

Cahiers voor Fysische Chemie

T. Odijk en G. Fre

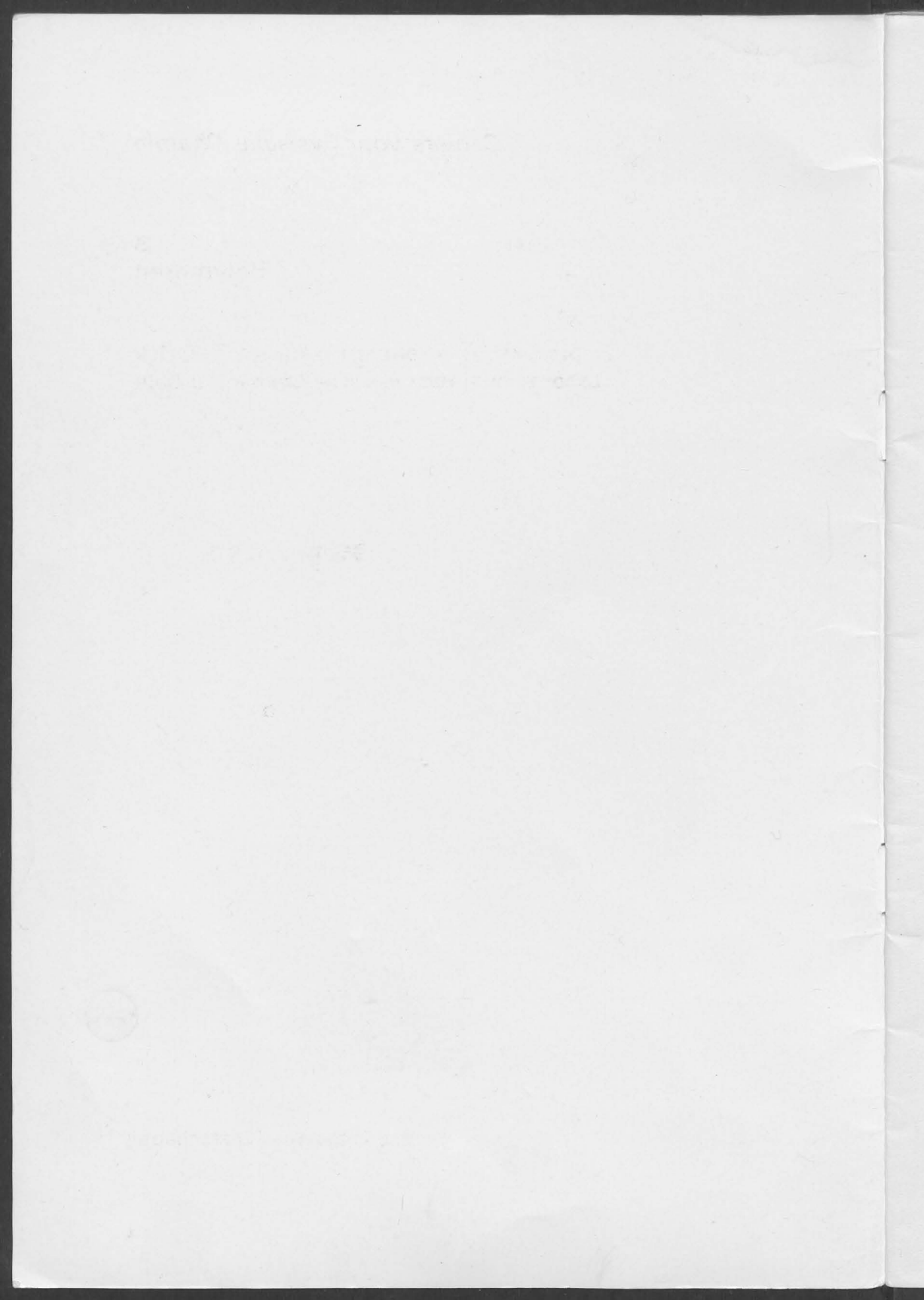
~~wordt niet uitgeleend~~

3

Polymeren

2276

S  
Frens



1048309 CH

Inhoud

7/11

Cahiers voor Fysische Chemie

INLEIDING

3

I KETENMODELLEN

Polymeren

De "Chemische Keten"

Ideale ketens en Kuhn-model

II KLYWENSCHULLEN

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

Gaasverdeling

Een kluyven van segmenten

III LICHTVERSTROOING

IV NIEUW-KWANTUM

Astratie en Repetitie

Interacties tussen de keten

Verkeerde polymersynthesen

Semi-verkeerde (geconcentreerde) oplossingen

V DE FLORY-HUGGINS-LEWIS

VI POLYMEERKUNDE

2276 7230



Bibliotheek TU Delft



C 1848311

Delftse Uitgevers Maatschappij

2276  
723  
0

© 1989. Laboratorium voor Fysische Chemie TU Delft

Delftse Uitgevers Maatschappij b.v.

P.O. Box 2851, 2601 CW Delft, The Netherlands

Tel. 015-123725

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, 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 6562 102 4 cip

# Inhoud

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| INLEIDING                                   | 5  |
| I KETENMODELLEN                             | 5  |
| De "Chemische Keten"                        | 7  |
| Ideale ketens en Kuhn-model                 | 8  |
| II KLUWENMOLECULEN                          | 11 |
| Gaussverdeling                              | 11 |
| Een kluwen van segmenten                    | 13 |
| III LICHTVERSTROOIING                       | 15 |
| IV NIET-IDEALITEIT                          | 18 |
| Attractie en Repulsie                       | 18 |
| Interactie binnen één keten                 | 19 |
| Verdunde polymeeroplossingen                | 20 |
| Semi-verdunde (geconcentreerde) oplossingen | 21 |
| V DE FLORY-HUGGINSTHEORIE                   | 24 |
| VI POLYMEERKUNDE                            | 27 |

## I Ketanmodellen

Aan de hand van de verschillende modellen, die afhangen van het type polymeren, beschrijven we een aantal voorwerpen in afzonderlijk hoofdstuk de eigenschappen van macromoleculen. Maar bovendien is op die manier de fysica deels wettig en deels illustreren. Nemen we een macromolecuul als voorbeeld. Misschien kunnen we de chemische samenstelling en zelfs de volgorde van de atomen in de keten. En in principe zouden we ook de mechanische toestand van die keten kunnen kennen, terwijl die is opgelost in een gegeven oplosmiddel. Je zou dan de plaats van alle atomen van het polymeer en van de omringende oplosmiddelmoleculen moeten weten, en ook de impuls - de mate van beweging - van elk dergelijk oplosmiddel-molecuul.

## Inhoud

|    |                                             |
|----|---------------------------------------------|
| 2  | INLEIDING                                   |
| 2  | I KLEINER EN LIEVER                         |
| 3  | De "Chemische Keten"                        |
| 8  | Isotie katen en Katen-model                 |
| 11 | II KLEINER EN LIEVER                        |
| 11 | Geschiedenis                                |
| 12 | Van katen van katen                         |
| 12 | III LICHTVERSTROOING                        |
| 18 | IV NIET-IDEALITEIT                          |
| 18 | Afschiet en Ispat                           |
| 19 | Isotie katen en katen                       |
| 20 | Vandende polymeroplossingen                 |
| 21 | Semi-vandende (geconcentreerde) oplossingen |
| 24 | V DE HORY-HOOGSTENBORN                      |
| 27 | VI POLYMERISATIE                            |

© 1988 by John Wiley & Sons, Inc.

Printed in the United States of America

PO Box 100, New York, NY 10001

Tel. 212-850-6000

Author's address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

Address: John Wiley & Sons, Inc.

## 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 allerlei gemeenschappelijke eigenschappen. Dat zijn de eigenschappen die zijn terug te voeren op het gemeenschappelijke opbouw-principe 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. Die fysisch-chemische eigenschappen maken voor kunststoffen speciale mechanisch-thermische verwerkings- en vormgevingstechnieken aantrekkelijk. En in de proces-industrie komen we de macromoleculen tegen als bindmiddelen en stabilisatoren voor colloïdale dispersies.

## I 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 de fysisch chemische werkwijze mooi te illustreren. Nemen we een macromolecuul als voorbeeld. Misschien kennen we de chemische samenstelling, en zelfs de volgorde van de monomeren in de keten. En in principe zouden we ook de mechanische toestand van die keten kunnen kennen, terwijl die is opgelost in een gegeven oplosmiddel. Je zou dan de plaats van alle atomen 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.

Meestal zijn we echter in al die informatie volstrekt niet geïnteresseerd. Van veel meer, en algemeen, belang zijn de gemiddelde grootheden die karakteristiek zijn voor een verzameling van dergelijke moleculen in een smelt of een oplossing. Die reageren op veranderingen van omstandigheden zoals de temperatuur en de druk, op krachten en op toevoegen van andere oplosmiddelen. De situatie is geheel vergelijkbaar met die van een ideaal gas. Daar interesseerde ons de druk als karakteristieke grootheid. Om daar wat over te zeggen in verband met de moleculen van het gas hoefden de plaatsen en de snelheden van de afzonderlijke moleculen ook niet eerst bekend te zijn. We maakten een simpel model en stelden de gasmoleculen voor als puntdeeltjes met een massa en een gemiddelde snelheid. Met een gegeven aantal van dergelijke modeldeeltjes in een bepaald volume konden dan de gaswetten voor het echte gas beredeneerd worden.

Geheel analoog kiezen we een eenvoudig model voor een ingewikkeld polymeer in oplossing. We stellen het voor als een lange, slappe keten van aaneengeschakelde segmenten. Het bijzondere is, dat zo'n molecuul wel een gegeven samenstelling (molmassa) heeft, maar geen vaste vorm. In het model wordt het gecompliceerde geheel van de echte "chemische keten" (samen met de omringende moleculen van smelt of oplosmiddel) voorgesteld als één flexibele keten die bestaat uit een groot aantal gelijkwaardige segmenten. Als er tussen de segmenten geen extra interacties bestaan noemen we de keten ideaal. Er zijn veel minder parameters nodig om zo'n ideale keten te beschrijven dan voor het precies vastleggen van de chemische werkelijkheid.

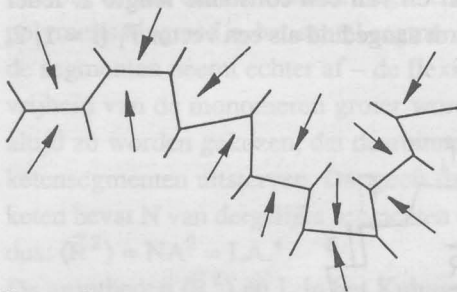
Vervolgens proberen we na te gaan wat de theorie voorspelt voor de thermodynamische en mechanische (rheologische) eigenschappen van een systeem dat uit dergelijke ketenmoleculen bestaat. En omgekeerd hebben we in het laboratorium macroscopische metingen van die variabele eigenschappen, die veranderen met experimentele omstandigheden zoals de temperatuur, de molmassa van het polymeer of de samenstelling van de oplossing. Vergelijking van die waarnemingen met het model leert dan hoe de parameters van het ketenmodel moeten samenhangen met de echte chemische structuur van het polymeer. Modelleren 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 polymeerchemische technologie. 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.

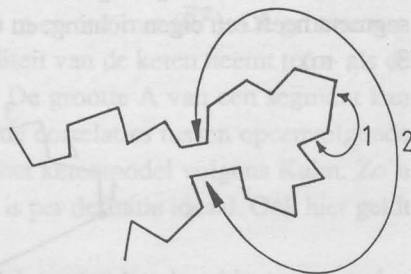
[Vraag: Noem voor elk van de tot hier genoemde polymeren een fysiologische functie of een technische toepassing. Zijn er ook natuurlijke polymeren die gebruikt worden voor technische doelen?]

## 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 oplosmiddelmoleculen zijn, maar ook onderdelen van andere polymeerketens. Die moleculen zijn als pijlen naast de keten aangeduid, want ze botsen voortdurend met onderdelen van de keten door hun warmtebeweging. Door die botsingen vormt het oplosmiddel rondom de keten een groot warmtebad met een constante temperatuur  $T$ .



Figuur 1.



Figuur 2.

De warmtebeweging en de 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 is totaal onafhankelijk van de bewegingen van de andere onderdelen van het systeem. Er zijn ontzettend veel botsingen. Die zijn in staat de keten hier en daar – op een lukrake, niet te voorspellen manier – te vervormen.

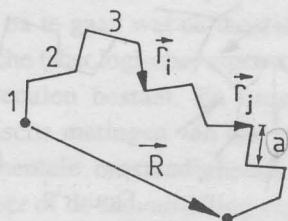
Hoe langer de keten is, des te groter zal – gemiddeld gezien – de mate van vervorming worden. Per afzonderlijk ketenmolecuul heeft die vervorming een toevallig karakter en ze verandert ook in de tijd. Maar gemiddeld voor alle ketens heeft de vervorming een statistisch bepaalde, bij een gegeven temperatuur

constante evenwichtswaarde die afhangt van de stijfheid en van de lengte der ketens.

Als we nu in figuur 2 zo'n vervormde lange keten nader bekijken onderscheiden we twee soorten interacties tussen onderdelen van de keten. Er is de interactie van naburige atomen (1), zowel wanneer beide tot de keten zouden behoren, als tussen keten en oplosmiddel. Deze interactie heeft een korte dracht langs de ketencontour, maar betekent dat twee stukken van de keten niet dezelfde plaats kunnen innemen. Over veel grotere afstand langs de ketencontour is de invloed (2) merkbaar die opeenvolgende bouwstenen van het polymeer op elkaars positie hebben vanwege de vaste bindingshoeken en restricties in de vrije draaibaarheid. We zullen later zien dat deze interactie afhangt van experimentele omstandigheden. Die kunnen zo gekozen worden dat het effect van deze lange dracht interactie uit de theorie geelimineerd wordt. De omstandigheden waarbij dat gebeurt heten  $\theta$  condities. Zo'n keten zonder stijfheid door wisselwerking met lange dracht wordt "ideale keten" genoemd.

### Ideale ketens en Kuhn-model

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



Figuur 3.

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.

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  $\langle \vec{R}^2 \rangle$  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  $\sqrt{t}$ . In beide berekeningen is essentieel dat er géén correlatie bestaat tussen opeenvolgende stappen van het af te leggen pad.

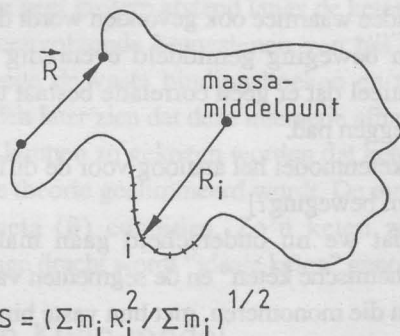
[Vraag: Wat is in het ketenmodel het analoog voor de diffusiecoëfficiënt  $D$  van het deeltje bij de Brown beweging?]

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 altijd zo worden gekozen, dat daarbinnen de correlaties tussen opeenvolgende ketensegmenten 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 gegevens over de werkelijke "chemische" keten. De Kuhn lengte  $A$  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!

\* 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 Kuhn-model:  $\langle \vec{R}^2 \rangle = N^{6/5} A^2$ . De extra ruimte binnen de kluwen noemt men "excluded volume" ( $\beta$ ).

In de praktijk worden A en N experimenteel bepaald. Men moet dan de lichtverstrooiing in een polymeeroplossing meten. Daaruit kan de zogenaamde gyrationstraal S van de moleculen worden berekend (figuur 4). Voor een ideale keten geldt:  $S^2 = \frac{1}{6} LA$ , 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. Maar er bestaan veel stijvere polymeren. Een voorbeeld is de dubbele helixstructuur in DNA. Daar is de Kuhnlength honderdmaal groter. 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 waarover de invloed van monomeren uitsterft langs de contour van de keten wordt bepaald door het milieu (oplosmiddel) en de experimentele omstandigheden.

## II Kluwenmoleculen

De vorm ("conformatie") van een ketenmolecuul ligt niet bij voorbaat vast door het soort monomeren of hun volgorde. 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. 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. Men kan zich dan afvragen of zo'n kluwenmolecuul meer lijkt op een ijl net waar oplosmiddel vrij doorheen kan stromen, of op een bolletje plastic, dat colloïdaal gesuspenderd is in het oplosmiddel.

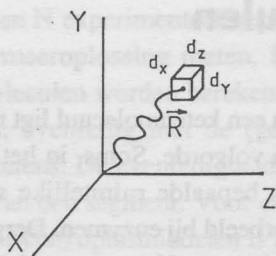
### Gaussverdeling

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 random 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:

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

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:

$$\int_0^\infty P(\vec{R}) d\vec{R} = 1.$$



Figuur 5.

We weten daarmee nu niet alleen de gemiddelde grootte  $\langle \vec{R} \rangle$  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. Als er echter krachten op zo'n molecuul worden uitgeoefend dan verstoort dat de statistiek. De moleculen worden vervormd. Dat is één van de redenen waarom polymeeroplossingen ingewikkelde, visco-elastische stromingseigenschappen hebben.

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

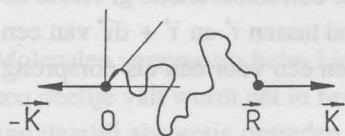
Voor een gegeven ketenmolecuul is het aantal mogelijke conformaties  $W(\vec{R})$  met een afstand  $\vec{R}$  tussen de uiteinden evenredig met  $P(\vec{R})d\vec{R}$ . We vinden dus uit die distributiefunctie direct de entropie van de kluwen:

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

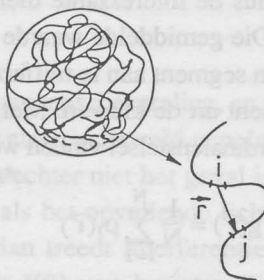
waarin  $S_0$  een voor ons onbelangrijke constante is. De keten was ideaal, zonder interactie van segmenten. Als die van plaats veranderen omdat de kluwen door een kracht vervormd wordt kan er dus ook geen energieeffect zijn. Alleen de entropie verandert, en daarmee de (Helmholtz) vrije energie

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

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 die 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. Omdat 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. De integraal over het volume van de kluwen levert het totale aantal van  $N$  segmenten in het molecuul.

Nu was  $\rho_i$  nog steeds afhankelijk van het gekozen segment  $i$ . Die keuze was echter willekeurig. Niet  $\rho_i$  zelf, maar de gemiddelde waarde daarvan in de

kluwen is dus de interessante thermodynamische grootheid die de verdeling beschrijft. Die gemiddelde waarde van  $\rho_i$  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

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \rho_i(\vec{r})$$

en natuurlijk weer

$$\int g(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

In deze correlatiefunctie  $g$  liggen de structurele eigenschappen van een polymermolecuul besloten. Voor een Kuhn-keten zal  $P_{ij}$  weer een Gaussverdeling moeten opleveren. De correlatiefunctie wordt dan

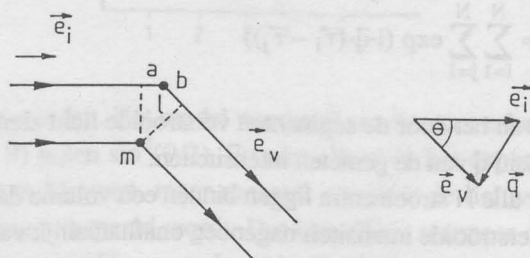
$$g(\vec{r}) \approx \frac{3}{\pi A^2 r}$$

indien  $A \ll r \ll (NA^2)^{1/2}$ , dus voor werkelijke grote ketenmoleculen.

De correlatiefunctie  $g$ , als karakteristieke grootheid 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 elektromagnetische 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  $\theta$  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 elektromagnetisme gebruikelijke vectorbeschrijving als een lopende golf (met voor ons niet interessante amplitude), dan wordt \*

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

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.

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

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  $\theta$ , geldt dat voor twee strooicentra  $m$  en  $l$ :

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

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

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

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  $\lambda$  wordt de verstrooide intensiteit nagenoeg onafhankelijk van  $\theta$ . Waarom?]

De interferentie in het verstrooide licht hangt samen met de onderlinge afstand van de segmenten, dus met de correlatiefunctie  $g(\vec{r})$ . Voor wie bekend is met röntgenografische structuurbepaling bij kristallen is dat niets nieuws. Daar definieert men een "structuurfactor"  $S(\vec{q})$  als de Fourier-transform van de correlatiefunctie en bepaalt deze uit de intensiteit van de onder discrete hoeken verstrooide ("gereflecteerde") straling.

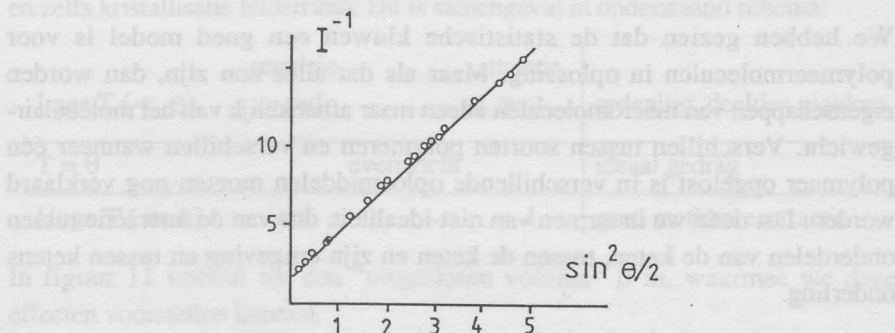
Bij lichtverstrooiing gaat dat precies zo. Er is alleen geen periodiek rooster dat interferentie veroorzaakt, maar een verdelingsfunctie  $g(\vec{r})$  voor de afstanden tussen de segmenten. Voor de gemeten intensiteit van het onder een hoek  $\theta$  verstrooide licht geldt dus net zo:

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

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*  $\theta$  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.

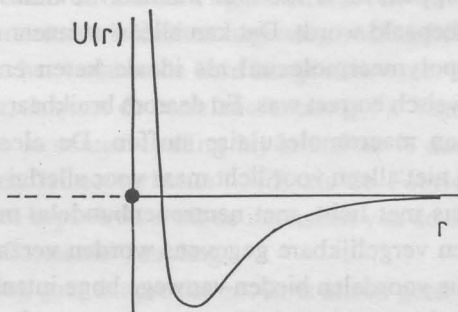
Dat kan gemeten worden. Het model voorspelt een lineair verband als  $I^{-1}$  wordt uitgezet (figuur 9) tegen  $\sin^2(\theta/2)$ . En niet alleen in het experiment van deze figuur blijkt dat te kloppen, maar meestal wanneer de lichtverstrooiing van polymeeroplossingen bepaald wordt. Dat kan alléén 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. De 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  $\theta$ . 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. Bij polymeren worden experimentele gegevens over de afmeting  $\langle R \rangle$  en de dichtheid  $\rho$  van de kluwen verkregen. En over de manier waarop de kluwenstructuur 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.

## 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 moleculair-gewicht. 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.

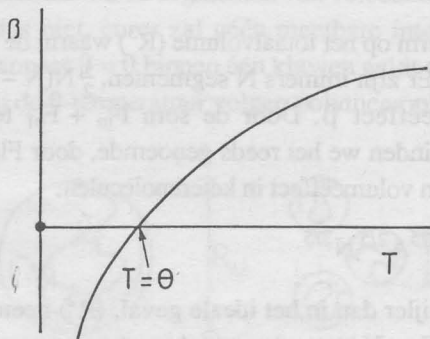
In figuur 10 is het verband tussen de interactie-energie  $U$  en de afstand  $r$  van twee deeltjes kwalitatief weergegeven. Ook in de oplossing is een dergelijk verloop van de potentiële energie te verwachten. De aanwezigheid van oplosmiddel zal de interactie ingrijpend kunnen vergroten of verkleinen, 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. Dit is samengevat in onderstaand schema:

|                           |                           |                      |                            |
|---------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------------|
| Lage $T$ ( $\ll \theta$ ) | repulsie<br>$\approx$ nul | attractie<br>$\gg 1$ | ordering, deeltjes plakken |
| $T = \theta$              | evenwicht                 |                      | ideaal gedrag              |
| Hoge $T$ ( $\gg \theta$ ) | nul                       | $\approx 1$          | geen merkbare attractie    |

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



Figuur 11.

Bij heel hoge  $T$  is  $\beta$  dicht bij het echte, geometrische, uitgesloten volume: twee deeltjes kunnen niet op dezelfde plaats zijn. Maar bij lagere temperaturen wordt  $\beta$  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  $\beta$  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  $\theta$ -temperatuur bij niet ideale (van der Waals) gassen?]

Macroscopisch gedraagt een polymeeroplossing zich bij de  $\theta$ -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 wordt. 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  $\beta$  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  $\beta$ . 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 volumeëffect in ketenmoleculen:

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

De kluwen is wat ijler dan in het ideale geval.  $\langle R^2 \rangle$  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 een straal  $R_u$ .

Het uitgesloten volume bij de interactie tussen twee kluwens is dan  $R_u^3$ . Ook in dit 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:

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

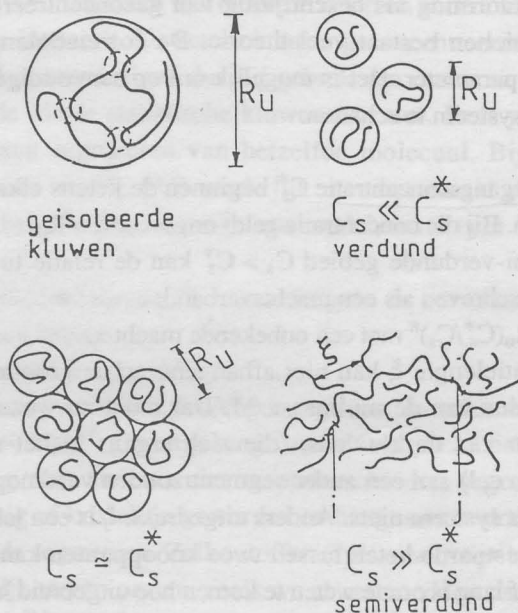
Liever dan  $F$  bepaalt men om dit effect te meten de osmotische druk

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

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

$$\pi = RT (c + Bc^2 + \dots)$$

De concentratie  $c$  is een experimentele grootheid, bijvoorbeeld de ingewogen hoeveelheid polymeer in  $g.l^{-1}$ . In dat geval is  $c = nM/NV$ . 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 zal géén meetbare interactie zijn van de kluwens onderling. Wanneer  $\beta = 0$  binnen één kluwen geldt ook dat  $B = 0$  in de polymeeroplossing. Bij de  $\theta$ -temperatuur volgen polymeeroplossingen de ideale wet van van 't Hoff.



Figuur 12.

### Semi-verdunde (geconcentreerde) oplossingen

In figuur 12 stellen we vast dat wanneer de concentratie segmenten  $C_s = nN/V$  in de oplossing blijft toenemen en 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.

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  $\xi$ . 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 statistisch – op de meest gunstige manier – verdelen over de ruimte. Ze komen in de verdrukking omdat ze daarbij andere moleculen tegenkomen, waar ze mee moeten concurreren. 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 van het netwerk dat de ruimte opdeelt in cellen.

Over netwerkvorming als beschrijving van geconcentreerde polymeeroplossingen en -smelten bestaat veel theorie. De correlatielengte  $\xi$  is daarbij de belangrijkste parameter. Het is mogelijk om op eenvoudige manier de grootte van  $\xi$  in zo'n systeem te schatten.

Dat gaat zo:

- 1) Bij de overgangsconcentratie  $C_s^*$  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  $\xi$  en  $C_s$  altijd worden geschreven als een machtsverband.  
Dus:  $\xi = R_u(C_s^*/C_s)^x$  met een onbekende macht  $x$ .
- 3) De correlatielengte  $\xi$  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:  $\xi$  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  $\xi$  met  $C_s$  kan dus niet anders zijn dan  $3/4$ . Uit dimensieoverwegingen volgt dan voor de correlatielengte in semiverdunde oplossing ( $C_s \gg C_s^*$ )

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

Zoals altijd meet de osmotische druk ook in dergelijke semi-verdunde polymeeroplossingen het aantal onafhankelijke segmenten per volumeeenheid. Dat geeft de betrekking  $\pi = kT/\xi^3$ . We zien nu 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  $\pi/C$  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 zo'n segment niets bijzonders meer aan dat andere. Dat behoort dan tot 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 meer geconcentreerde oplossingen en in gesmolten polymeren krijgen dus bij gebrek aan interactie met langere dracht dan  $\xi$  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.

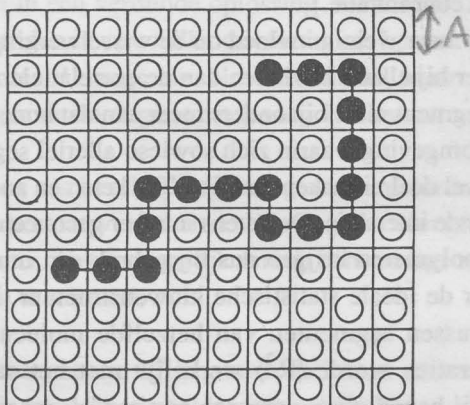
Wanneer de segmentconcentratie  $C_s$  toeneemt gaat de correlatielengte  $\xi$  de segmentgrootte  $A$  benaderen.

[Vraag: Kan  $\xi$  kleiner worden dan  $A$ ?]

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  $\beta$  kan negatief worden en de ketens plakken aan elkaar met de interactieenergie van al hun segmenten.

## V De Flory-Hugginstheorie

Het verdisconteren van intermoleculaire krachten in een uitgesloten volume  $\beta$  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.



Figuur 13.

Een dergelijke analyse werd gegeven door Flory en Huggins, volgens een model waarin de oplossing is 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  $\phi = v_s/n$ . In zo'n rooster kan het aantal mogelijke configuraties voor moleculen en segmenten worden berekend. Met behulp van de Boltzmannvergelijking ( $S = k \ln W$ ) volgt daar de entropieverandering bij het oplossen van het polymeer uit. Gevonden wordt:

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

De eerste term geeft het effect van de ketens, en de tweede dat voor de  $n_0 = (1 - \phi)VA^{-3}$  oplosmiddeldeeltes in het volume  $V$  van de oplossing. Het

verschil met 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.

De interactie van moleculen en segmenten, onderling en met elkaar, zorgt voor een enthalpie-effect  $\Delta H$  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 de "interactieparameter"  $\chi$  door Flory en Huggins ingevoerd als maat voor de extra energie per roosterplaats. Allerlei meetresultaten kunnen in deze termen geïnterpreteerd worden. Zo komt men aan "literatuurwaarden" voor  $\chi$  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. Zulke  $\chi$ -waarden zijn geen echte fysische grootheden: ze bevatten naast experimentele informatie ook de modelaannamen uit de berekening.

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  $\pi$  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  $\pi$  evenredig met  $\phi^2$ . 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  $\chi$  kleiner en het polymeer oplosbaarder in het medium.

## VI 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 kluwengrootte  $\langle R \rangle$ , de correlatiefunctie  $g(\vec{r})$  en de correlatielengte  $\xi$  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  $\beta$ , de viriaalcoëfficiënt  $B$  of de interactieparameter  $\chi$ . Deze zijn vooral van belang bij zwellen, 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.

Voor allerlei verschijnselen in de technische polymeerkunde kunnen nu meer gedetailleerde theoretische beschouwingen worden opgezet. Zo zal wanneer  $\chi > 0,5$  een polymeer 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 Waalskrachten tussen segmenten te compenseren.

Het is ook 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.

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  $\beta$  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 laag moleculaire stoffen (water, gassen) makkelijk door plastic folies heen diffunderen.

Een kunstgreep is ook het inbouwen van afwijkende monomeren in een copolymeer. 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. Hierdoor 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 Fler) behandeld worden in een aangepaste variant van het Flory-Hugginsmodel. In hun theorie kennen zij een aparte waarde  $\chi_s$  toe aan roosterplaatsen bij het grensvlak. Hiermee wordt het mogelijk om zulke aspecten als de invloed van de molmassa op polymeer-adsorptie door computerberekeningen te voorspellen. Met succes.

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 onderscheids is de grondslag voor veel prestaties op het gebied van de technische polymeerkunde. Zelf is dat een echt ingenieursvak. Het 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 polymeer-ketens, waarvan de in aanleg statistische kluwenstructuur beïnvloed wordt door intermoleculaire interactie van ketensegmenten onderling en met het medium.

1848311

Dit boekje is één van de drie "cahiers" uit het Laboratorium voor Fysische Chemie van de TU Delft. De cahiers gaan over de fysische chemie van oplossingen, van colloïden en van polymeren. 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, colloïden en macromoleculen 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 voor zich hoe fysische chemie werkt. De technoloog weet 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. Elke chemicus krijgt er in zijn werk mee te maken.

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

Delftse Uitgevers Maatschappij  
ISBN 90-6562-102-4