

# 1 Hodnocení rozpustnosti polymerů

## Teorie

Rozpouštění amorfních polymerů je proces analogický míchání dvou kapalin. Zvláštností tohoto procesu jsou podmíněny skutečností, že jednu složku tvoří makromolekulární řetězce.

Při rozpouštění lineárního amorfního polymeru ve vhodném rozpouštědle dochází nejdříve k botnání polymeru, které je způsobeno rozdílnou rychlostí difuze malých molekul rozpouštědla do polymeru a polymerních molekul do roztoku. Řetězce polymeru mají totiž po určitou dobu schopnost zachovávat soudržnost i při pohlcení velkého množství rozpouštědla. Až se segmenty polymeru dostatečně oddálí, nastává úplné rozpouštění.

Chování systému polymer – rozpouštědlo vztahem lze z termodynamického hlediska vyjádřit vztahem

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (1)$$

Člen enthalpie  $\Delta H_M$  je směšovací teplo a v jeho velikosti se projeví změna mezimolekulárních interakcí při přechodu molekuly z prostředí tvořeného stejnými molekulami do prostředí do místa obsazeného jiným typem molekul. Za konstantního tlaku je

$$\Delta H_M = \Delta U_M - P \Delta V \quad (2)$$

kde  $\Delta U_M$  je směšovací vnitřní energie a  $\Delta V$  je změna objemu při míšení.

Člen  $\Delta S_M$  představuje změnu entropie, která odpovídá změně v počtu možných uspořádání molekul v roztoku proti stavu čistých složek. Tato změna entropie  $\Delta S_M$  je vždy větší než nula. Aby rozpouštění probíhalo samovolně musí být změna Gibbsovy energie míšení  $\Delta G_M$  záporná.

Rozlišujeme tři případy

1. Pokud jsou jednotlivé částice složek poutány stejnými silami ke stejným i odlišným částicím,  $\Delta H_M = 0$  a jde o případ dokonalé rozpustnosti
2. Pokud jsou síly mezi rozdílnými molekulami větší než mezi molekulami stejnými, molekuly rozpouštědla se připojují k segmentům polymeru. Rozpouštění je exotermické, uvolňuje se energie a probíhá tzv. solvatace.  $\Delta H_M$  je menší než 0 a opět dochází k dokonalému rozpouštění
3. V tomto případě síly mezi rozdílnými molekulami jsou slabší než mezi molekulami stejnými nastává asociace,  $\Delta H_M$  je větší než 0 a rozpouštění nastane pouze tehdy pokud změna enthalpie  $\Delta H_M$  bude menší než změna entropie  $\Delta S_M$ . V opačné případě se systém rozdělí na dvě fáze.

Při míšení nepolárních nebo slabě polárních látek je hnací silou procesu vzrůst entropie, protože míšení provází vzrůst neuspořádanosti soustavy.

Pokud se látky liší chemickou povahou, polaritou a parametrem rozpustnosti, může být rozpouštění endotermické a do soustavy je potřeba dodat teplo, abychom udrželi izotermický děj.

Pro odhad, zda bude určité rozpouštědlo rozpouštět daný polymer, je možné použít matematického řešení, které navrhli Flory a Huggins. [1]

V rovnici vystupuje Flory-Hugginsův interakční parametr  $X$ , který vyjadřuje energetické působení

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem  
a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

mezi molekulami. Kritériem rozpustnosti je kritická hodnota tohoto parametru  $X_{krit} = 0,5$ . Této kritické hodnoty nabývá systém při určité teplotě  $\Theta$ , pro kterou je

$$\Delta H_M = T \Delta S_M . \quad (3)$$

Chování roztoku při  $\Theta$ -teplotě označujeme za pseudoideální a příslušné rozpouštědlo jako indiferentní.

Rozpustnostní parametry lze u polymerů stanovit nebo odhadnout celou řadou různých metod.

Kvalitativní zhodnocení charakteru rozpouštědel pro daný polymer lze provést přímým sledováním chování lineárního polymeru v řadě kapalin se stoupající polaritou. Další skupinu tvoří metody, kdy u roztoku polymeru v rozpouštědle snižujeme kvalitu rozpouštědla až do kritického okamžiku, kdy polymer přestane být rozpustný a systém se rozdělí na dvě fáze.

Polymery lze z roztoku vyloučit různým způsobem

1. snížením teploty pod kritickou hodnotu
2. přidáním špatného rozpouštědla (srážedla)

V obou případech vypadává polymer z roztoku ve formě jemných kapiček koncentrovanější fáze. Množství polymeru vyloučeného z roztoku lze měřit sledováním intenzity přibývajících zákalů. Z tvaru zákalové křivky (závislost turbidity na množství srážedla) lze usuzovat také na distribuci molekulových hmotností polymeru, neboť srážení probíhá od vyšších polymeračních stupňů k nižším.

## Experiment

Pro hodnocení rozpustnosti polystyrenu použijeme metodu **turbidimetrické titrace**. Do zředěného roztoku v optické kyvetě přidáváme po kapkách srážedlo za intenzivního míchání. Po překročení určité koncentrace srážedla nastane postupné vylučování polymeru z roztoku. Turbiditu – zákal měříme fotometricky po každé dávce srážedla. Srážedlo by mělo být neomezeně mísitelné s použitými organickými rozpouštědly, obvykle methanol nebo ethanol.

Objem srážedla, který je potřebný k vyloučení polymeru, je závislý na těchto parametrech

1. molekulová hmotnost
2. koncentrace roztoku
3. teplota systému
4. druh polymeru
5. způsob přidávání srážedla a míchání
6. systém rozpouštědlo-srážedlo

V našem experimentu je pět prvních parametrů konstantních, takže kritický objem srážedla závisí pouze na kvalitě daného rozpouštědla.

Obecně s rostoucím množstvím vysráženého polymeru zákal vždy vzrůstá, současně však dochází k úbytku zákalu přidáváním srážedla. Tento zředňující efekt je méně výrazný než první a projeví se až po vysrážení převážné části polymeru.

Roztoky polystyrenu v rozpouštědlech s různou polaritou připravíme rozpuštěním 1g polystyrenu v 50 ml rozpouštědla. Do kyvet s víkem odvážíme na laboratorních vahách dané množství polymeru a rozpustíme na třepačce v malém množství rozpouštědla. Potom doplníme množství rozpouštědla po rysku.

Aparaturu pro hodnocení rozpustnosti vidíme na obrázku. Ke stanovení zákalu v roztoku použijeme spektrofotometr Spekol, který je vhodně upraven pro naše měření. Světelný paprsek z lampy prochází měřicí kyvetou a dopadá na fotodiodu, které je vodivě spojena v elektrickém obvodu se zdrojem napětí. Před vložením kyvety nastavujeme elektrické napětí na propustnost 0% - dolní stupnice na ukazateli. S prázdnou kyvetou (případě s kyvetou s čirým roztokem) proměříme propustnost světla v závislosti na vlnové délce, kterou nastavujeme otáčením optické míčky.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Optickou kyvetu naplníme měřeným roztokem, vložíme magnetické míchadlo a kyvetu uzavřeme fólií.. Před začátkem titrace umístíme kyvetu do fotometru a seřídíme spektrofotometr. Výstupní signál fotometru je třeba nastavit při vhodné vlnové délce na maximální hodnotu. Vlastní titrace roztoku bude probíhat v temperačním válci při konstantní teplotě 25°C

Po pěti minutách temperace titrujeme - přidáváme po kapkách 0,5 ml srážedla a změříme dobu míchání. Po skončení míchání přeneseme kyvetu do fotometru a změříme intenzitu světelného signálu. Celý postup titrace přesně opakujeme až do vysrážení polymeru. Při maximálním zákalu poklesne intenzita signálu k nule a dále se nebude měnit, případně opět mírně vzroste, pokud dojde ke zředění systému množstvím srážedla.

### **Zadání : Zhodnoťte kvalitu rozpouštědel roztoků polystyrenu metodou turbidimetrické titrace**

#### **Pomůcky a přístroje:**

- fotometr
- magnetická míchačka
- stojan s byretou
- oběhový termostat
- digitální váhy
- kyvety pro roztoky
- optické kyvety
- rozpouštědla (toluen, xylen, benzen, cyklohexanon)
- práškový polystyren

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

- ethanol

### Postup práce:

1. Odvažte dané množství polymeru do kyvet a připravte zředěné roztoky polystyrenu
2. Roztok polystyrenu 15 ml přeneste pipetou do optické kyvety a ve fotometru nastavte výstupní signál na maximum.
3. Do kyvety vložte magnetickou míchačku a umístěte ji do temperačního válce
4. Po 5 minutách temperace přidávejte po kapkách 0,5 ml ethanolu za intenzivního míchání (0,5 -1 min).
5. Po ukončení míchání změřte hodnotu signálu ve fotometru
6. Kroky 4 -5 opakujte do úplného vysrážení polymeru
7. Celý postup opakujte pro další roztoky.
8. Po ukončení měření vyčistěte a vysušte laboratorní sklo

### Úkoly:

1. Najděte v odborné literatuře informace o chemické struktuře a vlastnostech polystyrenu a zvolených organických rozpouštědel
2. Odpovězte, co je to intenzita světla a turbidita a jaké jsou možnosti měření optických vlastností roztoků polymerů v praxi.
3. Zjistěte, jak pracuje optický spektrometr .
4. Jaké kritérium jste zvolili pro hodnocení rozpustnosti polystyrenu?
5. Zpracujte zákalové křivky graficky a seřaďte rozpouštědla podle kvality
6. Jaké informace o zkoumaném polymeru přináší měření turbidity?
7. Diskutujte spolehlivost této metody a posuďte vlivy na výsledky měření.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem  
a státním rozpočtem České republiky.



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ