

<

”
”
”
”
”
”
”
”
”
”

Cahiers voor Fysische Chemie

T. Odijk en G. Frens

4

Polymeren

716451

Cahiers voor Fysische Chemie

4
Polymeren

prof.dr. T. Odijk en prof.dr. G. Frens
Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

Bibliotheek TU Delft



C 0003813863

2414
581
9

CIP-GEGEVENS KONINKLIJKE BIBLIOTHEEK, DEN HAAG

Frens, G.

Cahiers voor fysische chemie / G. Frens. - Delft : Delftse Universitaire Pers
4: Polymeren. - Ill.

Uitg. in opdracht van Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft :
- 1e dr.: Delft : Delftse U.M., 1989.

ISBN 90-407-1238-7

NUGI 841

Trefw.: polymeren

© 1989. Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

Eerste druk 1989

Derde herziene druk 1996

Uitgegeven door:

Delftse Universitaire Pers

Stevinweg 1, 2628 CN Delft

tel. 015 - 2783254, telefax 015 - 2781661.

In opdracht van:

Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft

Poortlandplein 6, 2628 BM Delft

tel. 015 - 2782124, telefax 015 - 2787585, e-mail: VSSD@TUDelft.nl

internet: pubwww.TUDelft.nl/~frvssd

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden veeleelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of op enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

ISBN 90-407-1238-7

Inhoud

INLEIDING	5
I KETENS EN KETENMODELLEN	5
De "Chemische Keten"	5
Ideale ketens en het Kuhn-model	7
II KLUWENMOLECULEN	10
Gaussverdeling	10
Een kluwen van segmenten	12
III LICHTVERSTROOIING	14
IV NIET-IDEALITEIT	17
Attractie en Repulsie	17
Interactie binnen één keten	18
Verdunde polymeeroplossingen	19
Semi-verdunde oplossingen	20
V GECONCENTREERDE SYSTEMEN	22
De Flory-Hugginstheorie	22
VI DIFFUSIE EN VISCOSITEIT	25
Diffusie in semi-verdunde oplossingen.	27
De polymeersmelt	28
VII POLYMEERKUNDE	31

INDEX

Introduction 187

Chapter I 190

Chapter II 200

Chapter III 210

Chapter IV 220

Chapter V 230

Chapter VI 240

Chapter VII 250

Chapter VIII 260

Chapter IX 270

Chapter X 280

Chapter XI 290

Chapter XII 300

Chapter XIII 310

Chapter XIV 320

Chapter XV 330

Chapter XVI 340

Chapter XVII 350

Chapter XVIII 360

Chapter XIX 370

Chapter XX 380

Chapter XXI 390

Chapter XXII 400

Chapter XXIII 410

Chapter XXIV 420

Chapter XXV 430

Chapter XXVI 440

Chapter XXVII 450

Chapter XXVIII 460

Chapter XXIX 470

Chapter XXX 480

Chapter XXXI 490

Chapter XXXII 500

Chapter XXXIII 510

Chapter XXXIV 520

Chapter XXXV 530

Chapter XXXVI 540

Chapter XXXVII 550

Chapter XXXVIII 560

Chapter XXXIX 570

Chapter XL 580

Chapter XLI 590

Chapter XLII 600

Chapter XLIII 610

Chapter XLIV 620

Chapter XLV 630

Chapter XLVI 640

Chapter XLVII 650

Chapter XLVIII 660

Chapter XLIX 670

Chapter L 680

Chapter LI 690

Chapter LII 700

Chapter LIII 710

Chapter LIV 720

Chapter LV 730

Chapter LVI 740

Chapter LVII 750

Chapter LVIII 760

Chapter LIX 770

Chapter LX 780

Chapter LXI 790

Chapter LXII 800

Chapter LXIII 810

Chapter LXIV 820

Chapter LXV 830

Chapter LXVI 840

Chapter LXVII 850

Chapter LXVIII 860

Chapter LXIX 870

Chapter LXX 880

Chapter LXXI 890

Chapter LXXII 900

Chapter LXXIII 910

Chapter LXXIV 920

Chapter LXXV 930

Chapter LXXVI 940

Chapter LXXVII 950

Chapter LXXVIII 960

Chapter LXXIX 970

Chapter LXXX 980

Chapter LXXXI 990

Chapter LXXXII 1000

Inleiding

Eiwitten, koolhydraten zoals cellulose en zetmeel, nucleïnezuren zijn allemaal heel grote "macro"-moleculen uit de natuur. Moleculen van vergelijkbare grootte zijn aanwezig in industriële kunststoffen zoals polytheen, nylon, mylar en PVC. Zulke macromoleculen kunnen chemisch zeer verschillend van samenstelling zijn. Toch hebben ze een set eigenschappen gemeenschappelijk. Dat zijn de eigenschappen die zijn terug te voeren op het gemeenschappelijke opbouwprincipe van zulke macromoleculen als *polymeren* (letterlijk: veel stukjes). Polymeren zijn lange ketens, opgebouwd uit kleine bouwstenen, de monomeren. Zo worden ze in de chemie en in de natuur ook gemaakt: één voor één worden de monomeren tijdens een polymerisatiereactie gekoppeld aan een groeiende keten.

[Vraag: Zoek op wat de bouwstenen zijn voor respectievelijk eiwitmoleculen, rubber, DNA, PVC, PMMA, polyetheen, polycarbonaat en polyester. Uit hoeveel monomeren bestaat een eiwit met een molgewicht van 50.000?]

Macromoleculaire stoffen nemen in de techniek een aparte plaats in. Dat hangt samen met de speciale thermodynamische, rheologische en mechanische eigenschappen die het gevolg zijn van de ketenopbouw der moleculen. Deze fysisch-chemische eigenschappen maken voor kunststoffen speciale mechanisch-thermische verwerkings- en vormgevingstechnieken aantrekkelijk. En in de procesindustrie komen we de macromoleculen tegen als bindmiddelen en stabilisatoren voor colloïdale dispersies.

I Ketens en ketenmodellen

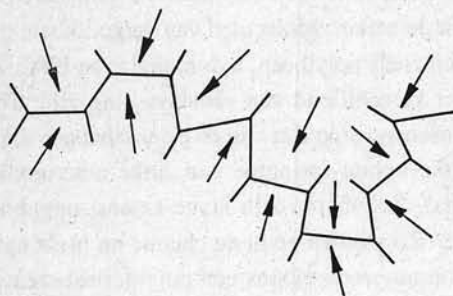
Aan de hand van de verschillende modellen die zijn ingevoerd om polymeren te beschrijven kan men inzicht verwerven in allerlei technisch belangrijke eigenschappen van macromoleculen. Maar bovendien is op die manier heel mooi de opzet van een fysisch chemische theorie te illustreren.

De "Chemische Keten"

Een eiwit is een voorbeeld van een lineaire "chemische keten": aminozuren, die met peptidebindingen aan elkaar gebonden zijn. Door die binding hebben de hoeken tussen de monomeren vaste, bepaalde waarden. De monomeren zelf zijn ten opzichte van elkaar min of meer vrij draaibaar. Niet helemaal vrij, want de zijgroepen van de verschillende aminozuren beïnvloeden door hun wisselwerking de draaibaarheid. In Figuur 1 is zo'n keten voorgesteld, met andere moleculen er omheen. Dat kunnen oplosmiddel-moleculen zijn, maar ook onderdelen van andere polymeerketens. Die moleculen zijn als pijlen naast de keten aangeduid. Ze botsen voortdurend met onderdelen van de keten door hun warmtebeweging.

Nemen we deze situatie als uitgangspunt. Misschien kennen we de chemische samenstelling en zelfs de volgorde van de monomeren in de eiwitmoleculen. En in principe

zouden we ook de mechanische toestand van de ketens kunnen kennen. Je zou dan de plaats van het polymeer en van de omringende oplosmiddelmoleculen moeten weten, en ook de impuls – de mate van beweging – van al die deeltjes op datzelfde moment.



Figuur 1.

Meestal zijn we echter in zoveel informatie over een molecuul volstrekt niet geïnteresseerd. Van veel meer, en algemeen, belang zijn gemiddelde grootheden die karakteristiek zijn voor een verzameling van dergelijke moleculen in een smelt of een oplossing. Het zijn immers deze statistische gemiddelden die reageren op veranderingen van thermodynamische omstandigheden zoals de temperatuur en de druk, op krachten en op het toevoegen van andere oplosmiddelen.

Herinneren wij ons nu de redenering over eigenschappen van gassen. Daar interesseerde ons de druk als karakteristieke grootheid. We wilden daar wat over zeggen aan de hand van een model, met moleculen in het gas. Daarvoor hoefden de plaatsen en de snelheden van afzonderlijke moleculen helemaal niet bekend te zijn. We maakten een simpel model: het ideale gas, waarin de gasmoleculen als puntdeeltjes voorgesteld werden met allemaal een gelijke massa en met een gemiddelde snelheid. Gegeven het aantal van dergelijke modeldeeltjes in een bepaald volume konden dan de gaswetten voor echte gassen beredeneerd worden.

Geheel analoog zoeken we nu een eenvoudig model voor een ingewikkeld polymeer in een oplossing. Het karakteristieke is, dat zo'n molecuul wel een gegeven samenstelling (molmassa) heeft, maar geen vaste vorm. In ons model wordt nu dat echte, gecompliceerde macromolecuul (dat samen met de omringende moleculen van het oplosmiddel de echte chemische keten vormt) voorgesteld als een lange slappe keten van achter elkaar geschakelde gelijkwaardige segmenten. We beginnen weer met een ideaal model; er zijn tussen de segmenten verder geen extra interacties. Er zijn veel minder parameters relevant voor het beschrijven van zo'n ideale keten dan voor het precies vastleggen van de chemische werkelijkheid.

De moleculen van het oplosmiddel rondom de keten vormen een groot warmtebad met een constante temperatuur T . De segmenten in de keten en de moleculen van het oplosmiddel botsen voortdurend tegen elkaar door de warmtebeweging. Warmtebeweging en botsingen van moleculen met een groter deeltje hebben we eerder ontmoet bij de theorie van de Brown-beweging. Dat was een lukraak (random) proces: de botsing van één bepaald molecuul met het deeltje bleek totaal onafhankelijk van bewegingen van de andere onderdelen van het systeem. Er zijn ontzettend veel

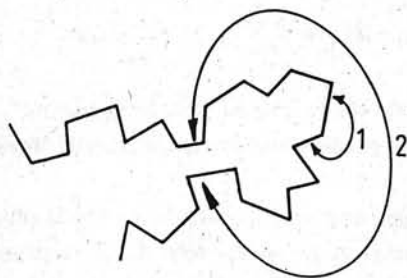
botsingen. Die zijn in staat zo'n slappe keten op een lukrake, niet te voorspellen manier te vervormen. Nu moeten we nagaan wat voor eigenschappen de theorie voorspelt voor een systeem dat uit dergelijke ketenmoleculen bestaat. In het laboratorium hebben we thermodynamische en mechanische (rheologische) metingen van eigenschappen, en hoe die veranderen met experimentele omstandigheden zoals de temperatuur, de samenstelling van een oplossing of de molmassa van de macromoleculen. Vergelijking van die waarnemingen met het model leert ons hoe het verband is tussen die gemeten eigenschappen en de parameters van het ketenmodel. En ook de relatie met de echte chemische structuur van de macromoleculen.

Modellering is voor de technologie van polymeren erg belangrijk. De eigenschappen van macromoleculaire stoffen zijn zo gecompliceerd dat het moeilijk is ze onder te brengen in empirische systematieken. Dat komt omdat sommige effecten het gevolg zijn van de chemische samenstelling van een macromolecuul, en andere samenhangen met zijn ketenopbouw. Pas wanneer het ons lukt daarin onderscheid te maken hebben we een fysisch-chemische grondslag voor polymeertechnologie. Want dan wordt het mogelijk om eigenschappen van kunststoffen toe te snijden op hun diverse toepassingen door het variëren van de chemische samenstelling, de ketenlengte of de flexibiliteit van het polymeer.

[Vraag: Noem voor elk van de tot hier genoemde polymeren een fysiologische functie of een technische toepassing. Zijn er ook natuurlijke polymeren die gebruikt worden voor technische doelen?]

Ideale ketens en het Kuhn-model

Hoe langer een slappe keten is, des te groter zal – gemiddeld gezien – de mate van kronkeligheid worden. Per afzonderlijk ketenmolecuul heeft die vorm een toevallig karakter. Ze verandert ook in de tijd. Maar gemiddeld voor alle ketens heeft, bij een gegeven temperatuur, de vorm een statistisch bepaalde, constante evenwichtswaarde die afhangt van de stijfheid en van de lengte der ketens.



Figuur 2.

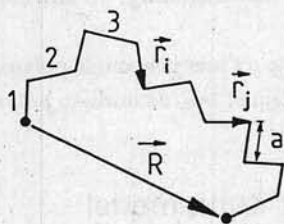
In Figuur 2 is interactie met een korte dracht langs de ketencontour aangegeven (1). Deze wordt bepaald door de sterische hindering en de Van der Waals wisselwerking tussen naburige chemische groepen. Het oplosmiddel heeft grote invloed op de totale wisselwerking en dit soort interactie tussen groepen is een ingewikkelde functie van hun

plaats en orientatie. Deze hangen samen met de vaste bindingshoeken in organische moleculen en met restricties in de vrije draaibaarheid rondom een binding.

Over veel grotere afstand langs de ketencontour is de invloed merkbaar van een ander type interactie (2). Twee stukken van de keten kunnen nu eenmaal niet dezelfde plaats innemen. De Van der Waals wisselwerking en het oplosmiddel spelen bij deze interactie ook een grote rol, maar we zullen later zien dat we dit type interactie in experimenten zelf in de hand hebben. De experimentele omstandigheden kunnen zo gekozen worden dat het effect van deze interactie geheel geelimineerd wordt. Men noemt dat theta (θ) condities. Zo'n keten zonder restricties door de wisselwerking met lange dracht wordt "ideale" keten genoemd.

In figuur 3 is een ideale keten afgebeeld. Die bestaat uit afzonderlijke segmenten zonder de wisselwerking (2) langs de contour en van een constante lengte a . Ieder segment heeft een eigen richting, en wordt aangeduid als een vector \vec{r}_i ($i = 1, 2, 3, \dots, m$).

Dat in de ideale keten géén correlatie bestaat tussen de segmenten is dan te noteren als: $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = 0$, ($i \neq j$); $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = a^2$, ($i = j$). De hele keten bestaat uit m segmenten. De haakjes $\langle \rangle$ betekenen: "gemiddelde over alle configuraties."



Figuur 3.

Ook de afstand tussen de uiteinden van de keten is een vector (\vec{R}), die wel de "extensievector" van de keten genoemd wordt. \vec{R} is de som van de kleine vectoren \vec{r} . Zo'n keten kan vele gelijkwaardige configuraties aannemen, maar z'n gemiddelde grootte wordt gevonden door kwadratisch middelen van de extensievector:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = ma^2$$

Ofwel: de gemiddelde grootte van zo'n keten blijkt evenredig met de vierkantswortel van het aantal segmenten m . Dat is, chemisch gesproken, met de wortel van de molmassa of de polymerisatiegraad.

We herkennen het mathematische principe waarmee (\vec{R}^2) berekend wordt. Dat is het "random walk" idee waarmee ook gevonden wordt dat de verplaatsing van een deeltje in Brown beweging gemiddeld evenredig is met \sqrt{t} . Van beide berekeningen is de essentie dat er géén correlatie bestaat tussen opeenvolgende stappen van het af te leggen pad.

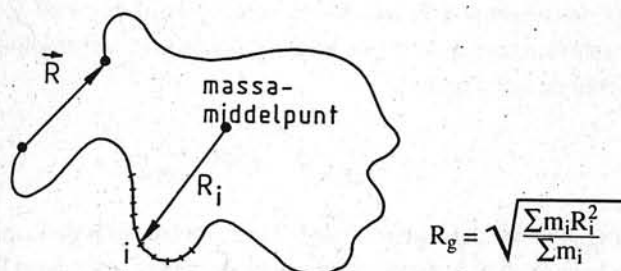
[Vraag: Wat is in het ketenmodel het analoog voor de diffusiecoëfficiënt D van het deeltje bij de Brown beweging?]

Het is van belang dat we nu onderscheid gaan maken tussen de echte monomeren van de "chemische keten" en de segmenten van ons model voor een ketenmolecuul. Tussen die

monomeren, met hun vaste bindingshoeken is er wel degelijk correlatie, en tussen de segmenten van de ideale keten niet. Naarmate de vrije draaibaarheid der monomeren groter is sterft hun correlatie langs de contour eerder uit. De contourlengte L is steeds dezelfde, en evenredig met de polymerisatiegraad n , het aantal segmenten m en ook met $\langle \vec{R}^2 \rangle$. De grootte van de segmenten neemt echter af – de flexibiliteit van de keten neemt toe – als de vrijheid van de monomeren groter wordt. De grootte A van een segment kan effectief altijd zo worden gekozen, dat daarbinnen de correlaties tussen opeenvolgende monomeren uitsterven. Dat geeft dan het ketenmodel volgens Kuhn. Zo'n keten bevat N van dergelijke segmenten en is per definitie ideaal. Ook hier geldt dus: $\langle \vec{R}^2 \rangle = NA^2 = LA$.*

De grootheden $\langle \vec{R}^2 \rangle$ en L in het Kuhnmodel zouden berekend kunnen worden uit dezelfde grootheden van de werkelijke "chemische" keten. De Kuhnlength A en het bijbehorende aantal segmenten N volgen daar uit. De globale, statistische eigenschappen van een ideale keten zijn met deze twee grootheden volgens het model geheel vastgelegd!

In de praktijk worden echter juist A en N experimenteel bepaald. Uit de lichtverstrooiing in een polymeeroplossing kan de zogenaamde gyrationstraal R_g van de moleculen worden berekend (figuur 4). De gyrationstraal is ook weer een "gemiddelde" maat voor de grootte van een deeltje. Voor een ideale keten geldt: $R_g^2 = \frac{1}{6} LA$, evenredig met de (gemiddelde) molmassa M of contourlengte L van de ketens. De evenredigheidsconstante in het experiment levert de Kuhnlength A van een segment. Voor de meeste flexibele polymeerketens in geschikte (organische) oplosmiddelen is $A \approx 1$ nm.



Figuur 4.

De correlatie tussen onderdelen van de keten sterft blijkbaar in 5 à 10 covalente bindingen uit. Gebruikelijke waarden voor het aantal segmenten N liggen tussen 10 en 10^4 . We zagen al dat N geen vast getal is voor een bepaald polymeer. De afstand A waarover de invloed van monomeren uitsterft langs de contour van de keten wordt bepaald door het milieu (oplosmiddel) en de experimentele omstandigheden. Er bestaan veel stijvere ketenstructuren. Een voorbeeld is de dubbele helix in het zeer grote DNA-molecuul. Daar is de Kuhnlength honderdmaal groter.

* Flory, die later de Nobelprijs kreeg voor zijn experimentele en theoretische werk aan polymeren, heeft er op gewezen dat de analogie met de Brownbeweging niet helemaal opgaat. Er is ook nog de interactie met korte dracht tussen atomen van de keten. Daardoor kunnen twee ketensegmenten niet op dezelfde plaats zijn, terwijl een diffunderend deeltje wel op dezelfde plaats mag terugkeren. Vanwege deze restrictie heeft de polymeerketen wat meer ruimte nodig dan volgens het ideale Kuhnmodel: $\langle R^2 \rangle = N^{6/5} A^2$. De extra ruimte binnen de kluwen noemt men "excluded volume" (β).

II Kluwenmoleculen

De vorm ("conformatie") van een ketenmolecuul ligt niet bij voorbaat vast door het soort monomeren of hun volgorde. Bij synthetische polymeren, die meestal slechts uit één of twee soorten monomeren bestaan, zijn de eigenschappen van de keten overal dezelfde. Er zijn geen voorkeursconformaties. De verdeling van de segmenten in de ruimte is statistisch. De keten vormt een kluwen. Soms, in het bijzonder bij natuurlijke macromoleculen, is wel een bepaalde ruimtelijke structuur nodig voor een optimaal functioneren, bijvoorbeeld bij enzymen. Dergelijke vaste conformaties zijn geen eigenschap van de keten zelf, maar worden veroorzaakt door sterke interacties (niet-idealiteit) tussen specifieke monomeren of zijgroepen. De optimale conformatie van zulke moleculen kan verstoord worden door verandering van temperatuur of milieu. Dan treedt denaturatie op, en gaat de werking van het enzym geheel of gedeeltelijk verloren, zonder dat daarbij de keten van monomeren gebroken wordt.

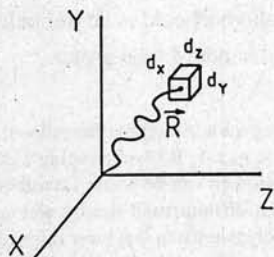
Gaussverdeling

De extensievector \vec{R} van een ideale keten was een optelsom van kleine, random, vectoren \vec{r} . Nu bestaat er een theorema, (het centraallimiettheorema van Gauss), dat de som van een groot aantal, lukraak verdeelde variabelen zelf een Gaussverdeling oplevert. Mathematisch is dat niet zo makkelijk te bewijzen, maar het is erg belangrijk. In allerlei disciplines wordt van dit inzicht een nuttig gebruik gemaakt. Zoals hier op een ideale polymeerketen toegepast de stelling van Gauss de kansverdeling of distributiefunctie $P(\vec{R})$ voor de keten geeft:

$$P(\vec{R}) = \left(\frac{3}{2\pi NA^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2NA^2}\right)$$

Dat betekent (figuur 5), dat wanneer we het ene uiteinde van de keten als oorsprong nemen er een kans $P(\vec{R})d\vec{R}$ is dat het andere uiteinde zich bevindt in het hokje $d\vec{R} = dx dy dz$ rondom $\vec{R} = x, y, z$. Natuurlijk moet zich dat andere eind van de keten ergens in de ruimte bevinden, dus de verdeling is genormeerd:

$$\int_v P(\vec{R}) d\vec{R} = 1.$$



Figuur 5.

We weten daarmee nu niet alleen de gemiddelde grootte $\langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2}$ van een ketenmolecuul met een bepaalde polymerisatiegraad, maar ook de kans $P(\vec{R})$ dat dat molecuul die afmeting zal hebben. Tenminste als dat molecuul een ideale, ongestoorde kluwen volgens Kuhn is.

[Vraag: wordt een polymeerkluwen ijler of compacter wanneer de keten stijver wordt door verandering van oplosmiddel?]

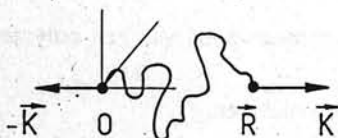
Voor een gegeven ketenmolecuul is het aantal mogelijke conformaties met een afstand \vec{R} tussen de uiteinden evenredig met $P(\vec{R})d\vec{R}$. We vinden dus uit die distributiefunctie direct de entropie van de kluwen:

$$S = S_0 - \frac{3k\vec{R}^2}{2NA^2}$$

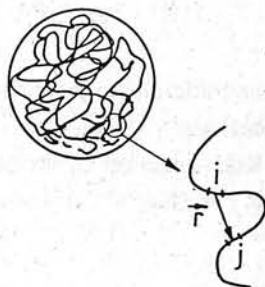
waarin S_0 een voor ons onbelangrijke constante is. Krachten die op zo'n molecuul worden uitgeoefend verstoren de statistiek. De moleculen worden vervormd. De keten was ideaal, zonder interactie van segmenten. Als die van plaats veranderen omdat de kluwen door een kracht vervormd wordt kan er dus ook geen energie-effect zijn. Alleen de entropie verandert, en daarmee de (Helmholtz) vrije energie

$$F(\vec{R}) = U - TS = \frac{3kT\vec{R}^2}{2NA^2}$$

We zien hier wat er gebeurt als de keten in de richting van \vec{R} wordt opgerekt. De vrije energie wordt groter, want de extensievector \vec{R} wordt groter, terwijl N en A natuurlijk gelijk blijven. Dat is puur een entropieeffect: het aantal mogelijke conformaties neemt drastisch af als R toeneemt. Wanneer $R = L = NA$ is er nog maar één, en voor $R > L$ geen enkele mogelijke conformatie.



Figuur 6.



Figuur 7.

De kracht die nodig is om een kluwenmolecuul te vervormen is de afgeleide van de vrije energie, en dus evenredig met de extensie \vec{R} . Blijkbaar gedraagt zo'n keten zich als een harmonische veer waarin energie kan worden opgeslagen. Dat klopt: wat we hier modelmatig afgeleid hebben is een beschrijving voor de elasticiteit van rubber. Thermodynamisch is het uitrekken van een ideale kluwen vergelijkbaar met de drukverandering van een ideaal gas bij compressie en expansie. Er is géén energieeffect van

de interactie tussen de moleculen, maar de entropie verandert met het aantal te realiseren ruimtelijke conformaties van het systeem.

[Vraag: Is er een warmteeffect wanneer een uitgerekt stuk elastiek snel terugveert?]

Een kluwen van segmenten

Bij een polymeerkluwen is niet alleen de gemiddelde grootte van belang, maar ook hoe de segmenten binnen die ruimte zijn verdeeld. Om dat te beschrijven voeren we zogenaamde "verdelingsfuncties" in. Daarmee kunnen willekeurige, niet noodzakelijk ideale, ketens worden beschreven.

Om te beginnen is er weer de distributiefunctie P_{ij} voor een paar van segmenten (i en j , figuur 7). $P_{ij}(\vec{r})d\vec{r}$ stelt de kans voor dat twee segmenten i en j worden aangetroffen op een afstand tussen \vec{r} en $\vec{r} + d\vec{r}$ van elkaar, en $\int P_{ij}(\vec{r}) d\vec{r} = 1$. Deze distributiefunctie P_{ij} gesommeerd over alle segmenten j geeft de segmentdichtheid

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N P_{ij}(\vec{r})$$

rondom segment i binnen een kluwen. Nu was ρ_i nog steeds afhankelijk van het gekozen segment i . Die keuze was echter willekeurig. Niet ρ_i zelf, maar de gemiddelde waarde daarvan in de kluwen is dus de interessante thermodynamische grootheid die de verdeling beschrijft. Die gemiddelde waarde van ρ_i heet de correlatiefunctie g . Het is de kans om een segment aan te treffen op een afstand tussen \vec{r} en $\vec{r} + d\vec{r}$ van een ander segment uit de kluwen. Met alle segmenten één voor één als oorsprong van het coördinatenstelsel vinden we

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r}) \text{ en natuurlijk } \int g(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

In deze correlatiefunctie g liggen de structurele eigenschappen van een polymeer-molecuul besloten.

Voor een Kuhn-keten zal P_{ij} weer een Gaussverdeling opleveren.

Indien $A \ll r \ll (NA^2)^{1/2}$ (dus voor werkelijke grote ketenmoleculen) wordt de correlatiefunctie

$$g(\vec{r}) \approx \frac{3}{\pi A^2 r} *$$

Voor wie bekend is met röntgenografische structuurbepaling van kristallen is het invoeren van een correlatiefunctie $g(\vec{r})$ in principe niet nieuw. In de Röntgenanalyse wordt een "structuurfactor" $S(\vec{q})$ gedefinieerd. Deze $S(\vec{q})$ is de Fourier-transform van de correlatiefunctie $g(\vec{r})$. Men berekent de structuurfactor uit de intensiteit van de onder

* In deze tekst betekent \sim "evenredig met", terwijl het symbool \approx gebruikt wordt om aan te geven dat twee uitdrukkingen op een numerieke factor na aan elkaar gelijk gesteld worden.

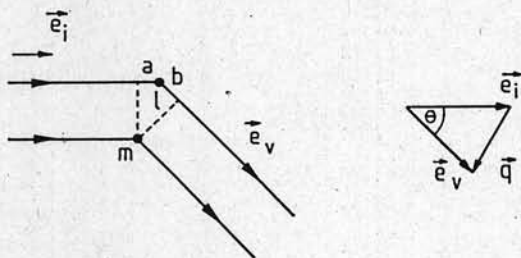
discrete hoeken verstrooide ("gereflecteerde") straling uit het kristal en leidt zo af hoe vaak de afstand \vec{r} voorkomt in het bestralde volume.

Bij een polymeermolecuul kijken we naar een kluwen in plaats van naar een rooster. Er zijn dus bij een polymeer ook geen discrete roosterafstanden maar een verdelingsfunctie $g(\vec{r})$ van de afstanden tussen segmenten in de kluwen.

De correlatiefunctie g , als karakteristieke grootte voor de kluwenstructuur in een polymeeroplossing, is experimenteel te meten. Eén van de methoden daarvoor is het meten van lichtverstrooiing, dat in het volgende hoofdstuk aan de orde komt.

III Lichtverstrooiing

Moleculen verstrooien licht. Licht is electromagnetische straling, en als licht op een deeltje valt wordt dat in het oscillerende elektrische veld gepolariseerd. Er kan daarbij absorptie optreden. Wanneer dat echter niet het geval is zendt het deeltje straling uit met dezelfde frequentie als het opvallende licht. Valt een lichtbundel op meer strooicentra tegelijk dan treedt interferentie op in het verstrooide licht (figuur 8). De intensiteit $I(\theta)$ van het strooilicht is dan afhankelijk van de hoek θ tussen de opvallende en de verstrooide bundel.



Figuur 8.

We kunnen die afhankelijkheid meten, en daaruit de onderlinge positie van de strooicentra afleiden. Als dat segmenten zijn in een polymeerkluwen, dan vinden we op die manier de correlatiefunctie g voor zo'n molecuul. In figuur 8 zijn l en m twee strooicentra waarop een coherente lichtbundel valt. De richting daarvan, en die van het verstrooide licht zijn aangegeven door de (eenheids)vectoren \vec{e}_i en \vec{e}_v . Schrijven we het bij het strooilicht behorende elektrische veld \vec{E} in de voor electromagnetisme gebruikelijke vectorbeschrijving als een lopende golf (met voor ons niet interessante amplitude), dan wordt*

$$\vec{E} \sim \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t) + \exp(i\vec{k}\vec{r} + i\Delta\phi - i\omega t)$$

Hierin treedt een faseverschil $\Delta\phi$ op vanwege het weglengteverschil $(a+b)$ tussen licht dat verstrooid werd op de plaatsen \vec{r}_l en \vec{r}_m . Voor dat faseverschil $\Delta\phi = 2\pi(a+b)\lambda^{-1}$ kunnen we ook schrijven $\Delta\phi = \vec{q} \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_l)$ wanneer we een "verstrooiingsvector" $\vec{q} = (\vec{e}_v - \vec{e}_i) 2\pi\lambda^{-1} = 4\pi \sin(\theta/2) \lambda^{-1}$ invoeren en voor het weglengteverschil $a + b = (\vec{e}_i - \vec{e}_v) \cdot (\vec{r}_l - \vec{r}_m)$ schrijven.

Het faseverschil $\Delta\phi$ veroorzaakt interferentie. Onder bepaalde hoeken treedt versterking of verzwakking van het verstrooide licht op, waarbij de intensiteit varieert als het kwadraat van het elektrische veld \vec{E} . In een bepaalde richting, onder een hoek θ , geldt dat voor twee strooicentra m en l :

* De vector $\vec{k} = 2\pi/\lambda$ is de golfvector voor licht met golflengte λ ; $\omega = 2\pi c/\lambda$ de circulairfrequentie van het licht in het medium, t de tijd en \vec{r} de plaats in het coördinatenstelsel.

$$I \approx |\vec{E}|^2 \approx \sum_{i=m}^l \sum_{j=m}^l \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))$$

Voor een verzameling strooicentra die bestaat uit de segmenten 1 tot en met N van een ketenmolecuul wordt de verstrooide intensiteit onder een hoek θ :

$$I(\theta) \approx \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))$$

De interferentie van het door de segmenten verstrooide licht zien we terug in de hoekafhankelijkheid \vec{q} van de gemeten intensiteiten.

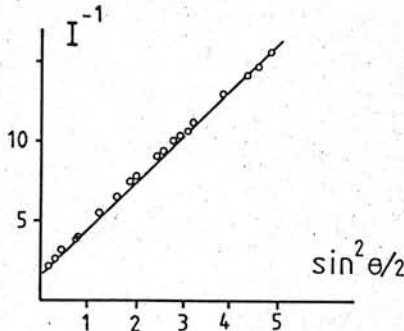
[Vraag: Wanneer alle N strooicentra liggen binnen een volume dat véél kleiner is dan λ wordt de verstrooide intensiteit nagenoeg onafhankelijk van θ . Waarom?]

De interferentie in het verstrooide licht hangt samen met de onderlinge afstand van de segmenten, dus met de correlatiefunctie $g(\vec{r})$. Voor de gemeten intensiteit van het onder een hoek θ verstrooide licht geldt dus net als in de Röntgenanalyse:

$$\langle I \rangle \approx \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int P_{ij}(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = N \int g(\vec{r}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d\vec{r} = NS(\vec{q})$$

Van de correlatiefunctie $g(\vec{r})$ weten we dat die voor grote, ideale kluwens omgekeerd evenredig is met r . Voor een oplossing van dergelijke moleculen zal ten gevolge daarvan de structuurfactor $S(\vec{q})$ omgekeerd evenredig zijn met het kwadraat van de verstrooiingsvector \vec{q} .

Toegegeven, dat lijkt een nogal ondoorzichtige en mathematisch formele bewering, die een functioneel verband afleidt tussen de grootheden S en \vec{q} . Maar dit betekent, dat op grond van deze redenering *vastgelegd* wordt, dat een oplossing van polymeermoleculen onder een *bepaalde hoek* θ licht zal verstrooien met een *bepaalde* (relatieve) intensiteit. Tenminste wanneer de verstrooiende delen van de moleculen als een ideale kluwen de ruimte vullen.



Figuur 9.

Dat kan gemeten worden. Het model voorspelt een lineair verband als I^{-1} wordt uitgezet (figuur 9) tegen $\sin^2(\theta/2)$. In het experiment van deze figuur blijkt dat te kloppen en dat is vaak zo het geval bij de lichtverstrooiing van polymeeroplossingen. Dat kan alléén

wanneer de modelmatige zienswijze over een polymeermolecuul als ideale keten en de statistische beschrijving daarvan fysisch correct was. En daarom bruikbaar als uitgangspunt bij het modelleren van macromoleculaire stoffen. Zimm heeft een methode ontwikkeld die het mogelijk maakt uit de lichtverstrooiing de molmassa van het polymeren en de gyrationstraal R_g van de moleculen in de oplossing te berekenen.

[Zoek op hoe dat gaat.]

Bij polymeren worden door het bepalen van $g(\vec{r})$ gegevens over de afmeting en de dichtheid ρ van de kluiten verkregen. En over de manier waarop de kluitenstructuur zich aanpast aan de temperatuur of het gekozen oplosmiddel. De afwijkingen voor verschillende "chemische ketens" van het ideaal gedrag kunnen dan geanalyseerd worden. Zij zijn het gevolg van de intermoleculaire interactie, die de statistiek van de ketens beïnvloedt.

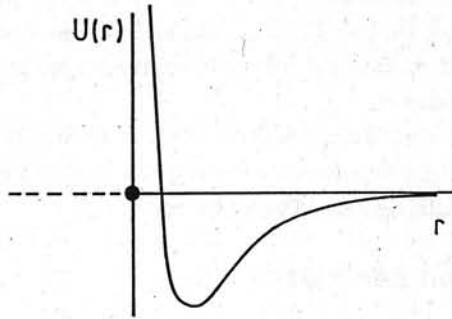
Electromagnetische strooiingstheorie geldt niet alleen voor licht maar voor allerlei soorten straling. In principe kunnen dus met licht, met neutronenbundels, met synchrotronstraling en met röntgen vergelijkbare gegevens worden verzameld. Veel van dergelijke bundels – die voordelen bieden vanwege hoge intensiteit of sterkere verstrooiing door bepaalde atomen – hebben zeer korte golflengten. Toch kan men dan ruimtelijke structuren groter dan 10 nm, zoals polymeermoleculen, peilen door te meten onder zeer kleine strooihoeken θ . Voor dergelijke technieken (SAXS, SANS) is natuurlijk wel een zeer goed oplossend vermogen van de meetopstelling vereist. Combinatie van dergelijke methoden levert tegenwoordig uiterst gedetailleerde informatie over microscopische ordening, niet alleen in polymeeroplossingen maar in allerlei materialen.

IV Niet-idealiteit

We hebben gezien dat de statistische kluwen een goed model is voor polymeermoleculen in oplossing. Maar als dat alles zou zijn, dan worden eigenschappen van macromoleculen alleen maar afhankelijk van het moleculairgewicht. Verschillen tussen soorten polymeren en verschillen wanneer één polymeer opgelost is in verschillende oplosmiddelen moeten nog verklaard worden. Dat doen we in termen van niet-idealiteit, dus van de interactie tussen onderdelen van de keten, tussen de keten en zijn omgeving en tussen ketens onderling.

Attractie en Repulsie

Bij korte afstand stoten twee atomen in vacuüm elkaar sterk af. Bij langere afstanden overheerst de attractie door van der Waalskrachten.

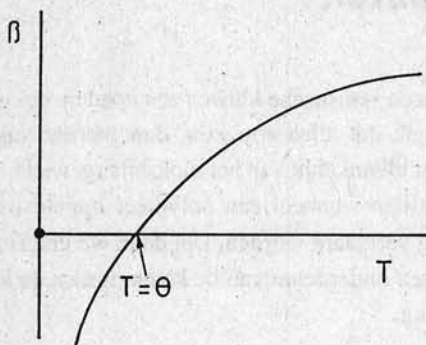


Figuur 10.

In figuur 10 is het verband tussen de interactie-energie U en de afstand r van twee deeltjes kwalitatief weergegeven. Ook in de oplossing is een dergelijk verloop van de potentiële energie te verwachten. De aanwezigheid van oplosmiddel zal de interactie ingrijpend kunnen vergroten of verkleinen, maar dat betreft voornamelijk het stuk met lange dracht. Op korte afstand ondervinden twee opgeloste deeltjes nog steeds een scherpe repulsie en verder weg een geleidelijk afnemende aantrekking.

De kans dat een toestand met twee opgeloste deeltjes op een afstand r voorkomt was de correlatiefunctie g . Die hangt samen met de interactieenergie volgens een Boltzmann-factor $\exp(-U/kT)$, en zal dus ook afhangen van de temperatuur T . De repulsieve kern van het deeltje verandert bijna niet met de temperatuur omdat het verloop van U met r bij korte afstand zo steil is. Maar in de vlakke potentiaalkuil van de attractie verandert de afstand waarbij de Boltzmann-factor een bepaalde waarde heeft sterk met T . Voor hoge temperatuur is de attractie vrijwel onzichtbaar. Bij lage T wordt ze sterk, wat tot ordening van de deeltjes en zelfs kristallisatie leiden kan.

In figuur 11 voeren we een "uitgesloten volume" β in, waarmee we deze effecten voorstellen kunnen.



Figuur 11.

Bij heel hoge T is β dicht bij het echte, geometrische, uitgesloten volume: twee deeltjes kunnen niet op dezelfde plaats zijn. Maar bij lagere temperaturen wordt β kleiner. De deeltjes voelen de attractie en daardoor daalt hun activiteit.

Het lijkt alsof er per opgelost molecuul steeds meer oplosmiddel beschikbaar komt naarmate T lager wordt. Bij lage T is β dus negatief. Bij een bepaalde temperatuur $T = \theta$ wordt $\beta = 0$. Dat houdt in, dat de microscopische effecten van repulsie en attractie elkaar in de statistiek compenseren.

[Vraag: hoe heet de θ -temperatuur bij niet ideale (van der Waals) gassen?]

Macroscopisch gedraagt een polymeeroplossing zich bij de θ -temperatuur als een ideaal systeem zonder interactie tussen de ketensegmenten.

Interactie binnen één keten

Wanneer de temperatuur in een oplossing hoger is dan $T = \theta$ overheerst repulsie. Het uitgesloten volume is positief. We verwachten dat de kluwen wat opgezwollen is in vergelijking met het ideale geval. Hoe groot dit effect is kan worden berekend omdat bij een gegeven temperatuur T de (Helmholtz) vrije energie F minimaal moet zijn. De kluwen krijgt dus door de interactie de grootte R_u waarbij F minimaal is. We hebben al berekend dat een ideale keten zich elastisch tegen vervorming verzet. De elastische energie daarbij was

$$F_{el} \approx \frac{R^2}{NA^2} kT$$

Samen met de energiewinst door de intermoleculaire interactie F_{in} bepaalt die de kluwengrootte, want $F_{el} + F_{in}$ wordt minimaal. Uitgedrukt in termen van uitgesloten volume β wordt

$$F_{in} \approx \frac{N^2\beta}{R^3} kT$$

want de correctieterm op het totaalvolume (R^3) waarin de kluwen zich bevindt is van de orde $N^2\beta$. Er zijn immers N segmenten, $\frac{1}{2} N(N-1)$ paarinteracties met elk een

interactieeffect β . Door de som $F_{in} + F_{el}$ te minimaliseren met betrekking tot R vinden we het reeds genoemde, door Flory afgeleide resultaat voor het uitgesloten volumeffect in ketenmoleculen:

$$R_u \approx \beta^{1/5} A^{2/5} N^{3/5}$$

De kluwen is veel ijler dan in het ideale geval. N is een groot getal. $\langle R_u^2 \rangle$ neemt *meer dan evenredig* toe met de lengte ($L = NA$), en dus met de molmassa van de keten.

Verdunde polymeeroplossingen

Zelfs bij relatief verdunde oplossingen van polymeren komen ketens met elkaar in aanraking, want er is heel veel oplosmiddel binnen het ketenvolume geabsorbeerd. Vaak worden de ketens bij hun onderlinge interactie beschreven als harde bollen met diameter R_u . Het uitgesloten volume bij de interactie tussen twee kluwens is dan van de orde R_u^3 . In een verdund systeem is de vrije energie weer de som van een ideale term die het aantal moleculen n in het volume V telt en een correctie voor de interactie tussen de kluwens. We kennen nu het uitgesloten volume, en mogen (analoog met de beschrijving voor de interactie tussen segmenten) schrijven:

$$F = nkT \log \frac{n}{V} + \frac{n^2 R_u^3 kT}{V}$$

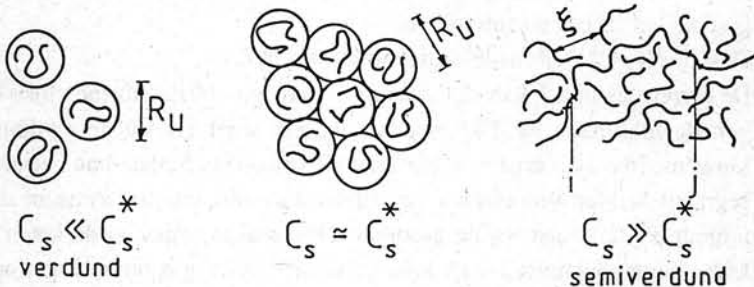
Liever dan F bepaalt men om dit effect te meten de osmotische druk

$$\pi = - \left(\frac{dF}{dV} \right)_{n,T}$$

van de polymeeroplossing. Die kan worden opgeschreven als een viriaalreeks met de ideale wet van van 't Hoff als eerste term:

$$\pi = RT \left(c \frac{1}{M} + Bc^2 + \dots \right)$$

[In experimenten is de concentratie c , bijvoorbeeld de ingewogen hoeveelheid polymeer in $g \cdot l^{-1}$. Hoe vind je dan uit π en c de molmassa?]



Figuur 12.

De tweede viriaalcoëfficiënt $B = NR_u^3/M^2$ representeert de interactie tussen de opgeloste ketenmoleculen. Een bijzonder geval treedt op bij $T = \theta$. Daar was de interactie van ketensegmenten "onzichtbaar". Ook segmenten van verschillende gelijksoortige kluwens zien elkaar dus niet, en er kan géén meetbare interactie zijn van de kluwens onderling. Als $\beta = 0$ binnen één kluwen dan is ook $B = 0$ in de polymeeroplossing. Bij de θ -temperatuur volgen polymeeroplossingen de ideale wet van van 't Hoff.

Semi-verdunde oplossingen

In figuur 12 stellen we vast dat wanneer de concentratie segmenten $C_s = nN/V$ in de oplossing toeneemt er een punt komt dat de ketens gaan interpenetreren. Tot aan een concentratie $C_s^* = NR_u^{-3}$ gelden de beschouwingen voor verdunde polymeeroplossingen. Daar boven raken de kluwens elkaar en dringen door in elkaars volume. C_s^* is niet groot. Een polymeerconcentratie van $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ is genoeg.

Dat geeft een soort netwerkvorming. Waar contact tussen twee ketensegmenten de conformatie in de kluwen beïnvloedt ligt een knooppunt. De lengte tussen twee knooppunten heet de correlatielengte ξ . Het invoeren van deze correlatielengte is een nieuw element in de beschouwing over polymeerkluwens. De moleculen kunnen zich in dit semi-verdunde regime niet meer lukraak verdelen over de ruimte. Ze komen in de verdrukking omdat ze daarbij andere moleculen tegenkomen, waar ze mee moeten concurreren om plaats. Voor twee segmenten van een keten op een afstand r verandert er niet veel ten opzichte van het ideale geval wanneer $r \ll \xi$. Het is dan net een stukje van een keten in een verdunde oplossing. Maar als $r \gg \xi$ dan zijn de twee segmenten gevangen in verschillende mazen van het net. Ze zijn niet meer met elkaar gecorreleerd langs de kluwencontour, maar kijken allebei, afzonderlijk, aan tegen de (homogene) omgeving. Het netwerk deelt de ruimte op in cellen.

Over netwerkvorming als beschrijving van semiverdunde en geconcentreerde polymeeroplossingen en -smelten bestaat veel theorie. De correlatielengte ξ is daarbij de belangrijkste parameter. Het is mogelijk om op eenvoudige manier de grootte van ξ te schatten voor semiverdunde oplossingen ($A^{-3} \gg C_s \gg C_s^*$). Dat gaat zo:

- 1) Bij de overgangconcentratie C_s^* beginnen de ketens elkaar te raken, en dus te hinderen. Bij die concentratie geldt ongeveer $\xi = R_u$.
- 2) In het semi-verdunde gebied $C_s > C_s^*$ kan de relatie tussen ξ en C_s worden geschreven als een machtsverband.
Dus: $\xi = R_u(C_s^*/C_s)^x$ met een onbekende macht x .
- 3) De correlatielengte ξ kan niet afhangen van de grootte der afzonderlijke kluwens, dus van de molmassa M . Dat moet zo wezen, want als we de eindpunten van de kluwens, (die zich ergens in het netwerk ophouden binnen hun cel) aan een ander segment zouden vastknopen verandert in de rest van het systeem niets. Anders uitgedrukt: ξ is een lokale grootheid. Het stukje ongestoorde keten tussen twee knooppunten kan niet verder kijken dan het zelf lang is om te weten te komen hoe uitgebreid het hele netwerk is.
- 4) We weten dat $R_u \approx N^{3/5}$. We weten ook dat $C_s^* \approx N^{-4/5}$.

[Vraag: Waarom? Leid dit af.]

De macht x uit het verband van ξ met C_s kan dus niet anders zijn dan $3/4$. Er volgt dan voor de correlatielengte in semiverdunde oplossing ($C_s \gg C_s^*$)

$$\xi = \beta^{-1/4} A^{-1/2} C_s^{-3/4}$$

Dit is een typisch voorbeeld van een redenering met "schalings"-argumenten. Men gebruikt die voor systemen waarin overgangen optreden naar een ander regime. Dat kan, zoals hier, gaan over polymeeroplossingen die bij een concentratie C_s^* van een sol in een gel veranderen. Maar men kan op deze manier ook fasenovergangen beschrijven, of ferromagnetische materialen in een uitwendig veld.

Karakteristiek is dat bij een kritische waarde x^* van de parameter x allerlei variabelen S van het systeem anders gaan verlopen. Nu stelt men dat $S = S_0 f(x/x^*)$. In het regime met $x < x^*$ is $S = S_0$ en $f(x/x^*) = 1$. Maar in het andere regime, voor $x > x^*$, wordt $f(x/x^*) = (x/x^*)^m$. De exponent m geeft aan hoe S "schaalt" met x , en dat is het opvallende verschil tussen de regimes aan weerszijden van x^* .

De osmotische druk meet in dergelijke semi-verdunde polymeeroplossingen (zoals altijd) het aantal onafhankelijke "eenheden" per volume-eenheid. Dat geeft dan de betrekking $\pi = kT/\xi^3$. We ontdekken dat voor semiverdunde oplossingen de osmotische druk evenredig is met $C_s^{9/4}$, en dus sterker dan kwadratisch afhangt van de concentratie. Dat is niet overeenkomstig de verwachting volgens de viriaalreeks die de interactie in *verdunde* oplossingen beschrijft.

[Vraag: Teken hoe in semiverdunde polymeeroplossingen π/C zal veranderen met de ingewogen concentratie.]

Het netwerk heeft maar weinig invloed op de wisselwerking tussen segmenten als die zich dichter bij elkaar bevinden dan de correlatielengte. Maar wanneer $r \gg \xi$ ziet het ene niets bijzonders meer aan dat andere. Dat maakt deel uit van de homogene omgeving waarin zich sowieso allerlei segmenten ophouden. Sommige zullen wel deel uitmaken van dezelfde keten en andere niet: dat maakt geen verschil voor de interactie. De ketens in semiverdunde of meer geconcentreerde oplossingen (en in gesmolten polymeren) krijgen dus bij gebrek aan interactie met langere dracht dan ξ weer de ideale statistische kluwenstructuur. Er is geen speciale correlatie meer tussen segmenten van hetzelfde molecuul. Bij die hogere polymeerconcentraties wordt $\langle R^2 \rangle$ werkelijk met het aantal segmenten N evenredig. Niet bij benadering, vanwege een model, maar echt in de experimentele realiteit.

V Geconcentreerde systemen

Als de volumefractie van de macromoleculen gaat naderen tot $\phi = 1$ bereiken we het regime van de geconcentreerde polymeren.

Wanneer de segmentconcentratie C_s zover toeneemt gaat de correlatielengte ξ de segmentgrootte A benaderen. Het uitgesloten volume wordt dan $\beta = A^3$ per segment, de volumefractie polymeer $\phi = A^3 C_s$ en $\xi = A\phi^{-3/4}$. De omgeving van ieder segment ziet er nu uit als een dichte stapeling van andere, niet te onderscheiden segmenten. Zo'n polymeer is glasachtig of kristallijn geworden en hangt samen door de van der Waalskracht tussen de segmenten. Zulke stoffen ("plastics") zijn bij verhoogde temperatuur makkelijk te vervormen, zoals we al vermoedden naar aanleiding van figuur 10. Bij lage T zijn ze tamelijk sterk. Het uitgesloten volume β kan negatief worden en de ketens plakken aan elkaar met de interactieënergie van al hun segmenten.

[Vraag: Kan ξ kleiner worden dan A ?]

Het verdisconteren van intermoleculaire krachten in een uitgesloten volume β of een viriaalcoëfficiënt B is voldoende bij het beschrijven van experimentele resultaten. Maar dat blijft dan bij een beschrijving. Het geeft geen verklaring voor de afwijkingen van de idealiteit. Zo kan dus ook geen zicht ontstaan op mogelijkheden om die wisselwerking voor technische of theoretische doeleinden te beïnvloeden. Daarvoor zou eerst het entropische effect van verstoring in de statistiek van de kluwens onderscheiden moeten worden van energiewinst als gevolg van korte dracht wisselwerking tussen segmenten en oplosmiddel.

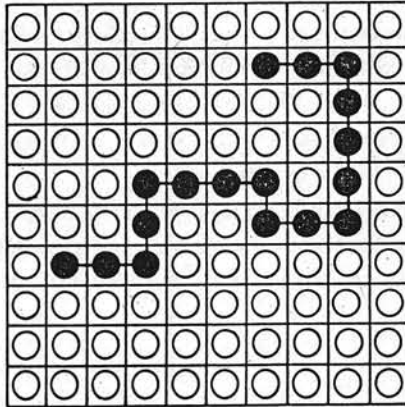
De Flory-Hugginstheorie

Een dergelijke analyse werd gegeven door Flory en Huggins. Zij pasten het bestaande model voor niet-ideale ("regular") oplossingen aan voor het geval van ketenmoleculen, opgelost tussen kleine moleculen van een oplosmiddel. In dat model wordt de oplossing voorgesteld als een rooster (figuur 13) met n plaatsen. Over die plaatsen zijn n_s ketensegmenten en n_0 oplosmiddelmoleculen verdeeld. Voor het gemak kan worden aangenomen dat het een kubisch rooster betreft en dat alle roosterposities hetzelfde volume (A^3) hebben. Deze aannamen zijn echter niet principieel. De volumefractie polymeer in de oplossing is $\phi = n_s/n$. In zo'n rooster kan het aantal mogelijke configuraties voor moleculen en segmenten worden berekend. Met behulp van de Boltzmannvergelijking ($S = k \ln \Omega$) volgt daar de entropieverandering bij het oplossen van het polymeer uit. Gevonden wordt:

$$\Delta S = kn \left(-\frac{\phi}{N} \ln \phi - (1 - \phi) \ln (1 - \phi) \right)$$

De eerste term geeft het effect van de ketens, en de tweede dat voor de $n_0 = (1 - \phi)VA^{-3}$ oplosmiddeldeeltjes in het volume V van de oplossing. Het verschil tussen ΔS bij het oplossen van polymeren en de mengentropie voor twee soorten kleine moleculen ligt in de restrictie, dat naast een ketensegment steeds twee van de naburige roosterplaatsen

ook door segmenten moeten zijn ingenomen. Dat geeft kluwens, maar natuurlijk ook minder configuraties. Hoe groter het molecuul is, des te geringer wordt daardoor zijn bijdrage tot de oplosentropie.



Figuur 13.

De interactie van moleculen en segmenten, onderling en met elkaar, zorgt voor een enthalpie-effect ΔH bij het oplossen. Sommeren over alle interactie tussen deeltjes op naburige roosterplaatsen (en verwaarlozen van interactie met langere dracht) geeft:

$$\Delta H = nkT (1 - \phi)\phi \chi.$$

Met deze betrekking werd door Flory en Huggins de “interactieparameter” χ ingevoerd als maat voor de extra energie per roosterplaats. Allerlei meetresultaten kunnen in deze termen geïnterpreteerd worden. Zo komt men aan “literatuurwaarden” voor χ in allerlei oplossingen van polymeren. Die geven een indruk van de intermoleculaire interactie tussen de ketensegmenten en het medium. Maar het is goed daarbij de beperkingen van het gebruikte roostermodel in de gaten te houden. De χ -waarden zijn geen echte fysische grootheden: ze bevatten naast experimentele informatie ook de modelaannamen uit de berekening. Voor geconcentreerde systemen zijn ze scherper gedefinieerd dan voor verdunde. Maar goed: de Flory-Huggins-benadering in geconcentreerde polymeeroplossingen is een van de weinige begaanbare paden van model vorming.

Uit de vrije energie $\Delta H - T\Delta S$ bij het oplossen volgt weer de osmotische druk

$$\pi = \left(\frac{dF}{dV}\right)_{T,n_s}$$

van de oplossing. En in een viriaalontwikkeling voor π zal de tweede term weer de niet-idealiteit als gevolg van de interactie beschrijven. Schrijven we nu

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + Bc + \dots\right)$$

dan volgt uit het Flory-Hugginsmodel de uitdrukking

$$B = \frac{1}{2} (1 - 2\chi) N^2 A^3 M^{-2}$$

In ieder model zijn het aantal segmenten N en de molmassa M evenredig. Dat maakt B onafhankelijk van de grootte der macromoleculen. Zoals te verwachten was.

[Vraag: Voor lage volumefracties ($\phi \ll 1$) wordt de uitdrukking voor de osmotische druk $\pi = \phi/N + \frac{1}{2} (1 - 2\chi) \phi^2$. De eerste (ideale) term is relatief klein voor grote N . Dan lijkt π evenredig met ϕ^2 . Hoe komt het dat dit in strijd is met ons eerder gevonden resultaat (pagina 23) dat $\pi \approx C_s^{9/4} \approx \phi^{9/4}$?]

Ook in deze theorie is er weer een grote invloed van de temperatuur. Bij $T = \theta$ werd $B = 0$, zodat de interactie geheel uit de theorie valt. In Flory-Huggins-termen betekent dit dat $\chi = 0,5$ bij $T = \theta$. Naarmate T stijgt wordt χ kleiner en het polymeer oplosbaarder in het medium.

VI Diffusie en viscositeit

De speciale aard van polymeren blijkt heel sterk uit de viscositeit van polymeer-oplossingen en -smelten. Die neemt sterk toe met de concentratie in de oplossing en met de grootte van de moleculen (N). Veel sterker dan bij oplossingen van laagmoleculaire stoffen. De viscositeit van een oplossing relateren we aan het volume dat de polymeerkluwens innemen. Als het bolletjes waren met een volumefractie φ dan zou, volgens Einstein, de viscositeit η van zo'n suspensie gegeven worden door de uitdrukking:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi),$$

waarin η_0 de viscositeit is van het oplosmiddel.

Het getal 2,5 is de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ van zo'n suspensie, gedefinieerd als

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

De waarde van $[\eta]$ is 2,5 voor bolvormige deeltjes, maar hangt af van de vorm. We merken op dat de viscositeit van een suspensie niet afhangt van de grootte van de afzonderlijke deeltjes, maar alleen van φ , dus van de ingewogen hoeveelheid materiaal.

Bij lage waarden van het Reynolds-getal $Re = \rho a v / \eta_0$ geeft de wet van Stokes

$$\vec{K} = 6\pi\eta_0 a \vec{v}$$

het lineaire verband tussen de kracht \vec{K} en de snelheid \vec{v} van een bol met straal a , die door een vloeistof met een viscositeit η_0 beweegt. Voor lage waarden van Re is het verband lineair en de snelheid eenparig. De kracht die op het deeltje uitgeoefend wordt is in balans met de wrijving tussen vloeistof en deeltje. Onder normale omstandigheden is Re klein voor macromoleculen en voor colloïdale deeltjes, want hun karakteristieke maat a is van μm schaal.

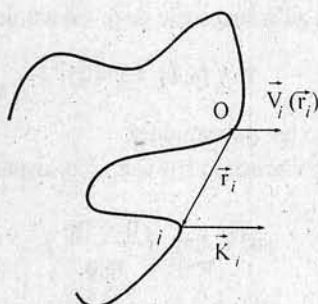
[Bereken Re bij het bezinken van fijn zand ($a = 100 \mu\text{m}$) in water]

Een polymeermolecuul is géén deeltje, maar een random kluwen van N statistisch onafhankelijke segmenten ter lengte A . Als zo'n kluwen beweegt ten opzichte van de omringende vloeistof lijkt hij op een school vissen: het geheel beweegt, maar de onderdelen zelf bewegen ook. Er zijn N segmenten die elk te beschrijven zijn als een bolletje, dat met een snelheid \vec{v}_s beweegt wanneer er een kracht \vec{K}_s op werkt. De beweging van het bolletje doet de omringende vloeistof stromen. De vloeistofsnelheid \vec{v} in het stromingspatroon is volgens de wet van Oseen — geldig voor kleine Re — omgekeerd evenredig met de afstand r tot het bolletje:

$$\vec{v} = \frac{\vec{K}}{6\pi\eta_0 r}$$

Ieder segment sleept in zijn kielzog vloeistof mee. De vloeistofsnelheid neemt met de afstand langzaam (als r^{-1}) af.

Nu wordt een kracht \vec{K}_k op het polymeer uitgeoefend. Alle segmenten zullen dan gaan bewegen ten opzichte van de vloeistof. Op zijn plaats (r_i ten opzichte van de oorsprong, het midden van de kluwen) oefent het i -de segment op de vloeistof de kracht \vec{K}_i uit. Dat geeft het medium in de omgeving een snelheid \vec{v}_i , omgekeerd evenredig met de afstand tot het segment i .



Figuur 14.

In het centrum van de kluwen worden de bijdragen van alle segmenten opgeteld tot een snelheid

$$\vec{v} = \sum_i \vec{v}_i = \sum_i \frac{\vec{K}_i}{6\pi\eta_0 r} = \int_0^{R_u} \frac{g(\vec{r}) \vec{K}_i(\vec{r})}{6\pi\eta_0 r} d\vec{r}$$

We hebben hier de correlatiefunctie $g(r)$ ingevoerd en middelen zo over alle mogelijke configuraties van de kluwen. We ontdekken nu dat binnen de kluwen alle segmenten elkaar beïnvloeden via de vloeistof en elkaar bij hun beweging meesleuren. De vloeistof in de kluwen en de segmenten bewegen met dezelfde snelheid.

Werken we dit model uit voor de interactie van ieder segment met alle andere, dan komt dit erop neer dat een kracht \vec{K}_k die ergens op het molecuul aangrijpt gelijkmatig verdeeld wordt over alle segmenten. De gemiddelde kracht op ieder afzonderlijk segment is $\vec{K}_i = \vec{K}_k/N$ en voor alle segmenten gelijk. Alle segmenten bewegen dus eenparig en met dezelfde snelheid, en de hele kluwen ook. De snelheid van de kluwen kan geschreven worden als:

$$\vec{v}_k = \frac{\vec{K}_k}{6\pi\eta_0 R_u}$$

Met R_H wordt de "effectieve hydrodynamische straal" van een deeltje aangeduid. Maar het wonderlijke resultaat van deze berekening is dat $R_H = R_u$, dus dat de hydrodynamische straal van een kluwen overeenkomt met zijn vroeger al gedefinieerde statistische grootte.

[Leid af wat onder θ -condities de relatie is tussen R_H en R_u]

De polymeerkluwen waar een kracht op werkt beweegt zich, terwijl het toch een zeer ijle kluwen van segmenten is, door de vloeistof als een vrijwel ondoordringbaar deeltje. Dat komt doordat zowel de correlatiefunctie $g(\vec{r})$ als het snelheidsveld in de vloeistof langzaam afnemende functies zijn van de afstand r .

Op een verdunde oplossing van zulke kluwens die zich als ondoordringbare deeltjes gedragen is de Einstein-vergelijking weer van toepassing. Dat levert op:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\phi = 2,5 \left[\frac{4\pi R_H^3}{3} \cdot \frac{n}{V} \right]$$

[Hoe veel verschilt bij θ -omstandigheden de viscositeit η van een glucose-oplossing met een gehalte van 1 gewichtsprocent met η van een zetmeeloplossing die evenveel koolhydraat bevat, maar bestaat uit ketens van 1000 koolhydraat-segmenten van elk 6 C-atomen.]

In een polymeeroplossing is de volumefractie ϕ niet alleen afhankelijk van de ingewogen hoeveelheid polymeer, maar ook van de kluwenstraal R_H en dus van de molmassa (M) en de kwaliteit van het oplosmiddel. Men kan dit inzicht uitdrukken in de Mark-Houwinkrelatie: $[\eta] = KM^\alpha$. Met deze betrekking kan uit viscositeitsmetingen de gemiddelde molmassa M van het opgeloste polymeer worden bepaald.

[Leid af dat $\alpha = 0,5$ in een θ -oplossing.]

In een goed oplosmiddel is R_H veel groter dan in het ideale geval. Dan is dus ook η veel groter. Aan dit effect, dus aan de macht α in de Mark Houwink-relatie, wordt afgemeten hoe goed een oplosmiddel is voor een gegeven polymeer.

Diffusie in semi-verdunde oplossingen.

Omdat polymeerkluwens in een goed oplosmiddel zo ijl zijn is bijna iedere polymeeroplossing in de praktijk van het leven semi-verdund. Er bestaat een netwerk van ketens, dat gekenmerkt is door de correlatielengte ξ . Segmenten op een afstand $r > \xi$ van elkaar zijn ongecorrleerd, dus $g(r > \xi)$ moet nul zijn.

We hebben de correlatiefunctie $g(\vec{r})$ gebruikt om de hydrodynamische interactie van de segmenten binnen een kluwen uit te rekenen. Maar bij een semi-verdund netwerk wordt in die berekening de bovengrens voor de integraal niet R_u , maar ξ .

In de dynamica van semi-verdunde polymeeroplossingen wordt ook de correlatie tussen de segmenten via vloeistof stroming afgekapt bij de correlatielengte ξ . In zo'n netwerk zijn het niet meer de afzonderlijke moleculen die zich gedragen als bollen met een ondoordringbaar oppervlak, maar de "correlatie-zwerm", met een volume ξ^3 . We kunnen het netwerk opvatten als een geconcentreerde suspensie van zulke "zwermen".

Dat heeft niet alleen gevolgen voor het stromingsgedrag – een sterk verhoogde viscositeit voor $c > c^*$ – maar ook voor de diffusie. In beweging ten opzichte van de omringende vloeistof kunnen de kluwens in een verdunde polymeeroplossing beschreven worden als bollen met een ondoordringbaar oppervlak. Hun diffusiecoëfficiënt is

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$$

net als voor druppeltjes olie met de straal $a = R_H$, of voor vaste deeltjes in een suspensie. Ook de "zwermen" in een semi-verdund systeem bewegen als gesloten bolvormige deeltjes ten opzichte van hun omgeving, met een diffusiecoëfficiënt

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\xi}$$

Diffusie is: verevening van concentratieverschillen door de warmtebeweging van de opgeloste deeltjes. In een semi-verdund systeem zijn het niet de opgeloste moleculen, maar de correlatie-eenheden ter grootte ξ die de diffusiesnelheid bepalen. De grootte van die "zwermen" neemt in een semi-verdunde oplossing af met de polymeerconcentratie. De viscositeit stijgt sterk met de polymeerconcentratie, maar de diffusiesnelheid ook.

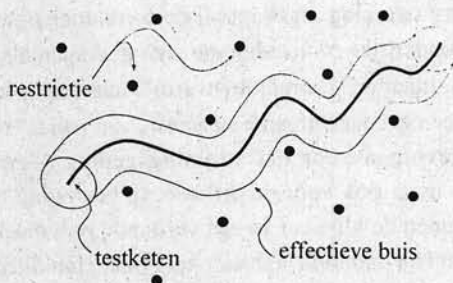
De polymeersmelt

Bij het vormgeven van kunststofprodukten wordt technologisch gebruik gemaakt van de bijzondere stromingseigenschappen van "gesmolten" polymeren. Dat smelten van een polymeer is vaak niet hetzelfde als het smelten van een vaste stof volgens de fasenleer. Het is een verweking van het materiaal. Bij een polymeer is er bij een bepaalde temperatuur een sterke verlaging van de viscositeit. Het gaat dan over van een vast materiaal ("plastic") in een "smelt".

Zo'n smelt is een geconcentreerd polymeer. De correlatielengte ξ is er gelijk aan de segmentlengte A . Meesleepeffecten tussen de segmenten van één kluwen zijn geheel afgeschermd. Bij stroming en diffusie in laagmoleculaire stoffen zouden deeltjes van plaats kunnen verwisselen. Bij de segmenten in een smelt is verwisseling met naburige segmenten echter onmogelijk omdat alle segmenten vastzitten in hun eigen ketens.

Toch kunnen de ketens in een geconcentreerd polymeer zich ten opzichte van elkaar verplaatsen. Ze doen dat zoals een aal die kronkelt in zijn hol. Men noemt dat mechanisme "Reptatie".

Elke polymeerketen in een geconcentreerd systeem zit als het ware opgesloten in een ondoordringbare buis, waarvan de wanden gevormd worden door segmenten van allerlei andere ketens ("de omgeving"). We beschouwen nu één testketen, die uit N segmenten bestaat. De buis waar die keten in zit is net zo lang als de keten zelf: $L = NA$.



Figuur 15.

Omdat de wanden van de buis ondoordringbaar zijn kan de testketen zich alleen verplaatsen ten opzichte van zijn omgeving door in of uit zijn buis te kronkelen. Binnen de buis zijn de segmenten van de testketen vrij om zich te verplaatsen. Als daar aanleiding voor bestaat – omdat er binnen de buis bijvoorbeeld druk- of concentratieverschillen zijn – dan wordt het evenwicht hersteld door diffusie van de segmenten.

Ieder segment van de testketen heeft een diffusiecoëfficiënt $D = kT/f$. De frictieconstante f hangt af van de grootte van het segment en van de interactie tussen segmenten in de smelt. Bij gegeven omstandigheden is f een constante. Alle segmenten van de testketen samen verzorgen de wrijving tussen de testketen en de omgeving. Ze geven de testketen een diffusiecoëfficiënt

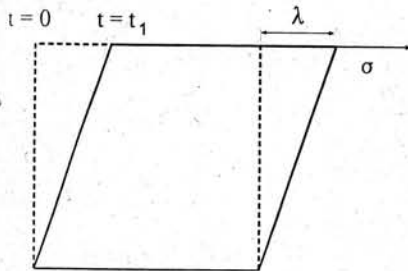
$$D_R = \frac{kT}{Nf}$$

bij het diffunderen in één dimensie, langs de hartlijn van de buis. Om door diffusie volledig uit zijn buis te ontsnappen heeft de testketen een reptatietijd

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{L^2}{2D_R} \equiv N^3 \tau_0$$

nodig. De karakteristieke tijd τ_0 die hier gedefinieerd wordt hangt af van allerlei stofconstanten (segmentlengte, interactie van segmenten onderling) en van de verwerkingstemperatuur, maar niet van de lengte van de macromoleculen N . De reptatietijd die de testketen nodig heeft om uit zijn buis te kruipen blijkt evenredig met N^3 . Dat maakt τ_{rep} *extreem veel* groter dan τ_0 , want bij macromoleculaire stoffen is N groot.

De viscositeit van een polymeersmelt wordt gemeten aan de hand van de relatieve vervorming (λ) wanneer aan een blok van het materiaal gedurende een tijd t_1 een constante afschuifspanning σ opgelegd wordt.



Figuur 16.

Als het materiaal een puur elastisch stuk rubber zou zijn, dan is de vervorming $\lambda = \sigma/G$. De elasticiteitsmodulus G van polymere materialen hangt niet van de moleculgrootte N af, maar wel van netwerkeigenschappen zoals de knooppuntsafstand in het netwerk.

Als we de kracht gedurende een korte tijd ($t_1 < \tau_{\text{rep}}$) laten werken, dan heeft geen enkele polymeerketen in de smelt de kans om tijdens het experiment te ontsnappen uit zijn omgeving. De keten zit na de proef nog steeds in dezelfde buis als op $t = 0$. In die

toestand was de uitgangssituatie een conformatie met minimale vrije energie. Als op $t = t_1$ de aangelegde drijvende kracht wordt weggenomen, dan relaxeert iedere keten terug in zijn buis. Bij experimenten op de tijdschaal $t_1 < \tau_{rep}$ gedraagt een polymeersmelt zich als elastische, rubberachtige stof.

Wanneer $t_1 > \tau_{rep}$ komen de ketens uit hun buis. Ze zijn tijdens de bewerking definitief verplaatst ten opzichte van hun omgeving. In zo'n experiment kunnen de opgelegde elastische spanningen binnen de smelt relaxeren. Het polymeer vloeit in een nieuwe vorm, die behouden blijft als daarna de aangelegde spanning wegvalt.

Tijdens het vloeien is de snelheidsgradiënt in de smelt van de orde $\lambda\tau_{rep}$. We kunnen de viscositeit van het materiaal dus in goede benadering uitdrukken als

$$\eta \cong G\tau_{rep} \sim N^3$$

Een polymeersmelt is dus extreem viskeus in vergelijking met een vloeistof van (met de segmenten vergelijkbare) moleculen.

De procesvoering bij industriële verwerking van thermoplastische kunststoffen berust op deze vloeikarakteristieken van de polymeersmelt. De molmassa M van het te verwerken polymeer bepaalt de snelheid waarmee de smelt vervormd kan worden. De karakteristieke tijd τ_0 , die mede bepalend is voor τ_{rep} , kan worden ingesteld met de chemische samenstelling van de smelt en de procestemperatuur. De verhouding van τ_{rep} met de duur van de bewerking (t_1) bepaalt de kwaliteit (spanningsvrijheid, vormstabiliteit) van het produkt en daarmee de maximale productiesnelheid.

VII Polymeerkunde

Met het fysisch-chemische model voor polymeeroplossingen dat we nu opgebouwd hebben is het mogelijk onderscheid aan te brengen tussen eigenschappen van macromoleculen die het gevolg zijn van de ketenstructuur en effecten door de chemische samenstelling van moleculen en oplosmiddel. Parameters als de gemiddelde kluwen-grootte $\langle R \rangle$, de correlatiefunctie $g(\bar{r})$ en de correlatielengte ξ beschrijven het visco-elastisch gedrag van de polymeeroplossing en alle eigenschappen die veranderen met molmassa of polymerisatiegraad. De niet-idealiteit door intermoleculaire interactie is verdisconteerd in het uitgesloten volume β , de viriaalcoëfficiënt B of de interactie-parameter χ . Deze zijn vooral van belang bij zwellings, oplosbaarheid en menging van polymeermoleculen in oplossing. Dat ook de flexibiliteit van de ketens samenhangt met de chemische natuur van monomeer en oplosmiddelmoleculen geeft mogelijkheden om de kluwenstructuur chemisch te beïnvloeden.

Het is uit de theorie goed in te zien waarom verschillende polymeren zich in geconcentreerde oplossing en smelt slecht laten mengen. Interpenetratie van kluwens heeft een negatief entropie-effect door netwerkvorming. Voor menging is dus energiewinst door intermoleculaire interactie nodig. Maar naar de aard der van der Waals wisselwerking – die er ook voor zorgt dat colloïdale suspensiedeeltjes van *hetzelfde* materiaal elkaar *altijd* aantrekken – is die term bij menging van chemisch verschillende segmenten eveneens negatief. Zo zal wanneer $\chi > 0,5$ een polymeer ook minder oplosbaar worden in het betreffende oplosmiddel naarmate zijn molmassa toeneemt. Dat komt omdat bij grotere ketens de entropiewinst bij het oplossen te klein wordt om het energieverlies door Van der Waalsinteractie tussen segmenten te compenseren.

Toch moet de technicus polymeren kunnen oplossen of in blends kunnen mengen. Daar zijn gedachten óver en kunstgrepen vóór ontwikkeld. Soms helpen toevoegingen (“weekmakers”) van kleine moleculen. In het relatief grote vrij volume β van starre polymeerketens zijn die makkelijk onder te brengen, vooral wanneer ze door interactie met de keten de lengte A van de segmenten weten te verkleinen. Datzelfde vrije volume maakt trouwens ook dat laagmoleculaire stoffen (water, gassen) makkelijk door plastic folies heen diffunderen. Een kunstgreep is het inbouwen van afwijkende monomeren in een co-polymeer. Een voorbeeld is het percentage vinylacetaat in de keten waarmee verwerkbaarheid en eigenschappen van PVC te regelen zijn. Van nature zouden dergelijke monomeren niet goed oplossen als de rest van de keten het medium vormt. Maar ze zitten vast en kunnen zich niet afscheiden uit de smelt. Hun aanwezigheid daarin veroorzaakt echter sterke afwijkingen van de ideale kluwenvorm der moleculen. En daarmee van de visco-elastische eigenschappen van oplossing of smelt en van de verwerkingstemperatuur.

Dergelijke afwijkende groepen kunnen vaak veel interactie-energie winnen bij adsorptie aan een (metaal)oppervlak. Bieden we zo'n grensvlak aan dan zullen ze zich daar concentreren. Dat verandert de samenstelling van het plastic in het grensvlak en daarmee de hechting tussen metaal en polymeermassa. Door de adsorptie ontstaan problemen bij

het lossen van spuitgietproducten uit metalen matrijzen (die dankzij dit inzicht ook weer op te lossen zijn).

Adsorptie van macromoleculen kan (volgens een methode die vaak genoemd wordt naar de Nederlanders Scheutjens en Flee) behandeld worden in een aangepaste variant van het Flory-Hugginsmodel. Zij kennen een aparte waarde χ_s toe aan roosterplaatsen bij het grensvlak. Hiermee wordt het mogelijk om de invloed van de molmassa op polymeer-adsorptie door computerberekeningen te voorspellen. Binnen de limitaties van het Flory-Hugginsmodel werkt dat goed.

Door uit te gaan van het idee dat polymeren flexibele ketens zijn met een statistische kluwenstructuur is detail en structuur aan te geven in waarnemingen aan allerlei macromoleculaire substanties. Dit "oordeel des ondersheids" is de grondslag voor veel prestaties op het gebied van de technische polymeerkunde. Zelf is de polymeerkunde een echt ingenieursvak. Ze berust op feitelijke kennis over de bereidings- en verwerkingstechnologie van polymeren en voorspelt welke materiaaleigenschappen daarmee verkregen kunnen worden. Die kennis wordt hanteerbaar als een samenhangend geheel wanneer gedacht en gewerkt wordt vanuit het fysisch-chemische model voor macromoleculen: flexibele polymeerketens, waarvan de in aanleg statistische kluwenstructuur beïnvloed wordt door intermoleculaire interactie van ketensegmenten onderling en met het medium.

Dit boekje is één van de "cahiers" uit het Laboratorium voor Fysische Chemie van de TU Delft. De cahiers gaan over de fysische chemie. Hoe het verloop van chemische reacties en de eigenschappen van oplossingen, van colloïden en van polymeren kunnen worden verklaard uit de interactie tussen moleculen. Wat er in staat wordt onderwezen op colleges, maar de cahiers zijn géén collegedictaten. Er staat dus niet in wat men kennen moet om in Delft een tentamen fysische chemie te halen. Eigenlijk is in de cahiers opgeschreven wat men over oplossingen en reacties, over colloïden en macro moleculen zou moeten weten en onthouden na zo'n tentamen. Om er mee te werken in de praktijk. Iedereen die in een fabriek of een laboratorium met scheikunde bezig is ziet dagelijks hoe fysische chemie werkt. De technoloog wéét dat de processen in zijn reactor en zijn scheidingskolommen door fysisch-chemische wetten beheerst worden. De afloop van organische syntheses wordt erdoor bepaald. In de eigenschappen van anorganische materialen en in de fysiologie van micro-organismen gelden die zelfde wetmatigheden. Daarom is fysische chemie niet een vak of hobby voor theoretisch aangelegde specialisten. Het vak stelt mensen van de praktijk in staat om hun waarnemingen te interpreteren. Dat inzicht wordt gebruikt bij het ontwerpen van nieuwe processen en producten.

Vandaar deze cahiers, geschreven voor Delftse ingenieurs. Ze beschrijven het verband tussen verschijnselen bij reacties en oplossingen, in colloïden en macromoleculen dat de fysische chemie probeert te leggen. De afleidingen van allerlei wetten kunnen geleerd worden voor een tentamen. Na het afstuderen kan men ze naslaan in een boek. Maar de verschijnselen en hun verbanden ontmoet men bij het werk. Het doorzien er van is vaak het begin van de oplossing voor problemen die zich voordoen tijdens een onderzoek of in een productieproces. In de ingenieurspraktijk.

Uitgegeven in opdracht van de Vereniging voor Studie- en Studentenbelangen te Delft door de Delftse Universitaire Pers
ISBN 90-407-1238-7

