

Polimer molekulatömeg-eloszlásának jellemzése kicsapós frakcionálással

Elméleti alap: P.W. Atkins: *Fizikai Kémia*, 26.1–3 (4. kiadás), vagy 25.1–3 (6. kiadás) fejezetek.

Gyakorlat típusa: Egyéni.

Gyakorlat célja: Epoxigyanta minták molekulatömeg-eloszlásának meghatározása a kicsapós frakcionálás módszerével.

1 Bevezetés

1.1 A molekulatömeg-eloszlás értelmezése

A legtöbb polimeroldatban a statisztikus gombolyag mérete (ill. a polimerlánc hossza) különböző, ami elsősorban a makromolekulák esetenként igen bonyolult, többlépéses (sok, párhuzamosan futó elemi reakcióból álló) képződési mechanizmusnak a következménye. Még egy nagyon kis térfogatú, és nagyon híg polimeroldatban is legalább milliárdos nagyságrendben van az oldott makromolekulák száma¹. Mivel a polimerizációfok (az összekapcsolódott monomerek darabszáma) még egy reális mintában sem változhat több nagyságrendet, biztosak lehetünk benne, hogy egy polidiszperz, azaz nagyon sokféle polimerizációfokú molekula keverékét tartalmazó minta is tartalmaz sok millió, éppen azonos tömegű (azonos lánchosszúságú) molekulát. Ezeknek az azonos tömegű molekuláknak a halmazát (populációját) nevezzük *frakció*-nak. Az egyes frakciók összegzett mennyiségéből származik a mintában található oldott anyag összanyagmennyisége, ill. össztömege.

Az előállított polimer lehet polidiszperz, vagyis a legkülönbözőbb molekulatömegű alkotórészek előfordulhatnak benne, és lehet közel monodiszperz, amikor egy adott molekulatömegű frakció nagy százalékos mennyiségben fordul elő. A polimerizáció során keletkezhet olyan termék is, hogy többféle molekulatömeg különösen nagy százalékos mennyiségben fordul elő. Az ilyen rendszert paucidiszperznek nevezzük.

Az ún. átlag-molekulatömegek önmagukban nagyon kevés felvilágosítást adnak a polidiszperz rendszer tényleges állapotáról. Bár az eloszlás *szélességének* jellemzésére alkalmazható egy számérték (diszperzitás², \overline{D}), ez nem pótolhatja teljesen az informatívabb, ún. gyakorisági függvények részletes, pontos meghatározását. A gyakorisági függvények közül leghasználatosabbak a relatív gyakorisági függvény (*differenciális* megoszlási függvény), és az összeggörbe (*integrális* megoszlási függvény). A relatív gyakorisági függvény azt adja meg, hogy a polimer össztömegének milyen hányada³ esik az egyes molekulatömeg-intervallumokba. Ennek integrálja az összeggörbe, ami azt mutatja meg, hogy a mintában mekkora az adott molekulatömegnél kisebb tömegű molekulák össztömege (a megfelelő frakciók összegzett tömegtörtje).

A polimerminták moláristömeg-eloszlását az egyes részlépések (pl. láncnövekedés) sebességi viszonyai mellett befolyásolja a polimerizáció típusa, a technológiai megvalósítás fajtája (pl. tömb- vagy szuszpenziós polimerizáció), de egyensúlyi reakcióknál még az is, hogy a melléktermékek (ha vannak) eltávolítása, elvezetése hogyan történik⁴. Az ideális lépcsőzetes polikondenzáció kis diszperzitású ($\overline{D} = 2$), míg a tipikus addíciós polimerizációs reakciók ennél jellemzően nagyobb, 5 és 20 közötti diszperzitású mintákat szolgáltatnak. Speciális esetet jelentenek ún. *élő* polimerizációs folyamatok, amelyek 1-es, vagy ahhoz nagyon közeli diszperzitásértéket eredményeznek. Ehhez hasonlóan a legtöbb biomakromolekulás oldat is monodiszperz. A gyakorlati felhasználásra kerülő műanyag fizikai és kémiai tulajdonságait (nyújthatóság, hajlíthatóság, szakítószilárdság, vízállóképesség és tartósság stb.) jelentősen befolyásolja a molekulatömeg-eloszlás.

¹Ezt a nagyságrendet jól szemlélteti, ha kiszámoljuk, hogy mekkora a pl. 100.000 Da tömegű fehérjét tartalmazó, 1 μ l térfogatú, 1 ppm (mg/l) koncentrációjú oldatban az oldott makromolekulák darabszáma (ilyen mennyiségű és összetételű oldatok elő is fordulnak a biokémiai laboratóriumi gyakorlatban). A végeredmény 6 milliárd molekula, ami nem sokkal kevesebb, mint amennyi ember jelenleg a Földön él!

²A minta diszperzitása (korábbi nevén: polidiszperzitás-index) definiálendő, mint a tömeg szerinti és a szám szerinti átlagmóltömeg hányadosa, és az eloszlásgörbe szélességével arányos.

³kifejezhető akár tömegtörttel, akár tömeg%-kal

⁴polikondenzációs folyamatoknál pl. víz vagy hidrogén-klorid

1.2 Kicsapásos frakcionálás (frakcionáló leválasztás)

Az adott polimerminta molekulatömeg-eloszlásáról csak úgy kaphatunk felvilágosítást, ha a keveréket frakcionáljuk és külön meghatározzuk az egyes frakciók mennyiségét és molekulatömegét. Ez lehetséges korszerű műszeres analitikai módszerekkel is. Elsősorban két módszer terjedt el: a mátrix-asszisztált lézer deszorpció, ionizáció, repülési idő mérésén alapuló *tömegspektrometria* (MALDI-TOF-MS) és a *gélpermeáció* (GPC) *kromatográfia*. Ezek a módszerek azonban, költségigényük miatt, csak ritkán érhetőek el a rutin laboratóriumi gyakorlatban.

A molekulatömeg-eloszlás meghatározásának *szélesebb körben megvalósítható módszere a kicsapásos frakcionálás*. Ez a folyamat a makromolekulás és kismolekulájú vegyületek esetében elvben azonos: ha valamely anyag oldatához egy másik oldószert adunk, amelyben az oldott anyag nem oldódik (kicsapószer), az oldott anyag fokozatosan kicsapódik. A kicsapószer adagolásának hatására kismolekulájú vegyületek esetében rendszerint kristályok, polimerek esetében általában koncentrált oldat (koacervátum) vagy lazább, sokszor pelyhes csapadék (flokulum) válik ki. A gyakorlatban úgy járunk el, hogy a frakcionálandó polimerből híg oldatot készítünk és intenzív keverés mellett hozzásepegtetjük a kicsapószert. A legnagyobb molekulatömegű frakció leválását az oldat zavarossága jelzi. A gélfázist dekantálással választjuk el az oldatfázistól. Az első frakció elkülönítése után a visszamaradó oldathoz annyi kicsapószert adunk, hogy a második frakció is leváljon, majd újabb kicsapószer adagolással a frakciók sorozatát nyerhetjük ki az oldatból. Az egyes frakciókat újra egy jól szolváló oldószemben feloldva meghatározzuk azok molekulatömegét. Ez a munka azonban hosszú időt igényel, ezért kidolgoztak a molekulatömeg-eloszlás meghatározására egy olyan gyors módszert, amely nem választja szét az egyes polimerfrakciókat, hanem a folyamatos kicsapás közben keletkezett frakciók mennyiségét összegzi és a molekulatömeget a kicsapószer koncentrációjából számítással határozza meg. Ennek egyik módszere lehet, hogy a híg polimeroldathoz fokozatosan adagoljuk a kicsapószert és mérjük a polimeroldat zavarosságának (turbiditásának) változását. A kicsapott polimer relatív mennyiségének mértékeként szolgáló tömegtört (a precipitált polimer tömegének és az eredetileg oldatba vitt polimer össztömegének hányadosa) a gyakorlaton is vizsgálandó epoxigyanta és egyéb polimerek esetén is meghatározható, mint

$$m_r = \frac{\tau_v \cdot (V_0 + v)}{(\tau \cdot (V_0 + v))_{\max}}$$

ahol V_0 a kiindulási polimeroldat térfogata, v a hozzáadott kicsapószer térfogata, τ_v a v térfogatnál mért turbiditás, $(\tau \cdot (V_0 + v))_{\max}$ a maximális (turbiditás \times össztérfogat) érték. Ez a tapasztalati úton meghatározott egyenlet azon a megfigyelésen alapul, hogy ebben a rendszerben (a hígulást is figyelembe véve) a polimer kicsapott tömegével egyenesen arányos a rendszer turbiditása.

Az adott kicsapószer-koncentrációhoz rendelhető M relatív molekulatömeg a Schulz-egyenlet alapján számítható:

$$M = \frac{B}{100\phi - A}$$

ahol A és B az oldószers-polimer-kicsapószer rendszerre jellemző állandók, ϕ a kicsapószer térfogattörtje. Az egyenlet állandóinak előzetes számítása a szolvatációs viszonyok modellezésével, elméleti úton igen bonyolult, és kevésbé megbízható lenne. Ezért ezeket előzetesen, kísérleti úton kell meghatározni: a vizsgált rendszert előbb külön-külön frakciókra kell bontani és meghatározni azok molekulatömegét valamely abszolút molekulatömeg meghatározási módszerrel (pl. ultracentrifuga, ozmometria, fényszórásmérés). Ezután az A és B konstansok ismeretében lehetséges a fenti gyors módszer gyakorlati alkalmazása. A gyakorlat során *epoxigyanta* frakcionált kicsapása alapján jellemezzük annak molekulatömeg-eloszlását.

1.3 Az epoxigyanta előállítása és jellemzése

A keresztkötéseket viszonylag nagy relatív mennyiségben tartalmazó térhálós polimerek (duromerek) egyik fontos alapanyaga az epoxigyanta. Elterjedését a széles körű felhasználhatóságának és kiváló tulajdonságainak köszönheti. Térhálósító anyagokkal kombinálva, az (önmagában lineáris láncú) epoxigyanta molekulájában lévő epoxigyűrű felnyílik és kapcsolódik a többi molekulával, kialakítva ezáltal egy térhálós szerkezetet



Figure 1: **Felső panel:** Biszfenol A-diglicidil éter (*Badge*) képződése. **Alsó panel:** Epoxi prepolimer kialakulásának második szakasza. A reaktánsok egyikét (jelen esetben az epiklórhidrint) kis feleslegben alkalmazzák, hogy a polimerizáció során a *biszfenol A* teljesen elreagáljon, és a láncvégeken csak epoxi csoport maradjon. Ez azért hasznos, mert a szintézis után további polimerizáció nem lehetséges, így a minta később nem szenved lassú molekulatömeg-változást.

(adott körülmények között még a láncmentén található hidroxilcsoportok is keresztköthetők). A kialakult térhálós polimer kiváló mechanikus, ill. elektromos tulajdonságokkal rendelkezik és széleskörűen használható például egyéb töltőanyagot tartalmazó kompozit polimerek anyagaként. Az ún. kétkomponensű, gyorskötő epoxi ragasztó kémiai alapja is a lineáris láncú törzsgyanta és az ún. *edző* komponens (pl. poliaminok) elkeverését követő gyors térhálósodás.

Az epoxigyanta előállítására többféleképpen történhet. Egyik változatában difenilolpropánt (dián, biszfenol A) reagáltatunk epiklórhidrinnel erősen lúgos, tömény nátrium-hidroxidot tartalmazó közegben epoxi. ábrán látható reakciók szerint. A reakció továbbvitelével lineáris polimerláncokat alakíthatunk ki, ahol a tagszám jellemzően 2–25 között változhat⁵.

2 A gyakorlat kivitelezése

A gyakorlaton epoxigyanta frakcionált kicsapása és turbidimetriás vizsgálata alapján határozzuk meg egy polimer oldat molekulatömeg-eloszlását.

2.1 Mérések

A kiadott mérőhengerek használatával készítsenek 60 cm³ térfogatú, 80 v/v% dioxánt és 20 v/v% acetont tartalmazó elegyet (amennyiben nem állna eleve rendelkezésre). Ezzel az eleggyel készítsenek 50 cm³ 0,75 g/dm³ tömegkoncentrációjú epoxigyanta oldatot mérőlombikban a kiadott mintákból. A gyorsabb oldódás érdekében a gyantát dörzsmozsárban el kell porítani a bemérés előtt. Ha az oldat tartósan zavaros lenne (ami annak a jele, hogy a gyantát nem víztelenítették rendesen), kérjenek, ill. válasszanak egy másik mintát az oldatkészítéshez.

Ezt követően 15 cm³ epoxigyanta oldatot mérjenek be a kiadott 100 cm³-es Duran-üvegbe. Az eszköz kupakján található furaton keresztül ebbe fogják adagolni a kicsapószeret (vizet), és ebből vesznek mintát a turbiditás mérésekhez. Tegyenek bele egy mágneses keverő betétet, mert a mintákat végig kevertetni kell.

Tervezzék meg a szükséges kicsapószer mennyiségeket a szukcesszív kicsapáshoz! Ehhez számolják ki az egyes *lehetséges* polimerek relatív molekulatömegét a prepolimer és az ismétlődő egység molekulatömege ismeretében, ha az ismétlődő egység száma 25 és 2 között van. A Schulz-egyenlet alapján számolják ki, mekkora kicsapószer térfogattört (φ) szükséges az egyes frakciók kicsapásához, majd számolják ki, hogy mekkora térfogatú vizet (v) kell adni a 15 cm³ kiindulási oldathoz, hogy elérjék a megfelelő térfogattörtet. Jelen rendszernél a Schulz-egyenlet paraméterei: $B = 1,64 \cdot 10^5$ és $A = 7,3$. Számolásaik alapján töltsék ki tab1. táblázatot!

A mérés megkezdése előtt tanulmányozzák át a mellékletben megtalálható 98703 Hanna típusú turbidiméter használati leírását, majd kalibrálják be a készüléket a négy kalibrációs standard mintával, melyek nefelometriás turbiditás egységben (NTU) kifejezett zavarosságai sorrendben: 0,1, 15, 100 és 750. Arra gondosan ügyeljenek, hogy a lezárt fiolákban található standard mintákat ne nyissák fel!

⁵Elvileg ekvimoláris mennyiségű monomereket reagáltatva a polimerizációfok a konverziótól függ és végtelenbe tart (lásd a Nylon feltalálójáról, W.H. Carothersól elnevezett egyenletet a lépcsőzetes polikondenzáció szakirodalmában), azonban a reakció gyakorlati lefolytatása kb. csak 20–30 közötti polimerizációs fokokat eredményez. Igen magas konverzió (> 99%) szükséges, hogy valóban polimer jellegű, több száz körüli lánctagból álló szerkezeti anyagot hozzunk létre.

Table 1: A mérési eredmények összefoglalása.

Mérésszám	Polimerizációfok	M	φ	v (cm ³)
1	25			

A kiszámolt kicsapószer térfogatok alapján lassan, cseppenként, folyamatos keverés mellett adjanak vizet az epoxigyanta oldathoz a bürettából (vagy – ha rendelkezésre áll – automata pipettából). A turbidimetriás mérések előtt minden esetben két percig kevertessék a rendszert a kicsapószer adagolása után. Ezt követően a méréshez szükséges mintatérfogatokat öntsék a turbidiméter küvettájába. A minimálisan szükséges 10 cm³ térfogatot a küvetta oldalán található vonal jelzi. A mintát célszerű a mérés során is folyamatosan kevertetni, azaz a küvettában is legyen egy kis mágnesmag és az egész turbidimétert tegyék egy mágneses keverőre. A turbiditás leolvasása után a mintákat lehetőleg maradéktalanul vissza kell önteni a Duran-üvegbe, majd a következő adag vizet hozzáadni, és az előre számolt titrálási pontok, ill. a fent leírtak alapján kell mérni a turbiditásokat.

2.2 Kiértékelés

Mérési eredményeik alapján készítsék el tab2. táblázatot:

Table 2: A mérési eredmények összefoglalása.

Mérésszám	v (cm ³)	φ	τ_v (NTU)	M	m_r	Deriv.
1						

- Az m_r számolásához keressék meg $\tau \cdot (V_0 + v)$ maximális értékét és ezzel osszák a többi $\tau \cdot (V_0 + v)$ értéket. Nem feltétlenül a legutolsó mért érték lesz a maximális érték, ahol a kicsapás mértéke teljes, ezért a további adatokat hagyják ki az értékelésből!
- Ábrázolják az m_r -t ill. $(1-m_r)$ -t a megfelelő molekulatömeg-értékek függvényében! Jelezzék a jegyzőkönyvben, hogy melyik függvény a bevezetésben definiált összeggörbe, és melyik ennek tükörképe!
- Differenciálja grafikusan (vagy az oktató által kívánt számítógépes módszerrel) az összeggörbét, és ábrázolja az így kapott differenciális molekulatömeg-eloszlási függvényt! tab2. táblázatban szerepeltesse a deriváltakat abban az esetben, ha ezeket éppen a megfelelő molekulatömegeknél számolta ki, és nem pl. az összeggörbe burkológörbéjének tetszőleges pontjai alapján! A „Deriv.” szó helyén jelölje, hogy az $m_r - M$ vagy $(1-m_r) - M$ függvény deriváltjai szerepelnek-e a táblázatban!

Ellenőrző kérdések

1. Miért fontos ismerni egy polimer molekulatömeg-eloszlását?
2. Milyen paraméterek befolyásolják a polimerminták moláristömeg-eloszlását?
3. Mit nevezünk differenciális megoszlási függvénynek?
4. Mit nevezünk integrális megoszlási függvénynek?
5. Mit jelent az, ha egy polimerminta (a) monodiszperz, (b) polidiszperz és (c) paucidiszperz?
6. Röviden (4–5 mondatban) ismertesse a frakcionált kicsapás módszerét a polimer molekulatömeg-eloszlásának meghatározására.

7. Mi a turbiditás és hogy használható a mérése a relatív kicsapott polimer tömeg meghatározására?
8. Mi az epoxigyanta, hogyan állíthatjuk elő? Ne a részlépéseket, hanem a jellemző reaktánsok nevét, ill. a reakció típusát, és 1 – 2 főbb jellemzőjét ismertesse!
9. Ha egy polimer frakció várható relatív molekulatömege 3750, mekkora kicsapószer (víz) térfogat szükséges 15 cm³ polimer oldathoz a Schulz-egyenlet alapján, ha $B = 1,64 \cdot 10^5$ és $A = 7,3$?