



12. Gaia. Makromolekulak eta koloideak

1. Sarrera
2. Pisu molekularren definizioa eta bere neurketa
3. Likatasuna
4. Koloideak

1

Makromolekulen edo plastikoen propietateak paregabekoak dira eta horregatik pasa den mendeko **material interesgarrienak** dira. Plastikozko edozein material egin dezakegu bai material elastiko, moldeakaitz, gogor, iraunkor, pisu baxuko, tenperaturarekiko edo talkerekiko erresistente eta isolatzaileak egin ditzakegu, forma eta kolorea erraz emanez. Gainera, hau dena, prezio interesgarri batean. Horren ondorioz egunero plastikoei aplikazio berriak topatzen dizkiegu bai biomedikuntzan, automozioan edota estalduretan. Irakasgai honetan makromolekulen sarrera bat egingo dugu eta **beraien klasifikazio bat ikuspuntu fisiko kimiko bat erabilita**. Ondoren **makromolekulen propietate batetan arreta jarriko dugu pisu molekularra bere definizioan eta bere neurketa moduak**. Ondoren **makromolekulen likatasunari ekingo diogu eta ikusiko dugu zergatik den berezia**. Eta azkeneko zatian **makromolekula familia bati emango diogu arreta, koloideei**.

Baino zer dira makromolekulak?

Makromolekula naturalak

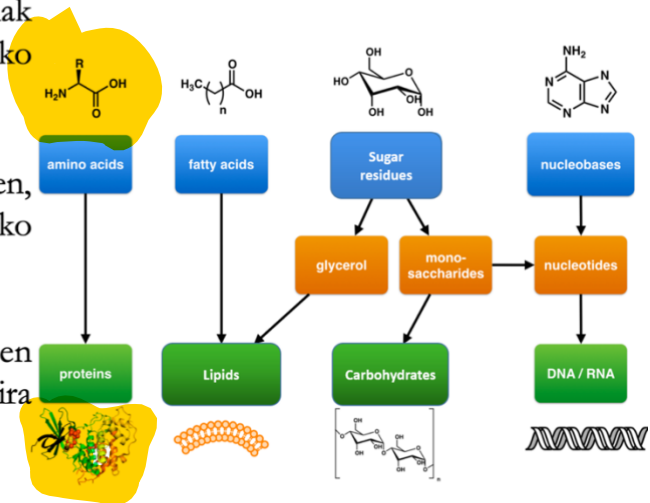
Makro aurrezkiak adierazten duenez, makromolekulak molekula erraldoiak dira, masa molekular handiko substantziak hain zuzen.

Beraz, polimeroak molekula txikien, monomeroen, elkarketaz osatutako egitura molekular erraldoiak dira.

Eguneroko bizitzan erabiltzen ditugun hainbat elementu dira polimeroak

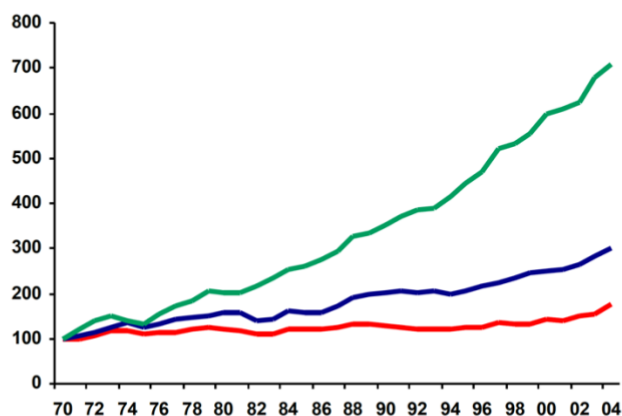
Plastiko izenaz ezagutzen ditugunak, pinturak, bernizak, oihalak, ukenduak eta abar.

Makro aurrezkiak adierazten duenez, makromolekulak molekula erraldoiak dira, masa molekular handiko substantziak hain zuzen. Bestalde, polimero hitzak informazio gehiago ematen digu polimeroaren egiturari buruz; izan ere, polimeroak monómero izena duten zati txiki ugari osatuta baitaude. Monomeroa katea osoan zehar errepikatzen den egitura-unitatea da. Beraz, polimeroak molekula txikien, monomeroen, elkarketaz osatutako egitura molekular erraldoiak dira. Eguneroko bizitzan erabiltzen ditugun hainbat elementu dira polimeroak, besteak beste, plastiko izenaz ezagutzen ditugunak, pinturak, bernizak, oihalak, ukenduak eta abar.



Ekoizpena

Plastikoak izan dira azken urteotan hazkunde handiena azaldu duten materialak. Merkeak direlako, errezak dira prozesatzen, propietate diferente ugari.



Gorria: Burdina, Urdina: Aluminoa eta Berdea: Plastikoak

Plastikoen potentzial komertziala dela eta, azken urteotan bere ekoizpen eta kontsumoa esponentzialki hazi da eta plastikoaren industria eta prozesamenduak garapen ikaragarria jasan du. Baina hazkunde hau hasieratik aurrera begira joan da, kontsumoak markatu duen erritmoa hain bizkorra izan denez, zientziak, industriak, eta kontsumitzaileek ez dugu atzera begiratzeko astirik izan, beraz, ez gara kontsumo ikaragarri horren ondorioetaz jabetu. Orain sortzen ditugun plastikoen hondakin tonak ikustean arazoaren garrantziaz konturatzen hasi gara eta ondorioz, konponbideak bilatzen. Ez dugu jakin hasieratik plastikoen kudeaketa egoki bat egiten eta agian neurritz kanpo baloratu ditugu material hauek, beraien mugen kontzientzia hartu barik. Polietileno eta polipropileno bi plastiko erabilienak 500 urte iraun dezakete gure ingurunean. Petroleoaren garaian bizi garenez, plastikoak egiteko lehengaia, orain arte, eskuragarri eta merke aurkeztu zaigu. Hala ere, ezin da ahaztu petroleoa material fosil bat dela eta berriztaezina denez urria izaten hasi dela.

Erabilerak

Plastikoen edo makromolekulen **erabilerak** diferente ugari % 40 janaria babesteko



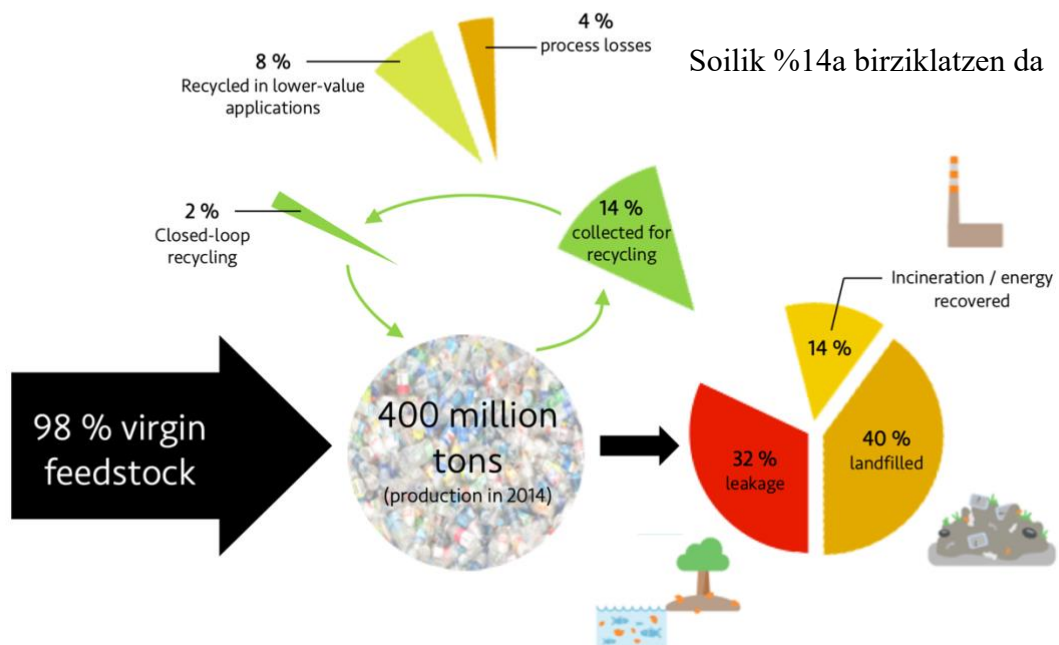
Plastikoen propietate nagusienetako bat da erresistentzia eta ondorioz...

Plastikoak asko erabiltzen direlako arrazoia **plastikoen propietate fisiko bereziak azaltzea da**. Egitura geometrikoari dagokienez, **gehienak C, H eta O atomoz osatuta daude**. Neurri txikiago baten N, Cl, F aurki daitezke. Hau dela eta, **dentsitate baxuko materialak** izango dira, balioak $r=0,9-1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ tartean daudelarik. Ezin ahaztu metalen dentsitateak askoz altuagoak direla, Cu, 8,9 eta Fe 7,6 gcm^{-3} direla hurrenez hurren. Honek **plastikoak metalak baino askoz arinagoak** direla adierazten du. Beraien **egitura kimikoa karbono atomoz osatuta** dagoenez, kimika organikoaren multzoan sartzen gara eta antzekoak antzekoa disolbatzen duela gogoratu, **plastiko gehienak, guztiak ez esatearren, ez dira uretan disolbatuko**. Oso geldoak edo inerteak izango dira, **erresistentzia oso altua** erakusten dute **azidoekin eta alkaliekin** eta **oso zailak dira disolbatzeko**. Eta **oso isolatzaile elektriko onak** dira horregatik asko erabiltzen dira elektronikan. Hala ere **badira plastiko batzuk eroale oso onak direnak konjokatuak daudelako** eta nobel saria eman zieten Hegger, McMardid eta Shirakawari.

Paketatzea da plastikoen kontsumo handiena erakusten duen arloa, %40koa ia herrialde guztietan eta portzentaje honetatik erdia elikadurarako produktuei dagokie. Plastikoei esker arlo hau aurrera joan da ontzi eta pardelen itxura eta ezaugarriak hobetuz. **Plastikoen arrakastaren giltzarria hurrengo propietateetan datza: merkeak dira, barrera handia erakusten dute, diseinu posibilitate handiak dauzkate, testura aukera desberdinak eskaintzen dituzte, energia aurrezten dute, talketarako erresistentek dira, batzuk mikrouhinean erabil daitezke, besteak beste.**

Arazoak

Kutxadura asko haunditu da soilik % 2 bertziklatzen delako



Plastikoen kontsumoak **ekologi arazoak** ere ekarri ditu. Arazoaren gakoa kontsumo ezarduratsua, kudeaketa urria eta **plastiko gehienak degradagaitzak** direla da. Plastikoa zabortegietan pilatzen dira eta itsasoko uretan ere aurki daitezke, urtero sei milioi tona eta erdi botatzen baitira itsasora. Itsasoan laurogeita hamar urteraino ere iraun dezakete eta urte hauetan zehar distantzia handiak egin ditzakete aldatu gabe. Adibide gisa 400 milioi tonelada plastiko sortu ziren 2014n hautetatik %32 daude gure ingurunean; %40 zabortegietan. % 14 hau erre egiten da energia berreskuratzeko; **Plastikoen bero kalorifikoa oso altua dute eta energia asko eman dezakete erretzean**. Gainera gehien erabiltzen diren **plastikoak PE eta PP soilik H eta C dute bere estrukturan eta erretzean soilik CO2 eta ura sortzen dute**. Azken urteetan esfortzu gehiago egiten ari dira plastikoa bertziklatzeko eta iada %14 bertziklatzeko jasotzen da. Bertziklatutako plastiko gehiena aplikazio sekundariotan erabiltzen da; adibidez kamioien gurpilak futbol zelaietan botatzen dira edota PET botilak arropa egiteko erabiltzen dira. Soilik % 2 bertziklatzen da aplikazio berdinetan erabiltzeko. Adibide bat LOOP industries (canadan) (<https://www.loopindustries.com/en/>)

Makromolekulak eta substantzia kimiko arruntak

CH_4	-----	16
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	-----	30
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	-----	44
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	-----	58
} Gases		
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$	-----	114
Líquidos		
"Semi-sólidos"		
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{30} - \text{CH}_3$	-----	450
$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{30000} - \text{CH}_3$	-----	420030
Sólidos		
Peso Molecular Creciente		

Hasiera batetan metanoa edo etanoa dugu, ondoren molekula handiagoak likidoak lor ditzakegula eta molekula handia denean, solidoa, makromolekula dugu.

Pisu molekularren arabera, propietate desberdinak dituzte.

Noiz sortu ziren plastikoak edo polimeroak? Esan dugun bezala proteinak, azukreak, DNA polimeroak dira, Hala ere, XX. mendearen hasierarte ez ziren lehenengo polimero sintetikoak azaldu. Lehenengo polimero guztiz sintetikoa 1909. urtean lortu zen. Leo Hendrick Baekeland zientzialari belgak fabrikatu zuen formaldehido eta fenoletik abiatuta. Beste polimero garrantzitsu batzuk gainerako urteetan sintetizatu ziren, polietilenoa 1911. urtean eta PVC 1912. urtean. **Polimeroak, unitate errepikakor ugariz sortutako molekula organikoak dira. Monomero (unitate) sinple mila edo gehiago elkartzen direnean esaten dugu Makromolekula bat dugula.** Adibidez Polietilenoa (irudian) etileno unitate monomerikoa erabilia sortzen da $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ eta erreakzio Kimiko baten ondorioz polietilenoa lortzen dugu.

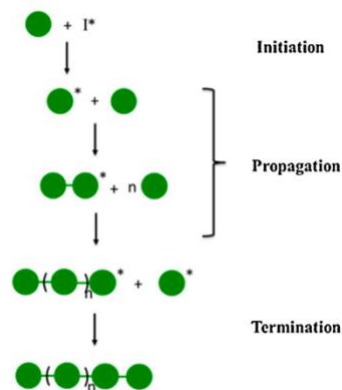
Hala ere hasieran jende askok ez zegoen ados makromolekula terminologiarekin eta hau frogatu zan ikusi zenean monomero eta makromolekulen artean ezberdintasun fisiko kimikoak nabariak zirelako. Adibidez estirenoaren distilazior purifikatu naian ikusi zan nahiz eta bere irakite tenperatura 139°C izan, hau berotzean solido gogor bat sortzen dela estireno likidoaren propietate fisiko Kimiko oso diferenteekin (polimeroa sortu zelako). Hala ere makromolekula terminoa guztiz onartu atomoa bezalako kontzeptuak garbi ezarri zirenean, molekula, lotura kobalentea, karbono atomoak duen gaitasuna gehienez beste lau karbonoekin lotura kobalenteak sortzeko eta bereziki makromolekula horien piso molekular altuak neurtzeko makinak garatu zirenean.

Sailkapen Kimikoa (PE; PP; PS; PLA)

Sailkapen mota ugari daude

Polimero sintetiko bat osatzeko egiten den zenbait monomeroren lotura prozesuari, polimerizazioa deitzen zaio.

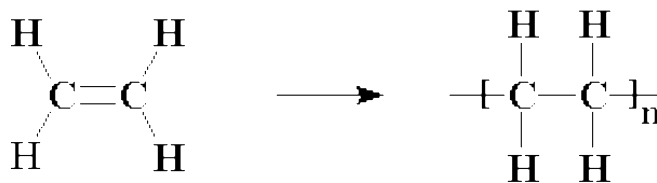
Adizio bidezko polimerizazioa. Zenbait monomero-unitate bata bestearen ondoren lotzetik sortzen da. Unitate horien artean gertatzen diren loturen berrantolaketaren ondorioz gertatzen da.



monomero bat eta hastarazle bat dugu, redox potentzial batekin aktibatzen da eta hastarazlea monomero aktibo bat sortu eta monomero honek beste monomero batekin erreakzionatzeko ahalmena du, eta horrela kate polimeriko bat sortu arte.

Amaieran erradikal bat dago, honek zerbaitekin erreakzionatu eta amaituko litzateke.

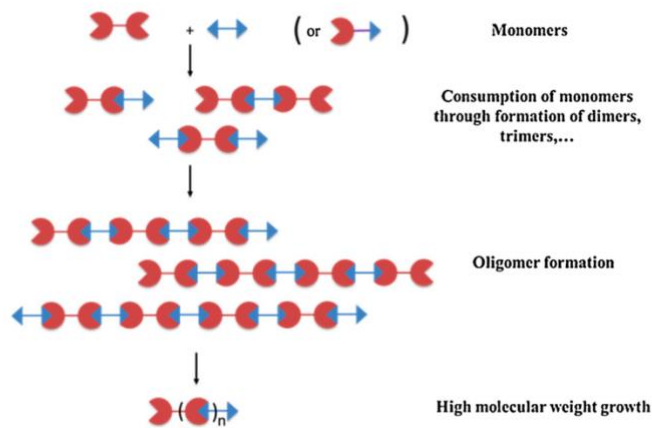
Polimeroen sailkapena egitea oso zaila izan daiteke, horretarako zenbait irizpide kontuan hartu behar baitira. Ondorioz, polimeroentzako sailkapen desberdinak egin daitezke. Hasiera batetan polimeroen edo makromolekulen jatorriaren arabera sailkatu daitezke. Polimeroak naturalak edo sintetikoak izan daitezke. Naturan hainbat polimero natural aurki daitezke, izaki bizidunak osatzen dituzten biomolekulak (proteinak, azido nukleikoak..) ditugu horren abibide. Polimero sintetikoak, orokorrean, monomeroetatik abiatuz lortzen dira maila industrialean. Adibidez, nylon, poliestirenoa, PVC, polietileno. Hala ere sailkapen zabalduenak bi dira kimikoa edo fisiko-kimikoa. Kimikoan bi talde daude polimero horien polimerizazioa kontutan hartuta. Adibidez Zenbait monomero-unitate bata bestearen ondoren lotzetik sortzen da. Unitate horien artean gertatzen diren loturen berrantolaketaren ondorioz gertatzen da. Polietilenoaren kasuan, esate baterako, zenbait eteno molekulen loturak osatzen dute (etilenoa). Hasiera, propagazio eta bukaera prozesu bat dago polimerizazio hauetan. Horrela sortzen dira gaur egun erabiltzen diren makromolekula erabilienak (PVC, PS, PE edo PP)



Ethylene has two carbon atoms and four hydrogen atoms, and the polyethylene repeat structure has two carbon atoms and four hydrogen atoms. None gained, none lost.

Sailkapen Kimikoa (PET, PU, BPA-PC)

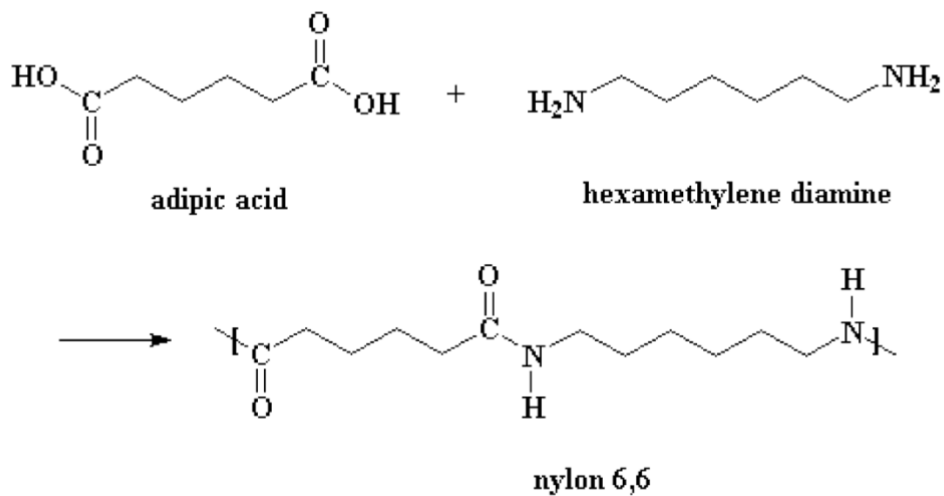
• **Kondentsazio bidezko polimerizazioa.** Monomeroen arteko kondentsazioerreakzio bidez gertatzen da polimerizazioa. Kondentsazio-erreakzio batean, bi molekula konbinatzen dira, molekula txiki bat askatzen den bitartean (ura, HCl-a, alcohol bat, esate baterako).



Bi monomero funtzional ditugu

Lehenengo pisu molekular baxuko oligomeroak lortuko ditugu, ondoren pisu molekular altuko polimeroa.

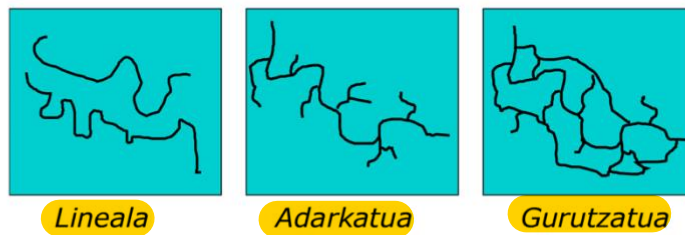
Monomeroen arteko kondentsazio erreakzio bidez gertatzen da polimerizazioa. Kondentsazio-erreakzio batean, bi molekula konbinatzen dira, molekula txiki bat askatzen den bitartean (ura, HCl-a, alcohol bat, esate baterako). Temperatura altuetan sortzen dira erreakzio horiek eta adizioak baino geldoagoak dira. Masa molekular nahiko altuak dituzten polimeroak sortzen dituzte. Dikarboxiliko azidoaren eta diol baten arteko erreakzioa da horren adibidea (poliesterre sortzeko egiten da). Fischer esterifikazioaren bitartez adibidez. Normalean nukleozale elektrozele erreakzioa gertatzen dira kasu honetan amina (Nukleozale) azido karboxiliko (elektrozele)



Sailkapen Kimiko-Fisikoa Beste sailkapen mota bat, polimeroen propietatea ikusten da.

Polimeroen kate luzeak era desberdinetan antola daitezke egitura molekular ezberdinak eratuz, polimero linealak, adarkatuak eta gurutzatuak aurki daitezke.

Egitura molekularrak polimeroen propietate fisikoak baldintzatzen ditu, esate baterako, polimero linealak, adarkatuak baino trinkoagoak dira, edo gurutzatuak ez dira disolbatzen eta erresistenteagoak dira.



polimeroen egituren hausnartzen da.

Polimeroen egitura

Hala ere KF I kurtsoan gaudenez makromolekulak ere **Kimiko fisikoki** sailkatu daitezke bere propietate fisiko kimikoak kontutan hartuz. **Polimeroen kate luzeak era desberdinetan antola daitezke** egitura molekular ezberdinak eratuz, **polimero linealak, adarkatuak eta gurutzatuak** aurki daitezke. **Egitura molekularrak polimeroen propietate fisikoak baldintzatzen ditu,** esate baterako, polimero linealak, adarkatuak baino trinkoagoak dira, edo gurutzatuak ez dira disolbatzen eta erresistenteagoak dira eta ez dira temperaturarekin biguntzen.

Polimero linealek eta adarkatuek temperaturarekin bigundu egiten dira eta beraien propietateak aldatzen direnez termoplastiko izenez ezagutzen dira, berotzean likido bihurtzen dira eta hoztean berriz egoera solidora itzultzen dira. Portaera honek prozesamendua errazten du eta **berotan nahi dugun forma ematea ahalbidetzen du.** **Polimero gurutzatuak ordea, ez dira likidotzen. Berotzean kimikoki deskonposatzen dira gurutzaketa asko duten egiturak dituztelako.** Hauei **termoegonkorrak** esaten zaie.

Gurutzatuetan, polimeroen arteko gertutasuna dela eta interakzio fisikoa ezin da eman.

Linealak edo adarkatuak direnean

polimeroek morfologia desberdina izan dezakete.

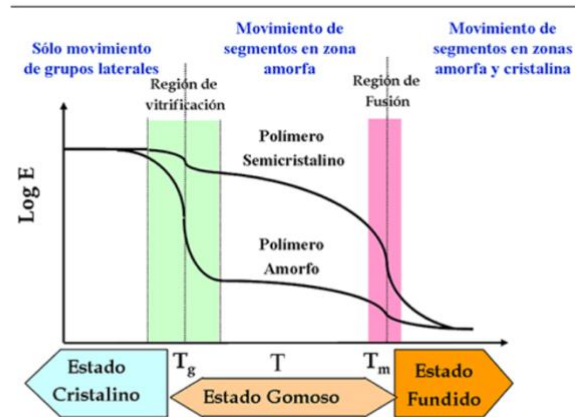
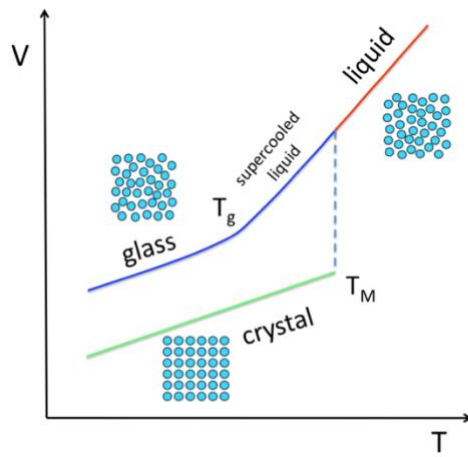
Sailkapen Kimiko-Fisikoa

Polimeroen amorfoa eta semikristalinoa polimero kateen artean elkarrekintza fisikoak eman

T_g = "Glass transition temperatura"

T_m = "Melting transition temperatura"

daitezke, orduan polimero hauek bi trantsizio izan dezakete, solido eta likido. Batzuetan, kateak oso ordenatuak daudenean, van der Wals motako interakzioak eman daitezke, orduan polimeroaren T_g arren zati kristalino bat mantentzen da.



Kristalak funditzen diren arte ezaugarri hau izaten jarraituko du.

Termoplastikoen barruan beste sailkapen inportante bat egitea gomendagarria da. Polimero amorfo eta semikristalinoak. Polimero erdi-kristalinoa bere egoera sendoan bi eskualde argi definitzen dituen polimeroa da. Eskualde hauetako bat amorfoa da eta bestea kristalinoa.

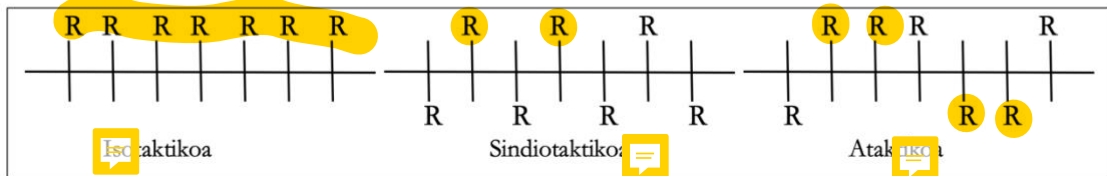
Polimero amorfo bat makromolekulek ostatu fisikorik ez duten materiala da. Normalean, irakiten ondoren espagetiaren plaka batekin konparatuz azalduko da, non molekula-kate bakoitzak ausazko akorde forma hartzen duen eta elkarren artean lotzen diren. Material horien adibidea beira da, eta, beraz, polimero hauek berniz gisa ere ezagutzen dira.

Kristala material solidoa da eta bertan molekulak modu ordenatuan antolatuta daude material guztientzako eredu berdina jarraituz. Honek ahalbidetzen duena da polimeroak bi trantsizio termiko diferente edukitzea eta horrela material hauen erabilera temperatura normalean askoz altuagoa da. Hala ere baldintza batzuk bete behar dira polimeroan kristalak sortu ahal izateko, polimero ordenatu bat lortu behar dugu baino nola jakin polimero ordenatu bat dugun hala ez? Makromolekula horren konfigurazioari begiratu adibidez.

Konfigurazioa:

Soilik alda daiteke loturak puskatzen badira: A-B-C eta A-C-B ez dira berdinak

Polimeroak C kirala baldin badute **taktizitatea** deritzona sortzen da:



Horren arabera beira-trantsitzioa aldatzen da, kristalizatzeko gaitasuna eduki edo ez, ...

Konformazioa: unitate errepikakorrak **espazioan kokatzeko** dituzten aukera ezberdinak:

loturak, angeluak, ..

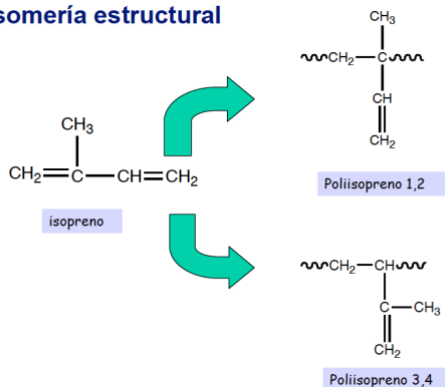
Entropiak balio **handiena** hartzea saiatuko da: luzatzen bada txikitu egiten da

Propietate asko **mugatzen** ditu: tamaina, p. hidrodinamikoak (sedimentazioa), elastizitatea, ..

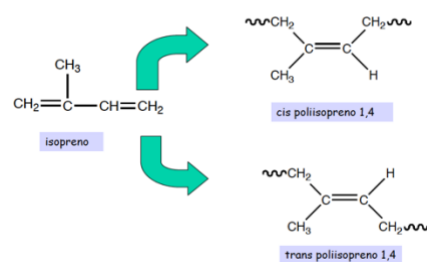
11

Polimero **semikristalinoa** lortzeko konfigurazio ordenatuak lortu behar ditugu. Kasu honetan soilik **molekulen arteko lotura kobalenteak** hautsita lortu dezakegu konfigurazioa aldatzea. Horrela **polimeroak zentzu kirala** bat badu hiru motatako polimero eduki ditzakegu. R guztiak alde berdinera badoaz, **polimeroa isotaktikoa** dela diogu. Adibidez Polipropilenoraren kasuan CH₃-a beti alde berdinera egongo da. **Sindiotaktikoa** izango dugu bat gora eta bat bera dugunean eta ataktikoa izango dugu R horrek orientaziorik ez duenean. Polimero **semikristalinoa** izateko **gero eta ordenatuagoa** hobe horregatik polimero isotaktikoak CH₃ alde berdinera dutenek **semikristalinoak** izan ohi dira eta beste guztiak **amorfoak**. Badaude beste polimero batzuk **isomeriazko egiturazko** deiturikoa 1,3-butadienoaren 1,3 familiakoek adibidez. Hauek **polimerizatzean material diferente ugari eman ditzakete** eta bi deribatuetatik sortuak, polibutadienoa (sintetikoa), poliisoprenoa (naturala edo sintetikoa).

Isomería estructural



Isomería estructural cis-trans



Pisu molekular altuak izatea **eragin** handiak ditu propietate ezberdinetan eta portaera **bereziak**

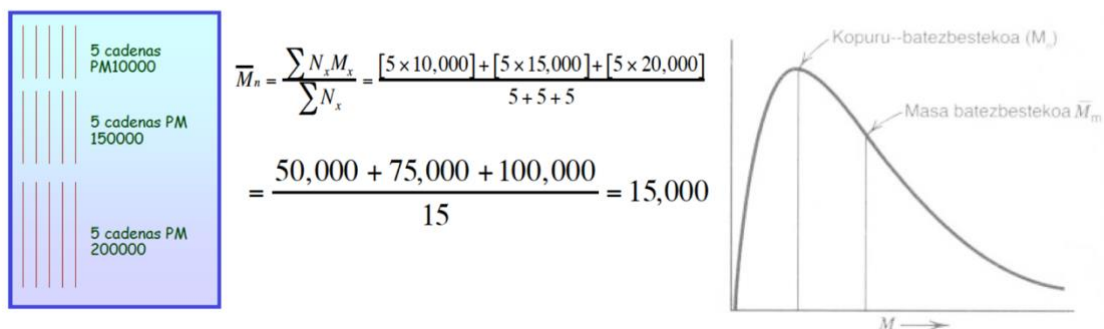
Proteinak balio **mono dispartsoa** dute (ia-ia balio finko bat)

Bestetan pisu molekular **ezberdineko** kateen nahasteak dira: nola **definitu eta neurtu**

Pisu molekularra **kopuru**-batez bestekoa (banaketaren 1. momentua): \bar{M}_n

Zenbat kate daude pisu molekular zehatz batekin $\bar{M}_n = \frac{1}{N} \sum N_i M_i$ /12.1/

12.2 Irudia



Honek ez digu informaziorik ematen pisu bakoitzeko daukagun kate kopuruari buruz, horretarako pisu distribuzioa behar dugu.

12

Polimero **naturalak eta sintetikoak** gas, likido eta solidoekin konparatuta material oso ezberdinak dira. **Batak eta besteak bereizteko propietaren bat aukeratu behar bagenu agian esanguratsuena pisu molekularra** izango da. Antzeko molekuletan hidrogenoa, ura edo bentzenoa ohituta gaude pisuaz hitz egiteko substantzia horien molekularrak hauen ezaugarri gisa. Beraz, diogu uraren pisu molekularra 18 g / mol dela, hau da, mol batek 18 gramo pisatzen ditu. Eta bakoitzak berdin pisatzen du. Baina polimero bati buruz hitz egiten dugunean berdin da almidoiaz edo polisoprenoz hau aldatzen da.

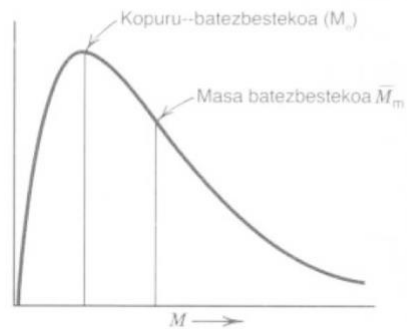
Adibidez guk poliisopreno polimero diferente eduki ditzakegu unitate errepikakor kopuru diferenteekin baina guztiek dute unitate errepikakor berdina, baina pisu molekular diferentea edukiko dute. Esan nahi dut, ezin dugula hitz egin Avogadro molekula kopuru baten pisu molekular adierazgarri batetaz polimeroekin lanean ari garenean uraren kasarekin alderatuz. Izan ere, **lehenik eta behin, polimeroetan beti izango dugu hainbat pisu molekularren banaketa eta, bigarrena, banaketa hori polimeroa sortu den baldintzen arabera da.** Baina nola definitu makromolekula baten pisu molekularra?

Edozein biztanleria estatistikatan, adibidez, klase bateko ikasleen kopurua bere pisua kontuan hartuta, batez besteko magnitudea definitu dezakegu. ohikoena batez besteko zenbaki deritzo. Gure kasuan pisu molekularren banaketa, molekula kopurua zenbatuko litzateke pisu molekular bakoitza dago, kopurua pisuaren arabera biderkatuz, gehituz produktu horiek guztiak eta molekula kopuru osoaren arabera banatu.

Pisu molekularra **masa**-batez bestekoa (B.-ren 2. momentua), \bar{M}_w

Batez bestekoa kate bakoitzeko **pisuarekiko** egiten da:

$$\bar{M}_w = \frac{1}{m} \sum_i m_i M_i \Rightarrow \bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad /12.2/$$



Polimerizatz-maila, \bar{x}_n (edo X_p)

Zenbat unitate errepikorrak daude kate batean

$$M = X_p M_{\text{unitate errepikorra}}$$

13

Baina badira beste batez besteko batzuk erabili daitezkeenak. Adibidez, batez besteko pisuak ez du pisu molekular bakoitzaren molekulen kopurua zenbatzen baizik eta hauek duten pisua pisu molekularrean. Hau lortzeko matematikoki, pisu molekular jakin bateko molekulak, batez bestekoa biderkatuz kalkulatzen da pisu molekular horren balioaren arabera pisu molekular hori duten kopurua eta denen pisu osoaren arabera zatituz. Matematikoki frogatu da (eta guk hau erabiliko dugu) Espezie bakoitzaren pisu molekularren emaitza karratua bider kate kopuruaren batukaria zati espezie bakoitzaren pisu molekularra bider kate kopuruaren batukaria eginez kalkulatu daitekeela.

Askotan baita erabiltzen den kontzeptua polimerizatz-maila da. Polimerizatz-mailak esaten digu zenbat monomero unitate dauden gure polimeroan. Hau jakinda monomero unitatearen pisu molekularra eta polimerizazio maila jakinda katearen pisu molekularra kalkulatu dezakegu (M_n).

Badirudi batez besteko definizio ezberdinak edukitzea korapilatu egiten duela

\bar{M}_w eta \bar{M}_n oso ezberdinak badira oso tarte zabaleko kateak daudela ondoriozta daiteke

Sakanabanatze-maila (Polydispersity index) (\mathfrak{D}): $PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$

Proteinen kasuan PI ia-ia 1 (monosakabanatuak) izaten da. Degradatuta baldin badago $PI > 1$

Aldiz, polimero sintetikoetan $PI \approx 1.5-30$ -koa izaten da. Monosakabanatuak $PI < 1.1$ izaten dute

\mathfrak{D} txikia bada kristalizazio %-a, T_m , dentsitatea, ... handiagoak izaten dituzte

(Materia semikristalinoagoak izateko joera)

Katalisatzailea eta polimerizazio baldintzak zerikusia dute lortzen diren PI -ren balioetan

Teknika asko daude pisu molekularrak neurtzeko, batzuk \bar{M}_n , beste batzuk \bar{M}_w , biak, denak, ...

Egitura **primarioa**: Errepikatzen den unitatearen sekuentzia: aminoazidoak, monomeroak

Egitura **sekundarioa**: Nola kokatzen diren espazioan

14

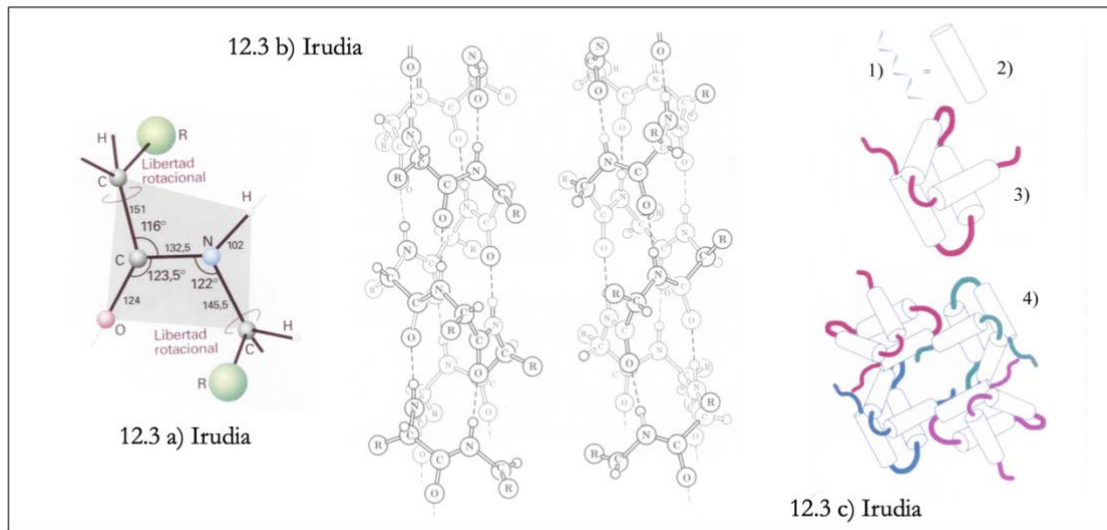
Aurreko transparentzian bi pisu molekular mota adierazi ditugu M_w beti izango da M_n berdina edo handiago (matematikoki definitutakoaren arabera). Bi hauek oso antzekoak badira esan nahi du kate guztiek pisu molekular antzekoa dutela eta oso handia bada tarte zabaleko kate asko daudela. Bi pisu molekular hauen arteko zatiketari sakanabanatze maila deitzen zaio edo polidispersitate indizea normalean bi batez bestekoak zatituz definitzen da. Oso magnitude interesgarria, estua edo zabala den ideia bat ematen baitu polimero baten pisu molekularren banaketa da. Hala ere, polidispersitate indizeak ez digu ezer esaten duen pisu molekularren banaketaren grafikoaren inguruan. Oso banaketa kurbak desberdinek antzeko polidispersio indizeak eman ditzakete.

\mathfrak{D} txikia bada kristalizioa normalean hobea edukitzen dute. Luzera berdina duten kateek joera hobea dute kristaltzeko. Teknika ugari daude pisu molekularrak neurtzeko normalean erabiltzen direnak M_n eta M_w ematen digute baino beste kasu batzuetan beste pisu molekular batzuk ere neurtu daitezke adibidez M_v (likatasunean oinarritutako pisu molekularra).

Orain arte makromolekulen sortzeko lotura kobalentez hitz egin dugu, monomeroak lotzeko sortzen dituen lotura berri bati esker makromolekulak sortzen dira. Baina makromolekula hauek badute beste interakzio ahulak sortzeko gaitasuna adibidez H loturak sortzeko gaitasuna. Honek egiten duena da makromolekulek espazioan egitura diferenteak hartzeko joera. Kasu nabariena da proteinena.

Polipeptidoak: egitura oso antolatuta dute H-zko zubiak helize forma hartzen dutelako

P. sintetikoak: zorizko ibilbideak zorizko mataza sortuko duena (ovillo aleatorio, random coil)



15

Proteinek, lotura sekundario ugari dituzte eta horren ondorioz espazioan konformazio diferenteak eduki ditzazkete. Helize forma, edota egitura konplexuagoak. Lotura hauek makromolekularen puntu espezifiko batetan gertatzen dira eta ahalbidetzen dute makromolekulek konformazio oso bereziak hartzen. Sintetikoki saiatu gera proteinen konformazioa kopiatzen baino sekuentzia mantendu behar da, pisu molekular monodisperso bat behar da eta lotura sekundario hauek puntu espezifikoetan soilik gertatu behar dira eta hau ez da batere erreza.

Tamaina zehazteko definizio ezberdin daude:

12.6 Irudia

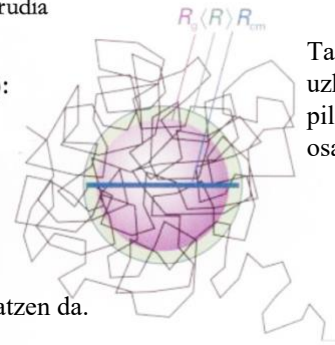
Muturren arteko distantziaren karratuaren batez bestekoa, R_{rms} (R_{cm}):

R -ren balio bakoitza eta bere probabilitatea kontuan hartuz,

R_{rms} -ren erroa bezala definitzen da: $R_{rms} = \left(\int_0^{\infty} R^2 f dR \right)^{1/2} = N^{1/2} l$

Erradioa neurtzen da eta honekin kate polimerikoaren luzera ondorioztatzen da.

Eta betetzen duen bolumena $N^{3/2}$ -rekiko proportzionala izango da



Talde polimerikoak uzkurto egiten dira, pilota moduko bat osatuz.

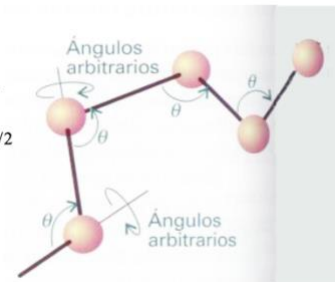
Biraketa-erradioa, R_g : $R_g = \left(\frac{N}{6} \right)^{1/2} l$

Modu askean biratzen duen katea: angelua finkoa eta bira dezakeena

Lotura multzo bat kontsideratuz berriro aleatorioa: $F = \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)^{1/2}$

Lotura tetraedrikoen kasuan ($\theta = 109.5^\circ$):

$$R_{rms} = 2N^{1/2}l \quad R_g = \left(\frac{N}{3} \right)^{1/2} l$$



12.7 Irudia

16

Baino nola lortu daiteke esperimentalki makromolekula baten pisu molekularra? Jakina da molekulek energia baxueneko egoerara doazela entropia txikitzen. Makromolekulen kasuan korapilo antzeko bateko konformazioa hartzen dute hori bai da energia gutxieneko sistema. Korapilo horretan esfera moduko bat definitu dezakegu eta horrela muturren harteko distantziaren karratuaren batez bestekoa. Hortik, formula matematikoak landuz lortu dezakegu kate polimeriko baten erradio probableena. Noski kate hori mugitu egiten da eta interakzioak daudenez ezin da libreki mugitu. Askotan biraketa erradio hau kontutan eduki behar den faktorea da pisu molekularra estimatu ahal izateko.

Orokorrean makromolekulak solido egoeran daude, baina solido egoeran ezin da PM neurtu. Orduan disolbatu egiten da eta disolbatzailea ona bada, disolbatzailearen molekula honen estrukturan barnean sartu eta PM handiagoa ematen digu. Txarra bada, berriz, katea uzkurto egingo da eta PM txikiagoa emango digu.

Eta kateak espazio bera **soilik behin bete** dezakeela kontuan hartzen bada? Badago disolbatzaile bat, PM edo tamaina aldatzen ez duena honi teta disolbatzailea deritza.

Bolumen eskluituaren efektua: mataza handitu egiten du. R_{rms} eta R_g horiek balio minimoak dira

Polimero bakoitzak teta disolbatzaile desberdin bat izango dugu,

Badaude gauza gehiago: **hedatze motzeko** eta **luzeko** elkarrenkintzak

Arazoa da egoera **solidoan ezin** direla neurtu eta disolbatzailearen eragina **handia** da

Disolbatzaile **onak** mataza barruan sartuko dira hau irekiz eta **tamaina** asko **handituz**

Txarrak kanpoan geldituko dira eta **konprima** dezakete tamaina **txikituz**

θ disolbatzailea (θ Tenper.): **benetako tamainan uzten duen** disolbatzailea: η vs c kte $c \rightarrow 0$ denean

Likatasuna konstante denean, kontzentrazioa zerora doa, hau teta disolbatzaileak eragiten du bakarrik.

17

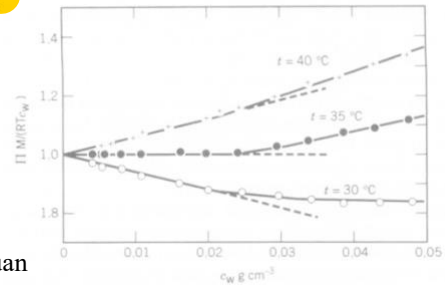
Beraz guk behar duguna pisu molekularra kalkulatzeko da R_{rms} erlazionatuta dagoela gure makromolekularen tamaina txikienarekin eta R_g kate hori nola mugitzen da. Bi hauek balio minimoak dira. Arazoa da makromolekula hauen pisu molekularra ezin dela solido egoeran neurtu eta makromolekula disolbatu egin behar dugu neurtu ahal izateko. Arazoa da makromolekulek tamaina diferentea dutela erabilitako disolbatzailearen arabera. Adibidez disolbatzaile on bat erabiltzen badugu mataza hori puztu egingo da eta neurtutako tamaina benetakoa baino askoz handiagoa izango da eta aldiz disolbatzaile oso txarra bada, makromolekula txikitu dezake eta tamaina txikitu. Beraz nola jakin dezakegu zein den benetako tamaina? Badago disolbatzaile benetako tamaina mantentzen duena disolbatzaile honi teta disolbatzailea deitzen zaio. Disolbatzaile honen berezitasun nagusia da likatasuna kontzentrazioaren aurrean irudikatzen dugunean katea denean C 0-rantz doanean. Batzuetan teta disolbatzailea ordez teta tenperatura ere definitu daiteke zeren eta tenperaturaren arabera ere lortu daiteke likatasuna kontzentrazioaren aurrean irudikatzean c zerora doanean.

Pisu M. neurtzeko teknika gehienak **tamaina** neurtzen dute

Likatasuna, argi-dispersioa, GPC-SEC,

Makromolekula baten **eragina** disolbatzaile baten

likatasunean oso handia da



Teta disolbatzaile eta teta temperatura ezarri behar da, orduan likatasuna konstantea izango da.

Orokorrean, polimero-disoluzio baten likatasuna horrela idatz daiteke: **12.8 Irudia**

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta]c + \dots) \quad \eta_0 \text{ disolbatzaile puruaren likatasuna izanik} \\ c \text{ kontzentrazioa}$$

Likatasuna **intrinsekoa**, $[\eta]$, virial koefiziente baten parekoa izanik (bere unitateak c^{-1}).
 $c \rightarrow 0$ bada:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{c\eta_0} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta/\eta_0 - 1}{c} \right)$$

$$\eta_{\text{espezifiko}} = \eta/\eta_0 - 1$$

$$\eta_{\text{erlatiboa}} = \eta/\eta_0$$

Aurreko ikasgaiakoa gogoratu:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

no disolbatzailearen likatasuna.

18

Erabiltzen ditugun teknika gehiengoak kontzeptu honetan oinarritzen dituzte beraien neurriak. Makromolekulek eragin handia dute likatasunean fluitu ez newtondiarrak dira eta horrela kantitate oso txikia erabilita pisu molekularra lortu dezakegu. Baina nola erlazionatu dezakegu likatasuna eta pisu molekularra? Ze datu behar dugu? Behar duguna da likatasun intrinsekoa da (polimeroaren datu karakteristikoa da) hau lortu ahal izateko egin behar duguna da limitea irudikatu Kontzentrazioa 0-ra doanean. Eta esperimentalki nola neurtzen da likatasuna? Horretarako egin behar duguna da lehenik eta behin gure makromolekula disolbatzaile batetan disolbatu. Lehenik disolbatzaile puruaren dentsitatea jakinik bere likatasuna kalkulatu behar dugu eta ondoren markomolekula horren kontzentrazioak likatasunean sortzen duen likatasun diferentzia. Eta nola eginten da esperimentalki?

Biskosimetroa, likatasuna neurtzeko tresna:

Badaude teknika gehiago, ad., **zilindro ardazkideen biskosimetroak**

Emaitzak aztertzerakoan **gauza asko kontutan** hartu behar dira: disol. ona/txarra, adarrak, ...

Tamainak eta pisu molekularrak erlazionatzeko lagin estandarrekin ($PI \approx 1$) **konparatuz** egiten da

Mark-Houwink ekuazioa: Likatasuna PMrekin erlazionatua.

Kalibraketa baten bidez batez besteko pisu molekular **ezberdinak** kalkula daitezke (GPC-SEC) PM neurtzeko polimeroaren likatasuna behar dugu.

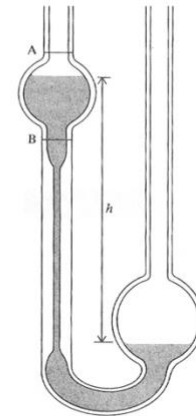
$$[\eta] = KM^a \quad M \equiv M_r = M_v \quad P. M \text{ erlatiboa (dimentsiogabea), likatsua}$$

Proteina-polimeroen **forma** aldatu egiten da denaturalizatzen-degradatu egiten direnean

Poli(γ -benzil-L-glutamatoa): zilindro zurruna (rod-like) konformazio naturala

denaturalizazioa ematen duenean zorizko mataza emanaz: $\eta_{\text{rod-like}} \approx 4 \eta_{\text{zorizko mataza}}$

Ribonukleasa: $\eta_{\text{naturala}} < \eta_{\text{denaturalizatutakoa}} \rightarrow$ Naturala **trinkoagoa** da



A eta Bren artean burbuila bat pasarazten da eta kontzentrazio zehatz batean pasatzeko behar duen denbora neurtzen da.

11.17 Irudia

Aspaldi biskosimetroa erabiltzen zen. Nola funtzionatzen du. Aire burbuila batek likidoa zeharkatzeko behar duen denbora neurtzen dugu. Lehenik disolbatzaile puruaren kasuan eta hori izango da gure η_0 eta gero disolbatzaile horretan makromolekula disolbatzen dugu eta c diferenteetan lortuko dugu denbora desberdinak eta horiekin kalkulatu dezakegu c bakoitzari dagokion likatasuna. Mark Houwink ikerlariak ikusi zuen bazegoela erlazio bat likatasuna eta pisu molekularren artean eta horrela Pisu molekular erlatiboa lortu zitekeela. K eta a kte makromolekula bakoitzaren menpekoak eta erabilitako disolbatzaile eta tenperaturaren menpekoak dira. Argi dagoena da likatasu hau ez dela soilik pisu molekularren funtzio, adibidez proteinen kasuan konformazioak eragin handia du likatasunean eta likatasun diferentzia hau erabiltzen da jakiteko proteinek ze motatako konformazioa dute eta jakiteko proteinak denaturalizatu diren edo ez jakiteko. (Ariketetan ikusiko nola kalkulatu)

Koloideak

Sistema non partikula batzuen **dimentsio bat 30-10 Å tartean** dagoen (\approx argiaren uhin-luzerarena)

Partikulak koloideak deitzen dira eta gainontzeko ingurunea **fase jarraia** (medio de dispersión)

Biak izan daitezke solido, likido edo gaseosoak

Sol: medioa likido edo gasa bat denean (hau ere **aerosol** bezala ezagutzen da): lainoa, kea, ...

Sol batean likido bat denean koloidea **emultsioa** deritzo: esnea, ...

Solido denean koloidea **suspentsioa** bezala ere izen daiteke: AgCl solidoa uretan

Aparra ere koloidea da (airea da koloidea) burbuilen arteko distantzia **txikia** delako

20

Makromolekulen barruan badaude Kimiko fisikoki Sistema batzuk interes handia dutenak eta hauek koloideak dira. Koloideen adibide argiena esnea da adibidez. Esnea naiz eta % altu batean ura izan kolore txuria du. Kolore honen jatorria uretan kaseina proteina (uretan disolbaezina dena) mizelak sortzen dituelako da. Hauek tamaina txikia dute eta argia dispersatzeko gaitasuna dute eta horren ondorioz esnea ez da gardena. Esnearen kasuan gure fase jarraia ura izango da eta kaseina izango da gure koloidea. Kasu honetan fase jarria likidoa da baino fase jarrai hau solido likido edo gaseoso izan daiteke. Adibidez aerosoletan edo aparretan badugu koloide bat fase jarrai baten barruan. Terminologia diferenteak erabiltzen dira hauek izendatzeko, aerosol (gasa dugunean) emultsioa fase jarraia likidoa denean eta abar.

Adi! Koloide batean partikula solidoak guztiz **banatuta eta askatasunez** mugiten dira

Koloide guztien **ezaugarria** partikulak sortzen **gainazal kantitate ikaragarria** da: mizelak (xaboiak)

Termodinamikoki ez dira egonkorak baina **banaketa zinetikoki oso geldoa**. Zergatik?

Egoera egonkorren **gainazal txikiena eskeintzea duena da**. Beraz, zergatik ez dira **hauspeatzen**?

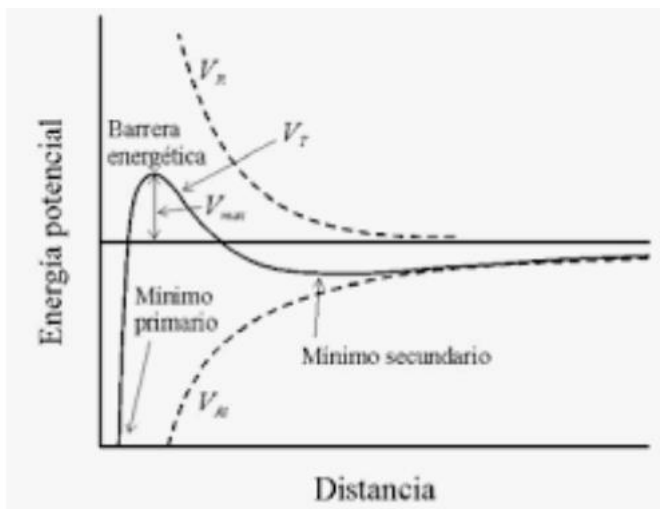
Bestalde, **partikulen arteko erakarpen indarrak daude**

1. Batzuetan gainazalean **geruza babesle** bat sortzen da: Pt/ura sol-aren kasuan $\text{-Pt(OH)}_3\text{H}_3$
2. Mizeletan **buru hidrofilikoa** dago **kanpoan** eta kate hidrofoboak **ezin** dute 'apurtu'
3. **Geruza elektriko bikoitza** da arrazoi nagusia Partikulen **gainazalean** karga **elektrikoak** egoten dira

Ondorioz karga **kontrako ioiak** bere **onduan** kokatzen dira ingurune **ioniko** bat sortuz

22

Garrantzitsua da aipatzea koloide batetan partikulak banatuta eta askatasunez mugitzen direla. Egia da hau ez dela sistemaren gutxieneko energia duen konformazioa Sistema honetan gainazal kantitatea oso altua delako eta Sistema saiaturen delako gainazal hori txikitzen. Horregatik koloideak ez dira termodinamikoki egonkorak. Hara ere prozesu hau zinetikoki oso geldoa da, energia handia gainditu behar dute koloideek beraien artean elkartzeko. Egoera egonkorra gertatzen da gehienetan koloideek karga elektrostatikoa dutelako. Normalean negatiboki edo positiboki kargatuta daude eta erreperlusio indar handiak daude. Energia hori gainditzea ez da zaila. Esan bezala mizela modukoak sortzen dira eta hauetan buru hidrofila kanpora dago.



Makromolekulek ez dute pisu molekular finkorik. Sailkapen kimikoa eta kimiko-fisikoa ikusi genuen eta bakoitzen bereizitasunak ikusi genituen.