10 cm³ sosa, azidoaren disoluzioa prestatzeko

- ✓ **ZURIA** → PMDA + imidazol hidrolizatu eta baloratu bukaerako talde azidoak (karboxiloak) aurreko NaOH erabiliz. Hasierako azido molak



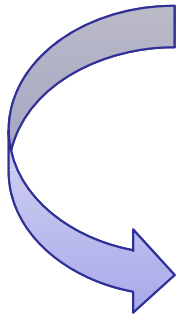
- ✓ Esterifikazio produktua (PEG+PMDA + imidazol) hidrolizatu eta baloratu bukaerako talde azidoak (karboxiloak) aurreko NaOH erabiliz. Bukaerako azido molak

P10. POLIMEROEN SINTESIA ETA KARAKTERIZAZIOA. PISU MOLEKULARREN DETERMINAZIOA

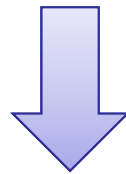


- ✓ Determinatu anidridoarekin erreakzionatu diren PEG-ren OH-ak eta hemendik PEG-en batezbesteko pisu molekularra eta polimerizazio-gradua.

$$\text{molak}_{\text{erreakzioan}}^{\text{Anhidrido-PEG}} = \text{azido molak}_{\text{hasierakoak}} - \text{azido molak}_{\text{bukaerakoak}}$$



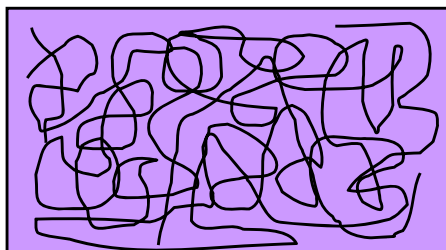
$$\text{molak}_{\text{anhidrido-PEG}} = \text{molak OH} = \text{molak PEG} \times 2$$



$$M_n = \text{masa PEG/molak PEG}$$

II. EZAUGARRITZE TERMIKOA

Polimero solidoen portaera eta molekula klasikoena oso ezberdina da. Polimereon bi agregazio egoera desberdinetan izaten dira:



(a)



(b)

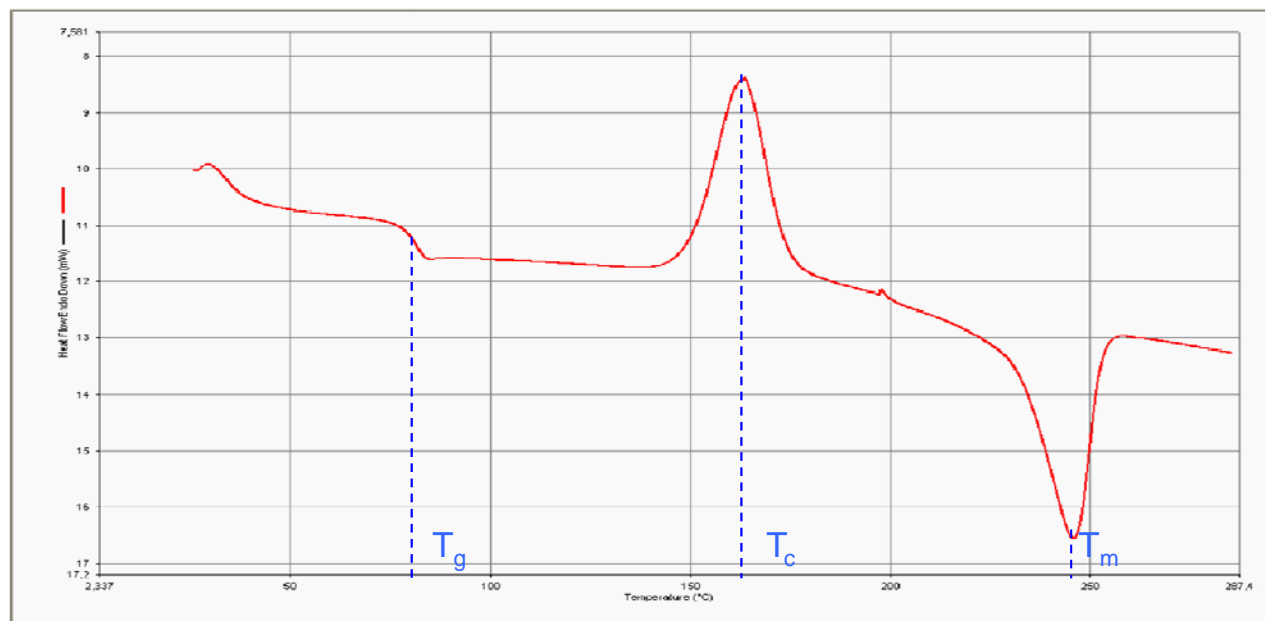
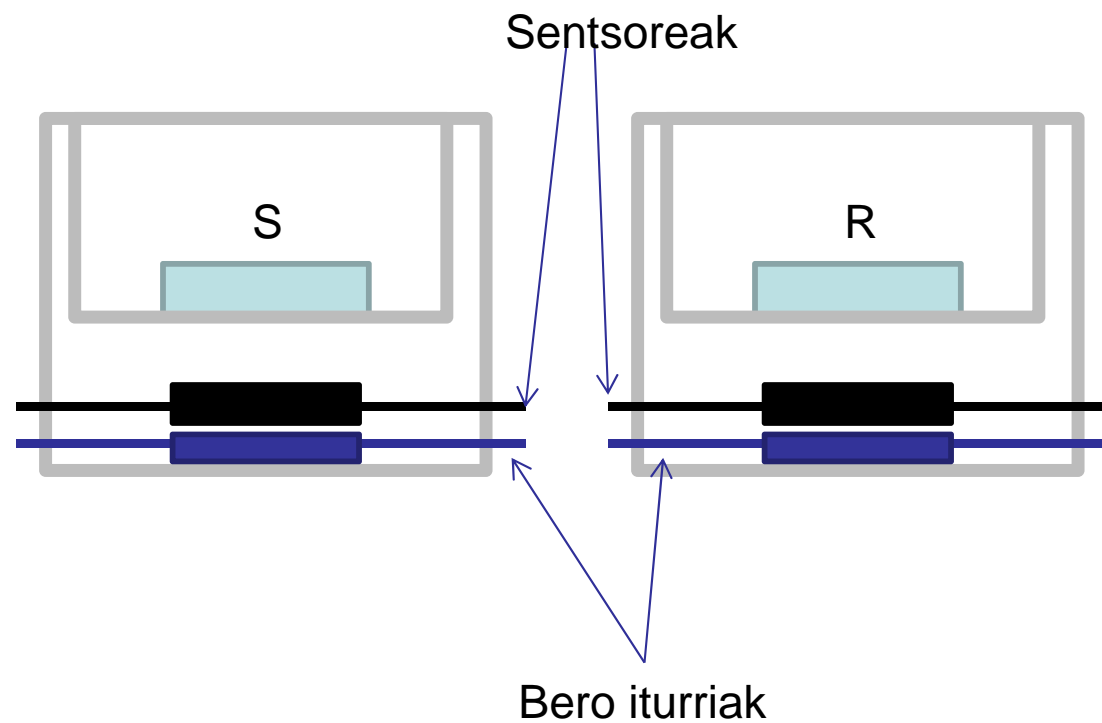


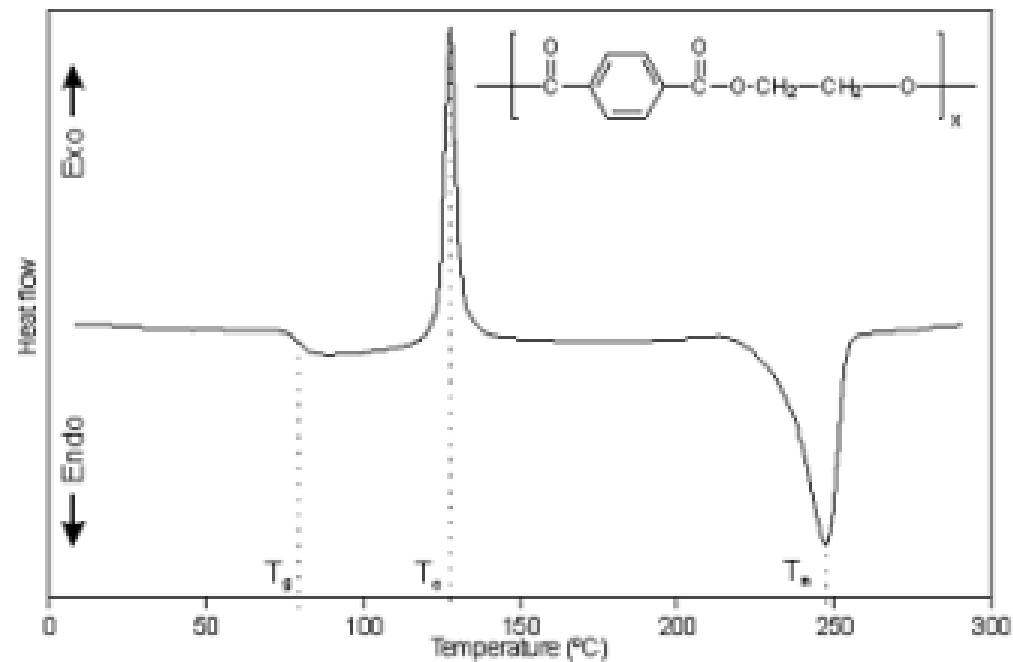
a) Amorfoa: Egoera desordenatua, HARIL ESTATISTIKOA konformazio ezberdinetan. Tenperatura igotzean kateak mugikortsauna lortzen dute eta konformazio batetik bestera aldatzeko energia nahiko lortzen dute. Egoera zurrun batetik (egoera bitreoa), egoera bigun batetik pasatzen dira (egoera gomotsua): BEIRA TRANTSIZIOA (glass transition T_g).

b) Kristalinoak: Polimero ordenatuak eta paketatuak. Tenperatura handitzean funditzen dira (Fusioa T_m). Polimeroen kate luzeko egituraren ondorioz, %100-ko kristalinitate maila lortze oso zaila da eta polimero kristakino guztiak erdikristalinoak dira (% 30-90).

Neurketa – *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) → EKF Laborategiko praktika

❖ Differential Scanning Calorimetry (DSC)





T_g = aldaketa oinarritzko
lerroan ahalmen kalorifiko
aldatzean fasearekin

