

**Zakład Technologii Chemicznej**  
**Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego**  
**Pracownia Nowych Materiałów**

## **Ćwiczenie 11**

### **Wybrane metody fizykochemiczne badania polimerów**

**Opracowali: dr Elżbieta Megiel, dr hab. inż. Andrzej Kaim**

# Wstęp teoretyczny do ćwiczeń 10 i 11

## I. Wprowadzenie

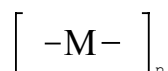
Tworzywa sztuczne są dzisiaj w powszechnym zastosowaniu. Opanowały, bowiem niemal wszystkie dziedziny gospodarki i życia codziennego. Stało się to możliwe przede wszystkim dzięki takim zaletom tworzyw sztucznych jak: mały ciężar właściwy (lekkość tworzywa), wysoka odporność na działanie czynników chemicznych, łatwość przetwórstwa i barwienia oraz estetyczny wygląd. Produkcja przedmiotów codziennego użytku, urządzeń, konstrukcji i opakowań z tworzyw sztucznych jest obecnie jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin gospodarki. Rozwój nowych technologii i nowych materiałów prowadzi do wyrobów nowej generacji.

Badania tworzyw sztucznych dostarczają informacji o trwałości, wytrzymałości mechanicznej, bezpieczeństwie stosowania, degradowalności i wielu innych, decydują o kierunku zastosowania tworzywa. W metodach badań tworzyw sztucznych znalazły zastosowanie metody eksperymentalne zapożyczone z różnych dziedzin chemii fizycznej, chemii analitycznej, inżynierii materiałowej i fizyki. Najważniejszymi badaniami, którym poddaje się praktycznie każde tworzywo użytkowe i nowy materiał polimerowy są:

- Badania właściwości fizycznych np: gęstości, porowatości, rozpuszczalności, wilgotności, nasiąkliwości
- Badania własności mechanicznych np. wytrzymałości podczas rozciągania, ściskania, zginania, stopnia ścieralności, wytrzymałości zmęczeniowej
- Badania odporności na czynniki chemiczne i klimatyczne np.: odporności korozyjnej, procesu starzenia tworzywa
- Badania właściwości cieplnych i palności np.: wyznaczanie temperatury zeszklenia i płynięcia, badanie odporności cieplnej, badanie zapalności, badanie zmian tworzywa podczas długotrwałego ogrzewania
- Badania właściwości elektrycznych np.: wyznaczanie oporu elektrycznego, odporności na łuk elektryczny, pomiar elektrostatycznego ładowania się tworzywa
- Badania fizykochemiczne np.: wyznaczanie lepkości, masy cząsteczkowej, oznaczanie współczynnika przepuszczania światła i stopnia zamglenia, oznaczanie stopnia krystaliczności, składu tworzywa za pomocą spektroskopii IR, spektroskopii UV/VIS

## II. Reakcje polimeryzacji

Podstawowym składnikiem tworzywa jest homopolimer, kopolimer lub multipolimer. Polimery to związki wielkocząsteczkowe (w cząsteczce znajduje się przynajmniej 2000 atomów połączonych ze sobą) powstające w wyniku połączenia prostych cząsteczek (monomerów) o niskim ciężarze cząsteczkowym. Cząsteczka polimeru może być schematycznie przedstawiona jako łańcuch z powtarzającymi się fragmentami zwanymi merami:



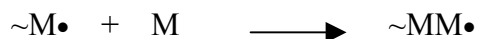
Jeśli polimer powstaje w wyniku połączenia cząsteczek jednego monomeru nazywa się homopolimerem, jeśli co najmniej dwóch kopolimerem, wielu multipolimerem. Polimery dzielimy na:

- a) polimery naturalne np. kauczuk, gutaperka, polisacharydy (celuloza, skrobia, glikogen), kwasy nukleinowe, proteiny,
- b) polimery syntetyczne głównie organiczne np. polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PCV), polistyren (PS), ale również nieorganiczne np. polikrzemiany, polifosforany.

Polimery otrzymuje się w wyniku reakcji zwanych polireakcjami i dzieli się je na reakcje polimeryzacji łańcuchowej i polimeryzacji stopniowej.

### II.1. Polimeryzacje łańcuchowe

Reakcje polimeryzacji łańcuchowej, nazywane tak ze względu na kinetykę procesu, polegają na tworzeniu związków wielkocząsteczkowych z małowcząsteczkowych, zwanych monomerami w wyniku kolejnego przyłączania ich do centrum aktywnego wzrastającej cząsteczki (rodnika, kationu, anionu, silnie spolaryzowanego wiązania). Reakcja polimeryzacji w której uczestniczą dwa monomery nazywa się **kopolimeryzacją**.



Proces składa się z trzech głównych etapów:

- Inicjacja – Reakcja startu
- Propagacja – Wzrost łańcucha polimerowego
- Terminacja – Zakończenie łańcucha polimerowego

W układzie reakcyjnym podczas reakcji polimeryzacji znajdują się oprócz cząsteczek monomerów, łańcuchy polimerowe o różnym stopniu polimeryzacji, gotowy produkt zawiera łańcuchy o różnej długości. Polimeryzacji łańcuchowej ulegają najczęściej monomery z wiązaniem podwójnym (np. olefiny, dieny, związki winylowe, aldehydy) lub potrójnym (np. alkiny) lub zdolnością do otwierania pierścienia (np. tlenki alkenów, laktamy, cykloalkeny).

Proces polimeryzacji łańcuchowej może przebiegać według jednego z trzech mechanizmów: rodnikowego (najlepiej poznany i najbardziej rozpowszechniony), jonowego: anionowego i kationowego oraz koordynacyjnego. Rodzaj mechanizmu zależy od stosowanego inicjatora i rodzaju monomeru.

### II.1.1. Polimeryzacje rodnikowe

Inicjatorami polimeryzacji są związki chemiczne zdolne do wytwarzania w wyniku rozpadu termicznego, kwantu światła lub reakcji redoks wysokoenergetycznych rodników o krótkim czasie życia i słabej stabilizacji rezonansowej. Najczęściej stosowanymi inicjatorami są dwualkilo i dwuarylonadtlenki (np. nadtlenek benzoilu) wodoronadtlenki, związki azowe, nadsiarczany, nadtleneki.

Mechanizm reakcji polimeryzacji rodnikowej jest następujący:

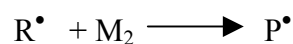
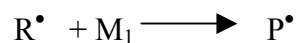
#### I. Inicjacja:



I – inicjator reakcji

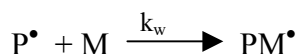
$R^\bullet$  - rodnik inicjujący polimeryzację

$k_d$  – stała szybkości dysocjacji inicjatora



$M_1, M_2$  – monomery,  $P^\bullet$  makrorodnik

#### II. Propagacja łańcucha

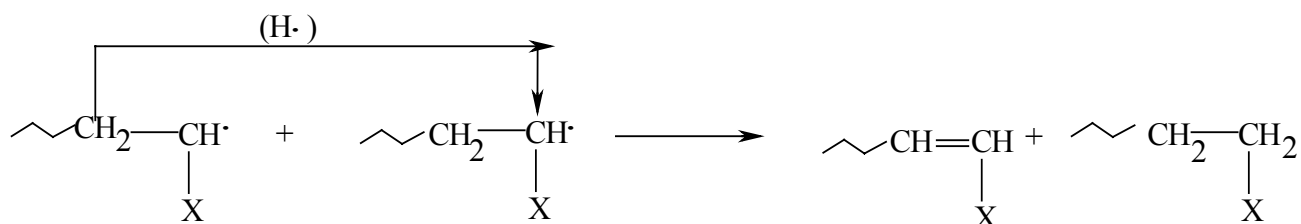


$k_w$  – stała szybkości reakcji wzrostu łańcucha

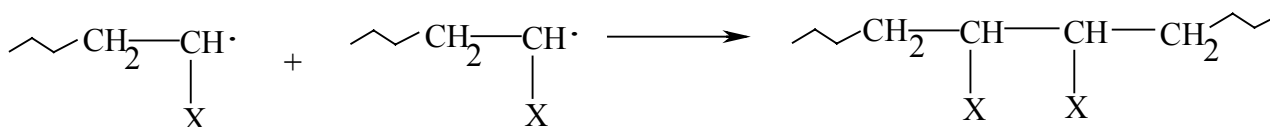
### III. Zakończenie łańcucha

Proces może przebiegać na dwa sposoby: dysproporcjonowania (przeniesienie rodnika wodorowego z jednego wzrastającego makrorodnika na drugi i wytworzenie dwóch łańcuchów:

Dysproporcjonowanie polega na przeniesieniu rodnika wodorowego między łańcuchami.



Rekombinacja polega na połączeniu dwóch łańcuchów, przez co zwiększa ciężar cząsteczkowy polimeru.

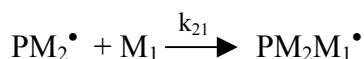
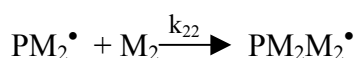
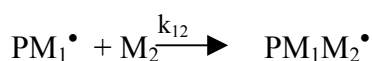
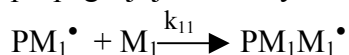


#### II.1.2. Kopolimeryzacje rodnikowe

W reakcji kopolimeryzacji bierze udział więcej niż jeden monomer, dlatego proces jest bardzo złożony i liczba możliwych reakcji elementarnych w procesie łańcuchowym jest bardzo duża. Łańcuch kopolimeru może mieć różną sekwencję merów:

1. kopolimer naprzemienny –  $\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2\sim$
2. kopolimer statystyczny – niesystematyczny rozkład merów
3. kopolimer blokowy –  $\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2\sim$

Sekwencja merów w łańcuchu zależy od stosunków stałych szybkości propagacji z udziałem poszczególnych rodzajów centrów aktywnych zwanych **współczynnikami reaktywności**. Jeden z najprostszych modeli kinetycznych kopolimeryzacji rodnikowej – model terminalny Mayo i Lewisa zakłada wpływ tylko ostatniego (terminalnego) meru w makrorodniku na reakcję przyłączania nowego meru. Dla dwóch monomerów model terminalny opisuje proces propagacji jako cztery elementarne reakcje:



Ilorazy odpowiednich stałych szybkości tych reakcji:  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  i  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  noszą nazwę współczynników reaktywności w modelu terminalnym, a ich znajomość pozwala obliczyć skład kopolimeru dla zadanego składu monomerów biorących udział w procesie kopolimeryzacji zgodnie z równaniem zwanym równaniem kopolimeryzacji:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]/[M_2] + 1}{r_2[M_2]/[M_1] + 1} \quad (1)$$

gdzie:  $d[M_1]$  i  $d[M_2]$  szybkość przyłączenia monomeru odpowiednio 1 i 2 stąd,  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$

przy założeniu małego stopnia przereagowania monomerów odpowiada stosunkowi udziałów molowych monomerów 1 i 2 w powstałym kopolimerze

$[M_1]/[M_2]$  stosunkowi udziałów molowych monomerów w mieszaninie poddawanej kopolimeryzacji.

### **Metoda Finemana – Rossa wyznaczania współczynników reaktywności**

Współczynniki reaktywności można wyznaczać doświadczalnie, a ich znajomość pozwala przewidywać skład kopolimeru dla dowolnych ilości reagujących monomerów. Istnieje wiele metod wyznaczania współczynników reaktywności. Jedną z prostszych metod wyznaczania współczynników reaktywności w modelu terminalnym jest metoda Finemana – Rossa. Polega ona na przekształceniu równania (1) do postaci liniowej  $y = r_1x - r_2$ , jeśli :

$$F = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad ; \quad f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad (2)$$

Wykreślając równanie prostej o równaniu:  $F(F-1)/f = \left(\frac{F^2}{f}\right)r_1 - r_2$  na podstawie doświadczalnie wyznaczonego składu kopolimeru  $d[M_1]$  i  $d[M_2]$  dla znanych składów monomerów odczytuje się z wykresu  $r_1$  jako tangens nachylenia tej prostej, a  $r_2$  jako wielkość przeciwną do odczytanej odciętej na osi  $y$ .

Model terminalny dobrze opisuje bardzo wiele układów kopolimeryzacyjnych, istnieją jednak takie układy, dla których okazuje się on być zbyt prosty i należy posłużyć się bardziej skomplikowanym modelem kopolimeryzacyjnym.

### II.1.3. Polimeryzacje jonowe i koordynacyjne

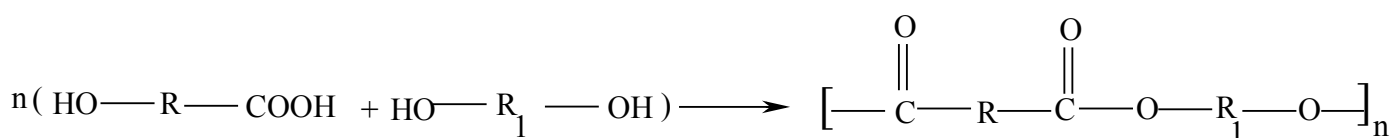
Inicjatorami polimeryzacji anionowej są związki mające charakter zasadowy np. amidki metali alkalicznych, związki metaloorganiczne, alkoholany, zasady amoniowe, wodorotlenki metali alkalicznych. Proces polimeryzacji anionowej składa się z dwóch etapów: inicjacji (dysocjacja inicjatora i start polegający na ataku anionu na cząsteczkę monomeru i wytworzenie startowego anionu), oraz etapu wzrostu łańcucha w wyniku addycji kolejnych molekuł monomeru. W odróżnieniu od polimeryzacji rodnikowej etap zakończenia łańcucha w środowisku pozbawionym zanieczyszczeń nie występuje, proces kończy się z chwilą wyczerpania monomeru i może być wznowiony przez dodanie kolejnej porcji monomeru. Reakcję polimeryzacji biegnącą bez reakcji zakończenia aż do wyczerpania monomeru i wznowianej po dodaniu świeżej porcji nazywa się „polimeryzacją żyjącą” (living polymerization). Przemysłowe znaczenie polimeryzacji anionowych jest niewielkie, częściej wykorzystywana jest polimeryzacja kationowa. Inicjatorami są silne kwasy protonowe, kwasy Lewisa (np.  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ), trwałe karbokationy, halogenki jodu. Prowadzona jest zwykle w silnie polarnych rozpuszczalnikach ułatwiających dysocjację jonową inicjatora. Proces rozpoczyna się atakiem kationu pochodzącego z dysocjacji inicjatora na cząsteczkę monomeru i wytworzeniem centrum aktywnego mającego charakter kationu (etap inicjacji), następnie wzrost łańcucha odbywa się w wyniku kolejnych reakcji przyłączenia do centrum aktywnego (etap propagacji), a kończy się w wyniku dezaktywacji karbokationu. Tego typu

polimeryzacji ulegają niektóre monomery winylowe oraz cykliczne nienasycone węglowodory.

Polimeryzacja koordynacyjna znajduje ogromne znaczenie przemysłowe w otrzymywaniu polimerów o bardzo regularnej budowie przestrzennej ich łańcuchów. Katalizatory polimeryzacji koordynacyjnej (pierwsze uzyskane noszą nazwę katalizatorów Zieglera – Natty) stanowią kombinację związków metaloorganicznych przede wszystkim metali I – III głównej grupy układu okresowego oraz soli metali przejściowych. Mechanizm polimeryzacji koordynacyjnej jest bardzo złożony. Monomery poddawane tego typu polimeryzacji to najczęściej olefiny i cykloolefiny, niektóre z nich nie homopolimeryzują rodnikowo np. propylen.

## II.2. Polimeryzacje stopniowe

Procesy polimeryzacji stopniowej charakteryzuje tylko jeden typ zachodzących reakcji prowadzących do wzrostu łańcucha, cząsteczki monomeru łączą się najpierw w dimery, następnie w trimery itd. aż uzyskując związki wielkocząsteczkowe. Reakcje mogą mieć charakter polikondensacji (np. w wyniku reakcji kwasów dwukarboksylowych z diolami tworzą się poliestry, a w reakcji z kwasami karboksylowymi z dwuaminami tworzą się poliamidy) lub poliaddycji (np. w wyniku reakcji dwuizocyjanianów z dwuaminami tworzą się poliureatany). Poniższy schemat przedstawia tworzenie poliestru.



## III. Metody polimeryzacji

Proces polimeryzacji przeprowadza się w skali przemysłowej lub laboratoryjnej w zależności głównie od jej mechanizmu. Najczęściej stosowane metody polimeryzacji łańcuchowej rodnikowej:

- 1) polimeryzacja w masie - bez dodatku rozpuszczalnika tylko monomery, inicjator i ewentualne dodatki poddawane są reakcji. W przemyśle metodą tą otrzymuje się np. polietylen, polistyren, polimetakrylan metylu.
- 2) polimeryzacja w roztworze homogenym lub heterogennym (homogenym roztworze jeśli polimer rozpuszcza się w monomerze, heterogennym jeśli tworzący się polimer nie rozpuszcza się w monomerze. Metoda stosowana jest w przemyśle do otrzymywania np. poliakrylanów, kopolimerów styrenowych.

- 3) polimeryzacja suspensyjna, zwana również perełkową – nierozpuszczalny w wodzie monomer jest dyspergowany przez szybkie mieszanie do postaci małych kropelek zawierających rozpuszczony inicjator, który w wodzie jest nierozpuszczalny, aby zapobiec łączeniu się kropelek dodaje się tzw. koloidu ochronnego np. żelatynę pektyny i nierozpuszczalne w wodzie silnie rozdrobnione sole np. fosforan wapnia. Metodą tą otrzymuje się np. polichlorek winylu, polistyren, polimetakrylany, teflon. Polimeryzacja styrenu może być prowadzona z dodatkiem rozpuszczonego w styrenie lekkiego węglowodoru (pentanu lub heksanu) przy niewielkim nadciśnieniu i prowadzi wówczas do otrzymania styropianu.
- 4) polimeryzacja emulsyjna – nierozpuszczalny w wodzie monomer emulgowany jest za pomocą odpowiednich emulgatorów (najczęściej sole alkaliczne wyższych kwasów tłuszczowych oraz alkilosulfonowych), jako inicjatory stosuje się nadsiarczany sodu, potasu i amonu, nadtlenek wodoru. Emulsyjna stosowana jest w przemyśle np. do otrzymywania kauczuków, poliocetanu winylu, polistyrenu.

Opisane powyżej metody polimeryzacji znajdują również zastosowanie w procesach polimeryzacji łańcuchowej jonowej i koordynacyjnej (najczęściej w roztworze) i polimeryzacji stopniowej (najczęściej w roztworze i w masie).

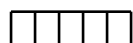
#### **IV. Właściwości polimerów**

Właściwości polimerów zależą od ich mikro- i makro- struktury. Według makrostruktury polimery można podzielić na liniowe, rozgałęzione, drabiniaste, półdrabiniaste, warstwowe i trójwymiarowe Rys.1.

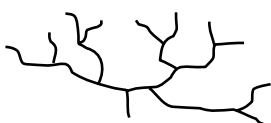
Gwiazdy



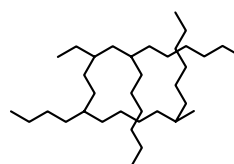
Grzebień



Hiperrozgałężone

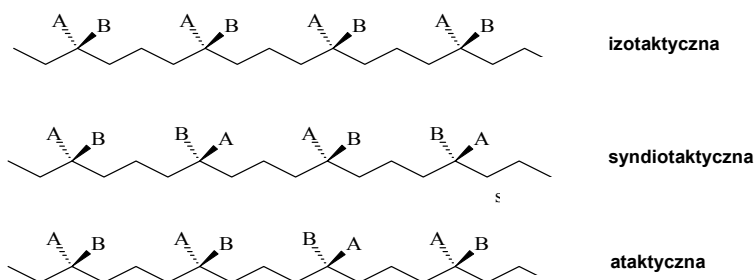


Sieci

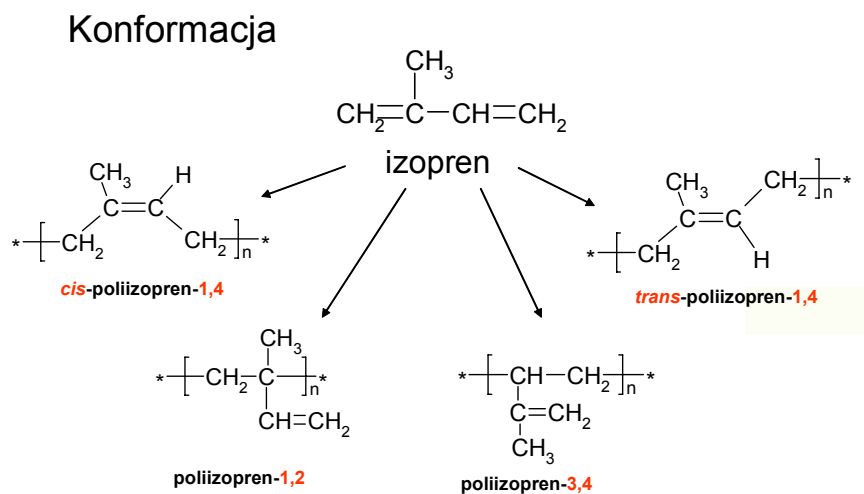


Rys.1 Przykłady polimerów o różnej makrostrukturze

Mikrostruktura polimerów związana jest z konfiguracją merów w makrocząsteczce. Jeżeli łańcuch zbudowany jest z podstawionych merów połączonych regularnie „głowa do ogona” wówczas usytuowanie przestrzenne podstawników określa tzw. taktyczność polimerów. Jeśli podstawniki usytuowane są dokładnie przemiennie w dwóch płaszczyznach mówimy że jest **syndiotaktyczny**, jeśli w tej samej płaszczyźnie mówimy, że jest **izotaktyczny**, brak regularności **ataktyczny**. W polidienach (np. kauczuki) o własnościach decyduje również rodzaj izomerii cis lub trans 1,4. Rys.2. i Rys.3.



Rys.2. Taktyczność polimerów.

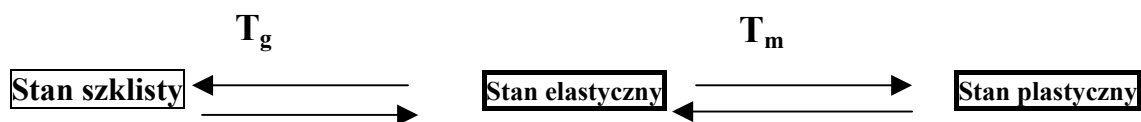


Rys.3. Możliwe konformacje przykładowego polidieniu.

Znaczna większość polimerów występuje w stanie stałym i występuje wtedy w **formie amorficznej i krystalicznej**. Polimery amorficzne (bezpostaciowe), co jest wynikiem nieuporządkowania makrocząsteczek względem siebie, polimery krystaliczne wykazują istnienie w pewnych obszarach dużego stopnia uporządkowania, te obszary nazywamy krystalitami. Najczęściej polimer tylko w pewnych obszarach jest krystaliczny. Ilościowy stosunek fazy krystalicznej do fazy bezpostaciowej nosi nazwę **stopnia krystaliczności polimeru**.

Polimery mogą występować w jednym z trzech stanów fizycznych: szklistym, elastycznym i plastycznym. Stan szklisty charakteryzuje nieuporządkowanie makrocząsteczek, ale jednocześnie twardość i kruchość wynikająca z tego, iż jest on w tym stanie przechłodzona cieczą (jak szkło).

Temperatura, w której następuje przejście ze stanu szklistego do elastycznego lub odwrotnie nazywa się **temperaturą zeszklenia**, oznaczana zwykle **T<sub>g</sub>**. Temperatura przejścia ze stanu elastycznego do plastycznego lub odwrotnie nosi nazwę **temperatury płynięcia T<sub>m</sub>**. W stanie elastycznym pod wpływem przyłożonej siły polimer się odkształca, ale po pewnym czasie powraca do pierwotnego kształtu, w stanie plastycznym w wyniku przyłożonej siły trwale się odkształca.



Charakterystyczną cechą polimerów jest brak ściśle zdefiniowanej masy cząsteczkowej, ponieważ stanowią one zawsze mieszaninę makromolekuł o różnej długości i podobnej, jakkolwiek nie identycznej budowie. Dlatego dla danego polimeru stosuje się pojęcie

średniej masy cząsteczkowej  $\bar{M}$  i stopnia polimeryzacji  $\bar{P} = \frac{\bar{M}}{M_M}$

Gdzie  $M_M$  - masa cząsteczkowa monomeru.

Średnia liczbowa masa cząsteczkowa definiowana jest jako:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (3)$$

gdzie:

$M_i$  masa cząsteczek polimeru

$N_i$  liczba cząsteczek polimeru, która jest ilorazem całej masy polimeru przez liczbę zawartych w niej cząsteczek

Średnia wagowa masa cząsteczkowa definiowana jest jako:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (4)$$

i określa ona udział wagowy cząsteczek o masie  $M_i$  względem całej masy polimeru.

W przypadku polimeru monodispersyjnego  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$ , dla polidispersyjnego iloraz średniej liczbowej masy cząsteczkowej i średniej wagowej masy cząsteczkowej jest miarą stopnia polidispersji polimeru. Wielkość tego ilorazu wskazuje jak szeroki jest rozrzut mas cząsteczkowych.

## V. Metody fizykochemiczne badania polimerów

W metodach badań polimerów znajdują zastosowanie metody eksperymentalne zapożyczone z różnych dziedzin chemii fizycznej, chemii analitycznej i fizyki. Najważniejszymi metodami badań, zsyntetyzowanych polimerów są:

1. Metody oznaczania masy cząsteczkowej

2. Metody oznaczania rozrzutu masy cząsteczkowej
3. Metody instrumentalne, do których należą między innymi: spektroskopia absorpcyjna IR, UV, spektroskopia emisyjna, spektroskopia EPR, spektroskopia NMR, mikroskopia elektronowa, rentgenowska analiza strukturalna, chromatografia gazowa i cieczowa
4. Metody termicznej analizy, do których należą różnicowa analiza termiczna (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termogravimetria (TG).

### V.1. Oznaczanie masy cząsteczkowej i jej rozrzutu

Do wyznaczania  $\bar{M}_n$  (zdefiniowanej równaniem (3)) najczęściej wykorzystuje się następujące metody:

- a. analizę grup końcowych
- b. metodę osmometryczną
- c. metodę ebulliometryczną
- d. metodę kriometryczną

Analiza grup końcowych polega na oznaczeniu ilościowo grup funkcyjnych końcowych makrocząsteczek polimeru np. za pomocą mianowanego roztworu NaOH lub KOH, oczywiście metoda dotyczy tych polimerów, które zawierają grupy funkcyjne np. poliestrów.

Metoda osmometryczna opiera się na wykorzystaniu równania van't Hoffa i wyznaczeniu z niego średniej masy cząsteczkowej na podstawie pomiaru ciśnienia osmotycznego roztworu polimeru w aparatach zwanych osmometrami.

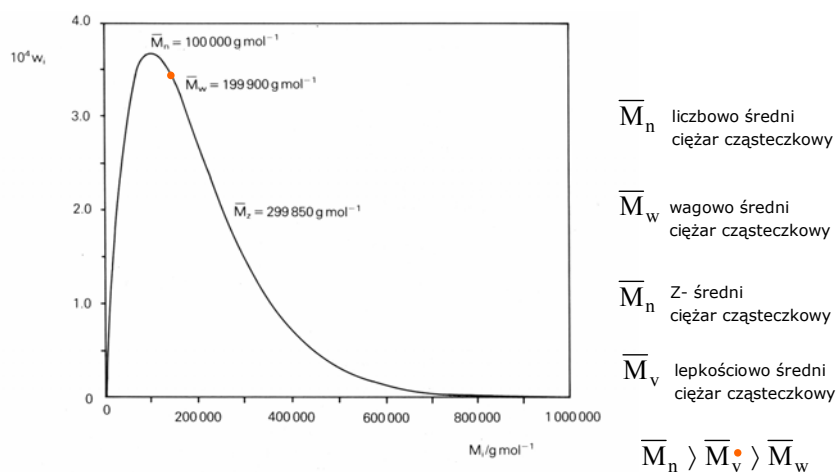
Metoda ebulliometryczna i kriometryczna oparte są na zjawisku odpowiednio podwyższania temperatury wrzenia i obniżaniu temperatury krzepnięcia roztworu polimeru w stosunku do odpowiednich temperatur dla czystych rozpuszczalników w zależności od masy cząsteczkowej polimeru.

Do wyznaczania  $\bar{M}_w$  (zdefiniowanej równaniem (4)) wykorzystuje się zjawisko rozpraszania światła przez roztwory polimerów. Intensywność rozproszonego światła nazywa się mętnością, a między nią i masą cząsteczkową polimeru istnieje zależność opisana wzorem Debaya, z którego wyznacza się średnią wagową masę cząsteczkową.

Wyznaczana masa cząsteczkowa jest średnią, łańcuchy polimerowe mają różną długość i różną masę cząsteczkową i jeśli masa cząsteczkowa wyznaczona wynosi np. 120 000 może składać się z cząsteczek o masie 140 000 i 100 000 (wąski rozrzut), ale również 1000000 i 500 (szeroki rozrzut). Stopień rozrzutu jest wąski, jeśli iloraz wagowo średniej masy

cząsteczkowej i molowej średniej masy cząsteczkowej jest bliski jedności. Jeśli  $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1$ ,

polimer nazywamy monodispersyjnym, w zależności od metody polimeryzacji otrzymuje się polimery o różnym stopniu polidispersji. Rozrzut masy cząsteczkowej oznacza się metodami: frakcjonowania przez strącanie, frakcjonowania przez rozpuszczanie, metodami chromatograficznymi. Wynikiem jest krzywa rozrzutu masy cząsteczkowej. Rys. 4.



Rys.4. Przykładowa krzywa rozrzutu mas cząsteczkowych.

## V.2. Instrumentalne metody analizy

### V.2.1 Spektroskopia IR

Widma IR dla polimerów wykonuje się dla próbek przygotowanych w postaci „filmu ciekłego”, w roztworze, w pastylkach z KBr, w postaci filmu stałego. Film ciekły wykonuje się dla polimerów płynnych poprzez ściśnięcie jego kropli między płytkami wykonanymi z NaCl. Wybór rozpuszczalnika do wykonania widma w roztworze jest trudny, najczęściej stosuje się CCl<sub>4</sub> (spektralnie czysty), inne rozpuszczalniki mają absorbującą promieniowanie podczerwone. Pastylki z KBr przygotowuje się mieszając próbkę sproszkowanego polimeru ze sproszkowanym KBr w stosunku 1:100 do 1:1000 i rozciera w specjalnym młynku lub moździerzu agatowym. Należy używać osuszonego KBr. Po roztarciu prasuje się mieszaninę za pomocą specjalnej prasy.

Filmy stałe z polimerów uzyskuje się m. in. przez odlewanie błonek na powierzchni wody, rtęci, celofanu lub szkła oraz przez prasowanie. Najczęściej stosuje się metodę odlewania na celofanie przez łatwość oddzielenia błonki od celofanu. Po wykonaniu błonki należy suszyć ją w próżni dla pozbycia śladów wody. Widma uzyskiwane dla próbek wykonanych w formie filmu stałego zawierają jednak zwykle dodatkowe maksima i minima ze względu na zjawisko dwukrotnego odbicia od powierzchni, a stąd zjawisko interferencji. Dla zmniejszenia tych efektów matowi się otrzymany film.

Jakościowa interpretacja widm w podczerwieni pozwala na:

1. Identyfikację polimeru.
2. Ustalenie struktury makrocząsteczki
3. Oznaczenie stopnia krystaliczności
4. Badania procesów polimeryzacji, kopolimeryzacji, modyfikacji polimerów, zmian struktury polimeru pod wpływem różnych czynników.

Identyfikacja polimeru polega zwykle na porównaniu z widmem znanych polimerów, które są podawane w katalogach. Na końcu tego opracowania znajdują się przykładowe widma IR dla wybranych polimerów i kopolimerów z takiego katalogu. Jednak identyfikacja polimeru na podstawie widma IR jest bardzo trudna, wiele czynników wpływa, bowiem na kształt i położenie pasm absorpcyjnych (krystaliczność, taktyczność, obecność wiązań wodorowych i in.).

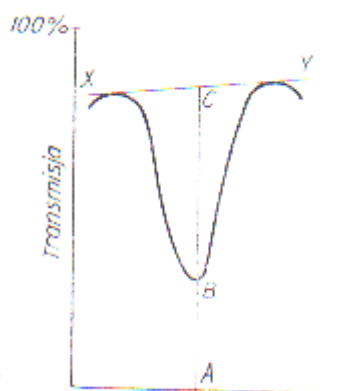
Ustalenie struktury polimeru ma na celu określenie ewentualnego izomeru cis lub trans (obecność tzw. pasm konformacyjnych w widmie pozwala na określenie który jest to izomer) oraz taktyczności polimeru. Stereoregularne polimery posiadają widmo bogatsze w pasma nie obserwowane w ataktycznym polimerze.

Oznaczenie stopnia krystaliczności na podstawie analizy pasm krystalicznych jest trudne, ponieważ nie ma wzorca o 100% krystaliczności, łatwiej jest w oparciu o pasma amorficzne wyznaczyć ilość fazy amorficznej (polimer stopiny traktowany jest jako wzorzec 100% amorficzności).

Badanie procesów polimeryzacji, kopolimeryzacji, modyfikacji polega na wykonywaniu widm podczas trwania tego procesu i obserwacji zaniku i pojawiania się odpowiednich pasm.

Ilościowa interpretacja widm w podczerwieni polega na wykorzystaniu prawa Lamberta-Beera i zmierzeniu absorpcji określonego pasma za pomocą odpowiednich detektorów zespolonych z komputerem i odpowiednim programem obliczeniowym lub na metodą graficzną, przedstawioną na Rys.5. i odczytaniu z krzywej kalibracyjnej ilości polimeru w próbce. Analiza absorpcji pozwala na określenie składu mieszaniny polimerów lub ilościowego składu kopolimeru.

$$A = \log \frac{AC}{AB}$$



Rys.5. Metoda wyznaczania linii podstawowej pasma absorpcyjnego.

### V.2.2. Spektroskopia UV

Spektroskopia UV znajduje zastosowanie w analizie polimerów m. in. do:

1. Identyfikacji grup chromoforowych (powodujących absorpcję elektronową).
2. Analizy zawartości monomerów w polimerze. Monomery ze względu na obecność podwójnego wiązania dają charakterystyczne pasma w widmie UV).
3. Oznaczania składu ilościowego kopolimeru(jeden z komerów musi posiadać grupę chromoforową).

4. Pomiarów kinetycznych utleniania polimerów (towarzyszy temu procesowi zwykle powstawanie grup chromoforowych np. grupy karbonylowej).
5. Analizy produktów procesu degradacji polimerów.
6. Analizy jakościowej i ilościowej dodatków w tworzywie tj. plastyfikatory, antyutleniacze. Najpierw związki te ekstrahuje się odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem, rozdziela za pomocą chromatografii i wykonuje dla nich widmo UV.

**Metoda EPR** znajduje zastosowanie w analizowaniu budowy rodników i makrorodników, stąd jest bardzo ważnym narzędziem w badaniu kinetyki reakcji polimeryzacji i kopolimeryzacji jak również w badaniu mechanizmów tych reakcji jak również reakcji utleniania, degradacji polimerów.

**Metoda NMR** (najczęściej wykorzystuje się  $^1\text{H}$  NMR i  $^{13}\text{C}$  NMR) pozwala m. in. na:

1. Badania stopnia krystaliczności polimerów (poprzez porównanie powierzchni dwóch składowych odpowiedniego pasma składowej szerokiej odpowiadającej cząsteczkom o ograniczonej swobodzie – uporządkowanych ze składową wąską odpowiadającą cząsteczkom swobodniejszym w obszarach amorficznych).
2. Oznaczanie przejść fazowych i wyznaczanie temperatur  $T_g$  i  $T_m$ .
3. Określanie struktury chemicznej polimeru (obecność odpowiednich grup atomów, stopnia rozgałęzienia polimeru).
4. Określanie składu ilościowego kopolimeru – powierzchnia odpowiednich pasm pozwala na odczytanie z krzywej kalibracyjnej składu.
5. Badania stereoregularności polimeru.

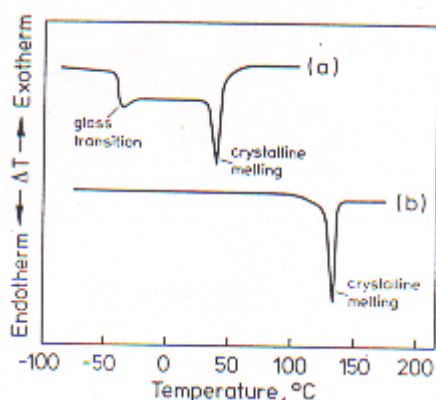
Właściwa interpretacja NMR dla polimeru jest jednak niezwykle trudna i wymaga uwzględnienia bardzo wielu specyficznych czynników, dodatkowo ze względu na małą ruchliwość makrocząsteczek widma polimerów mają poszerzone sygnały, aby zmniejszyć ten efekt stosuje się rozcieńczone rozwoły polimeró i ogrzewanie próbki podczas pomiarów.

**Mikroskopia elektronowa** (zdolność rozdzielcza 0.2-0.3 nm) pozwala badać strukturę krystaliczną i mechanizm krystalizacji polimeru. Najszerze zastosowanie znalazła Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM), w której obraz z mikroskopu elektronowego przekazywany jest do urządzenia przekształcającego otrzymanego sygnały na obraz fotograficzny. Od 1965 roku produkowane są Elektronowe Mikroskopy Skaningowe (SEM) pozwalające na uzyskanie trójwymiarowego obrazu jest nieodzownym narzędziem w badaniach topografii powierzchni również polimerów.

**Rentgenowska analiza strukturalna** znajduje zastosowanie w chemii polimerów w badaniach struktury krystalicznej polimerów i oznaczaniu stopnia krystaliczności. Uzyskiwany obraz dyfrakcyjny jest nałożeniem tzw. tła obrazu pochodzącego od obszarów amorficznych i wąskich pików związanych z dyfrakcją na krystalitach. Złożoność struktury polimerów, obecność licznych defektów struktury krystalicznej powodują, że analiza struktury polimeru i oznaczenie stopnia krystaliczności, na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej, jest bardzo skomplikowana i obarczona dużym błędem.

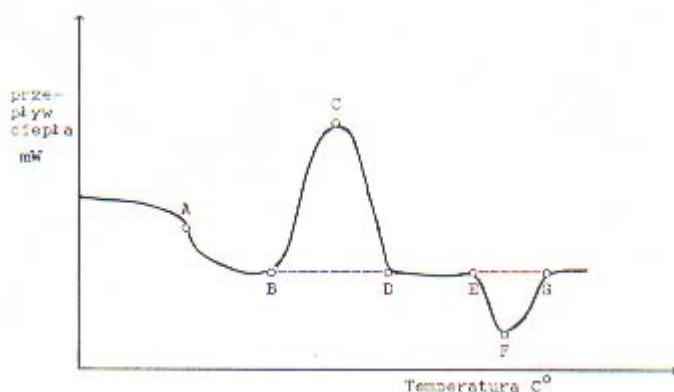
### V.3. Termiczna analiza polimerów

Analiza termiczna polega na pomiarze wybranej właściwości fizycznej substancji w funkcji temperatury lub czasu, w którym temperatura zmienia się w sposób ściśle określony i uzyskuje się tzw. krzywą termiczną. Zwaną również termogramem. Metodę tą wykorzystuje się w chemii polimerów przede wszystkim w celu badania stabilności termicznej polimerów, wyznaczania temperatur i efektów cieplnych przemian i badania termicznej degradacji polimerów. Najprostszą metodą jest **Różnicowa Analiza Termiczna (DTA)**. Polega ona na rejestrowaniu różnicy temperatur między odnośnikiem i badaną próbką w funkcji temperatury. Jako odnośnik stosuje się taką substancję, która w zaprogramowanym przedziale temperatur nie ulega przemianom fizycznym, ani chemicznym i ma pojemność cieplną zbliżoną do pojemności cieplnej badanej próbki. Podczas przemiany zachodzącej pod wpływem temperatury wydziela się lub jest pochłaniane ciepło stąd różnica temperatur może być ujemna lub dodatnia. Na Rys. 6 przedstawiono przykładową krzywą termiczną dla polimerów. Z krzywej można odczytać temperaturę zeszklenia  $T_g$  i temperaturę topnienia  $T_p$ , również temperaturę płynięcia. Jednak w przypadku polimerów przemiany są często nie tak ostre jak na Rys.6 i piki są szerokie wówczas wyznacza się te temperatury jako średnie z przedziału przemiany.



Rys.6. Przykładowa krzywa termiczna DTA.

**Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)** jest modyfikacją DTA. Naczynka z badaną próbką i odnośnikiem (często puste naczynko) wyposażone są w elementy grzewcze i dostarczają ciepło tak, aby utrzymywać jednakową temperaturę w obu naczynkach. Ilość ciepła dostarczona w celu wyrównania temperatur rejestrowana jest jako efekt cieplny przebiegającego procesu. Wysokość piku na termogramie mierzona jest w jednostkach szybkości wydzielanego lub pobieranego ciepła mW lub W/gram próbki, a pole pod pikiem równe jest entalpii przemiany w J/gram próbki. Rys.7 przedstawia przykładowy termogram. Metoda DSC pozwala również na oznaczanie stopnia krystaliczności polimerów. Wyznacza się ciepło topnienia badanego polimeru i wyznacza na podstawie znajomości entalpii topnienia polimeru całkowicie krystalicznego. Entalpia całkowicie krystalicznego polimeru jest niemierzalna (nie ma takiego polimeru), ale można uzyskiwać tę wartość poprzez ekstrapolację wyników dla próbek polimeru o wzrastającej krystaliczności.



Rys.7. Przykładowy termogram DSC.

**Termograwimetria (TGA)** jest metodą polegającą na pomiarze temperaturowej zależności ubytku masy próbki w czasie ogrzewania. W metodzie tej pomiary można wykonywać w atmosferze azotu, tlenu, chloru, dwutlenku siarki. Pomiary dostarczają przede wszystkim informacji o stabilności termicznej substancji, składzie, procesie rozkładu termicznego i jego produktach. Ponieważ na termostabilność polimerów wpływają takie czynniki jak: obecność substancji małocząsteczkowych, usieciowanie, obecność pierścieni aromatycznych i grup funkcyjnych ulegających rozpadowi. Badania odporności termicznej polimerów prowadzi się zwykle w atmosferze gazu obojętnego. Podczas ogrzewania polimerów do wysokich temperatur następuje rozrywanie wiązań chemicznych w łańcuchu głównym i bocznym, wydzielają się niskocząsteczkowe gazowe produkty, następują często wewnątrzcząsteczkowe reakcje cyklizacji i eliminacji, w przypadku polimerów liniowych może następować depolimeryzacja, czyli odtworzenie monomeru.

Literatura:

1. J.F.Rabek, Podstawy fizykochemii polimerów, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, 1977.
2. Praca zbiorowa pod redakcją Z. Florjańczyka i S. Penczka, Chemia polimerów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 1995.
3. T. Broniewski, J. Kapko, W. Płaczek, J. Thomalla, Metody i ocena właściwości tworzyw sztucznych, WNT, 2000.
4. W. Przygocki, Metody fizyczne badań polimerów, PWN, 1990.