

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
Του Μαθήματος

“ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ-Πολυμερή”

Σύμφωνα με τις Παραδόσεις
Νίκος Χατζηχρηστίδης, Μαρίνος Πιτσικάλης, Ερμής Ιατρού
Αθήνα 2008

Περιεχόμενα

| | |
|--|------------|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 4 |
| ΙΣΤΟΡΙΚΟ | 4 |
| ΄ΠΛΑΣΤΙΚΑ΄ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΗ | 8 |
| ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ | 9 |
| ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ | 10 |
| ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ | 13 |
| ΔΕΣΜΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ | 21 |
| ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ | 23 |
| ΜΕΣΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΒΑΡΗ | 37 |
| ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ | 40 |
| ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ ΤΩΝ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ | 41 |
| ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 46 |
| ΔΙΑΙΡΕΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 46 |
| ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 47 |
| ΤΥΠΟΙ ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ | 50 |
| ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 52 |
| ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ | 56 |
| ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ | 59 |
| ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ | 62 |
| ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΤΑΔΙΑΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 68 |
| ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 70 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 70 |
| ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ | 74 |
| ΕΝΑΡΞΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 74 |
| ΔΙΑΔΟΣΗ Η ΠΡΟΟΔΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 76 |
| ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 76 |
| ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ | 77 |
| ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΤΕΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ | 80 |
| ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΣΤΟΛΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 81 |
| ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ | 84 |
| ΜΕΣΟ ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΗΚΟΣ ΜΑΚΡΟΡΙΖΑΣ ΚΑΙ ΒΑΘΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 86 |
| ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ | 94 |
| ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ | 95 |
| ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ | 101 |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 101 |
| ΕΝΑΡΞΗ | 101 |
| ΔΙΑΔΟΣΗ | 101 |
| ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ ΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ. | 101 |
| ΠΑΡΑΚΕΥΗ ΓΡΑΜΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΟΥΣ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΜΕ ΑΝΙΟΝΤΙΚΟ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟ | 105 |
| ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ | 111 |

| | |
|--|-------------------|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 111 |
| ΕΝΑΡΞΗ | 111 |
| ΔΙΑΔΟΣΗ | 113 |
| ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ | 113 |
| ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ | 114 |
| <u>ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ</u> | <u>116</u> |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 116 |
| ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ. | 116 |
| ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ-ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ. | 119 |
| ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΤΗΣ SEC. | 123 |
| <u>ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ</u> | <u>125</u> |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 125 |
| ΙΞΩΔΕΣ ΥΓΡΩΝ | 125 |
| ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΕΣΩΤΕΡΙΚΟΥ ΙΞΩΔΟΥΣ. | 127 |
| ΕΥΡΕΣΗ ΤΟΥ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΚΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ. | 129 |
| ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ. | 131 |
| ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΔΙΑΤΑΡΑΚΤΩΝ ΔΙΑΣΤΑΣΕΩΝ. | 134 |
| ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΥΚΑΜΨΙΑΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ. | 134 |
| <u>ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ</u> | <u>136</u> |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 136 |
| ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ | 138 |
| ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ | 138 |
| ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΩΣΜΩΤΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ | 143 |
| ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ | 149 |
| ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ. | 149 |
| ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΤΗΣ ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑΣ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ. | 151 |
| ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ | 152 |
| <u>ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ</u> | <u>155</u> |
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ | 155 |
| ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ ΑΠΟ ΜΟΡΙΑ ΜΙΚΡΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ. | 156 |
| ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΠΟ ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΙΚΡΩΝ ΜΟΡΙΩΝ. | 159 |
| ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ ΑΠΟ ΜΕΓΑΛΑ ΜΟΡΙΑ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ. | 161 |
| ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΣΚΕΔΑΖΟΜΕΝΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ. | 164 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

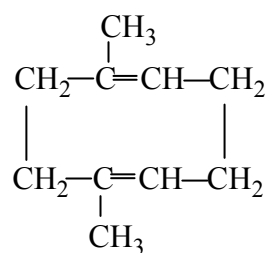
Ιστορικό

Ορισμένες εποχές ονομάστηκαν από τα υλικά που έφεραν επανάσταση στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων, έτσι, π.χ., έχουμε τη λίθινη εποχή, την εποχή του σιδήρου, την εποχή του ορειχάλκου κλπ. Αν κανείς σήμερα ήθελε να δώσει όνομα στην εποχή μας, θα την έλεγε αναμφισβήτητα ‘εποχή των πλαστικών’. Πράγματι, η ανάπτυξη της επιστήμης και τεχνολογίας των πολυμερών ήταν εκθετική συνάρτηση του χρόνου, με καταπληκτική ένταση στα τελευταία 20 χρόνια.

Θα ήταν σκόπιμη μια συνοπτική αναδρομή, από τα πρώτα αβέβαια βήματα της ‘μη στηριζόμενης επί επιστημονικών βάσεων βιομηχανίας των πλαστικών’ ως τη μοντέρνα ‘μακρομοριακή αρχιτεκτονική’ η οποία πέτυχε να παρασκευάσει πολυμερικά υλικά με εντελώς προκαθορισμένες ιδιότητες.

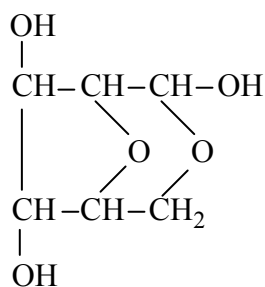
Πριν από 150 περίπου χρόνια, οι χημικοί αναγνώρισαν ότι οι ιδιαίζουσες ιδιότητες των πολυμερών, όπως π.χ. η ελαστικότητα του καουτσούκ και η πλαστικότητα του κελλουλοΐτη ήταν αποτέλεσμα του μεγάλου μεγέθους του μορίου τους. Στην αρχή πίστεψαν ότι τα πολυμερή είναι συσσωματώματα μικρών μορίων και τα ονόμασαν ‘κολλοειδή’ για να τα διακρίνουν από τα κρυσταλλικά σώματα.

Για το καουτσούκ π.χ. πίστευαν ότι αποτελείται από συσσωματώματα “διμεθυλοκυκλοοκταδιενίου”.



(διμεθυλοκυκλοοκταδιένιο)

Ενώ για την κυτταρίνη πίστευαν ότι αποτελείται από συσσωματώματα της παρακάτω δικυκλικής ένωσης:



Αν και η χημική φύση των πολυμερών άρχισε να γίνεται αντιληπτή το 1920, η βιομηχανία των πλαστικών άρχισε πολύ νωρίτερα, το 1829 με τη χρησιμοποίηση του καουτσούκ στην παρασκευή ελαστικών σβηστήρων.

Το 1839, ο Charles Goodyear στο Akron στο OHIO ανακαλύπτει τελείως τυχαία τον βουλκανισμό του καουτσούκ και το 1851 αρχίζει η βιομηχανία του σκληρού καουτσούκ, του εβονίτη, για την παρασκευή διαφόρων συμπαγών, και όχι μόνο ελαστικών προϊόντων.

Το 1862 ο A. Parkes στην Αγγλία ανακαλύπτει ένα πλαστικό με βάση τη νιτροκυτταρίνη. Γρήγορα όμως αναγνωρίζεται ότι οι μηχανικές ιδιότητες αυτού του πλαστικού είναι κακές και παύει να χρησιμοποιείται. Το 1868 όμως ο J. Hyatt στις ΗΠΑ υπερπηδά το μειονέκτημα της νιτροκυτταρίνης (κακές μηχανικές ιδιότητες) αναμιγνύοντας την με καμφορά.

Το 1907 αρχίζει η βιομηχανία των συνθετικών πολυμερών με τη παρασκευή του βακελίτη, από το Βέλγο χημικό L. Baekeland.

Κατά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο παράγεται στην Γερμανία το πρώτο συνθετικό καουτσούκ από διμεθυλοβουταδιένιο. Επειδή όμως οι ιδιότητες του δεν είναι ικανοποιητικές δίνει τη θέση του σε άλλα συνθετικά καουτσούκ π.χ. συμπολυμερή βουταδιενίου-στυρενίου, συμπολυμερή βουταδιενίου-ακρυλονιτριλίου κλπ.

Το 1920 παράγεται ο πολυ(οξικός βινυλεστέρας), το 1927 το πολυ(βινυλοχλωρίδιο), το 1931 τα πολυακρυλικά πολυμερή, το 1937 το πολυστυρένιο και το 1938 το Nylon-6,6 από τον Carothers.

Από τότε η εξέλιξη της βιομηχανίας των πλαστικών είναι καταπληκτική (Πίνακας 1.1) και τα πλαστικά πάνε να αντικαταστήσουν όλα σχεδόν τα συμβατικά υλικά π.χ. γυαλί (πολυακρυλικά πολυμερή), μέταλλα (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, Teflon κλπ), ξύλο (πολυβινυλοχλωρίδιο) κλπ σε όλους τους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως π.χ. κατασκευή κτηρίων, μηχανημάτων, συσκευασία τροφίμων, κλπ. Αυτό οφείλεται στο ότι τα πλαστικά παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα όπως π.χ. αντοχή, είναι ελαφρά, έχουν μικρό κόστος, είναι άθραυστα κλπ. Εκτός από τα πλεονεκτήματά τους όμως τα πλαστικά έχουν και ορισμένα μειονεκτήματα:

α) Αναφλέγονται εύκολα με σύγχρονη παραγωγή τοξικών αερίων π.χ. HCN (πολυουρεθάνες), HCl (πολυβινυλοχλωρίδιο), SO₂ (βουλκανισμένο καουτσούκ) κλπ.

Ο λόγος αυτός έκανε ορισμένα κράτη να βάλουν όρια στη χρησιμοποίηση πλαστικών στις κατασκευές κτηρίων.

β) Παράγονται από ουσίες τοξικές π.χ. το πολυβινυλοχλωρίδιο παράγεται από το καρκινογόνο αέριο βινυλοχλωρίδιο. Αν μετά την παρασκευή του πολυμερούς δεν γίνει επιμελής απομάκρυνση του εγκλωβισμένου καρκινογόνου βινυλοχλωριδίου, αυτό μπορεί να μεταφερθεί στις συσκευασίες (π.χ. μπουκάλια πλαστικά λαδιού κλπ) και από εκεί στο τρόφιμο. Ο λόγος αυτός έκανε ορισμένα κράτη να απαγορεύσουν τη χρησιμοποίηση του πολυβινυλοχλωριδίου για την κατασκευή δοχείων συσκευασίας τροφίμων.

γ) Είναι προβληματική η διάθεσή τους γιατί δε καταστρέφονται εύκολα (ρύπανση περιβάλλοντος).

Πίνακας 1. Χρονολογική Ανάπτυξη Βιομηχανικών Πολυμερών

| <u>Χρόνος</u> | <u>Πολυμερές</u> |
|---------------|--|
| Πριν το 1800 | Βαμβάκι, Λινάρι, Μαλλί, Μετάξι, Ασφαλτώδη υλικά, Δέρμα, Χαρτί, Φυσικό καουτσούκ, Γουταπέρκα, Μπαλάτα, Σελλάχη. |
| 1839 | Βουλκανισμός καουτσούκ (C. Goodyear) |
| 1851 | Εβονίτης (Nelson Goodyear) |
| 1862 | Νιτρική κυτταρίνη (A. Parkes) |
| 1868 | Κελλουλοΐτης (J. Hyatt) |
| 1889 | Αναγεννημένη κυτταρίνη (Chardomet) |
| 1890 | Ραιγιόν χαλκαμμωνίας (Despeisses) |
| 1892 | Ραιγιόν βισκόζης (Cross, Bevan, Beadle) |
| 1907 | Βακελίτης (Baekeland) |
| 1907 | Οξική κυτταρίνη (Doerfinger) |
| 1926 | Αλκυδικοί πολυεστέρες (Kienle) |
| 1927 | Πολύ(βινυλοχλωρίδιο) |
| 1929 | Πολυσουλφίδια (Patrick) |
| 1931 | Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) |
| 1931 | Πολυχλωροπρένιο |
| 1936 | Πολυ(οξικός βινυλεστέρας) |
| 1937 | Πολυστυρένιο |
| 1938 | Nylon-66 (Carothers) |
| 1940 | Βουτυλικό καουτσούκ (Sparks – Thomas) |
| 1941 | Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας |
| 1943 | Teflon (Plunkett) |
| 1943 | Σιλκόνες |
| 1943 | Πολυουρεθάνες (Baeyer) |
| 1947 | Εποξειδικές ρητίνες |

| | |
|------|--|
| 1948 | Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου – βουταδιενίου - στυρενίου (ABS) |
| 1950 | Πολυεστερικές ίνες |
| 1950 | Πολυακρυλονιτριλικές ίνες |
| 1956 | Πολυοξυμεθυλένιο |
| 1957 | Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (Ziegler) |
| 1957 | Πολυπροπυλένιο Ισοτακτικό (Natta) |
| 1957 | Πολυανθρακικά |
| 1959 | Ελαστομερή cis-πολυβουταδιενίου και cis-πολυισοπρενίου |
| 1960 | Συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου |
| 1962 | Πολυϊμιδικές ρητίνες |
| 1964 | Πολυ(φαινυλενοξειδίο) |
| 1965 | Πολυσουλφόνες |
| 1965 | Συμπολυμερή κατά συστάδες στυρενίου – βουταδιενίου |
| 1971 | Πολυ(τερεφθαλικος βουτυλενεστέρας) |
| 1972 | Θερμοπλαστικά Πολυιμίδια |
| 1973 | Πολυαιθεροσουλφόνες |
| 1974 | Πολυβουτυλένιο |
| 1983 | Πολυαιθεροαιθεροκετόνες |
| 1985 | Υγρά Κρυσταλλικά Πολυμερή |
| 1987 | Πολυακετυλένια |
| 1992 | Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας |
| 1998 | Νανοσύνθετα Πολυμερικά Υλικά |
| 2001 | Κράμματα Πολυεστέρων/Πολυανθρακικών |

‘Πλαστικά’ και Πολυμερή

Τα διάφορα ‘πλαστικά’ που κυκλοφορούν στο εμπόριο, είναι πολύπλοκα μίγματα πολυμερών και άλλων υλικών, που σκοπό έχουν να βελτιώσουν τις βασικές ιδιότητες και να μειώσουν το κόστος των πολυμερών.

Η τυπική σύνθεση, π.χ. ενός ‘πλαστικού’ με βασικό υλικό το τυχαίο συμπολυμερές πολυ(βινυλοχλωρίδιο-co-οξικός βινυλεστέρας), που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη πατωμάτων, είναι η παρακάτω:

Συμπολυμερές (βασικό υλικό): 100 μέρη βάρ.

Φθαλικός διοκτυλεστέρας (πλαστικοποιητής): 30 μέρη βάρ.

Χλωριωμένος υδρογονάνθρακας (δευτερεύον πλαστικοποιητής): 15 μέρη βάρ.

Ανθρακικό ασβέστιο (πληρωτικό υλικό): 150 μέρη βάρ.

Τάλκης (πληρωτικό υλικό): 150 μέρη βάρ.

Οργανικά άλατα Cd/Ba (σταθεροποιητής): 3 μέρη βάρ.

Στεατικό ασβέστιο (λιπαντικό, σταθεροποιητής): 1 μέρη βάρ.

Χρώμα: ανάλογα με τις απαιτήσεις.

Οι πλαστικοποιητές αυξάνουν την ευκαμψία και την αντοχή σε κρούση του πολυμερούς. Τα υλικά πληρώσεως ελαττώνουν το κόστος του συμπολυμερούς.

Οι σταθεροποιητές προστατεύουν το μακρομόριο από την αποικοδόμηση δηλαδή στην προκειμένη περίπτωση την απόσταση HCl και το σπάσιμο των δημιουργημένων διπλών δεσμών. Ο δευτερεύον πλαστικοποιητής βοηθάει στην ελάττωση της τριβής μεταξύ συμπολυμερούς και μηχανών επεξεργασίας. Τέλος το χρώμα χρησιμοποιείται για να δώσει τον κατάλληλο χρωματισμό στο άχρωμο πολυμερές.

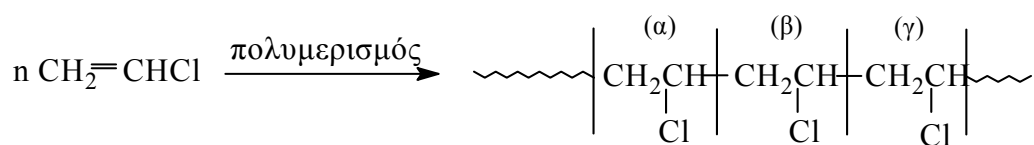
Επομένως το πολυμερές* είναι μια καθαρή χημική ένωση (μακρομόριο), ενώ το 'πλαστικό' είναι συνήθως μίγμα πολυμερούς (ή συμπολυμερούς) και άλλων υλικών. Η διευκρίνιση αυτή γίνεται γιατί πολύ συχνά οι δύο αυτοί όροι συγχέονται μεταξύ τους.

Εδώ ο όρος 'πλαστικά' είναι γενικός και καλύπτει όλα τα συνθετικά υλικά που έχουν βάση πολυμερή και δεν πρέπει να συγχέεται με τον όρο πλαστικά της σελ. 16.

Βασικές έννοιες

Ένα πολυμερές (polymer) ή μακρομόριο (macromolecule) είναι ένα μεγάλο μόριο 'κατασκευασμένο' από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Συνήθως ο όρος 'μακρομόριο' ή 'πολυμερές' δίνεται σε μόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες. Τα μόρια με δέκα ή με λιγότερες από δέκα δομικές ονομάζονται ολιγομερή (oligomers).

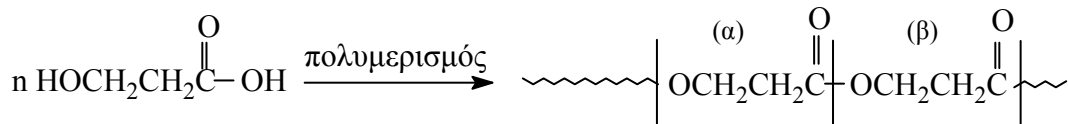
Οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή λέγονται μονομερή (monomers). Τα μονομερή και οι δομικές μονάδες (repeating units) ή μονομερικά στοιχεία (monomeric units) διαφέρουν είτε στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων τους είτε στον αριθμό των ατόμων τους π.χ.



* Στη βιβλιογραφία, η βασική ύλη των πλαστικών δηλαδή το πολυμερές πολλές φορές ονομάζεται και ρητίνη (resin).

Μονομερές
(Σύνδεση των ατόμων
του C με διπλό δεσμό)

(α), (β), (γ), ... Μονομερικά στοιχεία
(Σύνδεση των ατόμων του C με απλό
δεσμό)



Μονομερές
(C₃H₆O₃)

(α), (β), ... Μονομερικά στοιχεία
(C₃H₄O₂)

Ο αριθμός των μονομερικών στοιχείων του μακρομορίου ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού, X (degree of polymerization) και δίνεται από την εξίσωση:

$$X = (\text{μοριακό βάρος πολυμερούς}) / (\text{μοριακό βάρος μονομερικού στοιχείου}) = M / M_0$$

Π.χ. ο βαθμός πολυμερισμού πολυστευρενίου με μοριακό βάρος 104.000 είναι 1.000 γιατί το μοριακό βάρος του μονομερικού στοιχείου είναι 104. Συνήθως ο βαθμός πολυμερισμού των συνθετικών πολυμερών βρίσκεται μεταξύ 100 και 10.000.

Ονοματολογία πολυμερών

Υπάρχουν τρία συστήματα ονοματολογίας των πολυμερών

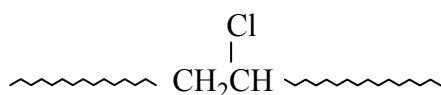
α) Το πρώτο σύστημα βασίζεται στα εμπορικά ονόματα (trade names) των πολυμερών, π.χ. το πολυμερές που παράγεται από το τερεφθαλικό οξύ (Terephthalic acid) και αιθυλενογλυκόλη (Ethylene glycol) ονομάζεται Terylene, το πολυμερές που προέρχεται από τον πολυμερισμό του στυρενίου ονομάζεται Dylene, Dylite, Fostarene και το πολυμερές που προέρχεται από τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ονομάζεται Plexiglas, Diakon κλπ. Το σύστημα αυτό δεν είναι ευκολόχρηστο γιατί δεν έχει καμιά επιστημονική βάση.

Σε ορισμένες περιπτώσεις μια εμπορική ονομασία έγινε γενεσιουργός όρος για την ονομασία μιας ολόκληρης τάξης πολυμερών π.χ. Nylon για τα αλειφατικά μη διακλαδισμένα πολυαμίδια.

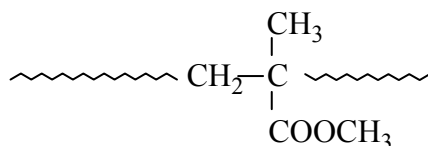
Έτσι τα αλειφατικά πολυαμίδια ονομάζονται Nylon-m,n, όπου m και n ο αριθμός ατόμων άνθρακα της διαμίνης και του διοξέος αντίστοιχα π.χ. το πολυαμίδιο που προέρχεται από την τετραμεθυλενοδιαμίνη και το αδιπικό οξύ, ονομάζεται Nylon-4,6. Αν το πολυαμίδιο προέρχεται από ένα α,ω-αμινοξύ τότε ονομάζεται Nylon-m, όπου m ο αριθμός των άνθρακα του α,ω-αμινοξέος π.χ. το πολυαμίδιο που προέρχεται από το ω-αμινολαυρικό οξύ, ονομάζεται Nylon-12. Έτσι το Nylon-1,2 είναι διαφορετικό από το Nylon-12 γιατί προέρχεται από μία διαμίνη με ένα άτομο άνθρακα (NH₂CH₂NH₂) και ένα διοξύ με δύο άτομα άνθρακα (COOH-COOH) είναι διαφορετικό από το Nylon 12 που προέρχεται από ένα α,ω-αμινοξύ με 12 άτομα άνθρακα (ω-αμινο δωδεκανικό οξύ)

Στα άλλα δύο συστήματα το όνομα του πολυμερούς σχηματίζεται από το πολυ και το όνομα του μονομερούς. Αν το μονομερές αποτελείται από δυο ή περισσότερες λέξεις, τότε μπαίνει μέσα σε παρένθεση.

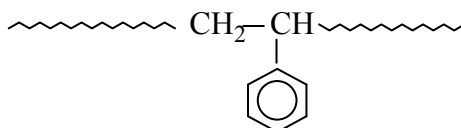
β) Το δεύτερο σύστημα, που βασίζεται σε εμπειρικούς κανόνες χημικής ονοματολογίας είναι και το πιο διαδεδομένο.



πολυ(βινυλοχλωρίδιο)

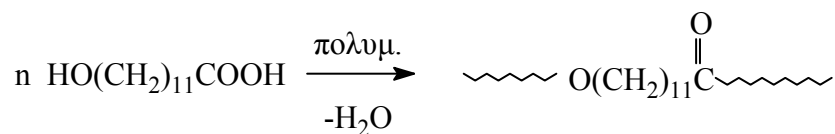


πολυ(μεθακρυλικος μεθυλεστερας)



πολυστυρένιο

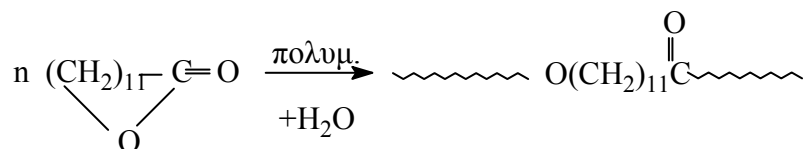
Τα πολυμερή που προέρχονται από μονομερή με δραστικές ομάδες (π.χ. –COOH, –NH₂, –OH, –NCO κλπ) ονομάζονται με τον ίδιο τρόπο π.χ. το πολυμερές που προέρχεται από το ω-υδροξυλαυρικό οξύ ονομάζεται πολυ(ω-υδροξυλαυρικό οξύ).



ω-υδροξυλαυρικό οξύ

πολυ(ω-υδροξυλαυρικό οξύ)

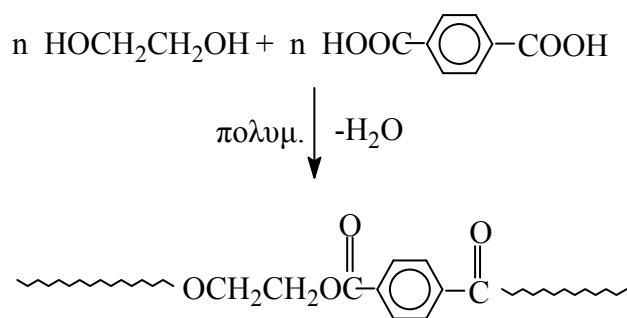
Όταν όμως το πολυμερές αυτό προέρχεται από τον πολυμερισμό της ω-λαυρολακτόνης, ονομάζεται και πολύ(ω-λαυρολακτόνη).



ω-λαυρολακτόνη

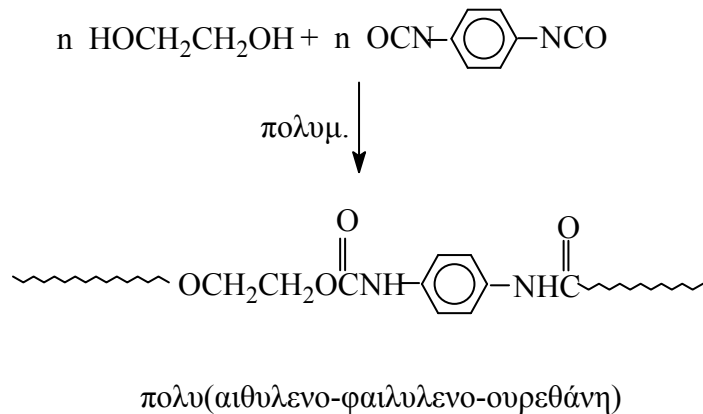
πολυ(ω-λαυρολακτόνη)

Ο πολυεστέρας που προέρχεται από τереφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη ονομάζεται πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας).



πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)

Το πολυμερές που προέρχεται από αιθυλενογλυκόλη και φαιθυλενοδισοκυανικό εστέρα ονομάζεται πολυ(αιθυλενο-φαιθυλενο-ουρεθάνη).



γ) Το τρίτο σύστημα βασίζεται σε αυστηρούς κανόνες χημικής ονοματολογίας κατά IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Σύμφωνα με το σύστημα αυτό ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) ονομάζεται πολυ(1-οξυμεθυλοκαρβονυλο-1-μεθυλοαιθυλένιο), το πολυστυρένιο ονομάζεται πολυ(1-φαινυλοαιθυλένιο) και το πολυ(βινυλοχλωρίδιο) ονομάζεται πολυ(1-χλωροαιθυλένιο).

Ταξινόμηση πολυμερών

Γενικά τα πολυμερή ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες

1. Στα φυσικά πολυμερή και τα παράγωγά τους π.χ. πρωτεΐνες, κυτταρίνη, οξική και νιτρική κυτταρίνη, κλπ και
2. Στα συνθετικά πολυμερή π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια, πολυεστέρες, κλπ.

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να διαιρεθούν με τη σειρά τους:

- α) Ανάλογα με τη χημική τους δομή
- β) Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση και
- γ) Ανάλογα με την ιδιότητα που κυριαρχεί στη χρησιμοποίησή τους.

α) Διαίρεση των συνθετικών πολυμερών ανάλογα με τη χημική τους δομή

Σύμφωνα με αυτή την διαίρεση τα πολυμερή διαιρούνται σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

1. Στα ομοπολυμερή ή απλώς πολυμερή (homopolymers ή polymers) και
2. Στα συμπολυμερή (copolymers)

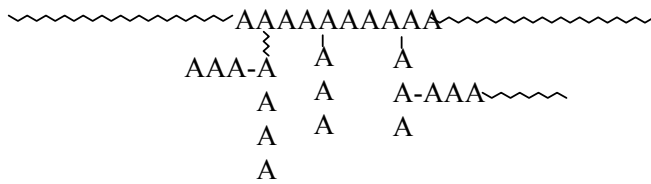
Ομοπολυμερή είναι τα πολυμερή που προέρχονται από την επανάληψη μιας και της αυτής δομικής μονάδας (A). Τα συμπολυμερή προέρχονται από την επανάληψη δυο (A, B) ή περισσότερων δομικών μονάδων.

Τα ομοπολυμερή υποδιαιρούνται:

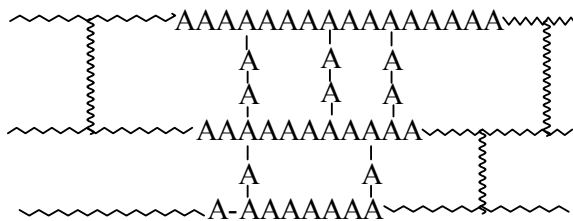
- i. Στα γραμμικά ομοπολυμερή (linear homopolymers)



- ii. Στα διακλαδισμένα ομοπολυμερή (branched homopolymers)



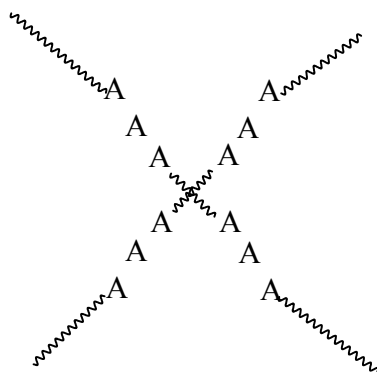
τυχαίο διακλαδισμένο πολυμερές
(branched polymer)



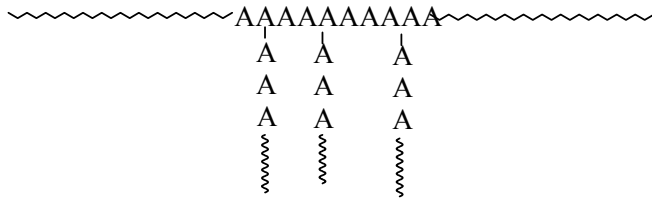
διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα πλέγματος (network)



διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα σκάλας
(ladder polymer)

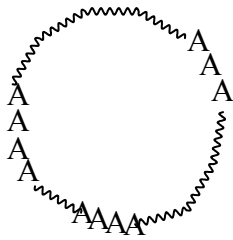


διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα αστεριού
(star polymer)



διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα χτένας
(comb polymer)

iii. Κυκλικά ομοπολυμερή (cyclic ή ring homopolymers)



κυκλικό πολυμερές

Τα συμπολυμερή που προέρχονται από δυο μονομερή π.χ. στυρένιο (A) και ισοπρένιο (B) υποδιαιρούνται:

i. Στα τυχαία (random) ή στατιστικά (statistical) συμπολυμερή, όταν η επανάληψη των δομικών μονάδων A και B είναι τυχαία ή ακολουθεί κάποιο στατιστικό κανόνα αντίστοιχα.



πολυ(στυρένιο-co-ισοπρένιο)

ii. Στα εναλλασσόμενα (alternating) συμπολυμερή, όταν τα A και B εναλλάσσονται διαδοχικά.



πολυ(στυρένιο-alt-ισοπρένιο)

iii. Στα κατά συστάδες (block) συμπολυμερή, όταν αποτελούνται από 2, 3 ή περισσότερες συστάδες δομικών μονάδων.

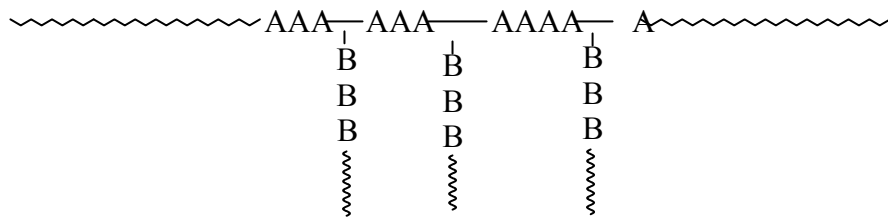


πολυ(στυρένιο-b-ισοπρένιο)

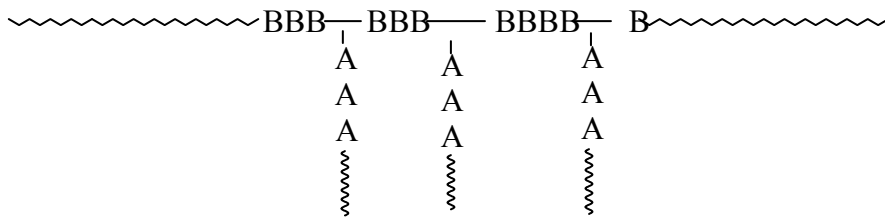


πολυ(στυρένιο-b-ισοπρένιο-b-στυρένιο)

iv. Στα εμβολιασμένα (graft) συμπολυμερή, όταν η κύρια αλυσίδα αποτελείται από τη μια δομική μονάδα και οι κλάδοι από την άλλη δομική μονάδα.



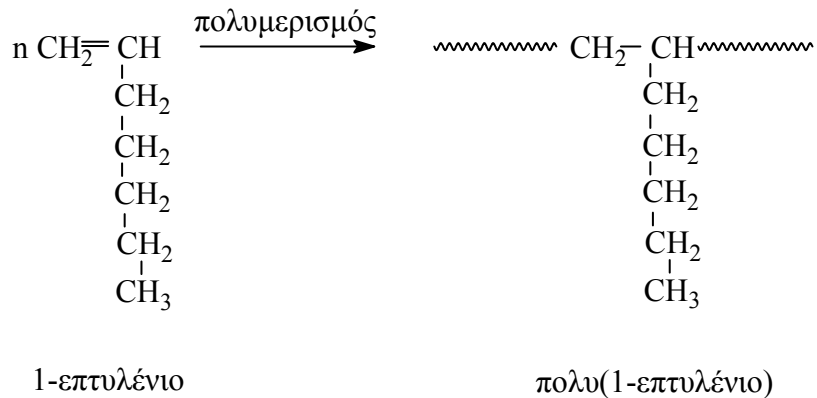
πολυ(στυρένιο-g-ισοπρένιο)



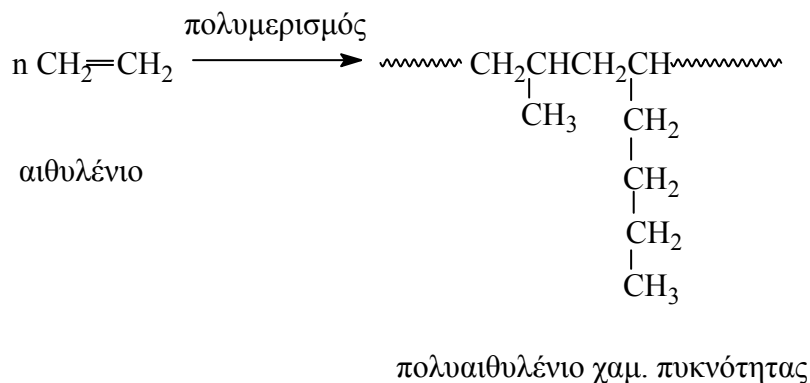
πολυ(ισοπρένιο-g-στυρένιο)

Διακλαδώσεις και πλευρικές ομάδες

Οι ομάδες των πολυμερών που προϋπάρχουν στα αντίστοιχα μονομερή δεν θεωρούνται διακλαδώσεις αλλά πλευρικές ομάδες. Π.χ. η ομάδα πεντύλιο στο πολυ(1-επτυλένιο) είναι πλευρική ομάδα και όχι διακλάδωση.



Αντίθετα οι ομάδες $-\text{CH}_3$ και βουτύλιο που υπάρχουν στα μακρομόρια του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας ή υψηλής πίεσης, θεωρούνται διακλαδώσεις, γιατί δεν βρίσκονται στο μονομερές αιθυλένιο.

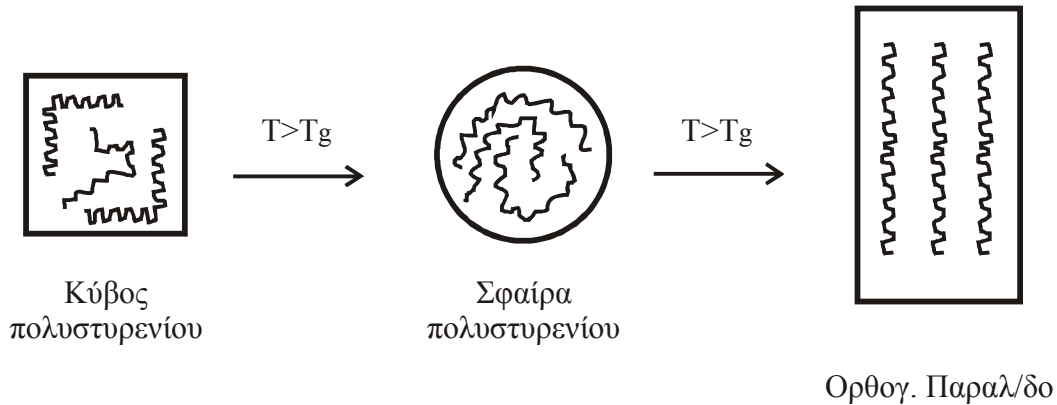


β) Διαίρεση των συνθετικών πολυμερών ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση.

Σύμφωνα με αυτή τη διαίρεση τα συνθετικά πολυμερή διαιρούνται σε θερμοπλαστικά (thermoplastic) και σε θερμοσκληρυνόμενα (thermosetting) πολυμερή.

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που μαλακώνουν (και επομένως μπορούν να μορφοποιηθούν) με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (Glass Transition Temperature). Όταν

ψυχθούν τα θερμοπλαστικά ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες. Θεωρητικά τα θερμοπλαστικά μπορούν να μορφοποιηθούν, με θέρμανση, άπειρες φορές γιατί δεν μεταβάλλεται (με θέρμανση) η χημική τους δομή. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια π.χ. πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυαιθυλένιο κλπ. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, κατά τη θέρμανση μεταβάλλεται μόνο η σχετική θέση των μακρομορίων και όχι η χημική τους δομή.



: μακρομόριο πολυστυρενίου [T_g (πολυστυρενίου) = 100°C]

Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που μεταβάλλουν, όχι αντιστρεπτά, τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, παρουσία συνήθως ορισμένων χημικών ενώσεων.

Τα μακρομόρια των πολυμερών αυτών με θέρμανση (παρουσία ορισμένων χημικών ενώσεων) ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν μακρομοριακά πλέγματα. Έτσι δεν ανακτούν πια τις αρχικές τους ιδιότητες και δεν ξαναμορφοποιούνται με θέρμανση.



: μακρομόριο πολυισοπρενίου

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, κατά την θέρμανση δεν μεταβάλλεται μόνο η σχετική θέση των μακρομορίων αλλά και η χημική τους δομή. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι π.χ. ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξυδικές ρητίνες κλπ.

γ) Διαίρεση των συνθετικών πολυμερών ανάλογα με την ιδιότητα που κυριαρχεί στη χρήση τους

Χωρίς να υπάρχει σαφής διάκριση, τα πολυμερή που κυκλοφορούν στο εμπόριο διακρίνονται σε συνθετικές ίνες, σε ελαστομερή και σε πλαστικά.

Στην κατηγορία των συνθετικών ινών ανήκουν τα πολυμερή που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες μεγάλης αντοχής π.χ. πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολυπροπυλένιο κλπ.

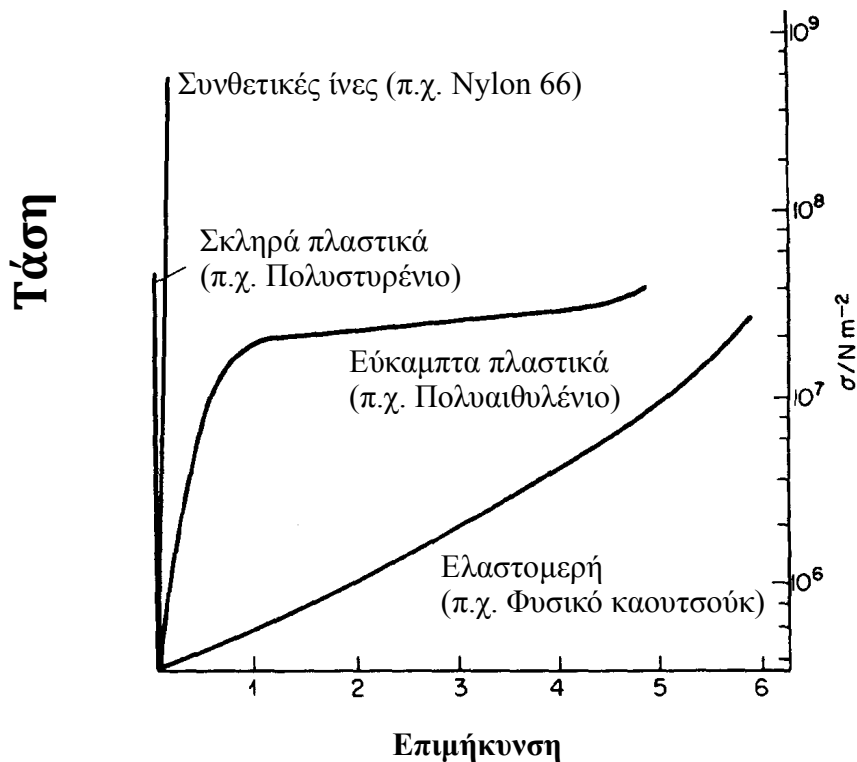
Ελαστομερή είναι τα πολυμερή που όταν υποστούν βουλκανισμό μπορούν να αυξήσουν τις διαστάσεις τους, τουλάχιστον 100%, με την επίδραση εξωτερικής δύναμης και να έλθουν πάλι στις αρχικές τους διαστάσεις μετά την απομάκρυνση της εξωτερικής δύναμης. Στην κατηγορία των ελαστομερών ανήκουν το πολυισοπρένιο, το πολυισοβουτυλένιο, το πολυβουταδιένιο κλπ.

Πλαστικά πολυμερή είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή φιλμς, επιχρισμάτων, και διαφόρων άλλων αντικειμένων.

Ένα πολυμερές μπορεί να ανήκει σε δύο κατηγορίες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2 που δίνεται η κατηγορία μερικών κοινών πολυμερών.

Πίνακας 2. Μερικά κοινά ελαστομερή, πλαστικά και ίνες.

| Ελαστομερή (Elastomers) | Πλαστικά (Plastics) | Ίνες (Fibres) |
|----------------------------|----------------------------------|------------------|
| πολυισοπρένιο | πολυαιθυλένιο | |
| πολυισοβουτυλένιο | πολυστυρόλιο | |
| πολυβουταδιένιο | πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) | |
| | πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας | |
| ← πολυ(βινυλοχλωρίδιο) → | | |
| ← πολουρεθάνες → | | |
| ← πολυσιλικόνες → | | |
| | ← πολυαμίδια → | |
| | ← πολυεστέρες → | |
| | ← πολυπροπυλένιο → | |



Σχήμα 1. Διάγραμμα τάσης-επιμήκυνσης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, οι διάφορες κατηγορίες των πολυμερών έχουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Τα σκληρά πλαστικά και οι συνθετικές ίνες χαρακτηρίζονται από μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και μικρές επιμηκύνσεις, ενώ τα ελαστομερή χαρακτηρίζονται από μικρό μέτρο ελαστικότητας και μεγάλες επιμηκύνσεις. Τα εύκαμπτα πλαστικά χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες τιμές του μέτρου ελαστικότητας και επιμήκυνσης.

Επίσης οι διάφορες κατηγορίες συνθετικών πολυμερών παρουσιάζουν διαφορές στη θερμοκρασία τήξης (T_m) και στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Οι συνθετικές ίνες και τα σκληρά πλαστικά έχουν μεγάλο T_m και σχετικά μεγάλο T_g π.χ. Nylon 6 ($T_m:233^{\circ}\text{C}$, $T_g:50^{\circ}\text{C}$), Nylon-6,6 ($T_m:265^{\circ}\text{C}$, $T_g:57^{\circ}\text{C}$), πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) ($T_m:265^{\circ}\text{C}$, $T_g:69^{\circ}\text{C}$), ισοτακτικό πολυστυρένιο ($T_m:240^{\circ}\text{C}$, $T_g:100^{\circ}\text{C}$) κλπ.

Τα ελαστομερή έχουν πολύ μικρό T_m και T_g π.χ. πολυ(cis-1,4-βουταδιένιο) ($T_m:6^{\circ}\text{C}$, $T_g:-108^{\circ}\text{C}$), πολυ(cis-1,4-ισοπρένιο) (φυσικό καουτσούκ) ($T_g:-73^{\circ}\text{C}$) κλπ.

Οι τιμές T_m και T_g για τα εύκαμπτα πλαστικά ποικίλλουν π.χ. πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, γραμμικό ($T_m:135^{\circ}\text{C}$, $T_g:-125^{\circ}\text{C}$), πολυβινυλοχλωρίδιο ($T_m:273^{\circ}\text{C}$, $T_g:81^{\circ}\text{C}$), πολύ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) ($T_m:200^{\circ}\text{C}$, $T_g:100^{\circ}\text{C}$).

Δεσμικές δυνάμεις

Οι δεσμικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων και των μορίων διαιρούνται σε πρωτογενείς (ενέργεια διασπάσεως μεγαλύτερη από 50 kcal/mol περίπου) και σε δευτερογενείς (ενέργεια διασπάσεως μικρότερη από 10 kcal/mol περίπου).

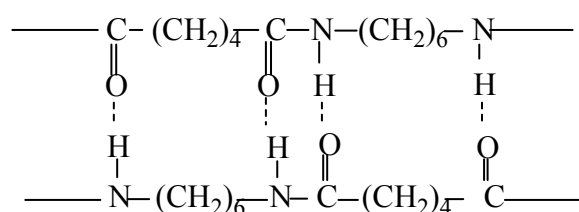
Στις πρωτογενείς δεσμικές δυνάμεις ανήκουν οι ιοντικοί, μεταλλικοί, ημιπολικό και ομοιοπολικό δεσμοί, με δεσμικό μήκος που κυμαίνεται μεταξύ 0,9 και 2 Å περίπου.

Οι δευτερογενείς δεσμικές δυνάμεις, που συνήθως ονομάζονται Van der Waals, γιατί σε αυτές οφείλεται η διόρθωση που γίνεται στην εξίσωση των τελείων αερίων, έχουν δεσμικό μήκος μεταξύ 2,5 και 5 Å περίπου. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι δεσμοί υδρογόνου και οι δεσμικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ: α) διπόλων, β) διπόλων-μη διπόλων εξ επαγωγής και μη διπόλων, λόγω διακυμάνσεως της πυκνότητας του ηλεκτρονικού νέφους (δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς).

Τα άτομα ενός μακρομορίου συγκρατούνται συνήθως με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ, μεταξύ των μακρομορίων ή μεταξύ τμημάτων ενός και του αυτού μακρομορίου αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals. Στις δυνάμεις αυτές οφείλονται, κατά κύριο λόγο, οι ιδιάζουσες ιδιότητες των πολυμερών. Το δεκατετράνιο π.χ. έχει κακές μηχανικές ιδιότητες (μικρή αντοχή στον εφελκυσμό), ενώ το πολυαιθυλένιο (π.χ. μοριακό βάρος 70.000, αριθμός CH₂ 5000) έχει καλές μηχανικές ιδιότητες. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων του πολυαιθυλενίου είναι ισχυρές (10.000 kcal/mol), ενώ μεταξύ των μορίων του δεκατετρανίου είναι ασθενείς (28 kcal/mol). (ελκτική δύναμη μεταξύ –CH₂- ή –CH₃- περίπου 2 kcal/mol). Στις παραπάνω περιπτώσεις, επειδή τα μόρια είναι μη πολικά οι δυνάμεις Van der Waals είναι δυνάμεις London.

Πολλές ιδιότητες πολυμερών (π.χ. θερμοκρασία τήξεως T_m, διαλυτότητα, ακαμψία κλπ) εξαρτώνται από το ‘πακετάρισμα’ των μακρομορίων τους, επομένως ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις (καλό πακετάρισμα) θα επιδρούν ευνοϊκά στις ιδιότητες αυτές.

Το υψηλό T_m του Nylon-6,6 π.χ. (265⁰C) οφείλεται στις ισχυρές δυνάμεις Van der Waals (δεσμοί υδρογόνου, δεσμοί διπόλων, London).

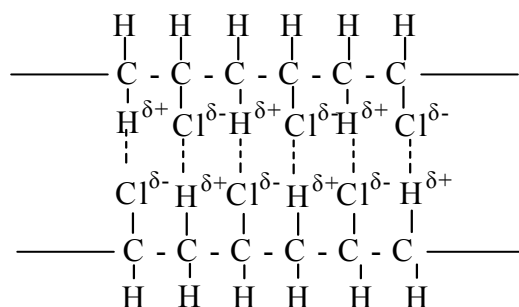


Nylon - 6,6

Δεσμοί υδρογόνου μεταξύ μακρομορίων

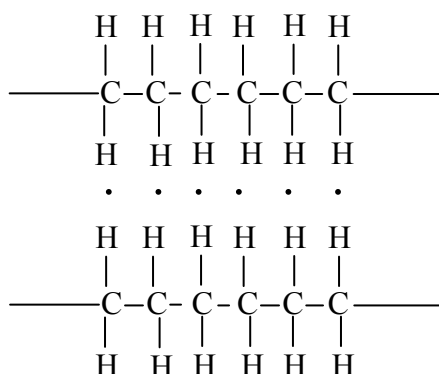
Επίσης το μεγαλύτερο T_m και η μεγαλύτερη ακαμψία του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) από τον πολυ(αδιπικό αιθυλενεστέρα) οφείλεται στις ισχυρότερες δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων από ότι μεταξύ των –CH₂-. Ομοίως το μεγαλύτερο T_m και T_g του πολυβινυλοχλωριδίου (T_m:273⁰C, T_g:81⁰C), από το πολυαιθυλένιο (T_m:135⁰C, T_g: -125⁰C) οφείλεται στις ισχυρότερες

δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων του PVC από ότι μεταξύ των μακρομορίων του πολυαιθυλενίου.



Πολυ(βινυλοχλωρίδιο)

Δυνάμεις Van der Waals μεταξύ διπόλων



Πολυαιθυλένιο

Δυνάμεις Van der Waals-London.

Μικροδομή πολυμερών

Οι ιδιότητες των πολυμερών δεν εξαρτώνται μόνο από τη χημική τους δομή αλλά και από τη μικροδομή τους. Οι διαφορές στη μικροδομή των πολυμερών οφείλονται:

- α) Στη διαφορετική αρχιτεκτονική
- β) Στο διαφορετικό προσανατολισμό
- γ) Στη διαφορετική διαμόρφωση και

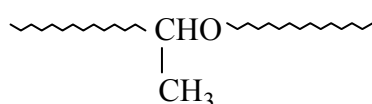
δ) Στη διαφορετική γεωμετρική ισομέρεια των δομικών μονάδων της μακρομοριακής αλυσίδας.

a) Αρχιτεκτονική δομικών μονάδων

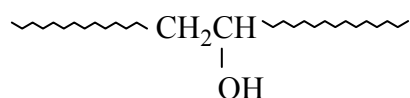
Στην περίπτωση αυτή ανήκουν πολυμερή που οι δομικές τους μονάδες έχουν την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα.



Πολυαιθυλενοξείδιο
 $T_g = -67^{\circ}\text{C}$



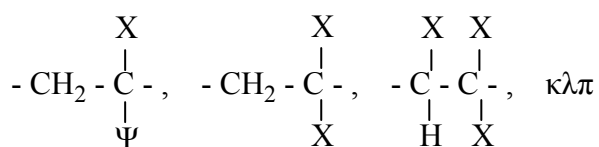
Πολυακεταλδεΐδη
 $T_g = -30^{\circ}\text{C}$



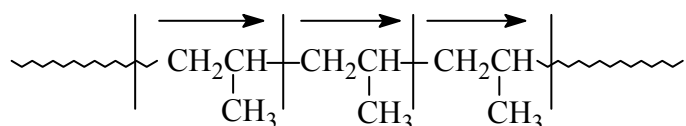
Πολυ(βινυλική αλκοόλη)
 $T_g = 85^{\circ}\text{C}$

β) Προσανατολισμός δομικών μονάδων

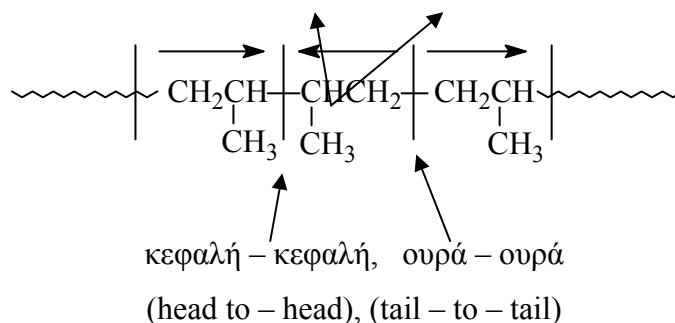
Ενώ στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου υπάρχει μια μόνο πιθανότητα προσανατολισμού των δομικών μονάδων, στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου και άλλων πολυμερών με ασύμμετρα δομική μονάδα π.χ.



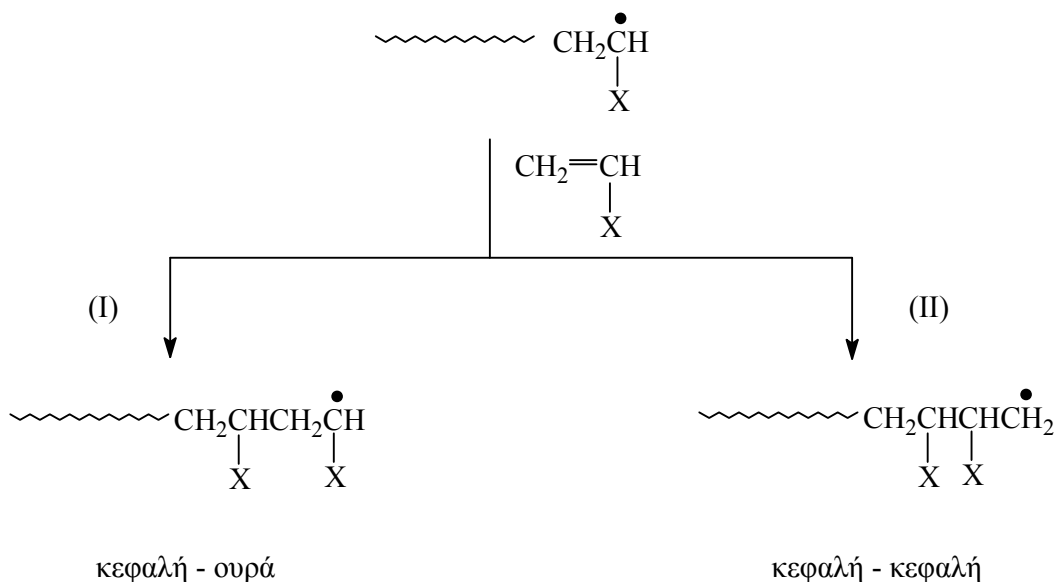
ο προσανατολισμός των δομικών μονάδων μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:



κεφαλή – ουρά (head – to – tail)



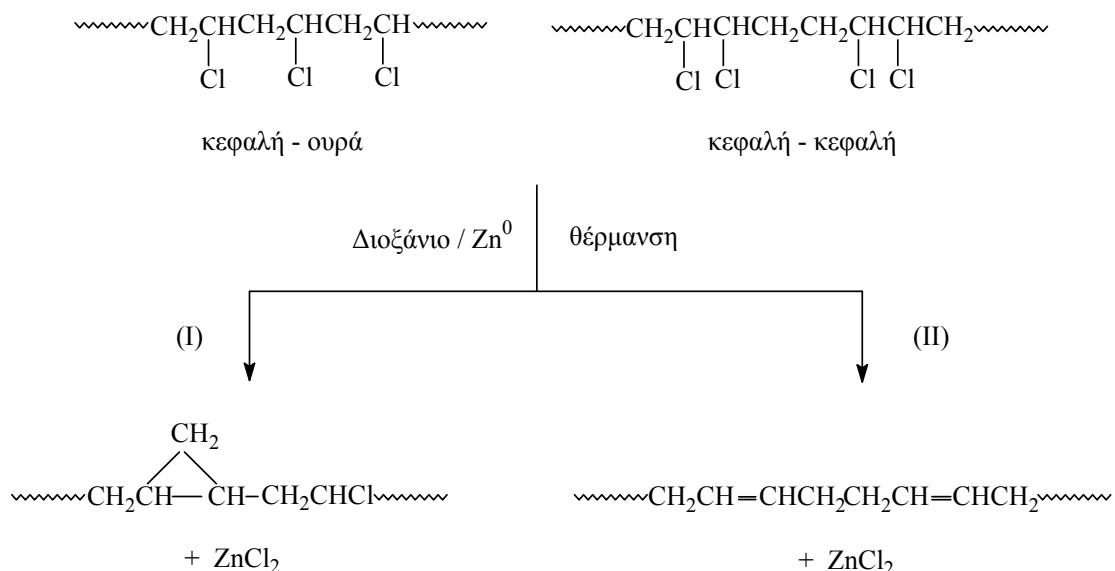
Εκτός από ορισμένες περιπτώσεις όπως π.χ. στο πολυ(βινυλοφθορίδιο) όπου η δομή κεφαλή-κεφαλή κυμαίνεται μεταξύ 25 και 32% και στο πολύ(βινυλιδενοφθορίδιο) με 4-6% δομή κεφαλή-κεφαλή, τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν κυρίως τον τρόπο σύνθεσης των δομικών μονάδων κεφαλή-ουρά. Αυτό οφείλεται στο ότι το μονομερές που προστίθεται στην αναπτυσσόμενη π.χ. μακρόριζα προτιμά τον τρόπο κεφαλή-ουρά (I), για λόγους μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης και μεγαλύτερης σταθερότητας της μακρόριζας, λόγω της παρουσίας του υποκαταστάτη X.



Στην περίπτωση του πολυ(βινυλοφθορίδιου) το ποσοστό των δύο δομών βρίσκεται με τη βοήθεια του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR). Το -H της ομάδας -CHF- συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα στις δύο δομές, επειδή η

γεωμετρία του και επομένως οι μαγνητικές του ιδιότητες είναι διαφορετικές. Έτσι εμφανίζονται δύο κορυφές, μια για κάθε δομή, εμβαδομέτρηση των οποίων δίνει το ποσοστό των δύο δομών. Στην περίπτωση του πολυβινυλοχλωριδίου εκτός από NMR το ποσοστό των δύο δομών προσδιορίζεται με την παρακάτω διαδικασία.

Διάλυμα πολυβινυλοχλωριδίου σε διοξάνιο θερμαίνεται με Zn^0 . Αν υπάρχουν και οι δύο δομές στα μακρομόρια του PVC θα γίνουν οι παρακάτω αντιδράσεις:

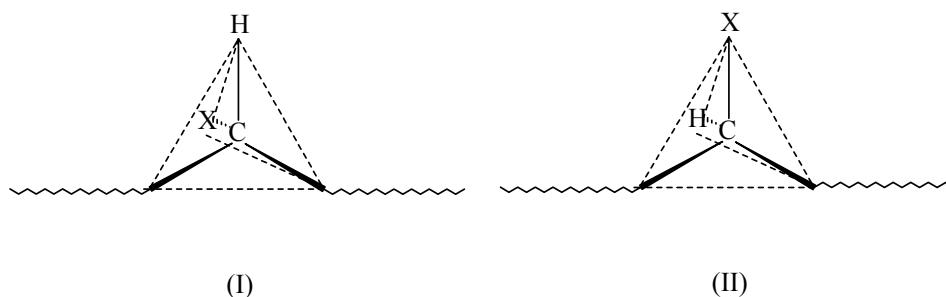


Από στατιστική ανάλυση αποδεικνύεται ότι σύμφωνα με την (I) μόνο το 86.4% του χλωρίου αντιδρά γιατί η αντίδραση είναι τυχαία. Το 13.6% του χλωρίου απομονώνεται, δεν αντιδρά με το Zn και έτσι παραμένει στο μακρομόριο. Σύμφωνα με τη (II) το χλώριο απομακρύνεται πλήρως.

Επειδή παρατεταμένη θέρμανση του PVC, σε διάλυμα διοξανίου, με Zn^0 απομακρύνει το 84-86% του Cl, συμπεραίνεται ότι στο PVC έχουμε 100% τη δομή κεφαλή-ουρά.

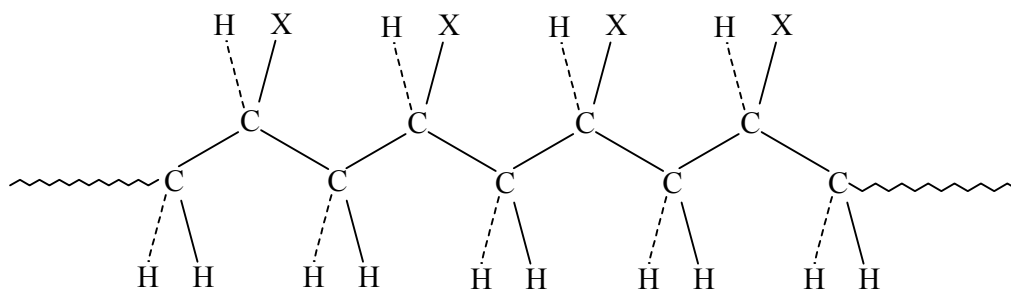
γ) Διαμόρφωση δομικών μονάδων

Αν η δομική μονάδα ενός πολυμερούς έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα *CHX μπορεί να πάρει τις παρακάτω διαμορφώσεις I και II.

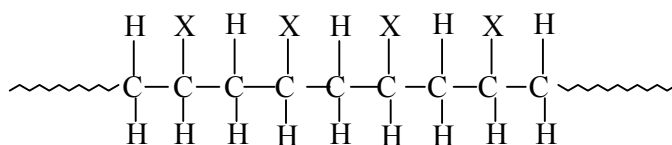


Το στερεοϊσομερές I Δε μπορεί να περάσει στο στερεοϊσομερές II παρά μόνο με σπάσιμο ομοιοπολικού δεσμού της κύριας αλυσίδας. Ένα μακρομόριο λοιπόν μπορεί να εμφανιστεί με τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις.

i. Ισοτακτική διαμόρφωση

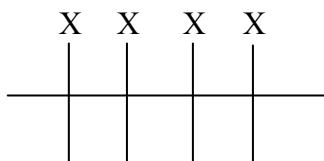


ή



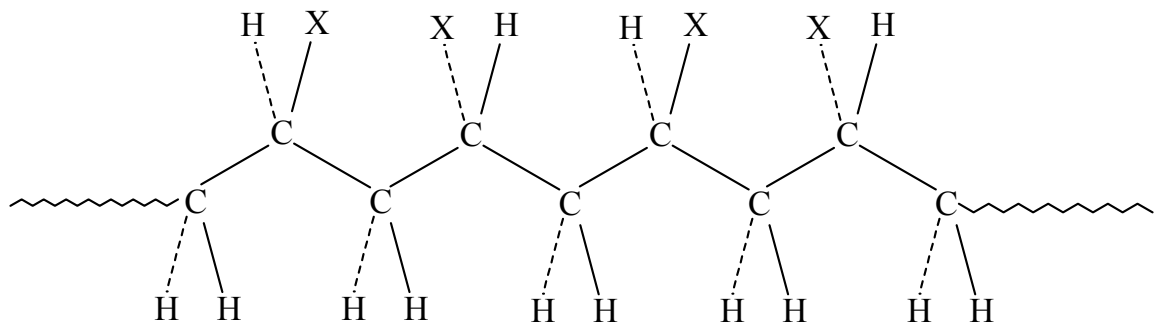
(προβολή)

ή για λόγους συντομίας:

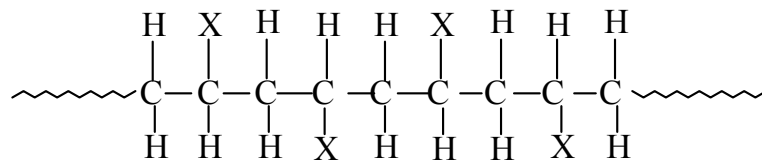


Τα ασύμμετρα άτομα του μακρομορίου έχουν αυτή τη διαμόρφωση.

ii. Συνδιοτακτική διαμόρφωση

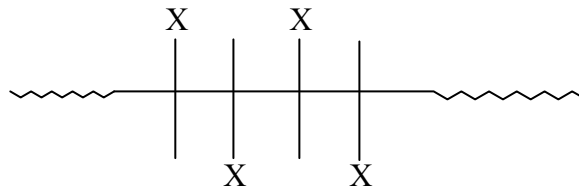


ή



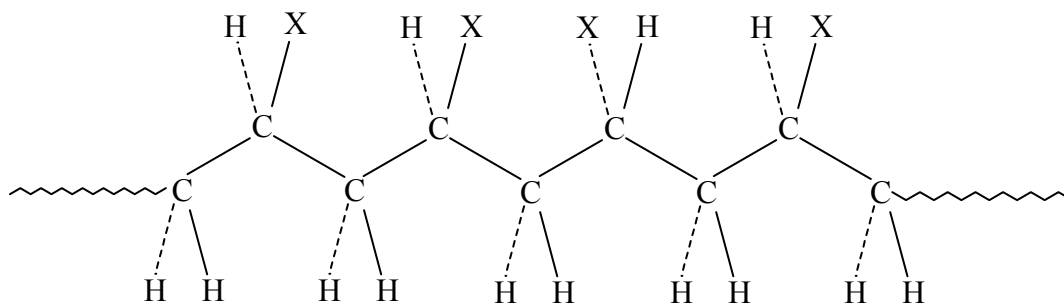
(προβολή)

ή για λόγους απλούστευσης και συντομίας:

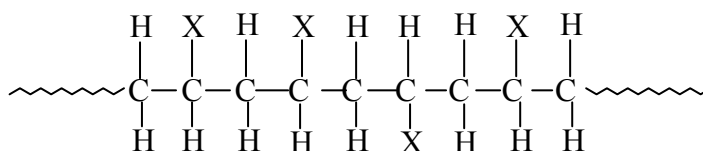


Οι διαμορφώσεις των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα I και II εναλλάσσονται.

iii. Ατακτική διαμόρφωση

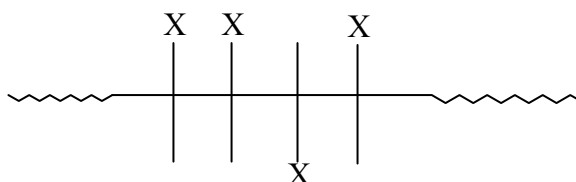


ή

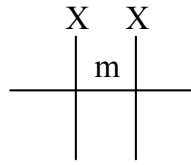


(προβολή)

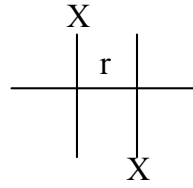
ή για λόγους συντομίας:



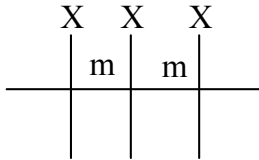
Οι διαμορφώσεις I και II των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα κατανέμονται τυχαία κατά μήκος του μακρομορίου. Στην πράξη είναι αδύνατο να παρασκευαστούν πολυμερή 100% ισοτακτικά ή 100% συνδιοτακτικά. Τα συνθετικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από μια κατανομή ισοτακτικών, συνδιοτακτικών και ατακτικών διαμορφώσεων. Η κατανομή αυτή εκφράζεται ως ποσοστό δυάδων (ισοτακτική, συνδιοτακτική) τριάδων, τετράδων, πεντάδων κλπ (ισοακτική, συνδιοτακτική, ατακτική). Η τακτικότητα των πολυμερών συνήθως δίνεται σε τριάδες %.



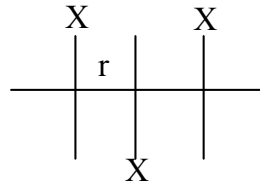
ισοτακτική δυάδα (m)



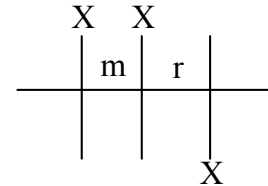
συνδιοτακτική δυάδα (r)



ισοτακτική τριάδα (mm)

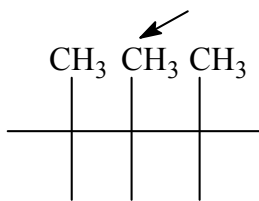


συνδιοτακτική τριάδα (rr)

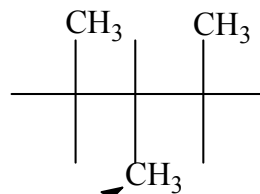


ατακτική τριάδα (mr)

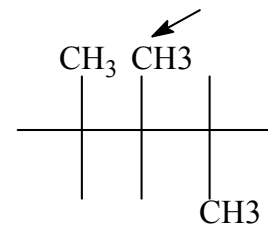
Η τακτικότητα των πολυμερών συνήθως προσδιορίζεται με NMR. Στην περίπτωση π.χ. του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) τα υδρογόνα της α-μεθυλομάδας των διαφορετικών τριάδων εμφανίζονται σε διαφορετικές θέσεις στο φάσμα NMR, γιατί οι μαγνητικές τους ιδιότητες είναι διαφορετικές (διαφορετική γεωμετρική θέση).



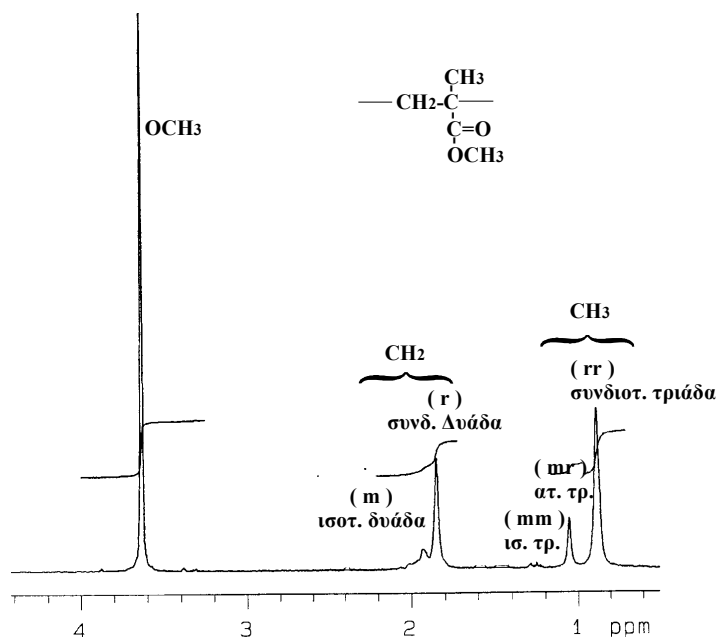
mm ($\delta = 1.22$ ppm)



rr ($\delta = 0.91$ ppm)

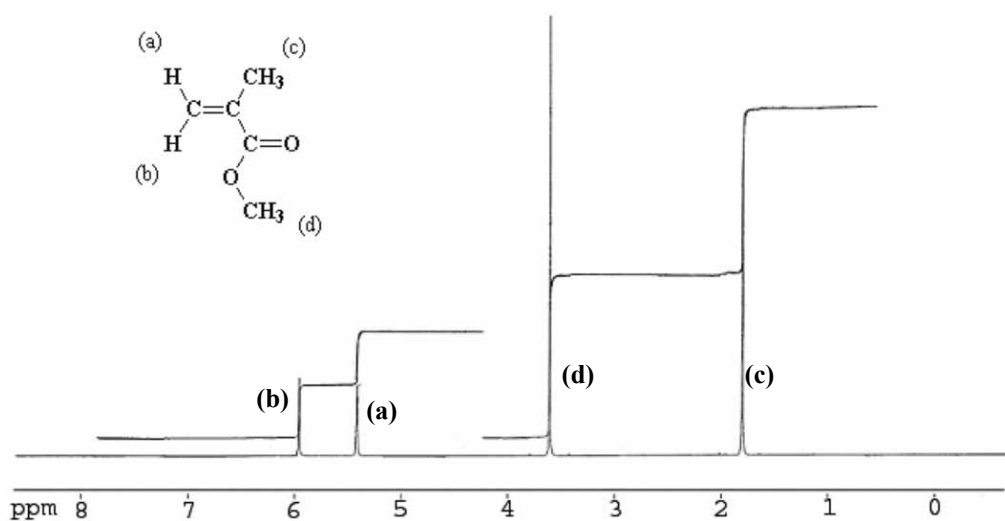


mr ($\delta = 1.05$ ppm)

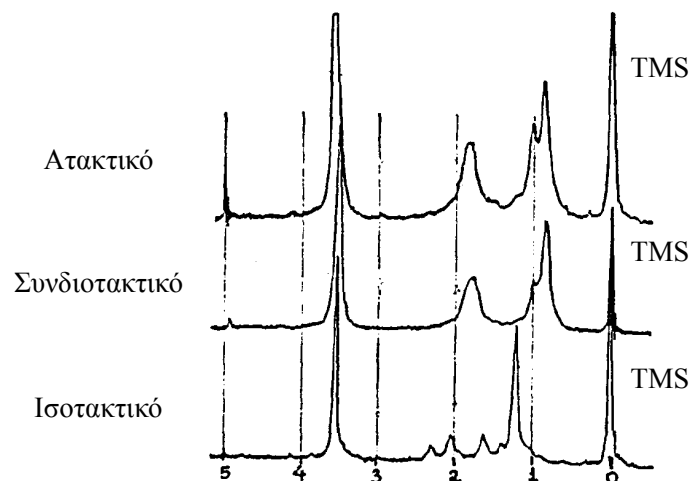


Σχήμα 2. NMR φάσμα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) σε $CDCl_3$ στους $30^{\circ}C$

Η σύγκριση των επιφανειών των κορυφών της α - CH_3 (Σχήμα 2) δίνει το ποσοστό των διαφόρων τριάδων. Στο παραπάνω φάσμα π.χ. έχουμε: $mm=6\%$, $mr=36\%$, $rr=58\%$. Επίσης από τη σύγκριση των επιφανειών των κορυφών της CH_2 υπολογίζεται το ποσοστό των δυάδων: $m=25\%$ και $r=75\%$. Τα φάσματα NMR του ατακτικού, του κυρίως συνδυοτακτικού και ισοτακτικού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) δίνονται στο Σχήμα 4. Σημειώνεται ότι στην περίπτωση του μονομερούς τα υδρογόνα της $-CH_3$ παρουσιάζουν μία κορυφή (Σχήμα 3).

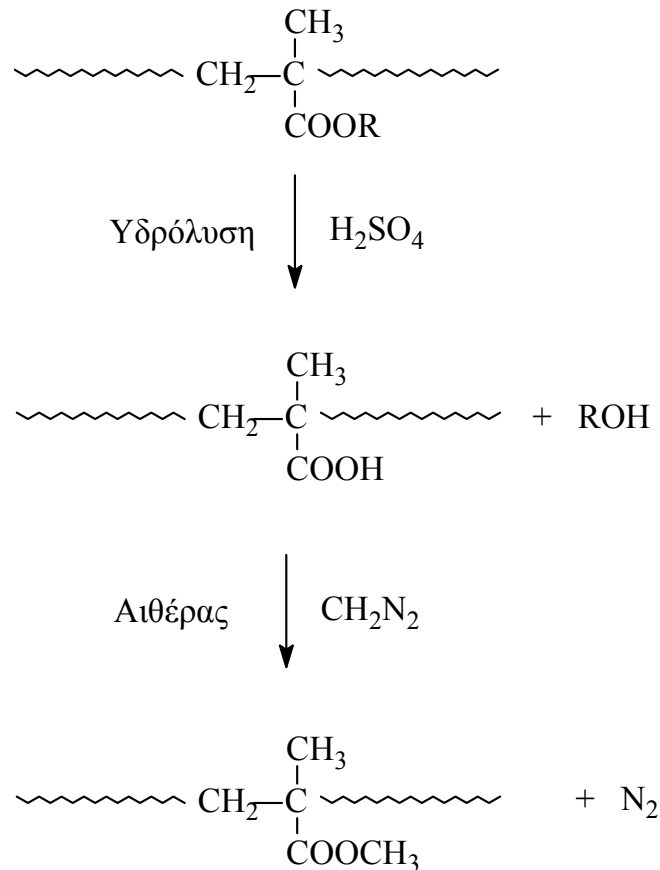


Σχήμα 3. Φάσμα 1H -NMR του Μεθακρυλικού Μεθυλεστέρα



Σχήμα 4. Φάσματα NMR ατακτικού, συνδιοτακτικού και ισοτακτικού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) ($CDCl_3$, $58^{\circ}C$). (TMS: τετραμεθυλοσιλάνιο)

Στον Πίνακα 3 δίνονται τα ποσοστά των τριάδων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και οι συνθήκες παρασκευής του. Στον Πίνακα 4 δίνονται τα ποσοστά των τριάδων και δυάδων διαφόρων πολυμεθακρυλικών εστέρων και οι συνθήκες παρασκευής τους. Από τον πίνακα αυτό φαίνεται σαφέστατα ότι οι συνθήκες πολυμερισμού επηρεάζουν σημαντικά την τακτικότητα των πολυμερών. Αν τα H της πλευρικής ομάδας R πολυμεθακρυλικού εστέρα επικαλύπτουν τα H της α - CH_3 , που χρειάζονται για τον προσδιορισμό της τακτικότητας, τότε χρησιμοποιούνται ορισμένα τεχνάσματα, π.χ. ο πολυμεθακρυλικός εστέρας μετατρέπεται σε πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα), από το φάσμα του οποίου υπολογίζεται η τακτικότητα του αρχικού πολυμερούς. Επίσης οι ίδιες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν και από το CO στο ^{13}C -NMR, δεδομένου ότι δεν αλληλεπικαλύπτονται από άλλους άνθρακες (Σχήματα 5 και 6).

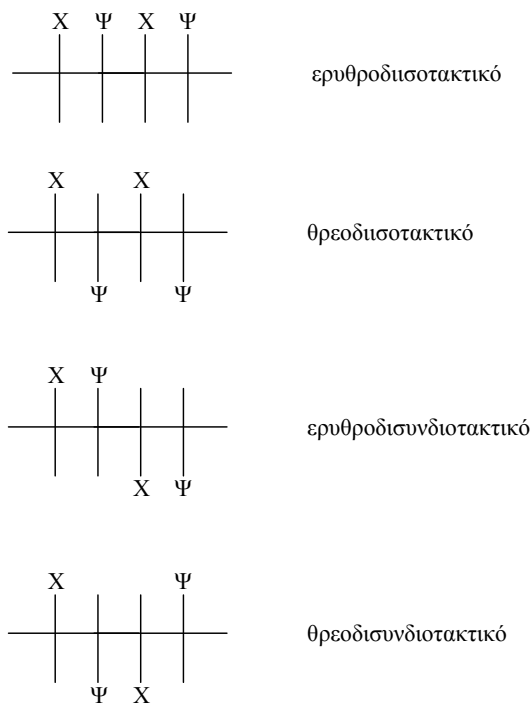


Πίνακας 3. Τακτικότητα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)

| Συνθήκες πολυμερισμού | mm % | mr % | rr % |
|---|------|------|------|
| n-BuLi / τολουόλιο / 0 ⁰ C | 72 | 17 | 11 |
| n-BuLi / τολουόλιο / -30 ⁰ C | 59 | 23 | 18 |
| Αζωδισοβουτυλονιτρίλιο / βενζόλιο / 60 ⁰ C | 6 | 36 | 58 |
| Βενζοϋλοϋπεροξειδίο / 60 ⁰ C | 3 | 32 | 65 |
| Βενζοϋλοϋπεροξειδίο / 100 ⁰ C | 9 | 37 | 54 |

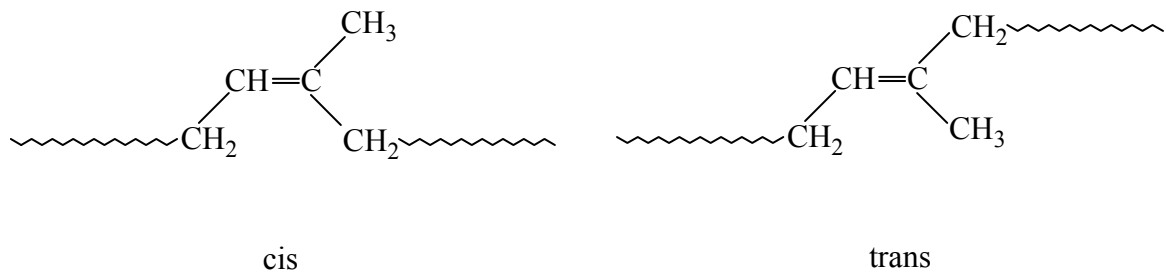
Η τακτικότητα επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των πολυμερών π.χ. το πολυπροπυλένιο του εμπορίου, που έχει μεγάλο ποσοστό ισοτακτικών τριάδων, έχει μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας, μεγάλο σημείο τήξεως $T_m=160^0\text{C}$ και καλές μηχανικές ιδιότητες, ενώ το ατακτικό πολυπροπυλένιο είναι άμορφο, έχει μικρό $T_m=75^0\text{C}$ και κακές μηχανικές ιδιότητες (βιομηχανικά άχρηστο υλικό).

Ενώ τα περισσότερα πολυμερή έχουν ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα στη δομική τους μονάδα, υπάρχουν ορισμένα με δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα *CHX*CHY. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τις παρακάτω διαμορφώσεις:



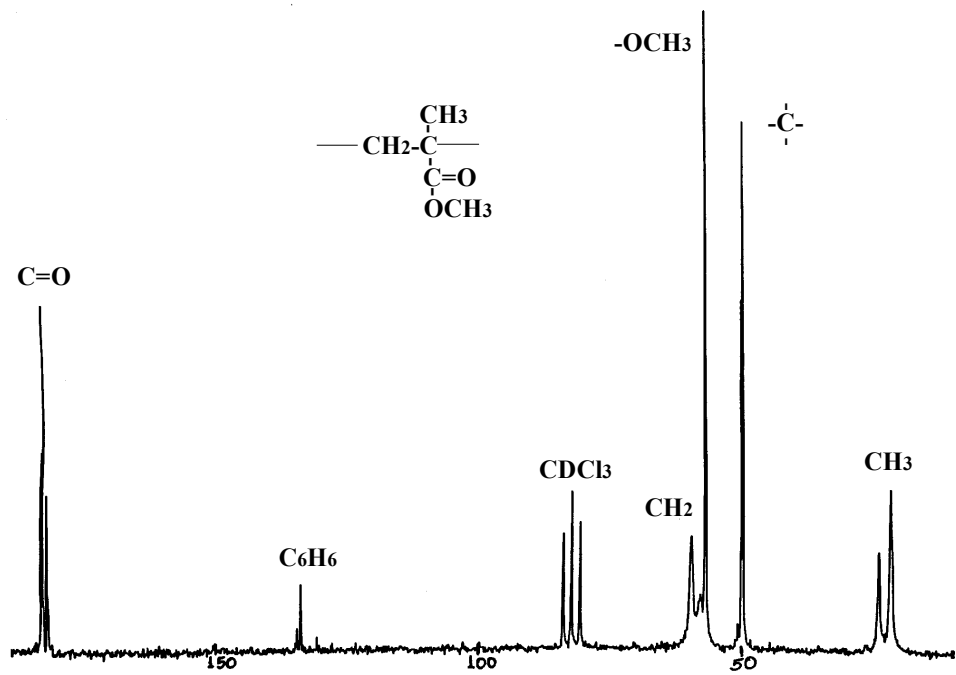
δ) Γεωμετρική ισομέρεια δομικών μονάδων

Όταν η δομική μονάδα ενός πολυμερούς έχει διπλό δεσμό, όπως π.χ. του πολυισοπρενίου, τότε μπορεί αυτή να πάρει τις παρακάτω δύο ισομερείς μορφές:

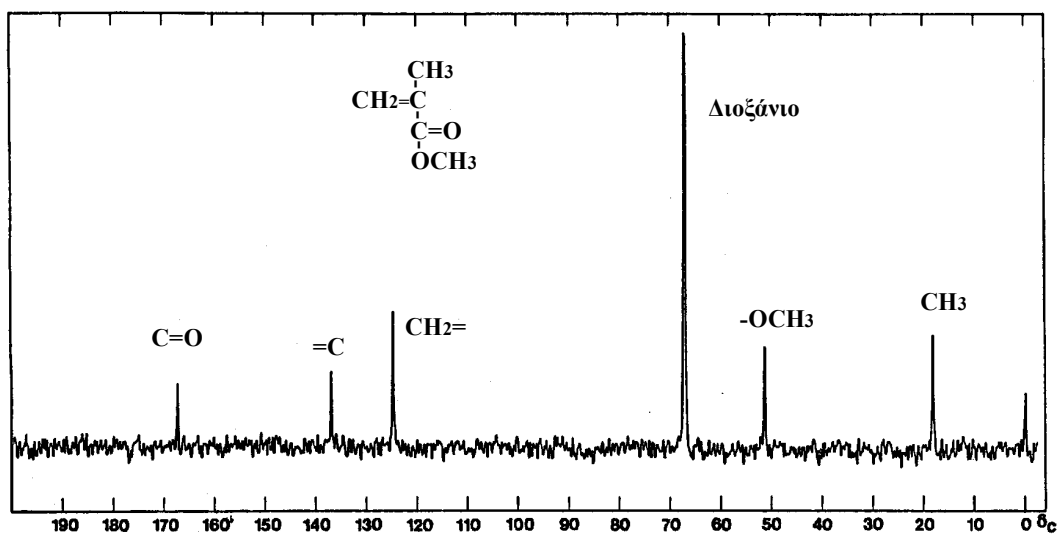


Το cis-πολυισοπρένιο (καουτσούκ) είναι ελαστομερές, ενώ το trans είναι ημικρυσταλλικό πλαστικό (γουταπέρκα).

Τα συνθετικά πολυμερή που εμφανίζουν το φαινόμενο της γεωμετρικής ισομέρειας χαρακτηρίζονται από μια κατανομή cis και trans δομικών μονάδων. Η κατανομή αυτή μπορεί να προσδιοριστεί με υπέρυθη φασματοσκοπία (IR) ή καλύτερα με NMR.



Σχήμα 5. ^{13}C -NMR πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα



Σχήμα 6. ^{13}C -NMR του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα

Πίνακας 4. Τακτικότητα μεθακρυλικών εστέρων σε διάφορες συνθήκες ριζικού πολυμερισμού

| R | Συνθήκες πολυμερισμού | % τριάδες | | | %διάδες | |
|-------------------------|-------------------------------------|-----------|----|----|---------|------|
| | | mm | mr | rr | m | r |
| Methyl | BPO, bulk, 60 ⁰ C | 3 | 32 | 65 | 19 | 81 |
| Ethyl | BPO, bulk, 70 ⁰ C | 8 | 23 | 69 | 19 | 81 |
| n-Butyl | AZO, bulk, 70 ⁰ C | 8 | 27 | 65 | 21 | 79 |
| Isopropyl | BPO, bulk, 70 ⁰ C | 7 | 31 | 62 | 22 | 78 |
| Neopentyl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 11 | 32 | 57 | 26 | 74 |
| α-methylbenzene | UV, AZO, dioxane, 32 ⁰ C | 16 | 21 | 63 | 26 | 74 |
| Decahydro-β-naphthyl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 14 | 37 | 49 | 32,5 | 67,5 |
| p-tert-butyl-phenyl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 14 | 40 | 46 | 34 | 66 |
| phenyl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 14 | 41 | 45 | 34,5 | 65,5 |
| 3-naphthyl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 16 | 40 | 44 | 36 | 64 |
| d-bornyl | AZO, toluene, 70 ⁰ C | 9 | 36 | 55 | 27 | 73 |
| cyclohexyl | BPO, benzene, 70 ⁰ C | 10 | 35 | 55 | 28 | 72 |
| | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 13 | 36 | 51 | 31 | 69 |
| tert-butyl | BPO, bulk, 70 ⁰ C | 8 | 40 | 52 | 28 | 72 |
| p-tert-butyl-cyclohexyl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 11 | 35 | 54 | 28,5 | 71,5 |
| dl-isobornyl | AZO, toluene, 70 ⁰ C | 13 | 32 | 55 | 29 | 71 |
| 2,4,6-triphenyl-benzyl | AZO, toluene, 80 ⁰ C | 16 | 33 | 51 | 32 | 68 |

| R | Συνθήκες πολυμερισμού | % τριάδες | | | %διάδες | |
|--------|-------------------------------------|-----------|----|----|---------|------|
| | | mm | mr | rr | m | r |
| trityl | AZO, benzene, 50 ⁰ C | 40 | 37 | 23 | 58,5 | 41,5 |
| | AZO, cyclohexane, 50 ⁰ C | 48 | 32 | 20 | 64 | 36 |
| | TBPO, bulk, 120 ⁰ C | 46 | 34 | 20 | 63 | 37 |
| | AZO, toluene, 60 ⁰ C | 63 | 23 | 14 | 74,5 | 25,5 |

Bulk: πολυμερισμός μάζας

AZO: αζωδισοβουτυρονιτρίλιο

BPO: βενζοϋλοϋπεροξειδίο

BPO, toluene, 60⁰C: πολυμερισμός σε διάλυμα τολουολίου στους 60⁰C με απαρχιτή BPO.

TBPO, bulk, 1200C: πολυμερισμός μάζας (χωρίς διαλύτη) στους 1200C με t-βουτυλοϋπεροξειδίο (TBPO)

Μέσα μοριακά βάρη

Η σπουδαιότερη ίσως διαφορά μεταξύ των απλών ενώσεων και των πολυμερών είναι τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ οι απλές ενώσεις από μόρια με το αυτό μοριακό βάρος. Επομένως στην περίπτωση των πολυμερών μιλάμε πάντα για μέσα μοριακά βάρη και ποτέ για καθαρά μοριακά βάρη.

Όταν προσδιορίζεται π.χ. το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με μέθοδο, η οποία βασίζεται στον αριθμό των μακρομορίων π.χ. ωμσωμετρία, τότε το μοριακό βάρος που προκύπτει ονομάζεται μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό (number-average molecular weight) $\langle M \rangle_n$, και δίνεται από την εξίσωση:

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}$$

όπου N_i είναι ο αριθμός των moles των μακρομορίων i με μοριακό βάρος M_i .

Συνήθως το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό παρίσταται και με το σύμβολο \bar{M}_n .

Από μετρήσεις σκέδασης φωτός, μεθόδου η οποία βασίζεται στο βάρος των μακρομορίων, λαμβάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (weight-average molecular weight), $\langle M \rangle_w$ ή \bar{M}_w , που δίνεται από την εξίσωση:

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{w_1 M_1 + w_2 M_2 + w_3 M_3 + \dots}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots}$$

όπου w_i το βάρος των μακρομορίων i , με μοριακό βάρος M_i .

Επειδή $w_i = N_i M_i$ το $\langle M \rangle_w$ ορίζεται και ως εξής:

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + N_3 M_3^2 + \dots}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}$$

Τέλος από μετρήσεις υπερφυγοκέντρωσης λαμβάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά z (z -average molecular weight) που ορίζεται ως εξής:

$$\langle M \rangle_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

(Το z προέρχεται από το γερμανικό z entrifuge = υπερφυγοκέντρη).

Ένα μέτρο της κατανομής μοριακών βαρών ενός πολυμερούς είναι ο συντελεστής πολυμοριακότητας ή κατανομής μοριακών βαρών (polydispersity factor), I, ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$I = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n}$$

Όσο το $I \rightarrow 1$, τόσο το πολυμερές έχει μικρότερη μοριακή διασπορά δηλαδή αποτελείται από μόρια με το αυτό περίπου μοριακό βάρος. Ο Πίνακας 5 δίνει ένα αριθμητικό παράδειγμα των διαφόρων μέσων μοριακών βαρών, ενώ το Σχήμα 7 δίνει την καμπύλη κατανομής μοριακών βαρών που αντιστοιχεί στα αποτελέσματα του Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Αριθμητικό παράδειγμα των διαφόρων μέσων μοριακών βαρών

| Βάρος σε g (w_i) | Μοριακό βάρος (M_i) | Αριθμός moles (N_i) | $N_i \cdot M_i$ | $N_i \cdot M_i^2$ | $N_i \cdot M_i^3$ |
|-------------------------|----------------------------|--|-------------------------|--------------------------------|---|
| 0,20 | 2.500 | $8,00 \times 10^{-5}$ | 0,20 | 500 | $1,25 \times 10^6$ |
| 0,40 | 10.000 | $4,00 \times 10^{-5}$ | 0,40 | 4.000 | 40×10^6 |
| 0,50 | 20.000 | $2,50 \times 10^{-5}$ | 0,50 | 10.000 | 200×10^6 |
| 0,45 | 30.000 | $1,50 \times 10^{-5}$ | 0,45 | 13.500 | 405×10^6 |
| 0,35 | 40.000 | $0,875 \times 10^{-5}$ | 0,35 | 14.000 | 560×10^6 |
| 0,25 | 50.000 | $0,51 \times 10^{-5}$ | 0,25 | 12.500 | 625×10^6 |
| 0,15 | 60.000 | $0,25 \times 10^{-5}$ | 0,15 | 9.000 | 540×10^6 |
| 0,02 | 80.000 | $0,025 \times 10^{-5}$ | 0,02 | 1.600 | 128×10^6 |
| $\Sigma w_i = 2,32$ | | $\Sigma N_i =$ $17,65 \times 10^{-5}$ | $\Sigma N_i M_i = 2,32$ | $\Sigma N_i M_i^2 =$ 65.100 | $\Sigma N_i M_i^3 =$ $2499,25 \times 10^6$ |

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{65.100}{2,32} = 25.100$$

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{2,32}{17,65 \times 10^{-5}} = 13.500$$

$$\langle M \rangle_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{2499,25 \times 10^6}{65.100} = 38.400$$

$$I = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n} = \frac{28.100}{13.150} = 2,14$$

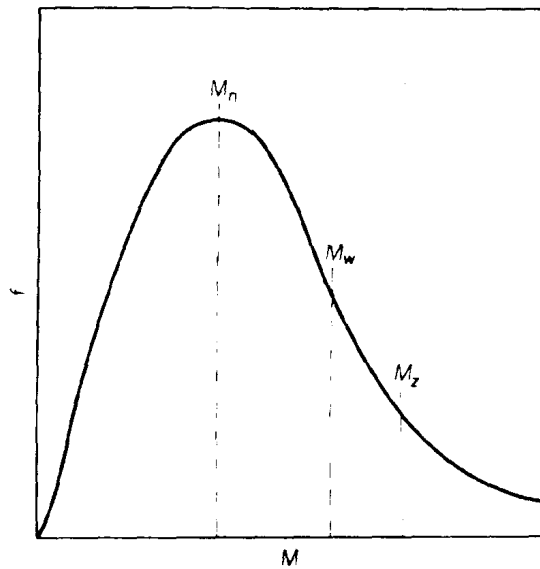
Όπως είδαμε, ο βαθμός πολυμερισμού X, δίνεται από την εξίσωση:

$$X = \frac{M}{M_0}$$

όπου M_0 το μοριακό βάρος του μονομερικού στοιχείου. Επομένως όπως και στη περίπτωση των μέσων μοριακών βαρών, θα έχουμε:

$$\langle X \rangle_n = \frac{\langle M \rangle_n}{M_0} \qquad \langle X \rangle_w = \frac{\langle M \rangle_w}{M_0} \qquad \langle X \rangle_z = \frac{\langle M \rangle_z}{M_0}$$

όπου $\langle X \rangle_n$, $\langle X \rangle_w$ και $\langle X \rangle_z$ οι μέσοι βαθμοί πολυμερισμού κατ' αριθμό (number-average degree of polymerization), κατά βάρος (weight-average degree of polymerization) και κατά z (z-average degree of polymerization).



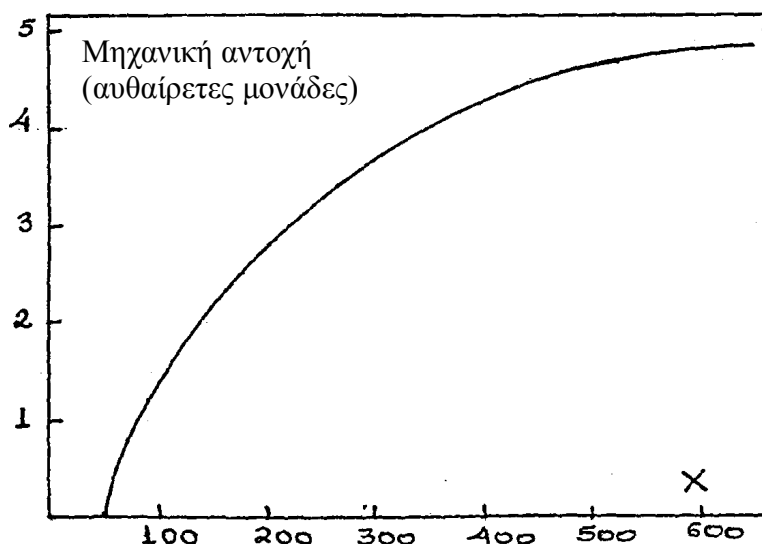
Σχήμα 7. Κατανομή μοριακών βαρών

Μοριακό βάρος και ιδιότητες

Όλες οι ενδιαφέρουσες ιδιότητες των πολυμερών π.χ. αντοχή στον εφελκυσμό και στην κάμψη, ελαστικότητα, T_g κλπ εξαρτώνται από το μοριακό τους βάρος.

Κάτω από ένα κρίσιμο μοριακό βάρος ή βαθμό πολυμερισμού X_c , τα πολυμερή δεν παρουσιάζουν καμιά μηχανική αντοχή. Αυτό οφείλεται στο ότι όσο μικρότερα είναι τα μόρια, τόσο μικρότερες είναι και οι μεταξύ αυτών δυνάμεις Van der Waals. X_c για τα περισσότερα βινυλικά πολυμερή ($-CH_2CHX-$) είναι ~ 100 , ενώ για τα Nylon περίπου 40.

Πάνω από ένα ορισμένο βαθμό πολυμερισμού ~ 600 , η μηχανική αντοχή των πολυμερών μένει σχεδόν αμετάβλητη, όπως φαίνεται στην παρακάτω γενική παράσταση.



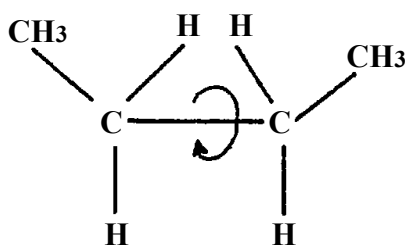
Ακόμα και αν έχουμε ένα μικρό κέρδος στην αντοχή όταν $X > 600$, εντούτοις το ιξώδες γίνεται τόσο μεγάλο, ώστε η κατεργασία των πολυμερών στις διάφορες μηχανές μορφοποίησης είναι σχεδόν αδύνατη. Ένας μεγάλος αριθμός χρησιμων πολυμερών του εμπορίου έχει X : 200 ως 600.

Εκτός από το μοριακό βάρος μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες ενός πολυμερούς έχει και η κατανομή μοριακών βαρών. Αν π.χ. ο X_w ενός πολυμερούς είναι 400 και η κατανομή μοριακών βαρών μεγάλη, τότε επειδή στο πολυμερές θα υπάρχουν μακρομόρια με πολύ μικρό X , αυτό θα έχει κακές π.χ. μηχανικές ιδιότητες.

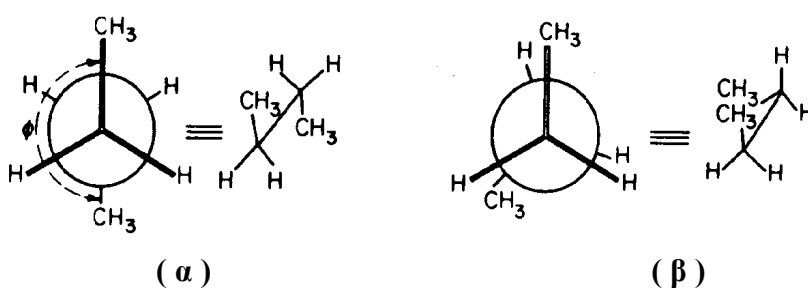
Μέγεθος και σχήμα των μακρομορίων

Το μοριακό βάρος ενός μακρομορίου δίνει μόνο μια ιδέα του μεγέθους του και κατά ένα τρόπο του σχήματός του.

Για να μπορέσουμε να αντιληφθούμε το πραγματικό μέγεθος και σχήμα ενός μακρομορίου π.χ. του πολυαιθυλενίου, θα πρέπει να θεωρήσουμε το αντίστοιχο μικρό μόριο, το βουτάνιο, και να μελετήσουμε την συμπεριφορά του κατά την περιστροφή του γύρω από τον απλό δεσμό $C^{(2)}-C^{(3)}$.

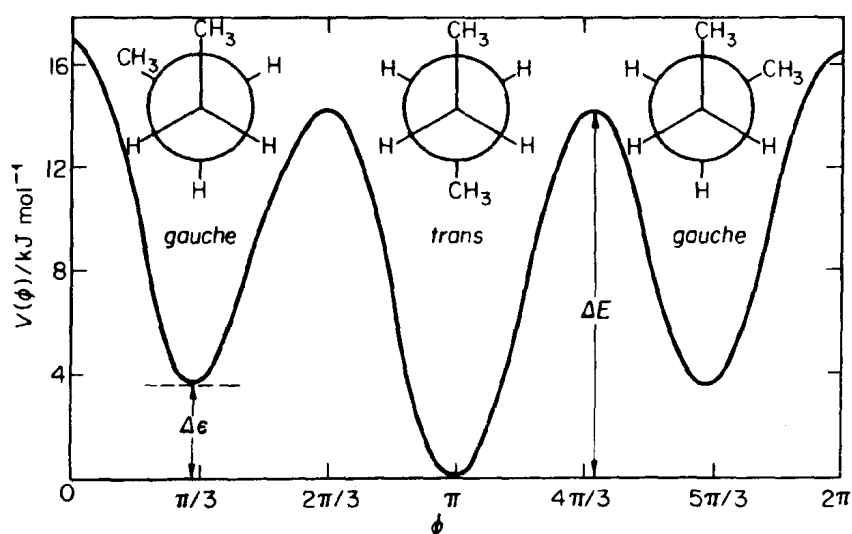


Τις διάφορες μορφές που παράγονται κατά την περιστροφή αυτή τις ονομάζουμε διατάξεις (conformations). Για την καλύτερη μελέτη των διατάξεων αυτών προτάθηκαν από το Newman, τύποι προβολής σε επίπεδο κάθετο στον απλό δεσμό C-C. Σ' αυτούς τους τύπους οι υποκαταστάτες του $C^{(2)}$ συνδέονται με το κέντρο ενός κύκλου, ενώ οι υποκαταστάτες του $C^{(3)}$ σημειώνονται στην περιφέρεια του κύκλου. Έτσι η παράσταση κατά Newman των δυο σπουδαιότερων διατάξεων, της καλυπτικής και της διαβαθμισμένης αποδίδονται ως εξής:



Σχήμα 8. (α) Καλυπτική διάταξη βουτανίου. Η διάταξη των υποκαταστατών του ενός άνθρακα είναι κατοπτρική αναπαράσταση των υποκαταστατών του άλλου ατόμου άνθρακα. (β) Διαβαθμισμένη διάταξη βουτανίου. Οι δεσμοί των υποκαταστατών του ενός ατόμου άνθρακα διχοτομούν τις γωνίες των δεσμών των υποκαταστατών του άλλου ατόμου άνθρακα.

Η διαβαθμισμένη διάταξη με $\varphi=180^0$ ονομάζεται *trans* διάταξη και είναι η πιο σταθερή από όλες τις διατάξεις επειδή η απόσταση μεταξύ των μεθυλομάδων είναι η μεγαλύτερη που γίνεται. Περιστροφή γύρω από τον απλό δεσμό μεταβάλλει τη γωνία φ και μετατοπίζει τη μεθυλομάδα του $C^{(3)}$ απέναντι του H (καλυπτική διάταξη) με αποτέλεσμα την ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων που αυξάνουν το ενεργειακό περιεχόμενο του μορίου και του προσδίδουν αστάθεια.

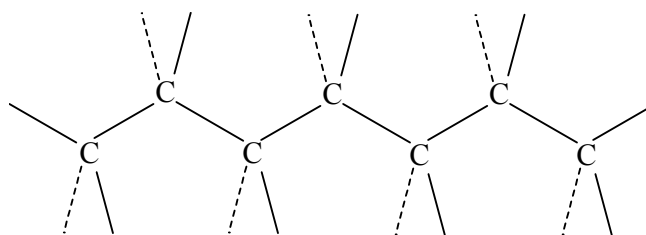


Σχήμα 9. Μεταβολή του ενεργειακού περιεχομένου, $V(\varphi)$ συναρτήσει της γωνίας φ .

Στο Σχήμα 9 φαίνεται η μεταβολή του ενεργειακού περιεχομένου του βουτανίου, $V(\varphi)$ ως συνάρτηση της γωνίας στρέψεως φ . Το διάγραμμα του Σχήματος 9 παρουσιάζει τρία ελάχιστα για $\varphi=\pi$, $\pi/3$ και $5\pi/3$. Οι διατάξεις που αντιστοιχούν σ' αυτά τα ελάχιστα λέγονται *trans*, *+gauche* και *-gauche*. Η μικρότερη τιμή της διάταξης *trans* δείχνει ότι η διάταξη έχει τη μεγαλύτερη σταθερότητα. Αν και οι δύο διατάξεις *gauche* είναι λίγο πιο ασταθείς από την *trans* και οι τρεις αυτές διατάξεις μπορούν να θεωρηθούν ως τρεις διαφορετικές καταστάσεις περιστροφής.

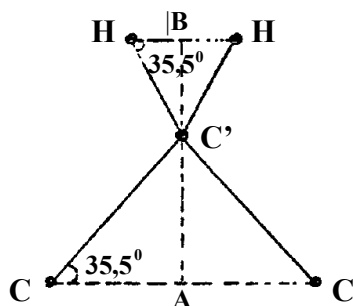
Τα μέγιστα του διαγράμματος για $\varphi=0$, $2\pi/3$ και $4\pi/3$ αντιστοιχούν σε καλυπτικές διατάξεις, που είναι διατάξεις μεγάλης αστάθειας.

Το διάγραμμα του βουτανίου μοιάζει με αυτό του πολυαιθυλενίου αν οι μεθυλομάδες αντικατασταθούν με δύο μακρομοριακές αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους μέσω του απλού δεσμού περιστροφής.



Αν υποθέσουμε ότι σε όλο το μήκος του μακρομορίου όλες οι διατάξεις είναι trans παίρνουμε το πλήρως εκτεταμένο μακρομόριο που τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν μορφή ζιγκ-ζαγκ.

Έστω ένα μακρομόριο πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος $M=140.000$ (η τιμή αυτή του M δεν είναι μέση τιμή γιατί πρόκειται για ένα μακρομόριο), τότε ο βαθμός πολυμερισμού είναι: $X = 140.000 / 28 = 5.000$ και το μακρομόριο έχει 10.000 άτομα άνθρακα, επειδή κάθε μονομερικό στοιχείο ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) έχει δύο άτομα άνθρακα. Αν υποθέσουμε ότι οι γωνίες των δεσμών C-C-C και H-C-H είναι 109° και το μήκος των δεσμών C-C και C-H είναι αντίστοιχα $0,154 \text{ nm}^*$ και $0,109 \text{ nm}$ τότε το μακρομόριο του πολυαιθυλενίου στη ζιγκ-ζαγκ διάταξη του θα έχει μήκος 1254 nm και πάχος περίπου $0,216 \text{ nm}$.



Υπολογισμός μήκους μακρομορίου (l) με 10.000 άτομα C

$$l = 10.000 \times (AC) = 10.000 \times \{(CC') \times \text{συν}\eta\mu 35,5^\circ\} = 10.000 \times (0,154 \text{ nm} \times 0,814) = 1254 \text{ nm}$$

Υπολογισμός πάχους μακρομορίου (d)

$$d = (AC') + 2(C'B) = \{(CC') \times \eta\mu 35,5^\circ\} + \{(C'H) \times \eta\mu 35,5^\circ\} = (0,154 \text{ nm} \times 0,581) + 2(0,109 \text{ nm} \times 0,581) = 0,216 \text{ nm}$$

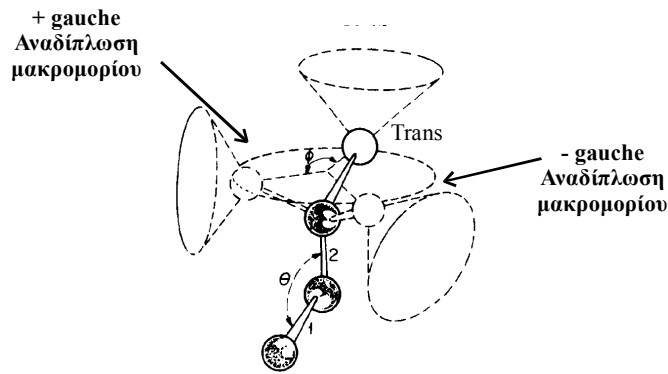
Αν μεγεθύνουμε ένα εκατομμύριο φορές το μακρομόριο θα μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα σύρμα μήκους 125 cm και διαμέτρου 0.03 cm. Τις διαστάσεις αυτές τις έχει ένα μακρομόριο πολυαιθυλενίου με $M=140.000$ όταν όλες οι διατάξεις κατά μήκος του μορίου είναι trans. Πόσο όμως αυτό αντιστοιχεί στην πραγματικότητα; Κάθε ομάδα τεσσάρων ατόμων κατά μήκος του μακρομορίου έχει εκλογή μεταξύ τριών σταθερών διατάξεων των trans, +gauche και -gauche. Επομένως σε πολυαιθυλένιο με 10.000 άτομα άνθρακα θα αντιστοιχούν $3^{10.000}$ διατάξεις από τις οποίες μόνο μία διάταξη θα αντιστοιχεί στη μορφή ζιγκ-ζαγκ. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η ζιγκ-ζαγκ διάταξη είναι η πιο σταθερή διάταξη, η πιο πιθανή διάταξη του μακρομορίου θα είναι μια αναδιπλωμένη διάταξη. Αυτή η αναδιπλωμένη διάταξη θα χαρακτηρίζεται από μια κατανομή trans και \pm gauche διατάξεων κατά μήκους του μακρομορίου. Η κατανομή των trans (t) και gauche (g) διατάξεων, που εξαρτάται από τη σχετική σταθερότητα των διατάξεων και από τη θερμοκρασία, δίνεται από το τύπο:

$$\frac{n_g}{n_t} = 2 e^{-\frac{\Delta \varepsilon}{RT}}$$

όπου n_g και n_t είναι ο αριθμός των gauche και trans διατάξεων, $\Delta \varepsilon$ η ενεργειακή διαφορά των δυο διατάξεων, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση προς $8,31 \times 10^{-3} \text{kJ deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ και T η απόλυτη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{K}$). Βάζουμε το 2 στην εξίσωση γιατί έχουμε δύο διατάξεις gauche (\pm).

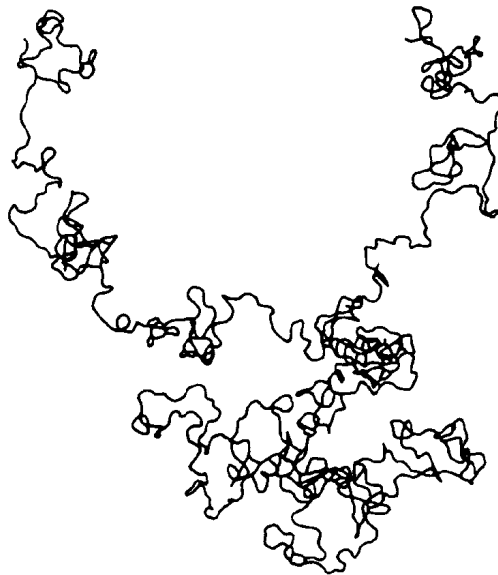
Για το πολυαιθυλένιο, $\Delta \varepsilon=3,34 \text{ kJ mol}^{-1}$. Οι τιμές λοιπόν του n_g/n_t στις θερμοκρασίες 100°K (-173°C), 200°K (-73°C) και 300°K ($+27^{\circ}\text{C}$) είναι αντίστοιχα: 0,036, 0,264 και 0,524. Οι τιμές αυτές δείχνουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τις gauche διατάξεις, με αποτέλεσμα να αναδιπλώνεται συνεχώς το μακρομόριο και επομένως να παίρνει συνεχώς μικρότερες διαστάσεις. (Σχήμα 10). Η ταχύτητα μεταβολής από μια πιθανή διάταξη στην άλλη εξ ίσου πιθανή εξαρτάται από το ΔE (Σχήμα 9) και παίζει σπουδαίο ρόλο στις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, όπως θα δούμε αργότερα. Στην πραγματικότητα λοιπόν το μακρομόριο του πολυαιθυλενίου, στη συνηθισμένη θερμοκρασία, θα έχει σχήμα σφαιρικό.

* $1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm}$



Σχήμα 10. Διαγραμματική παρουσίαση όλων των δυνατών θέσεων του τρίτου και τέταρτου σθένους

Αν μεγεθύνουμε ένα εκατομμύριο φορές το μακρομόριο του πολυαιθυλενίου με $M=140.000$ θα μπορούσε να αναπαρασταθεί καλύτερα με αναδιπλωμένο σύρμα, σχήματος σφαιρικού με διάμετρο ~ 4 cm. (Σχήμα 11)



Σχήμα 11. Μακρομόριο πολυαιθυλενίου στη συνηθισμένη θερμοκρασία.

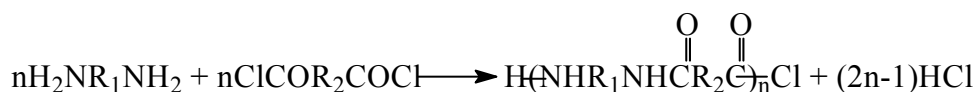
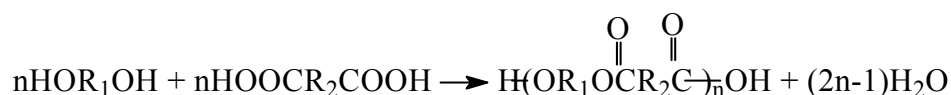
Πρέπει να τονιστεί εδώ ότι οι διατάξεις (conformations) διαφέρουν από τις διαμορφώσεις (configurations) στο ότι μια διάταξη προέρχεται από μια άλλη με περιστροφή γύρω από απλό δεσμό, ενώ μια διαμόρφωση προέρχεται από μια άλλη μόνο με σπάσιμο δεσμού.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

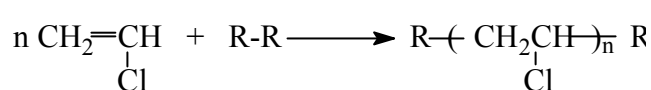
Διαίρεση αντιδράσεων πολυμερισμού

Πρώτος ο Carothers, το 1929, ταξινόμησε τις αντιδράσεις πολυμερισμού, ανάλογα με τα προϊόντα τους, σε δυο μεγάλες κατηγορίες, στις αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως και στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης.

Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) εκτός από τα πολυμερή σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, π.χ. H₂O, NH₃, HCl κλπ.

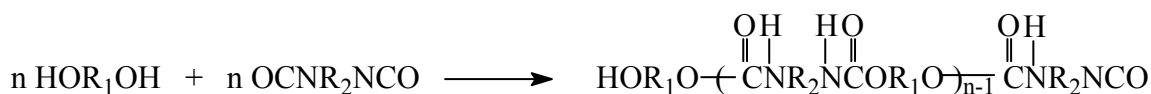


Αντίθετα στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (polyaddition) δεν έχουμε σχηματισμό ενώσεων με μικρό μοριακό βάρος.



(όπου R-R ένωση που μπορεί να δώσει ελεύθερες ρίζες.)

Εκείνη την εποχή η διαίρεση του Carothers ήταν ικανοποιητική, σύντομα όμως διαπιστώθηκε ότι αποτύχανε σε ορισμένες περιπτώσεις. Π.χ. ο σχηματισμός πολυουρεθάνης από μια διόλη και ένα ισοκυανικό εστέρα



σύμφωνα με τη διαίρεση του Carothers ταξινομείται στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (επειδή δε σχηματίζεται ένωση με μικρό μοριακό βάρος) ενώ είναι μια τυπική αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

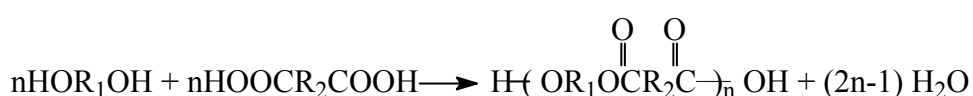
Το 1937, ο Flory ταξινόμησε τις αντιδράσεις πολυμερισμού, ανάλογα με το μηχανισμό τους, σε σταδιακές (step-reactions) και σε αλυσωτές αντιδράσεις (chain-reactions) πολυμερισμού.

Στις σταδιακές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά από αντιδράσεις δραστικών ομάδων (-COCl, -OH, -NH₂, -COOH, -NCO κλπ), ενώ στις

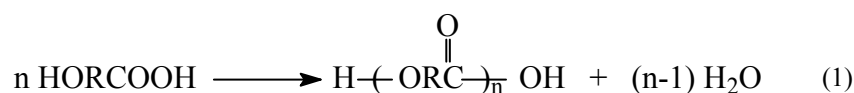
αλυσωτές αλυσίδες το πολυμερές σχηματίζεται πολύ γρήγορα με τη βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων (αντιδράσεις: ελευθέρων ριζών, ανιόντων, κατιόντων). Έτσι ο σχηματισμός πολυουρεθάνης, σύμφωνα με τη διαίρεση του Flory, ταξινομείται πολύ λογικά στις σταδιακές αντιδράσεις.

ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

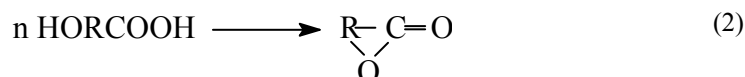
Γενικά, οι σταδιακές αντιδράσεις χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι αντιδράσεις, στις οποίες λαμβάνουν μέρος δυο μονομερή, που το καθένα διαθέτει δυο όμοιες δραστικές ομάδες, π.χ.



Στη δεύτερη κατηγορία σταδιακών αντιδράσεων τα μονομερή έχουν δυο διαφορετικές δραστικές ομάδες.



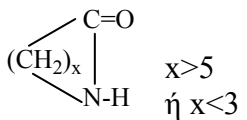

Εκτός από την αντίδραση (1) είναι πιθανή και η αντίδραση σχηματισμού κυκλικού προϊόντος.

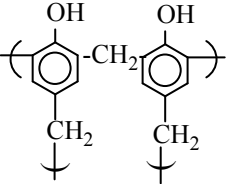
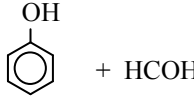
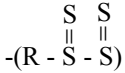
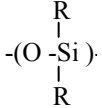
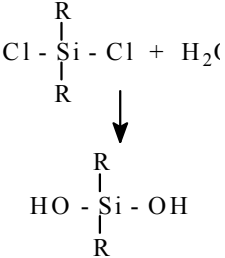
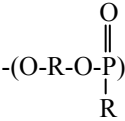


Το αν θα γίνει η αντίδραση (1) ή (2) εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα που έχει η ομάδα R. Αν η ομάδα R έχει 3 άτομα τότε θα γίνει η αντίδραση (2) επειδή μπορεί να σχηματιστεί πενταμελής δακτύλιος, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα. Αν η ομάδα R έχει 4 ή 5 άτομα άνθρακα τότε και οι δυο αντιδράσεις, (1) και (2), επειδή οι εξαμελείς και επταμελείς δακτύλιοι χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή σταθερότητα. Αν το R έχει λιγότερο από 3 και περισσότερο από 5 άτομα άνθρακα σχηματίζεται αποκλειστικά και μόνο πολυμερές (αντίδραση (1)).

Η δομή, οι ιδιότητες και οι χρήσεις των σπουδαιότερων πολυμερών που προέρχονται από σταδιακές αντιδράσεις δίνονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Δομή, Ιδιότητες και Χρήσεις Πολυμερών Σταδιακού Πολυμερισμού

| Όνομασία | Δομική μονάδα | Μονομερή ή μονομερές | Ιδιότητες (Χρήσεις) |
|--------------------|--|--|---|
| Πολυαμίδια ή Nylon | $-(\text{NH-R-NH-CO-R}'\text{-CO})-$ | $\text{H}_2\text{NRNH}_2 + \text{HOOCR}'\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{NRNH}_2 + \text{ClOCR}'\text{COCl}$ H_2NRCOOH  | Καλή αντοχή στον εφελκυσμό και στη τριβή. Καλή ελαστικότητα. Αντίσταση στην υγρασία και διαλύτες (Ίνες, πλαστικά) |
| Πολουρεθάνες | $-(\text{OROCO-NH-R}'\text{-NH-CO})-$ | $\text{HO-R-OH} + \text{O=C=N-R}'\text{-N=C=O}$ | Καλή αντοχή στη τριβή. Καλή ελαστικότητα. Καλή αντίσταση στα ορυκτέλαια, διαλύτες κλπ. (Ελαστομερή, ίνες, επικαλυπτικά και αφρώδη πλαστικά) |
| Πολουρίες | $-(\text{NH-R-NH-CO-NH-R}'\text{-NH-CO})-$ | $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{O=C=N-R}'\text{-N=C=O}$ | Υψηλό T_g . Καλή αντίσταση στα ορυκτέλαια και διαλύτες. (Μικρή βιομηχανική εφαρμογή) |
| Πολυεστέρες | $-(\text{O-R-O-CO-R}'\text{-CO})-$ | $\text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R}'\text{-COOH}$ $\text{HO-R-OH} + \text{ClCO-R}'\text{-COCl}$ HO-R-COOH | Υψηλό T_g και T_m . Καλές μηχανικές ιδιότητες. Καλή αντίσταση στους διαλύτες και στα ορυκτέλαια. (φίλμ, ίνες) |
| Πολυαιθέρες | $-(\text{R-O})-$ |  | Καλές μηχανικές ιδιότητες. (Θερμοπλαστικά, φιλμ) |
| Πολυανθρακικά | $-(\text{O-R-O-CO})-$ | $\text{HO-R-OH} + \text{Cl-CO-Cl}$ | Καλές μηχανικές ιδιότητες. Σταθερότητα στη θέρμανση και οξείδωση. Αυτόσβεση. |

| | | | (Θερμοπλαστικά) |
|-------------------------------|--|--|--|
| Όνομασία | Δομική μονάδα | Μονομερή ή μονομερές | Ιδιότητες (Χρήσεις) |
| Πολυακετάλες | $-(O-R-O-CH_2)-$ | $HO-R'OOH + R''O-CH_2-OR''$ | Μέτριες φυσικές ιδιότητες (Μικρή βιομηχανική εφαρμογή) |
| Πολυανυδρίτες | $-(CO-R-CO-O)-$ | $HOOC-R-COOH$ | Μέτριο T_g και T_m . Μέτριες μηχανικές ιδιότητες. (Μικρή βιομηχανική εφαρμογή) |
| Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης |  |  | Καλές διηλεκτρικές ιδιότητες. Καλή αντίσταση στη θερμότητα και στους περισσότερους διαλύτες. (ηλεκτρικά είδη, κόλλες) |
| Πολυσουλφίδια | $-(R-S_x)-$  | $Cl-R-Cl + Na_2S_x$ $Cl-R-Cl + Na_2S_4$ | Κακή αντίσταση στη θερμότητα. Κακές μηχανικές ιδιότητες. Εξαιρετική αντίσταση στα ορυκτέλαια, στους διαλύτες, στο O_2 , O_3 κλπ. (κόλλες) |
| Πολυσιλοξάνες ή σιλικόνες |  |  | Καλές φυσικές ιδιότητες σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Καλή αντίσταση στο O_2 , O_3 , στους διαλύτες, στα ορυκτέλαια, κλπ. (ελαστομερή, κόλλες, χειρουργικά εργαλεία) |
| πολυφωσφορικά |  | $HO-R-OH + Cl-P(=O)(R)-Cl$ | Καλή αντοχή στη θερμότητα και στη καύση (κόλλες για γυαλί κλπ) |

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6, τα πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού έχουν τις παρακάτω χαρακτηριστικές ομάδες:

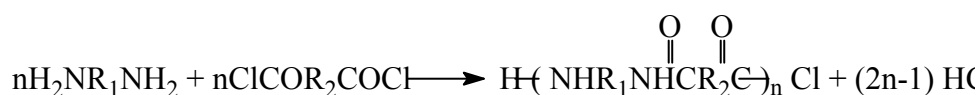
| | | | |
|------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|
| -NH-CO- | πολυαμίδια | -O-CH ₂ -O- | πολυακετάλες |
| -O-CO-NH- | πολυουρεθάνες | -CO-O-CO- | πολυανυδρίτες |
| -NH-CO-NH- | πολυουρίες | S _x ή -(S=S)-(S=S)- | πολυσουλφίδια |
| -O-CO- | πολυεστέρες | -Si-O- | πολυσιλοξάνες ή πολυσιλικόνες |
| -O- | πολυαιθέρες | -O-P-O- O | πολυφωσφορικά |
| -O-CO-O- | πολυανθρακικά | | |

Τύποι σταδιακών αντιδράσεων

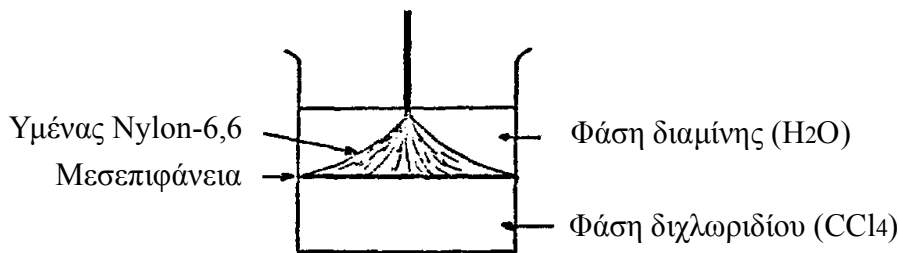
Τέσσερις κυρίως αντιδράσεις δραστικών ομάδων οδηγούν σε πολυμερή με σχετικά μεγάλο μοριακό βάρος ($M_n \sim 30.000$).

1. Αντίδραση Schotten-Baumann

Είναι η αντίδραση, στη συνηθισμένη θερμοκρασία ενός διχλωριδίου διοξέος και μιας διόλης ή διαμίνης. Παράδειγμα αυτού του τύπου είναι η παρασκευή του Nylon-6,6.



Το διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος διαλύεται σε CCl₄ και η εξαμεθυλενοδιαμίνη σε υδατικό διάλυμα NaOH. Το πολυμερές που σχηματίζεται στη μεσεπιφάνεια των δυο φάσεων (CCl₄-H₂O) μπορεί να απομακρυνθεί υπό μορφή νήματος (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Παρασκευή Nylon-6,6.

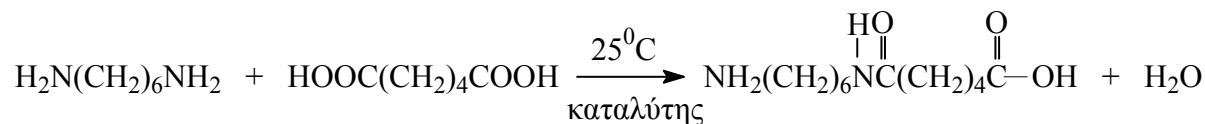
Επειδή η αντίδραση αυτή γίνεται στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι πολύ χρήσιμη για την παρασκευή πολυμερών που είναι ασταθή σε μεγάλες θερμοκρασίες.

2. Άμεση αντίδραση διοξέος και διόλης ή διαμίνης

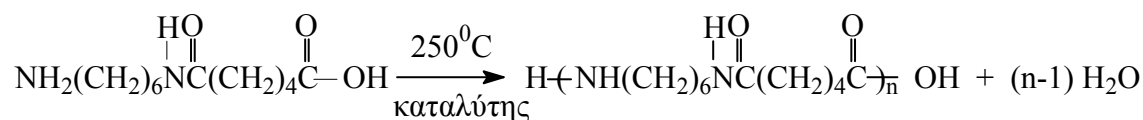
Η αντίδραση αυτή συνήθως γίνεται με τη βοήθεια καταλύτου (π.χ. π-τολουολοσουλφονικό οξύ) και σε μεγάλες σχετικά θερμοκρασίες (150-350⁰C). Το νερό που σχηματίζεται κατά την αντίδραση πρέπει να απομακρύνεται, γιατί αλλιώς η απόδοση της αντίδρασης θα είναι πολύ μικρή (αμφίδρομη αντίδραση).

Επίσης για να πάρουμε πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη πρέπει να χρησιμοποιούμε ακριβώς στοιχειομετρικές ποσότητες των δυο αντιδραστηρίων, πράγμα το οποίο απαιτεί μεγάλη καθαρότητα του διοξέος και της διόλης ή της διαμίνης.

Συνήθως στην αρχή παρασκευάζουμε το απλό άλας π.χ. το εξαμεθυλενοαδιπαμίδιο

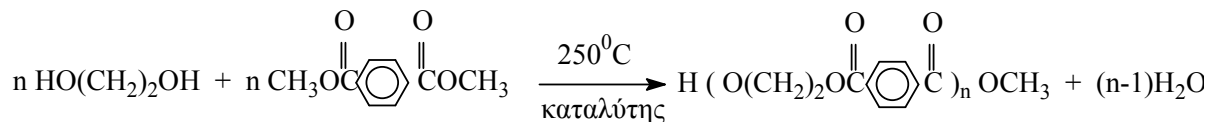


στο οποίο υπάρχουν ακριβώς στοιχειομετρικές ποσότητες -NH₂ και -COOH. Το πολυμερές σχηματίζεται με θέρμανση του εξαμεθυλενοαδιπαμίδιου στους 250⁰C.



3. Αντίδραση διεστέρα και διόλης (μετεστεροποίηση)

Μ' αυτή τη μέθοδο παρασκευάζεται βιομηχανικά το Terylene σύμφωνα με την αντίδραση:



Η μέθοδος αυτή είναι η πιο πρακτική για την παρασκευή πολυεστέρων, γιατί γίνεται πολύ γρήγορα και γιατί τα αντιδραστήρια καθαρίζονται πολύ εύκολα.

4. Αντίδραση διόλης και δισοκυανικού εστέρα

Η αντίδραση αυτή γίνεται παρουσία ενός βασικού καταλύτου π.χ. μιας διαμίνης και οδηγεί στο σχηματισμό πολυουρεθάνης. Παράδειγμα είναι η αντίδραση 1,4-βουτανودیόλης και 1,6-εξανοδισοκυανικού εστέρα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Έλεγχος μοριακού βάρους σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού

Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μοριακό βάρος τους. Συνήθως, όσο αυξάνει το μοριακό βάρος των πολυμερών καλυτερεύουν οι ιδιότητες τους, αλλά συγχρόνως αυξάνει και το ιξώδες τους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται προβλήματα κατά την κατεργασία τους. Π.χ. το Nylon-6,6 πρέπει να έχει $\langle M \rangle_n$ μεταξύ 12.000 και 13.000 για να μπορεί να δώσει ίνες με ικανοποιητική αντοχή και για να μπορεί να κατεργαστεί εύκολα.

Η παρασκευή επομένως πολυμερών με προκαθορισμένο μοριακό βάρος παίζει σπουδαίο ρόλο στη βιομηχανία πλαστικών.

Εξίσωση Carothers

Έστω N_0 ο αρχικός αριθμός $-\text{COOH}$ ή $-\text{OH}$ ή μορίων του μονομερούς $\text{HOOC}-\text{R}-\text{OH}$ και N ο αριθμός των $-\text{COOH}$ που παραμένουν μετά από χρόνο t , τότε ο

αριθμός των -COOH που έχουν αντιδράσει θα είναι φυσικά $N_0 - N$. Η έκταση πολυμερισμού, p (extent of polymerization) στο χρόνο t , δίνεται από την εξίσωση:

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \text{ή} \quad N = N_0(1 - p) \quad \text{ή} \quad \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 - p} \quad (1)$$

Το πρώτο μέλος της τελευταίας εξίσωσης δεν είναι τίποτα άλλο από το μέσο βαθμό πολυμερισμού κατ' αριθμό, $\langle X \rangle_n$, και η (1) γίνεται:

Η εξίσωση (2) είναι η εξίσωση Carothers και συνδέει το $\langle X \rangle_n$ με την έκταση

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{1 - p} \quad (2)$$

πολυμερισμού.

Στην περίπτωση αντιδράσεων ενός διοξέος και μιας διόλης ή διαμίνης (στοιχειομοτρική αναλογία), η (2) γίνεται:

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{2(1 - p)} \quad (3)$$

γιατί το μονομερικό στοιχείο αποτελείται από ένα μόριο διοξέος και ένα μόριο διόλης ή διαμίνης.

Όπως φαίνεται από τις εξισώσεις (2) και (3), μπορούμε να πετύχουμε ένα ορισμένο $\langle X \rangle_n$ ή $\langle M \rangle_n$ αν σταματήσουμε την αντίδραση σε μια ορισμένη έκταση πολυμερισμού είτε με απότομη είτε με προσθήκη μιας περίσσειας μονοκαρβονικού οξέος π.χ. CH_3COOH . Η έκταση πολυμερισμού, p , προσδιορίζεται σε κάθε στιγμή με ογκομέτρηση των -COOH.

Για να πετύχουμε π.χ. Nylon-6,6 με $\langle M \rangle_n$ 12.000-13.000 δηλαδή $\langle X \rangle_n = 53-58$ ($\langle X \rangle_n = \langle M \rangle_n / M_0$, $M_0 = 225$) θα πρέπει να σταματήσουμε την αντίδραση όταν $p = 0.99$ (99%).

Στοιχειομετρικός έλεγχος του $\langle M \rangle_n$

Πολλές φορές το μοριακό βάρος ελέγχεται, αν χρησιμοποιηθεί μια ορισμένη περίσσεια του ενός εκ των δύο μονομερών. Π.χ. περίσσεια διαμίνης, στην αντίδραση διαμίνης και διοξέος, θα δώσει ένα πολυμερές με δυο αμινομάδες στα άκρα του, που είναι αδύνατο να αντιδράσουν μετά από την κατανάλωση όλων των $-\text{COOH}$. Έτσι το μοριακό βάρος θα είναι μικρότερο από εκείνο που θα παίρναμε εάν είχαμε στοιχειομετρικές ποσότητες μονομερών.

Έστω η αντίδραση μιας διόλης A-A και ενός διοξέος B-B και ότι:

N_A = αρχικός αριθμός των ομάδων A (OH)

N_B = αρχικός αριθμός των ομάδων B (COOH)

$N_A/N_B = r$ ($N_A < N_B$)

Εάν p είναι η έκταση πολυμερισμού των ομάδων A τότε pr θα είναι η έκταση πολυμερισμού των ομάδων B.

Ο συνολικός αριθμός των μονομερικών στοιχείων είναι: $(N_A + N_B) / 4$ ή $N_A(1 + 1/r) / 4$

Ο συνολικός αριθμός των ακροομάδων ($-\text{OH}$ και $-\text{COOH}$) σε χρόνο t είναι:

$$N_A(1-p) + N_B(1-pr) = N_A \left\{ (1-p) + \left(\frac{1-pr}{r} \right) \right\}$$
$$\frac{1}{2} N_A \left\{ (1-p) + \left(\frac{1-pr}{p} \right) \right\}$$

Επομένως ο αριθμός των μορίων σε χρόνο t είναι:

και

$$\langle X \rangle_n = \frac{\text{Αριθμός μονομερών στοιχείων}}{\text{Αριθμός μορίων σε χρόνο } t} = \frac{N_A(1 + \frac{1}{r})/4}{\frac{N_A}{2} \left\{ (1-p) + \left(\frac{1-pr}{r} \right) \right\}}$$

και

$$2 \langle X \rangle_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} \quad (4)$$

Για $p=1$ δηλαδή έκταση πολυμερισμού 100% η (4) γίνεται:

$$2 \langle X \rangle_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (5)$$

Όπως φαίνεται από τη σχέση (5) μπορούμε να πετύχουμε ένα ορισμένο $\langle X \rangle_n$ αν ρυθμίσουμε το r δηλαδή την περίσσεια του ενός μονομερούς ως προς το άλλο, με την προϋπόθεση όμως ότι θα αφήσουμε την αντίδραση να προχωρήσει μέχρι το τέλος ($p=1$). Επίσης από τη σχέση (4) φαίνεται ότι μπορούμε να πετύχουμε ένα ορισμένο $\langle X \rangle_n$ αν ρυθμίσουμε το p και το r .

Το $\langle X \rangle_n$ ελέγχεται επίσης αν σε στοιχειομετρικές ή όχι ποσότητες των A-A και B-B προστεθεί ένα μονοδραστικό αντιδραστήριο π.χ. -B από την αρχή. Οι εξισώσεις (4) και (5) ισχύουν μόνο που:

$$r = \frac{N}{N_A + 2N_X} \quad (6)$$

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_X} \quad (7)$$

N_X είναι ο αριθμός των δραστικών ομάδων (B) του μονοδραστικού αντιδραστήριου -B.

Παράδειγμα

Πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε ένα πολυεστέρα με $\langle X \rangle_n=30$ από την αντίδραση διόλης και διοξέος;

α) Αν σταματήσουμε την αντίδραση όταν $p=0.98$ (εξίσωση Carothers) και χρησιμοποιήσουμε στοιχειομετρικές ποσότητες διόλης και διοξέος.

β) Αν αφήσουμε την αντίδραση να προχωρήσει μέχρι 100% ($p=1$) και χρησιμοποιήσουμε 0.97 mol διόλης και 1 mol διοξέος (εξίσωση (4)).

γ) Αν προσθέσουμε από την αρχή σε ισομοριακές ποσότητες διόλης (1 mol) και διοξέος (1 mol), 0.015 mol μονοκαρβονικού οξέος (εξισώσεις (4) και (5)) και αφήσουμε την αντίδραση μέχρι $p=1$.

δ) Αν προσθέσουμε από την αρχή σε μίγμα διόλης (0.99 mol) και διοξέος (1 mol), 0.01 mol μονοκαρβονικού οξέος (εξισώσεις (4) και (6)) και αφήσουμε την αντίδραση μέχρι $p=1$.

Φυσικά μπορούμε να υπολογίσουμε το r και το N_x για κάθε p με τη βοήθεια των εξισώσεων (3), (5) και (6).

Στην περίπτωση ενός διδραστικού μονομερούς με διαφορετικές ομάδες π.χ. A-B (A: -OH και B: -COOH) εύκολα αποδεικνύεται ότι ισχύουν οι σχέσεις:

$$\langle X \rangle_n = \frac{1+r}{1+r-2pr} \quad \text{και} \quad \langle X \rangle_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (p=1) \quad (8)$$

$$\text{με } r = N_A / (N_A + N_B) \quad (9) \quad (\text{επειδή πάντα } N_A = N_B)$$

Αν $R = N_x / N_A$ τότε η (8) παίρνει τη μορφή

$$\langle X \rangle_n = \frac{R+2}{R}$$

Παράδειγμα

Πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε πολυεστέρα με $\langle X \rangle_n = 30$ από μονομερές τύπου HO-R-COOH;

α) Αν σταματήσουμε την αντίδραση όταν $p=0.97$ (εξίσωση Carothers)

β) Αν προσθέσουμε από την αρχή σε 1 mol OH-R-COOH 0.07 mol μονοκαρβονικού οξέος και αφήσουμε την αντίδραση μέχρι $p=1$.

Φυσικά μπορούμε να υπολογίσουμε το R για κάθε p με τη βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων.

Έλεγχος κατανομής μοριακών βαρών

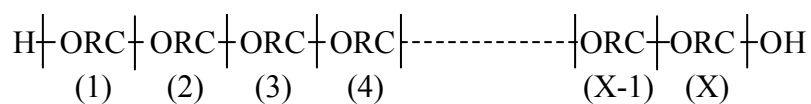
Τα πολυμερή των σταδιακών πολυμερισμών χαρακτηρίζονται από μια κατανομή μοριακών βαρών, επειδή οι σταδιακές αντιδράσεις έχουν στατιστικό χαρακτήρα. Όπως το μοριακό βάρος έτσι και η κατανομή μοριακών βαρών παίζει σπουδαίο ρόλο στις ιδιότητες των πολυμερών. Δεν αρκεί δηλαδή να έχουμε ένα κατάλληλο μέσο μοριακό βάρος αλλά πρέπει και η κατανομή μοριακών βαρών να είναι μικρή, αλλιώς οι ιδιότητες του πολυμερούς δε θα είναι ικανοποιητικές.

Είναι καλό λοιπόν να μπορούμε να προβλέψουμε την κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών των σταδιακών αντιδράσεων.

Όπως είδαμε, ο συντελεστής I , που είναι ένα μέτρο της κατανομής των μοριακών βαρών, δίνεται από τη σχέση $I = \langle M \rangle_w / \langle M \rangle_n$. Για να υπολογίσουμε λοιπόν το I αρκεί να υπολογίσουμε, στατιστικά, το $\langle M \rangle_w$ και το $\langle M \rangle_n$.

Έστω N_0 ο αρχικός αριθμός $-\text{COOH}$ του μονομερούς HO-R-COOH και N ο αριθμός των $-\text{COOH}$ που παραμένουν μετά από χρόνο t . Σε μια στατιστική ανάλυση, η έκταση του πολυμερισμού, p , μετά από χρόνο t , ορίζεται ως η πιθανότητα που έχει η ομάδα $-\text{COOH}$ να αντιδράσει σε χρόνο t .

Αν τη στιγμή t θεωρήσουμε ένα μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού X , αυτό θα αποτελείται από $(1-X)$ $-\text{COOH}$ που έχουν αντιδράσει και ένα στην άκρη του μακρομορίου που δεν θα έχει αντιδράσει.



Μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού X , δηλαδή με $(X-1)$ εστεροποιημένα $-\text{COOH}$ και ένα ελεύθερο.

Η πιθανότητα που έχει το $-\text{COOH}$ του μονομερούς στοιχείου (1) να είναι εστεροποιημένο είναι p . Επίσης η πιθανότητα του $-\text{COOH}$ του μονομερούς στοιχείου (2) να είναι εστεροποιημένο είναι πάλι p κ.ό.κ. Η πιθανότητα λοιπόν να έχει ένα μακρομόριο $(X-1)$ εστεροποιημένα $-\text{COOH}$ είναι p^{X-1} . Η πιθανότητα τώρα που έχει το ακραίο $-\text{COOH}$ να μην είναι εστεροποιημένο είναι $(1-p)$. Έτσι, η πιθανότητα που έχει το μακρομόριο να περιέχει X μονομερή είναι:

$$P_x = (1-p) p^{X-1}$$

Το P_x εκφράζει επίσης και το ποσοστό των μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού X μετά από χρόνο t .

Ο ολικός αριθμός μακρομορίων που έχουν X μονομερή στοιχεία είναι λοιπόν:

$$N_x = N(1-p) p^{X-1} \quad (10)$$

Αν εφαρμόσουμε τη σχέση που δίνει το $\langle M \rangle_n$ στην περίπτωση μας θα έχουμε:

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_x X M_0}{N}$$

(M_0 = μοριακό βάρος μονομερούς στοιχείου)

Αντικατάσταση του N_x με το ίσο του (εξίσωση (10)) δίνει τη σχέση:

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N(1-p)p^{x-1}xM_0}{N} \quad \eta \quad \langle M \rangle_n = M_0(1-p)\sum xp^{x-1} \quad (11)$$

Επειδή $\sum xp^{x-1} = 1 / (1-p)^2$ η (11) γίνεται:

$$\langle M \rangle_n = \frac{M_0}{1-p} \quad (12)$$

Η (3) που βγήκε από στατική ανάλυση είναι η εξίσωση Carothers.

Επειδή $N = N_0(1-p)$ η (10) γίνεται:

$$N_x = N_0(1-p)^2 p^{x-1} \quad (13)$$

Το βάρος των μακρομοριών με βαθμό πολυμερισμού X , w_x , δίνεται από τη σχέση:

$$w_x = N_x x M_0 \quad (14)$$

Αντικατάσταση της (13) στη (14) δίνει:

$$w_x = N_0(1-p)^2 p^{x-1} x M_0 \quad (17)$$

Αν εφαρμόσουμε τη σχέση που δίνει το $\langle M \rangle_w$ στην περίπτωση μας θα έχουμε:

$$\begin{aligned} \langle M \rangle_w &= \frac{\sum w_x x M_0}{N_0 M_0} \\ &\eta \\ \langle M \rangle_w &= \frac{\sum N_0(1-p)^2 p^{x-1} x^2 M_0^2}{N_0 M_0} \\ &\eta \\ \langle M \rangle_w &= M_0(1-p)^2 \sum x^2 p^{x-1} \end{aligned} \quad (18)$$

Επειδή $\sum x^2 p^{x-1} = (1+p) / (1-p)^3$ η (18) γίνεται:

$$\langle M \rangle_w = \frac{M_0(1-p)}{1+p} \quad (19)$$

Ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών, $I = \langle M \rangle_n / \langle M \rangle_w$, με βάση τις εξισώσεις (12) και (19), παίρνει τη μορφή:

$$I = (1+p) \quad (20)$$

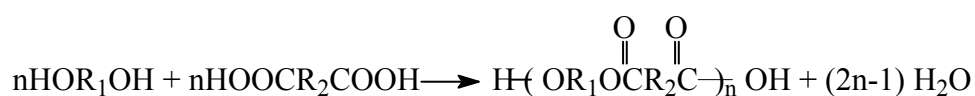
Για $p=1$ το $I=2$.

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (20), μπορούμε να πετύχουμε ένα ορισμένο Ι αν σταματήσουμε την αντίδραση σε μια ορισμένη έκταση πολυμερισμού, p.

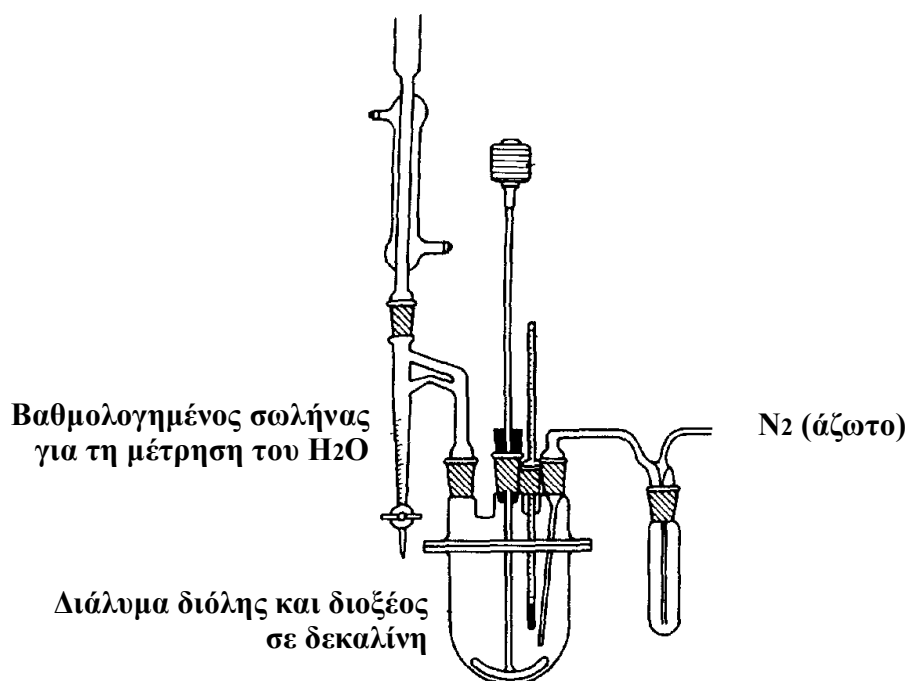
Με τη βοήθεια των εξισώσεων (1)-(9) και της (20) μπορούμε να παρασκευάσουμε πολυμερή με προκαθορισμένο μοριακό βάρος και με προκαθορισμένη κατανομή μοριακών βαρών.

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων

Μπορούμε να μελετήσουμε την κινητική μιας σταδιακής αντίδρασης π.χ. μιας διόλης και ενός διοξέος



αν παρακολουθήσουμε είτε τη μεταβολή της συγκέντρωσης των $-\text{COOH}$ με τιτλοδότηση είτε την ποσότητα του νερού που σχηματίζεται κατά την πολυεστεροποίηση (Σχήμα 13)



Σχήμα 13. Κατάλληλη συσκευή για την παρακολούθηση της ποσότητας του νερού που σχηματίζεται κατά την εστεροποίηση.

Είναι γνωστό ότι οι αντιδράσεις εστεροποίησης καταλύονται από οξέα. Απουσία καταλύτη ένα δεύτερο μόριο διοξέος χρησιμεύει ως καταλύτης.

Έχει αποδειχτεί πειραματικά, ότι η σταθερά ταχύτητας εστεροποίησης σε ομόλογες σειρές φθάνει πολύ γρήγορα σε μια οριακή τιμή που είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους της αλκοόλης και του οξέος. Επίσης η σταθερά ταχύτητας

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = K[COOH]^2[OH] \quad (1)$$

εστεροποίησης είναι η ίδια για μονοδραστικά και διδραστικά μόρια, αρκεί οι δυο δραστικές ομάδες να μην βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους, να χωρίζονται π.χ. τουλάχιστον από 4-6 ομάδες $-CH_2-$. Επομένως:

Αν χρησιμοποιήσουμε ισομοριακό μίγμα διόλης και διοξέος, τότε σε κάθε στιγμή ο αριθμός των $-COOH$ θα είναι ίσος με τον αριθμό των $-OH$ και η (1) θα γίνει:

$$-\frac{dN}{dt} = KN^3 \quad \text{ή} \quad -\frac{dN}{N^3} = Kdt \quad (2)$$

Ολοκλήρωση της (2) δίνει:

$$\frac{1}{2N^2} = Kt + K' \quad (3)$$

όπου K' η σταθερά ολοκλήρωσης. Για $t=0$, $N=N_0$ (N_0 = αρχικός αριθμός $-COOH$) και επομένως $K' = 1/2N_0^2$. Η (3) λοιπόν γίνεται:

$$\frac{1}{2N^2} = Kt + \frac{1}{2N_0^2} \quad \text{ή} \quad \left(\frac{N_0}{N}\right)^2 = 1 + 2KN_0^2t \quad (4)$$

Επειδή $N_0/N = 2\langle X \rangle_n$ η (4) γίνεται:

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{2}(1 + 2KN_0^2t)^{1/2} \quad (5)$$

Ας εξετάσουμε τώρα την κινητική της αντίδρασης παρουσία ενός καταλύτη π.χ. p-τολουολοσουλφονικού οξέος. Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη εξίσωση:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = K_a[H^+][COOH][OH] \quad (6)^{60}$$

όπου $[H^+]$ η συγκέντρωση του καταλύτη η οποία παραμένει σταθερή και επομένως η (6) γράφεται:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = K[COOH][OH] \quad (7)$$

$$(K = K_a[H])$$

Για ισομοριακό μίγμα διόλης και διοξέος η (7) γίνεται:

$$-\frac{dN}{dt} = KN^2 \quad \text{ή} \quad -\frac{dN}{N^2} = Kdt \quad (8)$$

Ολοκλήρωση της (8) δίνει:

$$\frac{1}{N} = Kt + K' \quad (9)$$

$$\frac{1}{N} = Kt + \frac{1}{N_0}$$

όπου K' η σταθερά ολοκλήρωσης ίση με $1/N_0$. Επομένως η (9) γίνεται:

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{2}(1 + KN_0t) \quad (10)$$

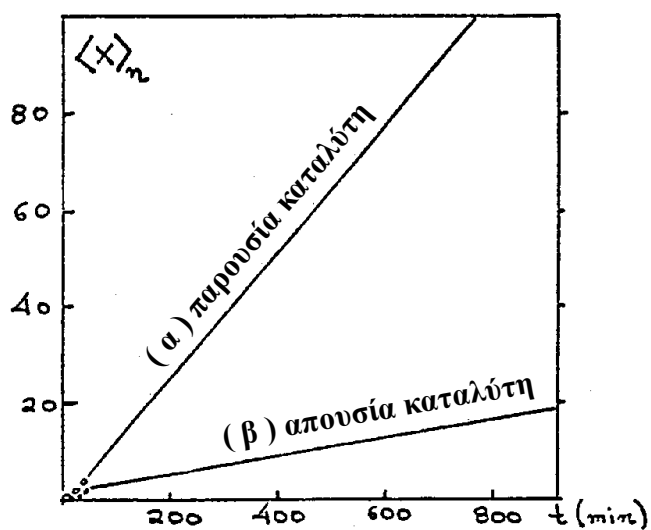
ή

$$\frac{N_0}{N} = 1 + KN_0t$$

Από τη σύγκριση των τελικών εξισώσεων απουσία καταλύτη, (5), και παρουσία καταλύτη (10), μπορούμε να βγάλουμε τα παρακάτω συμπεράσματα:

α) Το μοριακό βάρος των πολυμερών των σταδιακών αντιδράσεων εξαρτάται από το χρόνο και

β) Παρουσία καταλύτη η πολυεστεροποίηση γίνεται πολύ πιο γρήγορα (Σχήμα 14).

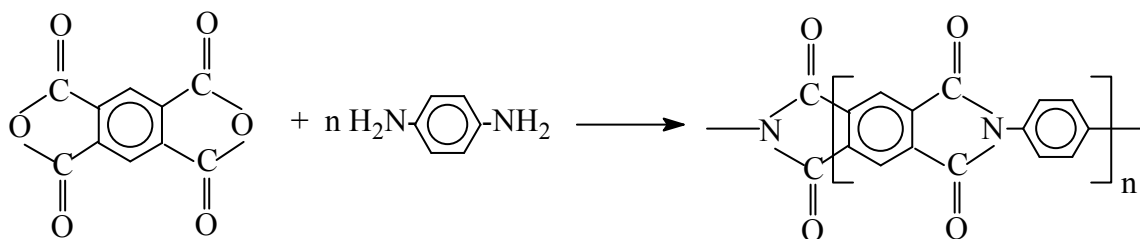


Σχήμα 14. Αντίδραση διόλης και διοξέος παρουσία καταλύτη (α) και απουσία καταλύτη (β).

Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

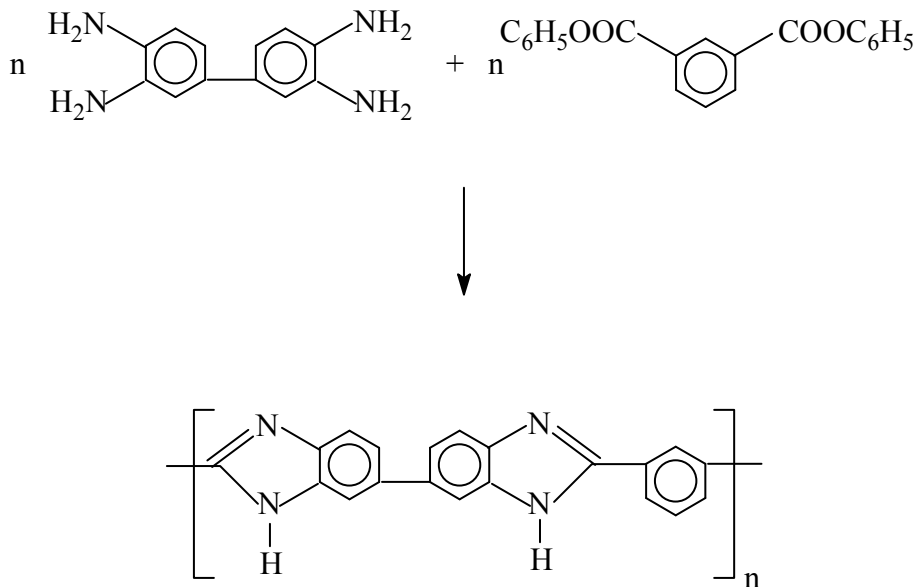
1. Πολυμερή ανθεκτικά στη θέρμανση

Με τη βοήθεια των σταδιακών αντιδράσεων μπορούμε να παρασκευάσουμε πολυμερή που αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες (500⁰-600⁰C) π.χ.



πυρομελλιτικός
διανυδρίτης

Πολυιμίδιο



πολυβενζιμιδαζόλιο

2. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

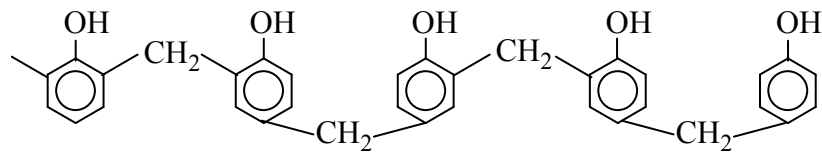
Όπως είδαμε, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή όταν θερμανθούν, πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, μεταβάλλουν τις ιδιότητες τους όχι αντιστρεπτά και αυτό γιατί με τη θέρμανση σχηματίζονται δύσκαμπτα δικτυωμένα πολυμερή. Η παρασκευή τους συνήθως γίνεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται το προπολυμερές (prepolymer) που έχει μικρό μοριακό βάρος και είναι εύκαμπτο (ευθύγραμμα μακρομόρια) και στο δεύτερο στάδιο σχηματίζεται το δύσκαμπτο τελικό προϊόν που αποτελείται από δικτυωμένα μακρομόρια.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή βρίσκουν μεγάλη χρήση στη βιομηχανία γιατί από αυτά παρασκευάζονται αντικείμενα με μεγάλη αντοχή στη θέρμανση π.χ. ηλεκτρικές μπρίζες κλπ.

Με τη βοήθεια των σταδιακών αντιδράσεων μπορούμε να παρασκευάσουμε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Μερικά παραδείγματα δίνονται παρακάτω:

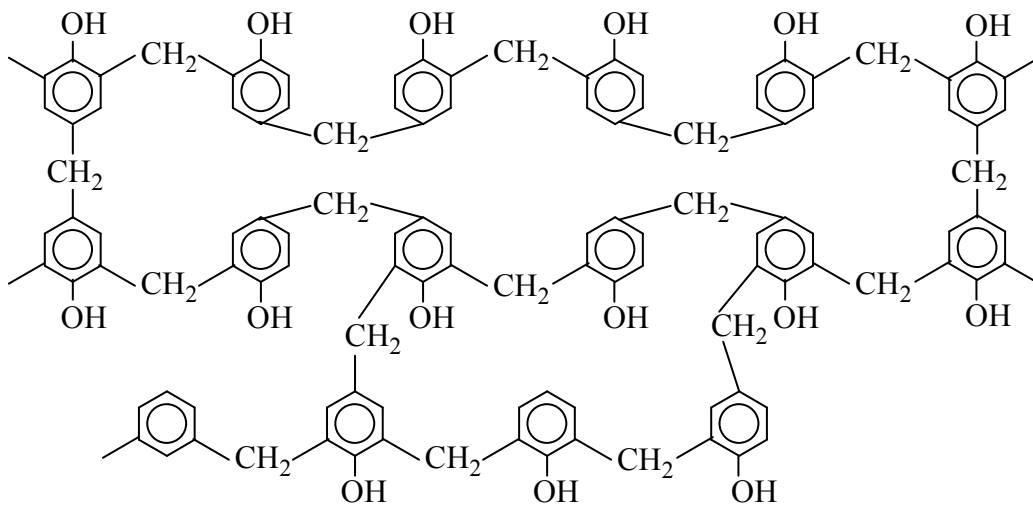
α) Πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης

Τα πολυμερή αυτά που λέγονται και φαινοπλάστες (phenoplasts) ή βακελίτης (bakelite) έχουν μεγάλη εφαρμογή. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται ένα γραμμικό πολυμερές από αντίδραση φαινόλης και φορμαλδεΐδης παρουσία οξέος ως καταλύτη:

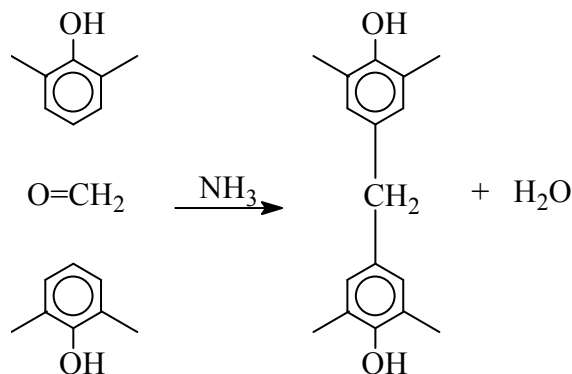


προπολυμερές βακελίτη

Θέρμανση του προπολυμερούς με εξαμεθυλενοτετραμίνη, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ και νερό, δίνει το τελικό δικτυωμένο πολυμερές. Η θέρμανση αυτή γίνεται στα καλούπια οπότε τα αντικείμενα που σχηματίζονται παίρνουν την τελική τους μορφή μια για πάντα.

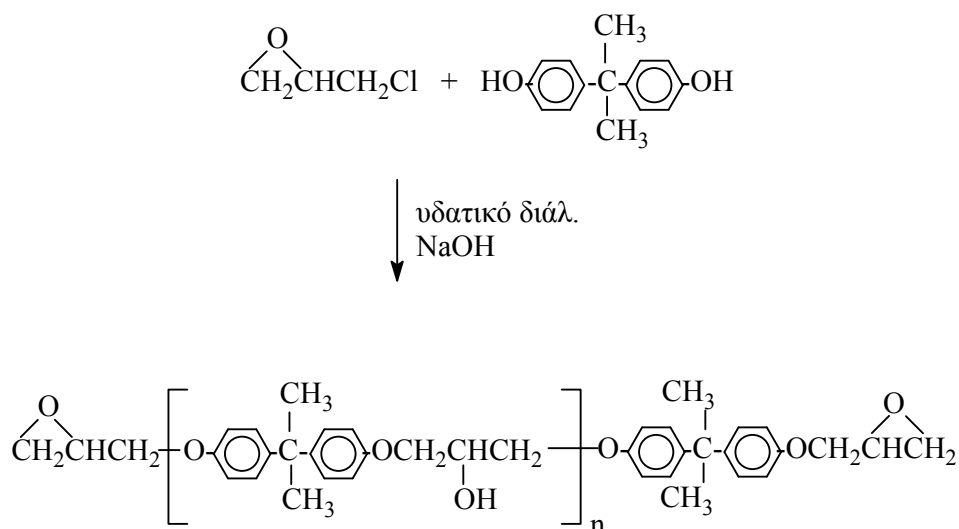


Η φορμαλδεΐδη που χρειάζεται για να ενωθούν τα γραμμικά μόρια και να σχηματίσουν δικτυωμένα μακρομόρια προέρχεται από την υδρόλυση της εξαμεθυλενοτετραμίνης. Επίσης η NH_3 που παράγεται από την υδρόλυση της $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ καταλύει την αντίδραση:

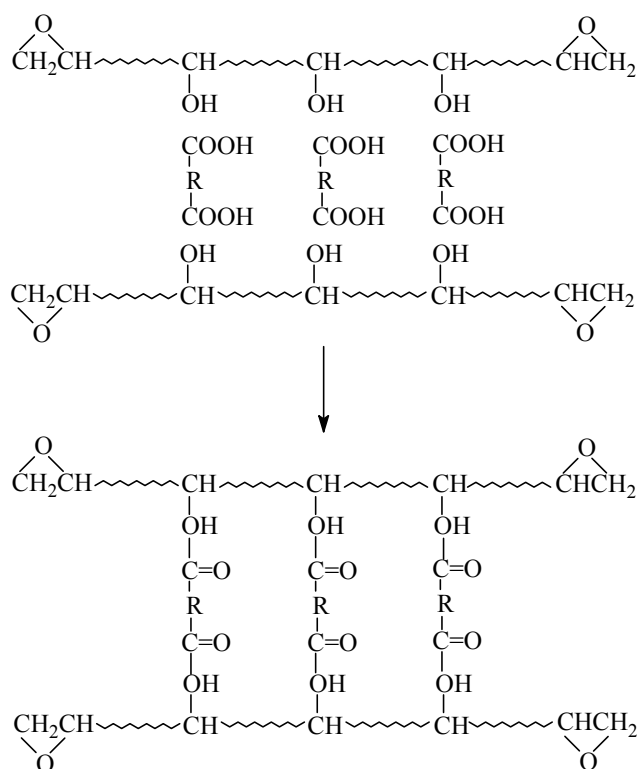


β) Εποξυδικές ρητίνες

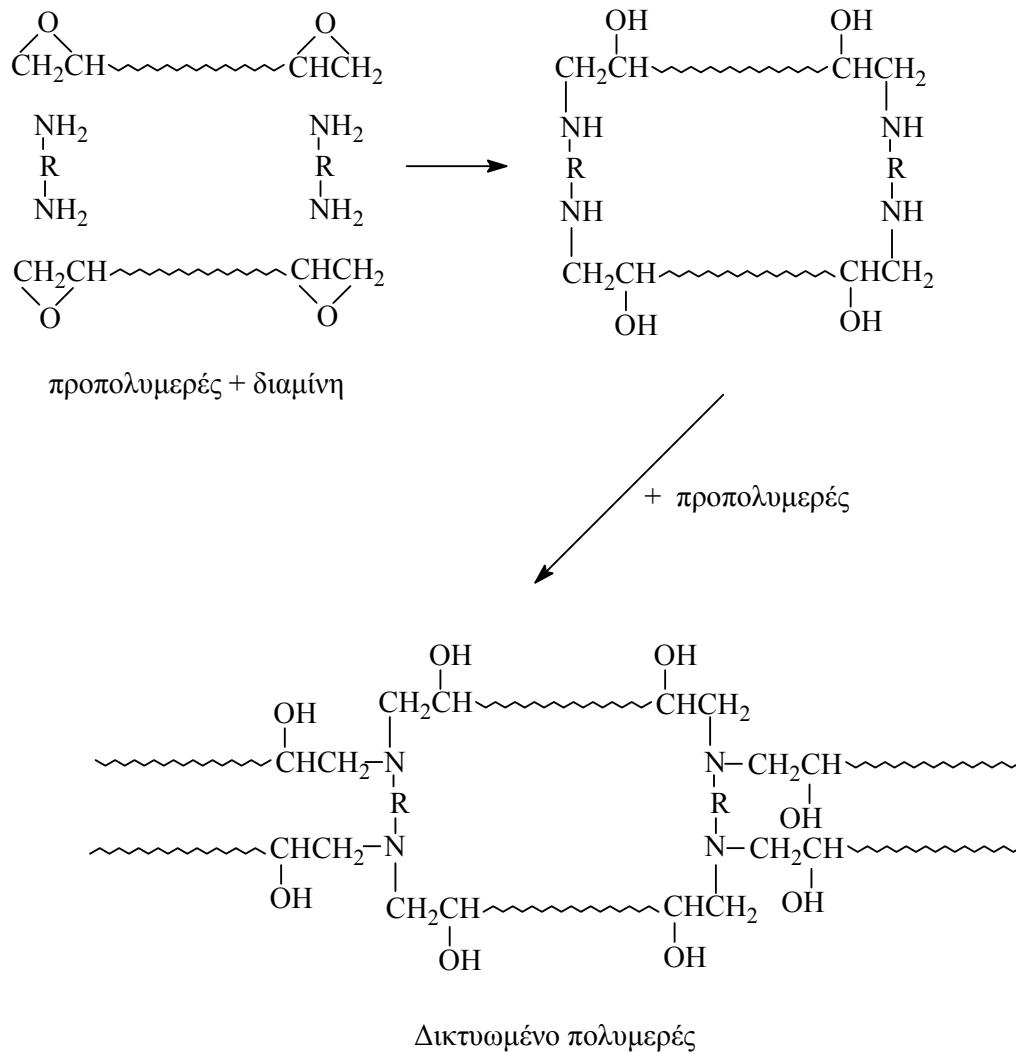
Οι εποξυδικές ρητίνες (epoxy resins) χρησιμοποιούνται κυρίως ως επιχρίσματα και ως κόλλες. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται ένα προπολυμερές από επιγλωρυδρίτη και διυδροξυδιφαινυλοπροπάνιο



Το δικτυωμένο μακρομόριο σχηματίζεται με θέρμανση του προπολυμερούς με διοξεία ή με διαμίνες. Τα διοξεία αντιδρούν με τα δευτεροταγή -OH ενώ οι διαμίνες με τις επόξυ ομάδες.

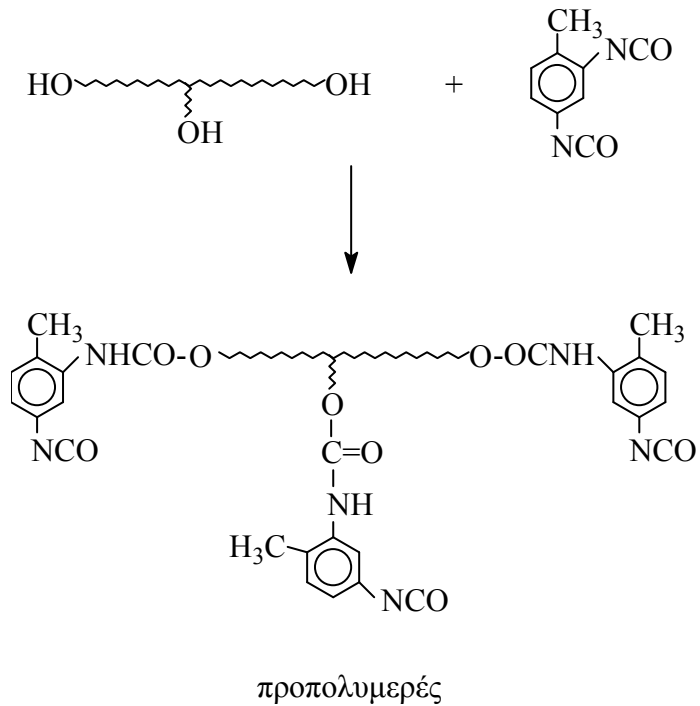


Δικτυωμένο πολυμερές

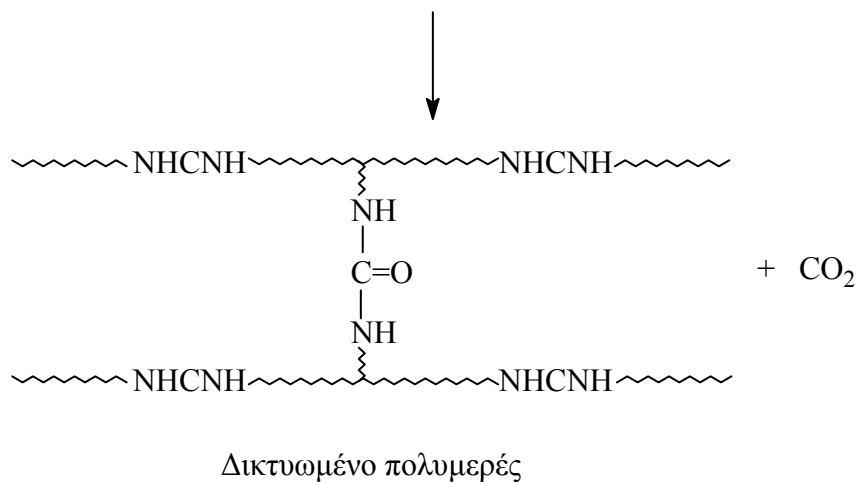
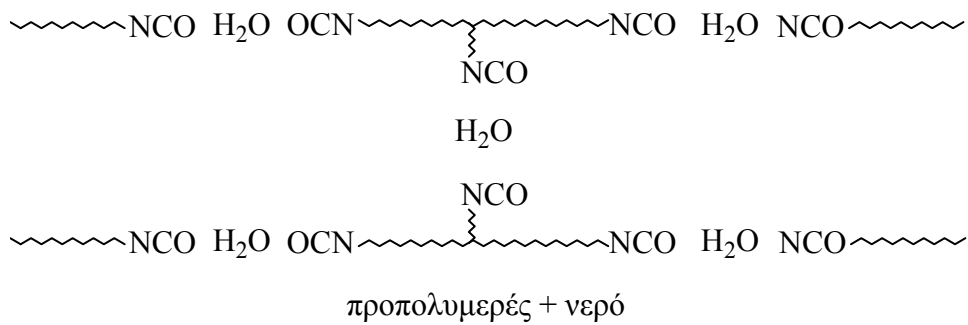


γ) Θερμοσκληρυνόμενες πολυουρεθάνες

Όπως οι εποξυδικές ρητίνες οι θερμοσκληρυνόμενες πολυουρεθάνες χρησιμοποιούνται για την κάλυψη επιφανειών και για την παρασκευή κολλών. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται ένα προπολυμερές που να έχει δύο ή τρεις ακραίες ομάδες $-NCO$ π.χ.



Θέρμανση του προπολυμερούς με νερό δίνει δικτυωμένο πολυμερές



Βιομηχανικές μέθοδοι σταδιακού πολυμερισμού

Οι βιομηχανικές μέθοδοι σταδιακού πολυμερισμού ανήκουν στις παρακάτω τρεις κατηγορίες.

1. Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος (Mass ή Bulk ή Melt polymerization)
2. Πολυμερισμός διαλύματος (Solution polymerization) και
3. Πολυμερισμός στη μεσεπιφάνεια δυο υγρών (Interfacial polymerization).

1. Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος.

Είναι η παλαιότερη και πιο διαδεδομένη βιομηχανική μέθοδος σταδιακού πολυμερισμού. Κατά τη μέθοδο αυτή τα μονομερή (διοξέα και διαμόνες, διοξές και διόλες, διμεθυλεστέρες και διόλες, ω-αμινοξέα, ω-υδροξυοξέα κλπ) αναμιγνύονται με τον καταλύτη, το μίγμα θερμαίνεται λίγο πιο πάνω από τη θερμοκρασία τήξεως (300° - 350° C) και ελαττώνεται η πίεση. Η ελάττωση της πίεσης είναι αναγκαία για να απομακρύνονται εύκολα τα μικρά μόρια (H_2O , NH_3 κλπ) που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό και έτσι να λαμβάνεται πολυμερές με το επιθυμητό μοριακό βάρος. Συνήθως ο πολυμερισμός τήγματος διαρκεί από μερικές ώρες ως μερικές μέρες.

Η μέθοδος αυτή περιορίζεται σε μονομερή και πολυμερή που είναι σταθερά σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Στη βιομηχανία μ' αυτή τη μέθοδο παρασκευάζονται τα περισσότερα από τα Nylon και ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (Myral, Dacmon, Terylene κλπ).

2. Πολυμερισμός διαλύματος

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί πιο δραστικά μονομερή (διχλωρίδια οξέων και διόλες, διχλωρίδια οξέων και διαμίνες κλπ) από τη μέθοδο του τήγματος και έτσι δεν απαιτούνται μεγάλες θερμοκρασίες. Συνήθως ο πολυμερισμός γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα μικρά μόρια (HCl κλπ) απομακρύνονται ή με ελάττωση της πίεσης ή συνήθως με προσθήκη μιας βάσης π.χ. πυριδίνη κλπ.

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι

- i) Τα μονομερή είναι ακριβά και
- ii) Απαιτούνται πρόσθετες εγκαταστάσεις για την ανακύκλωση του διαλύτη.

Στη βιομηχανία η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται όταν πρέπει να διατεθεί στην αγορά το πολυμερές σε μορφή διαλύματος (π.χ. κόλλες), στον ίδιο διαλύτη που έγινε ο πολυμερισμός, οπότε αποφεύγεται η ανακύκλωση του διαλύτη.

3. Πολυμερισμός στη μεσεπιφάνεια δυο υγρών

Τα δραστικά μονομερή (διόλη και COCl_2 , διαμίνη και διχλωρίδιο οξέος κλπ) διαλύονται σε δύο υγρά που δεν αναμιγνύονται, το ένα από τα δύο υγρά είναι συνήθως νερό.

Η υδατική φάση περιέχει μια βάση κατά Lewis (διόλη, διαμίνη, διθειόλη κλπ) και NaOH (απομάκρυνση του HCl), ενώ η οργανική φάση (βενζόλιο, τολουόλιο, οκτάνιο, διαιθυλαιθέρας, CHCl_3 , CCl_4 κλπ) περιέχει ένα οξύ κατά Lewis (COCl_2 , διχλωρίδιο οξέος κλπ).

Η αντίδραση γίνεται στη μεσεπιφάνεια των δύο υγρών και το σχηματιζόμενο πολυμερές στη μεσεπιφάνεια απομακρύνεται συνεχώς. Στη βιομηχανία με αυτή τη μέθοδο παρασκευάζονται τα πολυανθρακικά και το Nylon-6,10.

Ο πολυμερισμός αυτός δεν ακολουθεί την κινητική των σταδιακών αντιδράσεων. Τα μονομερή αντιδρούν με το αναπτυσσόμενο, στη μεσεπιφάνεια των δύο υγρών, μακρομόριο και όχι με τα άλλα μονομερή, γιατί δε μπορούν να περάσουν τη μεμβράνη του πολυμερούς και να φθάσουν στην άλλη φάση.

Στον παρακάτω πίνακα συγκρίνονται οι βιομηχανικές μέθοδοι σταδιακού πολυμερισμού.

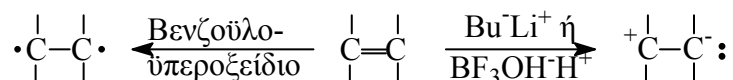
| Συνθήκες πολυμερισμού | Πολυμερισμός τήγματος | Πολυμερισμός διαλύματος | Πολυμερισμός στη μεσεπιφάνεια |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Θερμοκρασία | Μεγάλη | Συνήθως θερμοκρασία περιβάλλοντος | |
| Σταθερότητα σε μεγάλες θερμοκρασίες | Αναγκαία | Όχι | Όχι |
| Πίεση | Ελαττωμένη | Ατμοσφαιρική | |
| Χρόνος πολυμερισμού | Μερικές ώρες ως μερικές μέρες | Μερικά λεπτά ως μερικές ώρες | Μερικά λεπτά ως μερικές ώρες |
| Αντιδραστήρας | Αεροστεγός κλειστός. Ειδικός | Ανοικτός Απλός | Ανοικτός Απλός |
| Μονομερή | Φθηνά. Μικρή δραστηριότητα | Ακριβά. Μεγάλη δραστηριότητα | Ακριβά. Μεγάλη δραστηριότητα |
| Ανακύκλωση διαλύτη | Όχι | Ναι | Ναι |
| Κινητική | Σταδιακή | Σταδιακή | Σαν αλυσωτή |

ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Με αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερίζονται κυρίως τα βινυλικά ($\text{CH}_2=\text{CX}\Psi$) και τα διενικά μονομερή ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CX}=\text{CH}_2$).

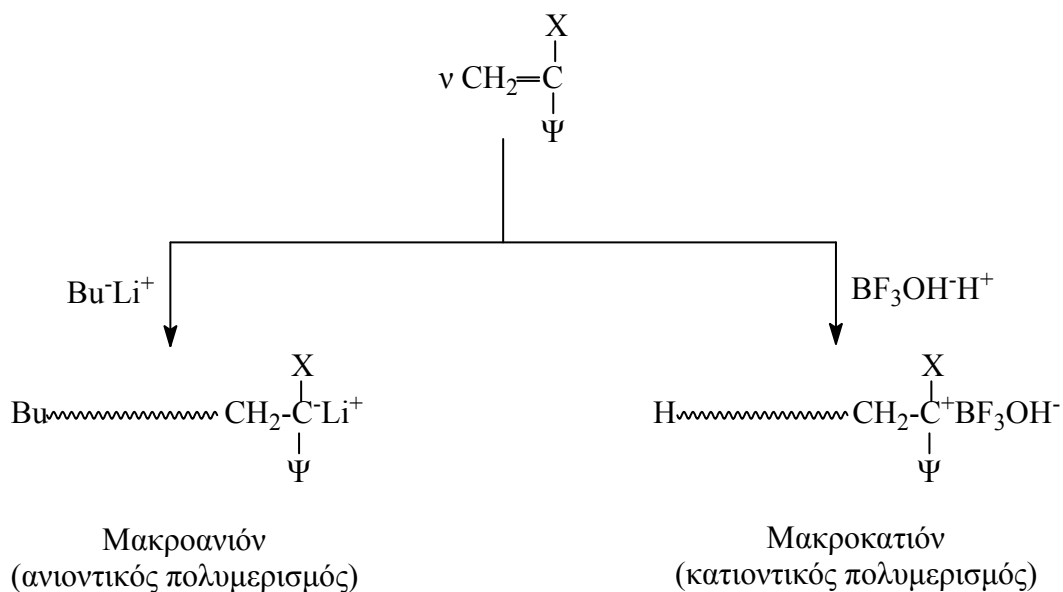
Οι αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού γίνονται με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων (π.χ. βενζοϋλοϋπεροξειδίου, βουτυλολίθιο, $\text{BF}_3\text{OH}^{\ominus}\text{H}^{\oplus}$) που ονομάζονται *απαρχητές*. Οι *απαρχητές* προκαλούν ομολυτική ανόρθωση (κάθε άνθρακας του διπλού δεσμού έχει και από ένα π-ηλεκτρόνιο) ή ετεροπολική ανόρθωση (ο ένας από τους δυο άνθρακες του διπλού δεσμού έχει και τα δυο π-ηλεκτρόνια) των π-ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού και έτσι αρχίζει ο πολυμερισμός.



Ομολυτική ανόρθωση
(πολυμερισμός
με ελεύθερες ρίζες)

Ετεροπολική ανόρθωση
(ιοντικός πολυμερισμός)

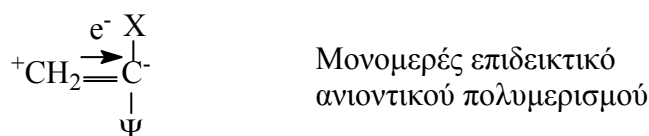
Ο ιοντικός πολυμερισμός διακρίνεται σε ανιοντικό, όταν το αναπτυσσόμενο μακρομόριο είναι φορτισμένο αρνητικά και σε κατιοντικό, όταν το αναπτυσσόμενο μακρομόριο είναι φορτισμένο θετικά.



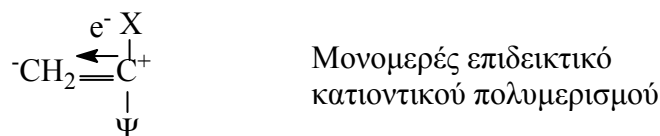
Η εκλογή του κατάλληλου απαρχητή εξαρτάται από τους υποκαταστάτες X και Ψ. επειδή στα περισσότερα βιομηχανικά μονομερή ο υποκαταστάτης X = -H ή -CH₃, η εκλογή του κατάλληλου απαρχητή εξαρτάται κυρίως από τον υποκαταστάτη Ψ.

Γενικά πρέπει να λαμβάνονται υπόψη: α) η ηλεκτρονιακή συμπεριφορά του Ψ, αν δηλαδή είναι δέκτης ή δότης ηλεκτρονίων και β) η πιθανότητα συντονισμού του Ψ με το διπλό δεσμό.

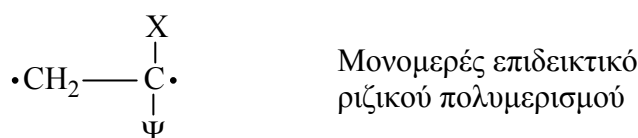
Αν ο υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων π.χ. -NO₂, -CN, -OR, -CONH₂, τότε ευνοείται ο ανιοντικός πολυμερισμός και πρέπει να χρησιμοποιηθεί για το πολυμερισμό π.χ. BuLi.



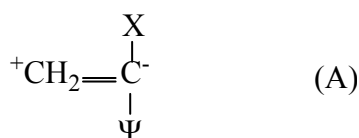
Στην αντίθετη περίπτωση όπου η ομάδα Ψ είναι δότης ηλεκτρονίων π.χ. αλκύλιο, ευνοείται ο κατιοντικός πολυμερισμός και πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό π.χ. BF₃OH⁽⁻⁾H⁽⁺⁾.



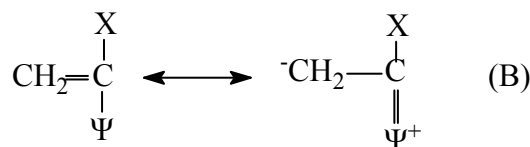
Στην περίπτωση που ο υποκαταστάτης Ψ συμπεριφέρεται ουδέτερα, δηλαδή δεν είναι ούτε δότης ούτε δέκτης ηλεκτρονίων, τότε ευνοείται ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες και πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό του μονομερούς ένας απαρχητής που δίνει ελεύθερες ρίζες π.χ. βενζουλοϋπεροξειδίο.



Στις περιπτώσεις που ο υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων, αλλά συγχρόνως συντονίζεται με το διπλό δεσμό



(Ψ: δέκτης ηλεκτρονίων)



(Ψ: δότης ηλεκτρονίων λόγω συντονισμού)

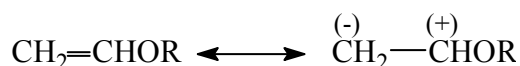
Τότε:

- i) Αν $(A) > (B)$ επικρατεί η δομή (A) και το μονομερές πολυμερίζεται με ανιοντικό πολυμερισμό.
- ii) Αν $(A) < (B)$ επικρατεί η δομή (B) και το μονομερές πολυμερίζεται με κατιοντικό πολυμερισμό και
- iii) Αν $(A) = (B)$ ο Ψ δεν είναι ούτε δέκτης ούτε δότης ηλεκτρονίων και το μονομερές πολυμερίζεται με ελεύθερες ρίζες.

Παραδείγματα

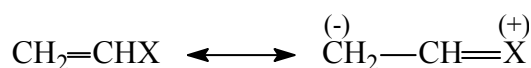
α) Τα 1,1-διαλκυλοαιθυλένια (π.χ. ισοβουτένιο), $\text{CH}_2=\text{CR}_2$, πολυμερίζονται αποκλειστικά και μόνο με κατιοντικό πολυμερισμό, γιατί οι αλκυλομάδες είναι δότες ηλεκτρονίων.

β) Οι βινυλαλκυλαιθέρες, $\text{CH}_2=\text{CHOR}$, πολυμερίζονται αποκλειστικά και μόνο με κατιοντικό πολυμερισμό, παρόλο που η ομάδα -OR συμπεριφέρεται ως δέκτης ηλεκτρονίων. Αυτό γίνεται γιατί το φαινόμενο του συντονισμού, σ' αυτή τη περίπτωση, υπερνικά την τάση της ομάδας -OR να παίρνει ηλεκτρόνια.



γ) Τα 1-νιτρο-1-αλκένια, $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{NO}_2)$, πολυμερίζονται αποκλειστικά και μόνο με ανιοντικό πολυμερισμό. Σ' αυτή την περίπτωση η ισχυρή τάση της $-\text{NO}_2$ να πάρει ηλεκτρόνια εξουδετερώνει από τη μια μεριά, κάθε φαινόμενο συντονισμού της $-\text{NO}_2$ με το διπλό δεσμό και από την άλλη μεριά, την τάση της αλκυλομάδας να δίνει ηλεκτρόνια.

δ) Τα βινυλαλογονίδια (π.χ. βινυλοχλωρίδιο), $\text{CH}_2=\text{CHX}$, πολυμερίζονται κυρίως με ελεύθερες ρίζες. Σ' αυτή την περίπτωση η τάση της ομάδας X (Cl, Br, F, I) να παίρνει ηλεκτρόνια εξουδετερώνεται ακριβώς από το φαινόμενο συντονισμού της $-\text{X}$ με το διπλό δεσμό και έτσι:



η -X δεν είναι ούτε δέκτης ούτε δότης ηλεκτρονίων.

ε) Το στυρένιο, $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$, πολυμερίζεται εύκολα και με τα τρία είδη πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα της φαινυλομάδας να συμπεριφέρεται, ανάλογα με τον απαρχητή, ως πηγή ή δεξαμενή ηλεκτρονίων ή ως ουδέτερη ομάδα.

Στον πίνακα 7 φαίνεται ο τρόπος πολυμερισμού των σπουδαιότερων βιομηχανικών μονομερών.

Πίνακας 7. Τρόπος πολυμερισμού σπουδαιότερων βιομηχανικών μονομερών

| Μονομερές | Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες | Ανιοντικός πολυμερισμός | Κατιοντικός πολυμερισμός |
|--|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ | + | - | + |
| 1,1-διαλκυλοαιθυλένια $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ | - | - | + |
| Βινυλαλογονίδια $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (X: Cl, Br, F, I) | + | - | - |
| Βινυλεστέρες $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOR})$ | + | - | - |
| Μεθακρυλικοί εστέρες $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ | + | + | - |
| Ακρυλονιτρίλιο $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ | + | + | - |
| Στυρένιο $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$ | + | + | + |
| 1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ | + | + | + |

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες

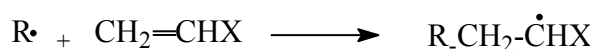
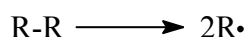
Από βιομηχανική άποψη ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες (free radical polymerization) είναι ο σπουδαιότερος, γιατί τα περισσότερα βιομηχανικά πολυμερή παρασκευάζονται με τη βοήθεια ελευθέρων ριζών.

Όπως όλες οι αντιδράσεις με ελεύθερες ρίζες, έτσι και ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες γίνεται σε τρία στάδια (έναρξη initiation, διάδοση propagation, τερματισμός termination).

Έναρξη πολυμερισμού

Η έναρξη πολυμερισμού μπορεί να γίνει με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων που δίνουν ελεύθερες ρίζες (απαρχητές, initiators) ή ακόμα με την επίδραση θερμότητας και φωτός.

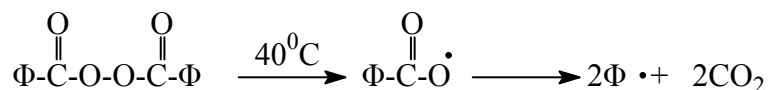
Οι ελεύθερες ρίζες (R^\bullet) που παράγονται αντιδρούν με το μονομερές και σχηματίζουν τις πρωτογενείς ρίζες, οι οποίες σταθεροποιούνται από τον υποκαταστάτη (Ψ) ή υποκαταστάτες (X, Ψ) του άνθρακα με το ελεύθερο ηλεκτρόνιο.



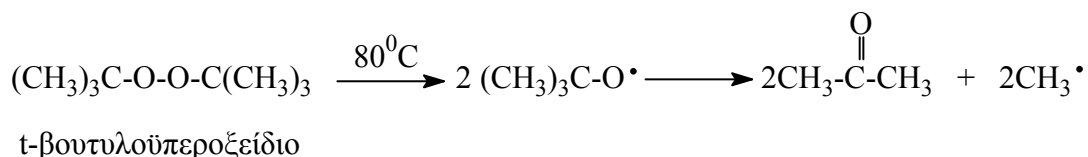
Παρακάτω δίνονται οι πιο συνηθισμένες κατηγορίες απαρχητών πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες.

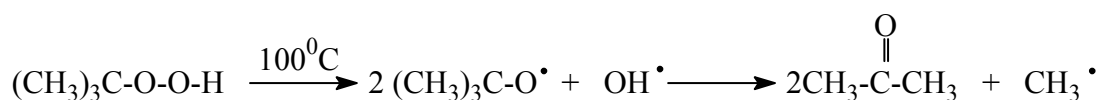
1. Οργανικά υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία

Πολλά οργανικά υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία όταν θερμανθούν πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία δίνουν ελεύθερες ρίζες, οι οποίες είναι ικανές να αρχίσουν τον πολυμερισμό.



Βενζουλοϋπεροξειδίο

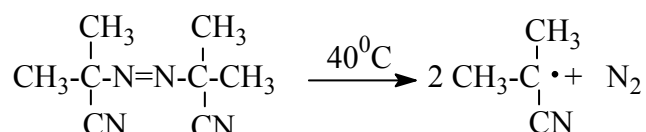




t-βουτυλοϋδροϋπεροξειδίο

Αζωενώσεις

Ο πιο γνωστός απαρηχτής αυτής της κατηγορίας είναι το αζω-δισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN).



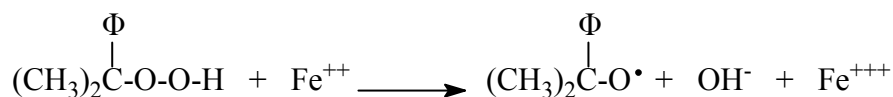
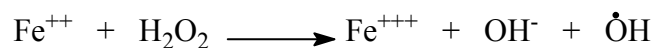
Υπερθεϊκά άλατα

Τα υπερθεϊκά ιόντα διασπώνται σε υδατικά διαλύματα και δίνουν ελεύθερες ρίζες.



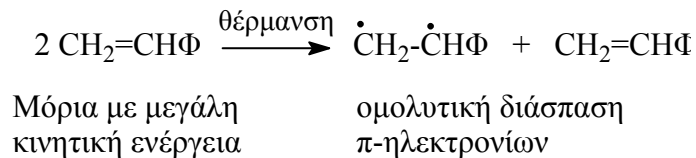
Συστήματα οξειδοαναγωγής

Στην περίπτωση αυτή οι ελεύθερες ρίζες παράγονται από αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων ενός υπεροξειδίου ή υδροϋπεροξειδίου και ενός άλατος Fe^{++} ή Cu^+ .

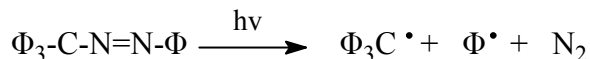


κυμλοϋδροϋπεροξειδίο

Ο μηχανισμός δημιουργίας ελευθέρων ριζών, από την επίδραση θερμότητας πάνω σε μονομερή, δεν είναι ακόμα πολύ καλά εξακριβωμένος. Σε μερικές περιπτώσεις, όπως π.χ. στο θερμικό πολυμερισμό του αιθυλενίου, πιστεύεται ότι οι αρχικές ρίζες παράγονται από τα υπεροξείδια που δημιουργούνται με οξείδωση του διπλού δεσμού του μονομερούς. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις θερμικού πολυμερισμού, απουσία αέρα, πιστεύεται ότι οι αρχικές ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται από τη σύγκρουση των μορίων του μονομερούς.

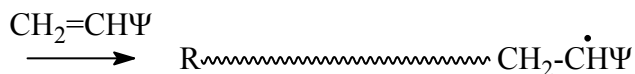
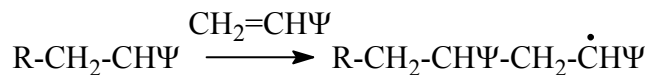


Η δημιουργία ελευθέρων ριζών από την επίδραση του φωτός γίνεται με τη βοήθεια ορισμένων φωτοευαίσθητων χημικών ενώσεων (φωτοαπαρχητές photoinitiators), όπως π.χ. τριφαινυλομεθυλο-αζωβενζολίου.



Διάδοση ή πρόοδος πολυμερισμού

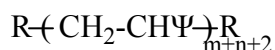
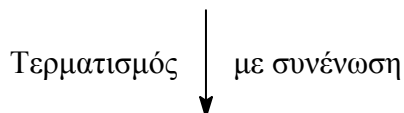
Στο στάδιο της διάδοσης μόρια μονομερούς προσθέτονται, με πολλή μεγάλη ταχύτητα, στις πρωταρχικές ρίζες που σχηματίζονται στο στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού. Η προσθήκη του μονομερούς στη ρίζα γίνεται κυρίως με τον τρόπο κεφαλή-ουρά (σελ. 21).

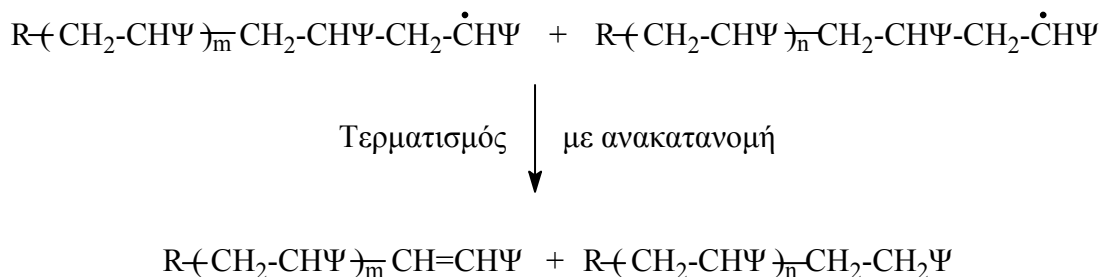


(Μακρόριζα)

Τερματισμός πολυμερισμού

Οι μακρόριζες που δημιουργούνται στο στάδιο της διάδοσης μπορούν να καταστραφούν οποιαδήποτε στιγμή, είτε με συνένωση (combination) δύο μακροριζών είτε με ανακατανομή (disproportionation) δηλαδή μεταφορά υδρογόνου από μακρόριζα σε μακρόριζα.





Είναι φανερό ότι ο τερματισμός με συνένωση δύο μακρόριζων οδηγεί σε μακρομόρια με δύο ακραίες ομάδες $-\text{R}$, ενώ ο τερματισμός με ανακατανομή οδηγεί σε μακρομόρια με μια μόνο ακραία ομάδα $-\text{R}$. Στις περισσότερες περιπτώσεις πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες ο τερματισμός γίνεται και με τους δύο τρόπους συγχρόνως. Σε μερικές όμως περιπτώσεις ο τερματισμός γίνεται είτε με συνένωση είτε με ανακατανομή. Π.χ. κατά τον πολυμερισμό στυρενίου με AIBN ο τερματισμός γίνεται κυρίως με συνένωση, ενώ κατά τον πολυμερισμό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με AIBN ο τερματισμός γίνεται κυρίως με ανακατανομή.

Ο τρόπος τερματισμού μπορεί να βρεθεί από τον προσδιορισμό (NMR, IR) του αριθμού των ομάδων $-\text{R}$ ανά μακρομόριο.

Ο τερματισμός μπορεί ακόμα να γίνει, ανάλογα με τις συνθήκες πολυμερισμού (θερμοκρασία, διαλύτης κλπ), με μεταφορά $-\text{H}$ ή άλλου ατόμου (π.χ. $-\text{Cl}$) στην αναπτυσσόμενη μακρόριζα από το διαλύτη, το μονομερές ή το πολυμερές.

Αντιδράσεις μεταφοράς

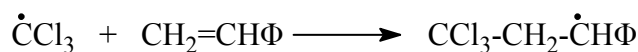
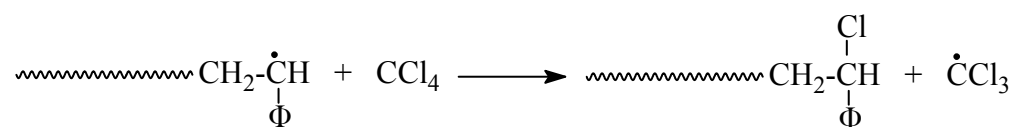
Οι αντιδράσεις μεταφοράς οδηγούν σε πολυμερή με μικρότερο μοριακό βάρος, από ότι αν ο πολυμερισμός γινόταν χωρίς αυτές. Επίσης σε πολλές περιπτώσεις οδηγούν σε διακλαδισμένα πολυμερή.

Επειδή οι ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μοριακό βάρος και τη δομή τους, είναι λογικό σε κάθε πολυμερισμό να εκλέγονται οι κατάλληλες συνθήκες για να γίνουν ή όχι αντιδράσεις μεταφοράς.

1. Μεταφορά ατόμων από το διαλύτη στη μακρόριζα

Κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου σε τετραχλωράνθρακα το πολυμερές που λαμβάνεται έχει πολύ μικρότερο μοριακό βάρος από ότι θα είχε αν ο πολυμερισμός γινόταν στις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, συγκέντρωση μονομερούς,

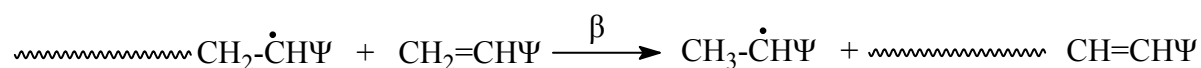
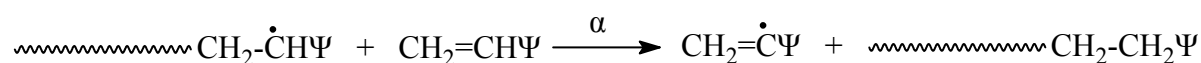
συγκέντρωση απαρχητή) σε βενζόλιο. Οι παρακάτω αντιδράσεις προτάθηκαν για να εξηγήσουν το φαινόμενο.



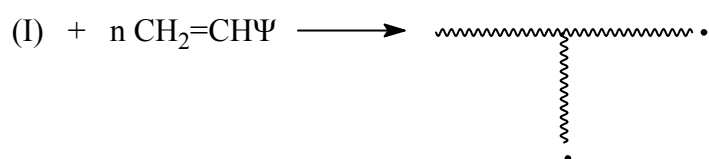
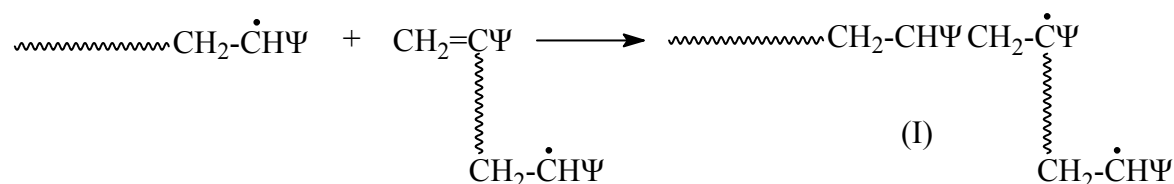
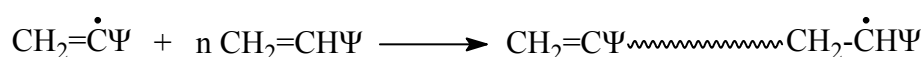
Αν λοιπόν επιζητείται η παρασκευή πολυμερούς με εξαιρετικά πολύ μικρό μοριακό βάρος (καμιά φορά αυτό δεν επιτυγχάνεται με ρύθμιση της συγκέντρωσης του μονομερούς ή του απαρχητή) θα πρέπει ο πολυμερισμός να γίνει σε ένα διαλύτη που να ευνοεί τις αντιδράσεις μεταφοράς π.χ. CCl_4 , CBr_4 κλπ.

2. Μεταφορά υδρογόνου από το μονομέρες στη μακρόριζα και αντίστροφα

Η μεταφορά υδρογόνου μεταξύ μονομερούς και μακρόριζας μπορεί να γίνει με τους παρακάτω τρόπους:



Η ρίζα $\text{CH}_2=\text{C}\Psi$ οδηγεί σε διακλαδισμένα πολυμερή σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



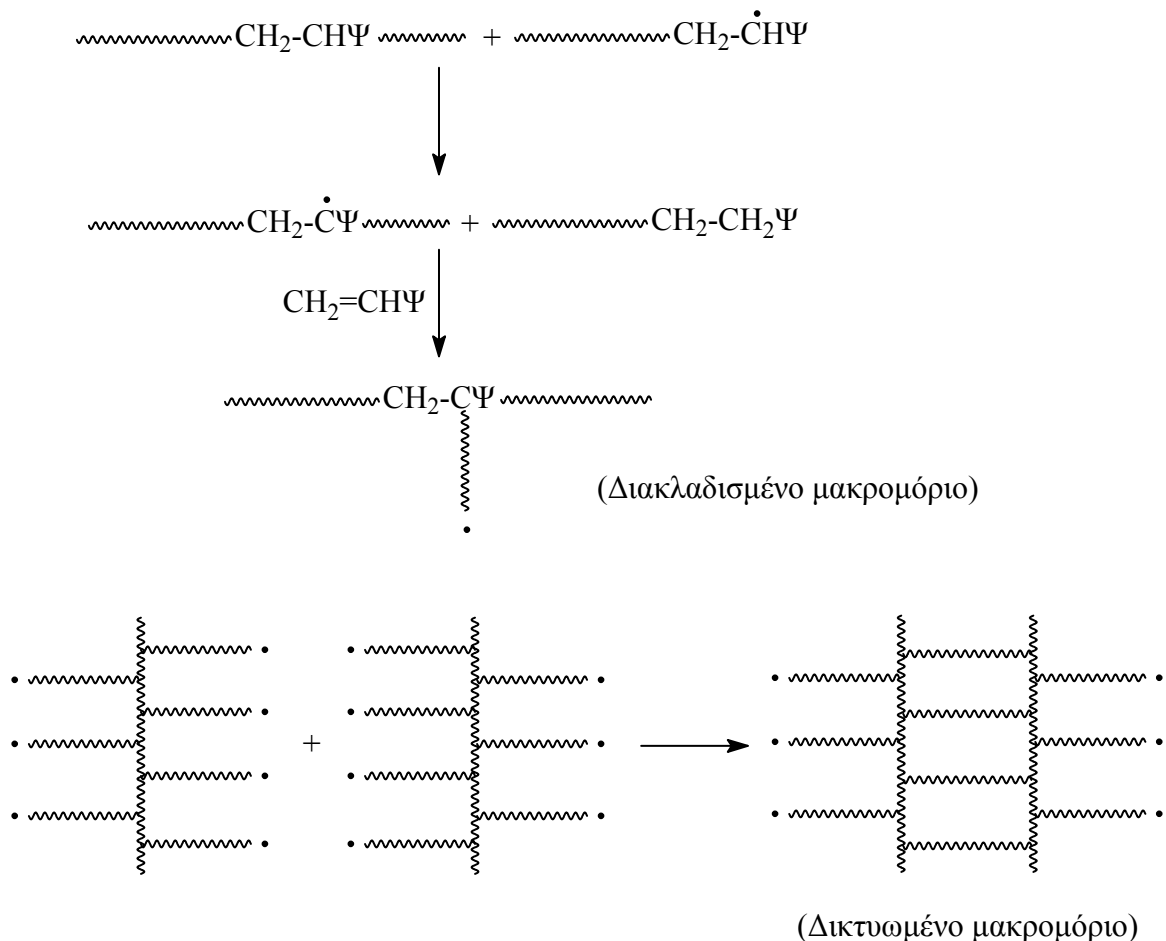
(διακλαδισμένο μακρομόριο)

Η ρίζα $\text{CH}_2=\text{C}^\bullet\text{Ψ}$ δίνει γραμμικά πολυμερή, ενώ το μακρομονομερές $\sim\text{CH}=\text{CH}\text{Ψ}$ δεν πολυμερίζεται, γιατί τα 1,2-υποκατεστημένα αιθυλένια δεν πολυμερίζονται με ελεύθερες ρίζες.

Η μεταφορά $-\text{H}$ από τα μονομερή στις μακρόριζες ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Αν πρέπει λοιπόν να αποφευχθεί ο σχηματισμός διακλαδώσεων θα πρέπει ο πολυμερισμός να γίνει σε όσο το δυνατό χαμηλές θερμοκρασίες.

3. Μεταφορά υδρογόνου από το πολυμερές στη μακρόριζα

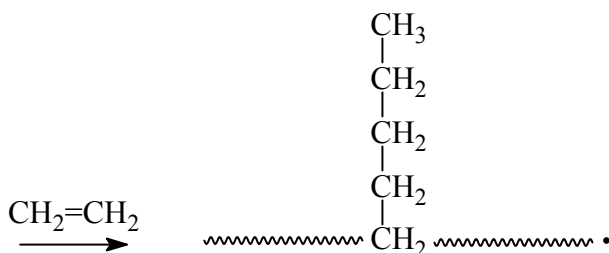
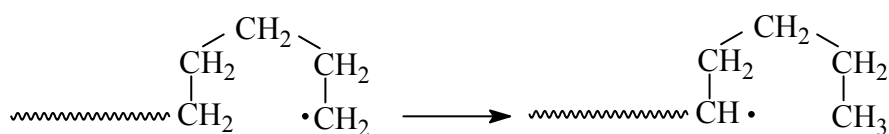
Η μεταφορά $-\text{H}$ από το πολυμερές στη μακρόριζα (πολυμερισμός σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις) έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό διακλαδισμένων και δικτυωμένων μακρομορίων*.



Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου σε υψηλές θερμοκρασίες ($150^0\text{-}300^0\text{C}$) και υψηλές πιέσεις (1.000-3.000 Atm) δίνει διακλαδισμένο πολυμερές που ονομάζεται πολυαιθυλένιο υψηλής πίεσης ή HPPE (High Pressure PolyEthylene). Το HPPE

* Τα δικτυωμένα μακρομόρια είναι αδιάλυτα σ' όλους τους κοινούς οργανικούς διαλύτες.

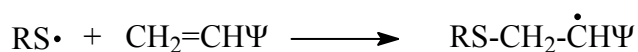
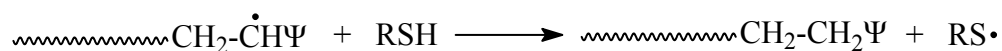
περιέχει ένα σημαντικό αριθμό διακλαδώσεων με τέσσερα άτομα άνθρακα, οι οποίες δημιουργούνται από ενδομοριακή μεταφορά -H.



Οι διακλαδώσεις στο HPPE εμποδίζουν το σφικτό πακετάρισμα των μακρομορίων και έτσι το πολυμερές έχει μικρότερη πυκνότητα από το γραμμικό, που όπως θα δούμε παρασκευάζεται με καταλύτες Ziegler - Natta. Το HPPE ονομάζεται λοιπόν και πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας ή LDPE (Low Density PolyEthylene).

Τροποποιητές μοριακού βάρους

Οι τροποποιητές (modifiers) που συνήθως είναι αλκυλομερκαπτάνες (π.χ. n-δωδεκυλομερκαπτάνη) προσθέτονται για να ελαττώσουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Η δράση των μερκαπτανών μπορεί να εξηγηθεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:

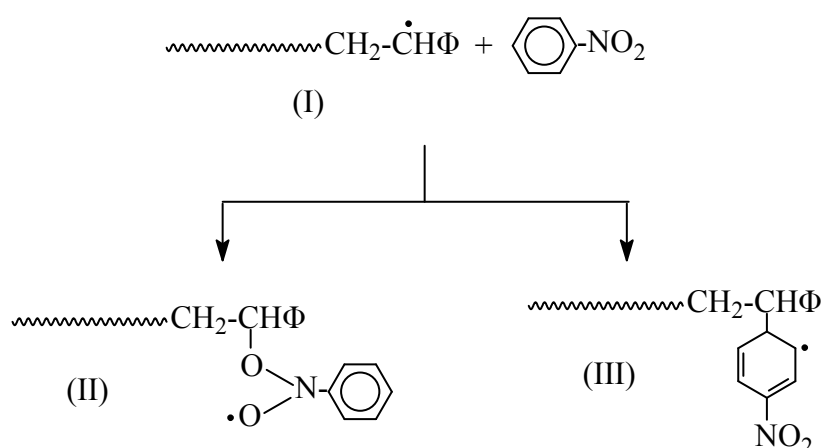


Η ταχύτητα πολυμερισμού δε μεταβάλλεται, γιατί η ρίζα $\text{RS}\cdot$ μπορεί να αρχίσει νέο πολυμερισμό.

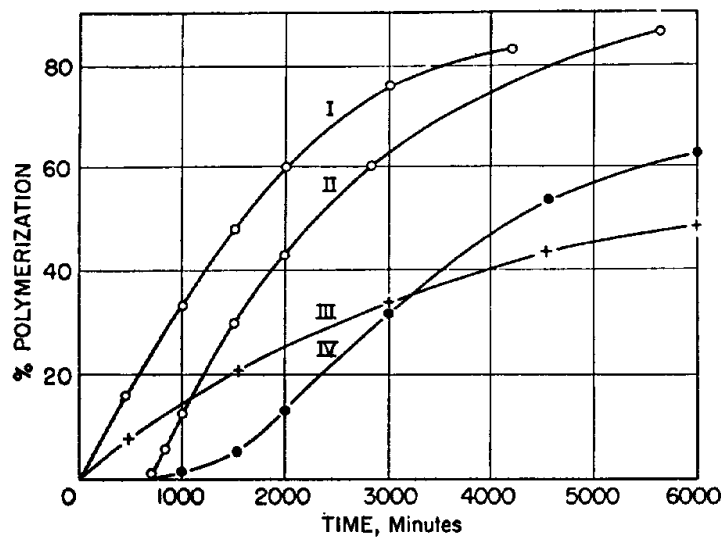
Για τη βιομηχανική παρασκευή πολυ(στυρενίου-co-βουταδιενίου) με κατάλληλο μοριακό βάρος είναι απαραίτητη η προσθήκη n-δωδεκυλομερκαπτάνης.

Επιβράδυνση και αναστολή πολυμερισμού

Η προσθήκη ορισμένων χημικών ενώσεων σε μονομερή, που πρόκειται να πολυμεριστούν ή που πολυμερίζονται, μπορεί να προκαλέσει επιβράδυνση ή ακόμα και αναστολή, για κάποιο χρονικό διάστημα του πολυμερισμού. Αν π.χ. προστεθεί νιτροβενζόλιο σε στυρένιο που πρόκειται να πολυμεριστεί, επιβραδύνεται ο πολυμερισμός όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα. Πιστεύεται ότι το νιτροβενζόλιο αντιδρά με τις ρίζες (I) και δίνει ρίζες (II) και (III).

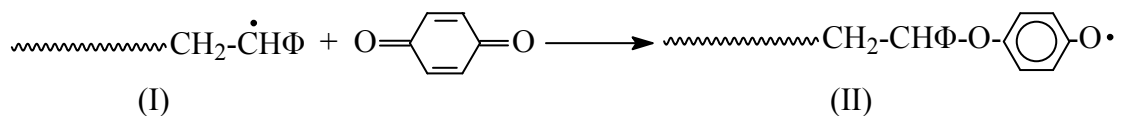


Οι ρίζες (II) και (III) είναι πιο σταθερές και επομένως λιγότερο δραστικές από τις αρχικές ρίζες (I). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας πολυμερισμού. Το νιτροβενζόλιο και άλλες χημικές ενώσεις (π.χ. νιτροδωβενζόλιο, δινιτροβενζόλια), που επιβραδύνουν τους πολυμερισμούς, ονομάζονται επιβραδυντές (retarders) πολυμερισμού.



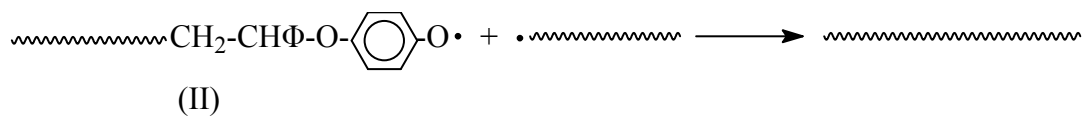
Σχήμα 15. Θερμικός πολυμερισμός στυρενίου στους 1000C. (I) Στυρένιο, (II) Στυρένιο και 0,1% βενζοκινόνη, (III) Στυρένιο και 0,5% νιτροβενζόλιο και (IV) Στυρένιο και 0,2% νιτροδωβενζόλιο.

Αν προστεθεί βενζοκινόνη σε στυρένιο που πρόκειται να πολυμεριστεί (θερμικά ή με απαρχητή) αναστέλλεται ο πολυμερισμός για κάποιο χρονικό διάστημα. Πιστεύεται ότι η βενζοκινόνη αντιδρά με τις ρίζες (I) σύμφωνα με την



αντίδραση:

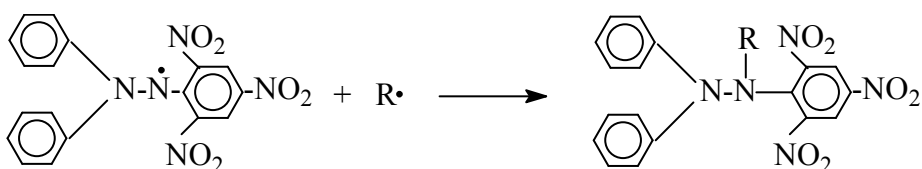
Η νέα ρίζα (II) που σχηματίζεται χαρακτηρίζεται από μεγάλη σταθερότητα. Παρόλο που δε διαθέτει την απαιτούμενη ενέργεια για να ανοίξει τα π-ηλεκτρόνια του στυρενίου (~8 kcal) και να συνεχιστεί έτσι ο πολυμερισμός, εντούτοις είναι αρκετά δραστική για να αντιδράσει με μια άλλη ρίζα (απαιτούμενη ενέργεια ~3 kcal) και να εξουδετερωθεί.



Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αναστολή του πολυμερισμού μέχρις ότου καταναλωθεί όλη η ποσότητα της βενζοκινόνης όπως φαίνεται στο σχήμα της σελ. 82.

Η βενζοκινόνη και άλλες χημικές ενώσεις (π.χ. φαινόλες, αμίνες) που προκαλούν αναστολή πολυμερισμού ονομάζονται αναστολείς (inhibitors) πολυμερισμού.

Δραστικοί αναστολείς είναι επίσης ορισμένες σταθερές ελεύθερες ρίζες, όπως π.χ. το διφαινυλοπικρυλοϋδραζύλιο (χρόνος ζωής: μερικά χρόνια). Η ένωση αυτή ενώ δεν προκαλεί έναρξη πολυμερισμού, μπορεί να αντιδράσει με τις ελεύθερες ρίζες που προέρχονται από τον απαρχητή και να αναστείλει τελείως τον πολυμερισμό.

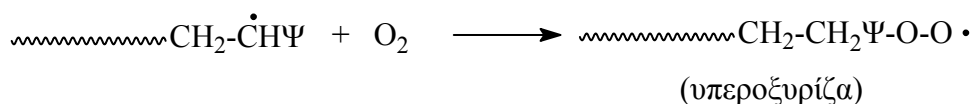


διφαινυλοπικρυλοϋδραζύλιο

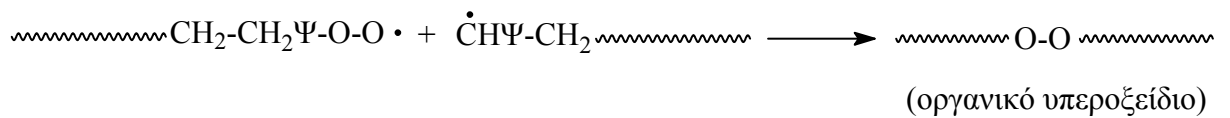
Μια χημική ένωση που είναι αναστολέας για ένα μονομερές μπορεί να είναι επιβραδυντής ή να μην έχει καμιά δράση για ένα άλλο μονομερές. Π.χ. οι αρωματικές νίτρο- και δίνιτρο- ενώσεις είναι αναστολείς για τον οξικό βινυλεστέρα, επιβραδυντές για το στυρένιο και δεν έχουν καμιά δράση για τους ακρυλικούς και μεθακρυλικούς εστέρες.

Το οξυγόνο είναι αναστολέας πολυμερισμού των βινυλικών μονομερών σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι απαρχητής πολυμερισμού. Παράδειγμα, ο πολυμερισμός του αιθυλενίου, σε υψηλές θερμοκρασίες (150°C - 300°C) και πιέσεις (1.000-3.000 Atm), με ίχνη οξυγόνου.

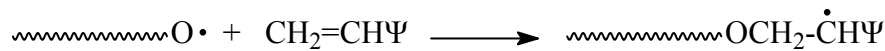
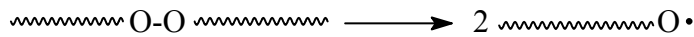
Πιστεύεται ότι το οξυγόνο αντιδρά με την αναπτυσσόμενη μακρόριζα και σχηματίζει μια υπεροξυρίζα, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η υπεροξυρίζα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι σταθερή και δε μπορεί να προκαλέσει έναρξη πολυμερισμού. Αντιδρά λοιπόν με μια άλλη ρίζα και εξουδετερώνεται.



Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες το οργανικό υπεροξειδίο διασπάται σε ρίζες, οι οποίες αρχίζουν τον πολυμερισμό (απαρχητές πολυμερισμού).



Αναστολείς πολυμερισμού προσθέτονται σε όλα τα μονομερή που αποθηκεύονται για να αποφεύγεται ο θερμικός πολυμερισμός τους. Λίγο πριν το πολυμερισμό ο αναστολέας απομακρύνεται είτε με απόσταξη είτε με έκπλυση με κατάλληλο αντιδραστήριο.

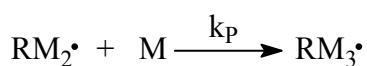
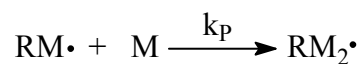
Κινητική πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

Η μετατροπή ενός μονομερούς M σε πολυμερές Π, με τη βοήθεια ενός απαρχητή I που δίνει π.χ. δύο ελεύθερες ρίζες R[•], δίνεται από τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις:

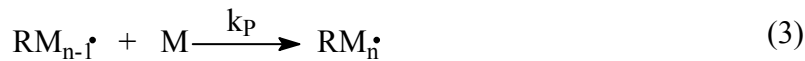
Έναρξη



Διάδοση

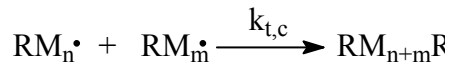


και γενικά

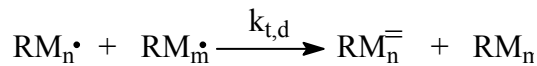


Τερματισμός

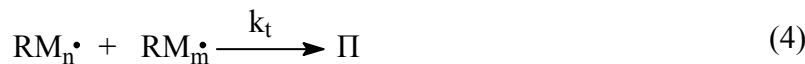
i) Με συνένωση



ii) Με ανακατανομή



Να υποθεθεί ότι οι δύο αντιδράσεις τερματισμού είναι κινητικά ισοδύναμες ($k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$) τότε:



Στις παραπάνω αντιδράσεις k_t , k_i , k_p και k_t είναι οι σταθερές ταχύτητας αντίδρασης, που αντιστοιχούν στα διάφορα στάδια πολυμερισμού.

Για να ληφθούν σχετικά απλές εξισώσεις για την ταχύτητα πολυμερισμού πρέπει να γίνουν οι παρακάτω παραδοχές.

- Η ταχύτητα σχηματισμού ελευθέρων ριζών $R\cdot$ είναι ίση με την ταχύτητα καταστροφής τους.
- Στο στάδιο της διάδοσης η δραστηκότητα των μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος τους.
- Η ταχύτητα παραγωγής μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος τους.
- Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ίση με την ταχύτητα διάδοσης.

Από τις αντιδράσεις (1) - (4) προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$R_d = 2 k_d f [I] \quad (5)$$

$$R_i = 2 k_i [R\cdot] [M] \quad (6)$$

$$R_p = 2 k_p [M\cdot] [M] \quad (7)$$

$$R_t = 2 k_t [M\cdot]^2 \quad (8)$$

Στις εξισώσεις (5) – (8), R_d , R_i , R_p και R_t είναι οι ταχύτητες αντίδρασης για τα διάφορα στάδια πολυμερισμού, f είναι η δραστηκότητα του απαρχητή δηλαδή το ποσοστό των ελευθέρων ριζών $R\cdot$ που αντιδρά με το μονομερές, $[I]$ η συγκέντρωση

σε απαρχηγή, $[R^{\bullet}]$ η συγκέντρωση σε ελεύθερες ρίζες, $[M]$ η συγκέντρωση σε μονομερές και $[M^{\bullet}] = \sum [RM_i^{\bullet}]$ η ολική συγκέντρωση σε μακρόριζες.

Από την παραδοχή (α) προκύπτει ότι:

$$R_i = R_d \quad \text{ή} \quad R_i = 2 k_d f [I] \quad (9)$$

Από την παραδοχή (γ) προκύπτει ότι:

$$R_i = R_t \quad \text{ή} \quad 2 k_d f [I] = 2 k_t [M^{\bullet}]$$

$$[M^{\bullet}] = (k_d f / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (10)$$

Αντικατάσταση του $[M^{\bullet}]$ της εξίσωσης (7) με το ίσο του {εξίσωση 10} δίνει τη σχέση:

$$R_p = \left(\frac{k_p f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2} \quad (11)$$

Η εξίσωση (11) προβλέπει ότι, η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση σε μονομερές και την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης σε απαρχηγή.

Λογαρίθμηση της (11) δίνει:

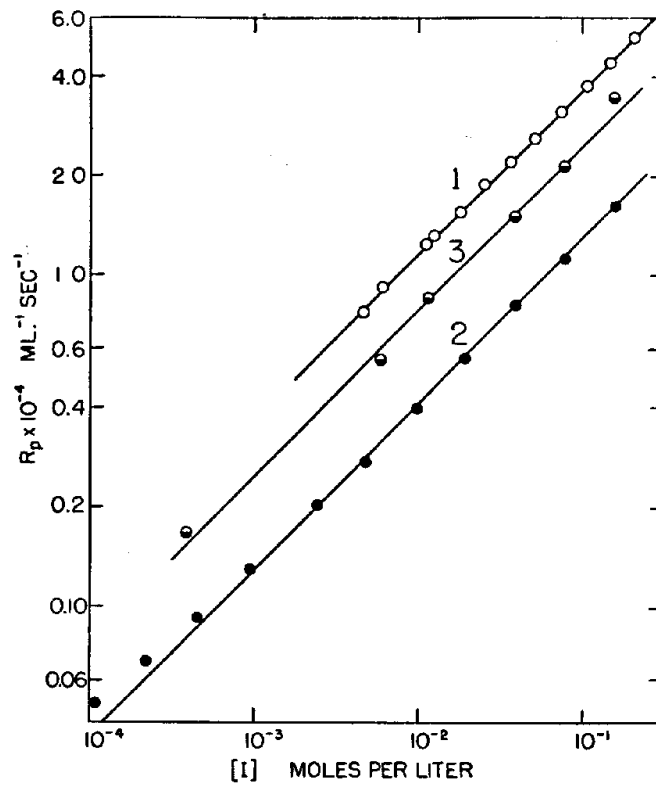
$$\log R_p = \frac{1}{2} \log(k_p^2 f k_d / k_t) + \log[M] + \frac{1}{2} \log[I] \quad (12)$$

Η (12) προβλέπει ότι, για σταθερή $[M]$, η κλίση της γραφικής παράστασης $\log R_p = f\{\log[I]\}$ είναι $1/2$. Η πρόβλεψη αυτή συμφωνεί πολύ καλά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 16, με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μέσο κινητικό μήκος μακρόριζας και βαθμός πολυμερισμού

Ως μέσο κινητικό μήκος \bar{v} ορίζεται, ο αριθμός των μονομερών που καταναλίσκονται ανά πρωτογενή ρίζα RM^{\bullet} . Επομένως:

$$\bar{v} = R_p / R_i = R_p / R_t \quad (13)$$



Σχήμα 16. Log - log γραφική παράσταση R_p και $[I]$. 1. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, AIBN, 50°C . 2. Στυρένιο, βενζοϋλοϋπεροξειδίο, 60°C . 3. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, βενζοϋλοϋπεροξειδίο, 50°C .

Ο συνδυασμός των (7), (8) και (13) δίνει:

$$\bar{v} = \frac{k_p [M\bullet][M]}{2k_t [M\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\bullet]} \quad (14)$$

Αντικατάσταση του $[M\bullet]$ της (14) από το ίσο του {εξίσωση (10)} δίνει τη σχέση:

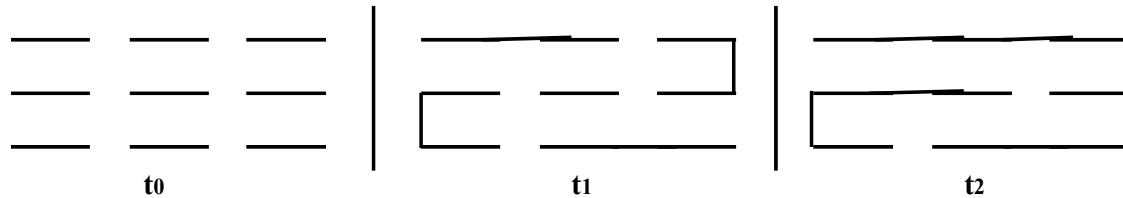
$$\bar{v} = \left(\frac{k_p^2}{4fk_d k_t} \right)^{1/2} [M][I]^{-1/2} \quad (15)$$

Αν ο τερματισμός έχει γίνει με συνένωση δύο μακροριζών, τότε ο μέσος βαθμός πολυμερισμού κατ' αριθμό X_n είναι ίσος με $2\bar{v}$, ενώ αν ο τερματισμός έχει γίνει με ανακατανομή τότε $X_n = \bar{v}$. Συνήθως στους περισσότερους πολυμερισμούς ο X_n είναι μεταξύ \bar{v} και $2\bar{v}$.

Η (15) προβλέπει ότι ο βαθμός πολυμερισμού (ή το μοριακό βάρος) είναι ανάλογος της συγκέντρωσης σε μονομερές, αντιστρόφως ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης σε απαρχητή και ανεξάρτητος του χρόνου.

Παρακάτω δίνεται η διαφορά μεταξύ σταδιακού πολυμερισμού και πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες.

Σταδιακός πολυμερισμός

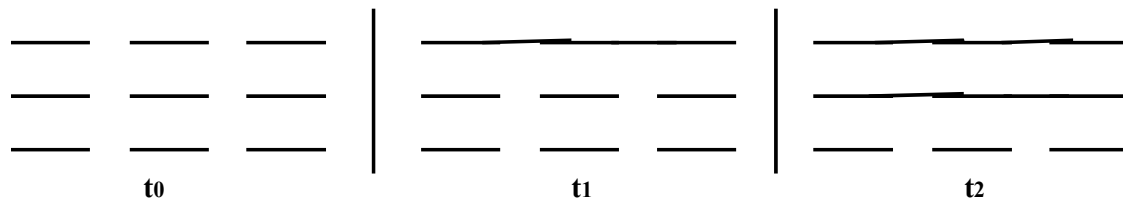


— : μονομερές π.χ. HO-(CH₂)₇-COOH

— ή κλπ: μακρομόρια με ακραίες δραστικές ομάδες

Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού t, αύξηση X_n

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες



— : μονομερές π.χ. CH₂=CHCl

— : μακρομόριο αδρανές

Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού t, αύξηση απόδοσης σε πολυμερές και όχι αύξηση X_n

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα και στο βαθμό πολυμερισμού

Η εξάρτηση των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης k_d , k_p και k_t από τη θερμοκρασία, δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις του Arrhenius:

$$k_d = A_d \exp(-E_d / RT) \quad (16)$$

$$k_p = A_p \exp(-E_p / RT) \quad (17)$$

$$k_t = A_t \exp(-E_t / RT) \quad (18)$$

όπου A_d , A_p , A_t οι παράγοντες συχνότητας, E_d , E_p , E_t οι ενέργειες ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι περιοχές των τιμών A και E .

| | | | |
|-------|--|-------|-------------------------------|
| A_d | $\sim 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ | E_d | $30-50 \text{ kcal mol}^{-1}$ |
| A_p | $2-20 \cdot 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ | E_p | $4-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ |
| A_t | $0.2-40 \cdot 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ | E_t | $1-6 \text{ kcal mol}^{-1}$ |

Από τις εξισώσεις (11), (15), (16), (17), (18) προκύπτουν οι παρακάτω σχέσεις για την ταχύτητα πολυμερισμού και το μέσο κινητικό μήκος.

$$R_p = \frac{A_p A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} \exp\left(\frac{E_t / 2 - E_p - E_d / 2}{RT}\right) f^{1/2} [M][I]^{1/2}$$

$$\hat{\eta}$$

$$R_p = K_1 \exp\left(\frac{E_t / 2 - E_p - E_d / 2}{RT}\right) \quad (19)$$

και

$$\bar{v} = \frac{A_p}{A_d^{1/2} A_t^{1/2}} \exp\left(\frac{E_d / 2 + E_t / 2 - E_p}{RT}\right) \frac{1}{2f^{1/2}} [M][I]^{-1/2}$$

$$\hat{\eta}$$

$$\bar{v} = K_2 \exp\left(\frac{E_d / 2 + E_t / 2 - E_p}{RT}\right) \quad (20)$$

Τα $K_1 = (A_p A_d^{1/2} / A_t^{1/2}) f^{1/2} [M][I]^{1/2}$ και $K_2 = (A_p / A_d^{1/2} A_t^{1/2}) (1/2f^{1/2}) [M][I]^{-1/2}$ είναι θετικές ποσότητες και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία σχεδόν αμελητέα.

$\exp(-E_d / RT) = e^{-E_d/RT}$

Διαφόριση των (19) και (20), ως προς τη θερμοκρασία, δίνει:

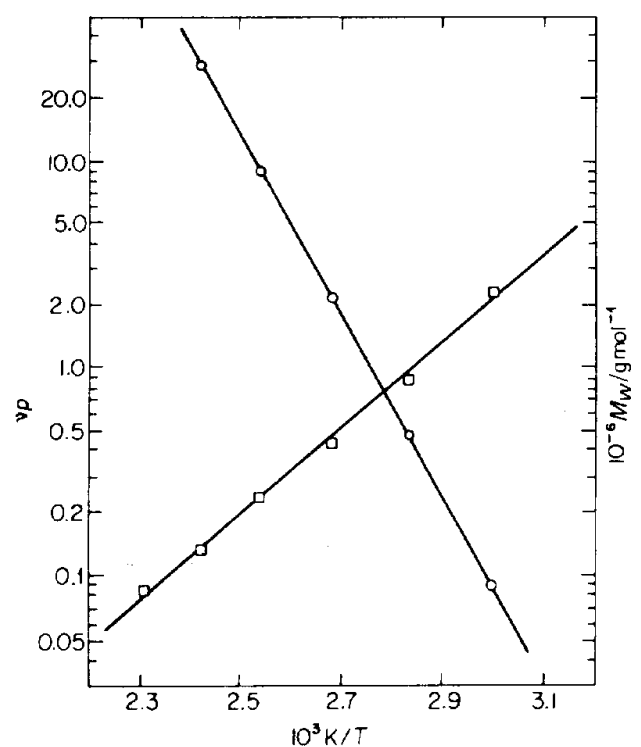
$$\frac{dR_p}{dT} = K_1 \exp\left(\frac{E_t/2 - E_p - E_d/2}{RT}\right) \left(\frac{E_d/2 + E_p - E_t/2}{RT^2}\right) \quad (21)$$

$$\frac{d\bar{v}}{dT} = K_2 \exp\left(\frac{E_d/2 + E_t/2 - E_p}{RT}\right) \left(\frac{E_p - E_d/2 - E_t/2}{RT^2}\right) \quad (22)$$

Από τις τιμές των E του πίνακα της σελίδας ... προκύπτει ότι:

$$dR_p/dT > 0 \quad \text{και} \quad d\bar{v}/dT < 0 \quad (23)$$

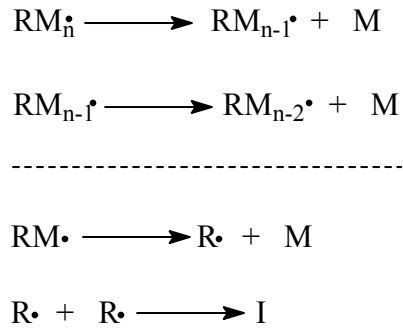
(οι δυνάμεις του e = 2,718 είναι πάντα θετικοί αριθμοί). Οι σχέσεις (23) προβλέπουν ότι, αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού και ελαττώνει το βαθμό πολυμερισμού. Όπως φαίνεται, στα παρακάτω σχήματα, οι προβλέψεις αυτές συμφωνούν πολύ καλά με τα πειραματικά αποτελέσματα.



Θερμικός πολυμερισμός στυρενίου. $\circ \log R_p = f(1/T)$ {Λογαριθμ. (19)}.

$\square \log \bar{M}_w = f(1/T)$ {Λογαριθμ (20)}

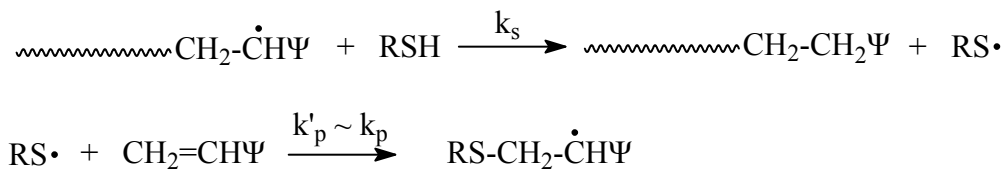
Όμως, πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, που είναι χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές και που ονομάζεται θερμοκρασία αποπολυμερισμού, οι μακρόριζες δίνουν πάλι το μονομερές σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η θερμοκρασία αποπολυμερισμού για το πολυστυρένιο είναι 310⁰C, ενώ για το πολυ(α-μεθυλοστυρένιο) μόνο 61⁰C.

Έλεγχος μοριακού βάρους με προσθήκη τροποποιητών

Όπως είδαμε στη σελ. 81 οι τροποποιητές μοριακού βάρους (μερκαπτάνες, φαινόλες, αλκυλοαρωματικοί υδρογονάνθρακες κλπ) ελαττώνουν το μοριακό βάρος χωρίς να επηρεάζουν αισθητά την ταχύτητα πολυμερισμού.



Η ταχύτητα μεταφοράς H (ή άλλου ατόμου) R_s από τον τροποποιητή RSH στις μακρόριζες δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_s = k_s [M\cdot]/[S] \quad (24)$$

όπου k_s η σταθερά ταχύτητας μεταφοράς, [M[•]] η ολική συγκέντρωση σε μακρόριζες και [S] η συγκέντρωση σε τροποποιητή.

Στην περίπτωση αυτή, που ο τερματισμός δε γίνεται με συνένωση ή ανακατανομή μακροριζών αλλά και με μεταφορά, το μέσο κινητικό μήκος ν δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

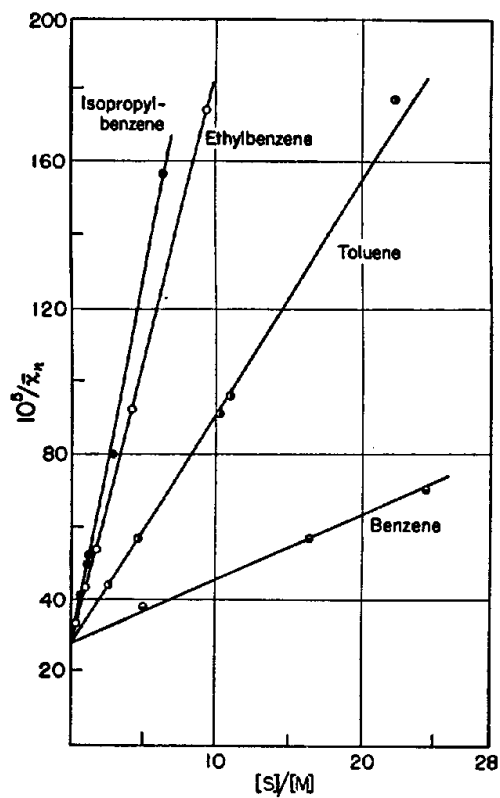
$$\bar{\nu} = \frac{R_p}{R_t + R_s} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{R_t}{R_p} + \frac{R_s}{R_p} \quad \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{\nu_0} + \frac{R_s}{R_p} \quad (25)$$

Από τις σχέσεις (7), (24) και (25) προκύπτει η σχέση:

$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v}_0} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (26)$$

όπου $C_s = k_s/k_p$ ο συντελεστής μεταφοράς και \bar{v}_0 το μέσο κινητικό μήκος του πολυμερούς που σχηματίζεται χωρίς τροποποιητή.

Η (26) προβλέπει ότι, όσο μεγαλύτερος ο C_s και η $[S]$, τόσο μικρότερο το μέσο κινητικό μήκος (ή ο βαθμός πολυμερισμού) του πολυμερούς που σχηματίζεται. Οι προβλέψεις αυτές συμφωνούν με τα πειραματικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα.



Πολυμερισμός στυρενίου στους 100⁰C για διάφορους τροποποιητές.

Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τιμές του C_s για τον πολυμερισμό στυρενίου στους 60°C .

| Τροποποιητής | $C_s \cdot 10^4$ | Τροποποιητής | $C_s \cdot 10^4$ |
|----------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|
| Οξικό οξύ | 2 | 1-C ₁₂ H ₂₅ SH | 148.000 |
| Βενζόλιο | 0,01 | N,N-Διμεθυλοανιλίνη | 12 |
| n-Βουτυλική αλκοόλη | 0,06 | 1-Ναφθαλενοθειόλη | 1500 |
| 9t-Βουτυλική αλκοόλη | 6,7 | 1-C ₈ H ₁₇ SH | 190.000 |
| CBt ₄ | 18.000 | Φαινόλη | 8,1 |
| CCl ₄ | 84 | Τριαθυλαμίνη | 1,4 |
| CHCl ₃ | 0,5 | Τολουόλιο | 0,105 |
| ο-Χλωροφαινόλη | 6 | Νερό | 0 |

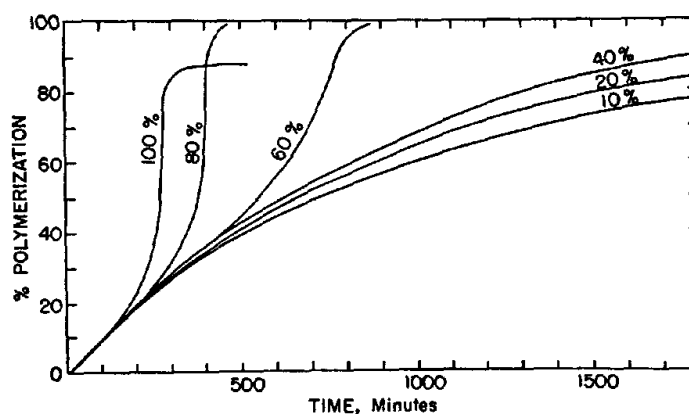
Τιμές του συντελεστή μεταφοράς C_s για τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και του οξικού βινυλεστέρα στους 80°C , δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

| Τροποποιητής | $C_s \cdot 10^4$ | |
|------------------|---------------------------|---------------------|
| | Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας | Οξικός βινυλεστέρας |
| Βενζόλιο | 0,075 | - |
| Κυκλοεξάνιο | 0,10 | - |
| Τολουόλιο | 0,52 | 92 |
| Αιθυλοβενζόλιο | 1,35 | - |
| CCl ₄ | 2,39 | 10.000 |
| Τετραχλωραιθάνιο | 0,20 | - |

Συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών

Οι εξισώσεις της ταχύτητας πολυμερισμού (11) και του μέσου κινητικού μήκους (15) ισχύουν για μικρές αποδόσεις σε πολυμερές (μέχρι ~30%) και όταν ο πολυμερισμός γίνεται σε αραιά διαλύματα. Στις περιπτώσεις αυτές ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών $I=M_w/M_n$ κυμαίνεται μεταξύ 1.5 (τερματισμός με συνένωση δύο μακροριζών) και 2 (τερματισμός με ανακατανομή).

Όταν ο πολυμερισμός γίνεται σε πυκνά διαλύματα ή για μεγάλες αποδόσεις σε πολυμερές, με την πάροδο του χρόνου αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος (αύξηση απόδοσης σε πολυμερές), η κίνηση των μακροριζών δυσκολεύεται και επομένως ελαττώνεται η ταχύτητα τερματισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού (η μακρόριζα αντιδρά πιο εύκολα με μονομερές παρά με μια άλλη μακρόριζα) καθώς επίσης και την αύξηση του μοριακού βάρους. Στις περιπτώσεις αυτές (φαινόμενο Trommsdorff) δεν ισχύουν οι σχέσεις (11) και (15) και ο I κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5. Για ορισμένα μάλιστα μονομερή, όπως π.χ. τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, το φαινόμενο Trommsdorff είναι τόσο ισχυρό που ο I μπορεί να πάρει τιμές ακόμα και μέχρι 10.



Φαινόμενο Trommsdorff. Πολυμερισμός μεθακρυλικού μεθυλεστέρα στους 50°C με βενζοϋλοϋπεροξειδίο σε διάλυμα βενζολίου. Συγκέντρωση μονομερούς: 10%, 20%, 40%, 60%, 80% και 100%.

Παρακάτω συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της κινητικής του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες και που έχουν μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον.

- 1) Ο σχηματισμός ενός μακρομορίου γίνεται ευθύς αμέσως μόλις σχηματιστεί μια ελεύθερη ρίζα. Σε κάθε στιγμή, το αντιδρόν σύστημα περιέχει το μονομερές και το αδρανές πολυμερές και μικρή μόνο ποσότητα αναπτυσσόμενων μακροριζών. Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού αυξάνει την απόδοση σε πολυμερές και όχι το μοριακό βάρος. Όταν όμως η απόδοση σε πολυμερές είναι μεγάλη (προς το τέλος του πολυμερισμού), το μεγάλο ιξώδες του διαλύματος ελαττώνει την ταχύτητα τερματισμού των μακροριζών και έτσι προς το τέλος του πολυμερισμού σχηματίζονται μακρομόρια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από ότι στην αρχή.
- 2) Αύξηση της συγκέντρωσης σε απαρχητή ή αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού αλλά ελαττώνει το μοριακό βάρος.
- 3) Αύξηση της συγκέντρωσης σε μονομερές αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού και το μοριακό βάρος.
- 4) Οι αντιδράσεις μεταφοράς ελαττώνουν το μοριακό βάρος χωρίς να επηρεάσουν αισθητά την ταχύτητα πολυμερισμού. Και
- 5) Ο στατιστικός χαρακτήρας του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες οδηγεί σε πολυμερή με κατανομή μοριακών βαρών (συνήθως $I = M_w/M_n = 1.5-2$, μερικές φορές $I = 2-5$ και σπάνια $I = 5-10$).

Βιομηχανικές μέθοδοι πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

Στη βιομηχανία, η εκλογή της κατάλληλης μεθόδου για τον πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες εξαρτάται από:

- i) Το μονομερές
- ii) Την τελική χρήση του πολυμερούς και
- iii) Το κόστος παραγωγής

Άλλοι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την εκλογή της κατάλληλης μεθόδου είναι:

1. Η απόδοση σε πολυμερές
2. Το μοριακό βάρος
3. Η κατανομή μοριακών βαρών
4. Ο έλεγχος της ταχύτητας πολυμερισμού και
5. Ο έλεγχος των πλευρικών αντιδράσεων

Οι πιο διαδεδομένοι μέθοδοι πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες είναι:

- α) Πολυμερισμός μάζας (Bulk or mass polymerization)
- β) Πολυμερισμός διαλύματος (Solution polymerization)
- γ) Πολυμερισμός σε αιώρημα (Suspension polymerization) και
- δ) Πολυμερισμός σε γαλάκτωμα (Emulsion polymerization)

Πολυμερισμός μάζας

Κατά τη μέθοδο αυτή ο απαρχητής (και ο τροποποιητής μοριακού βάρους) διαλύεται στο μονομερές. Η θερμοκρασία πολυμερισμού εξαρτάται από το σύστημα “μονομερές-απαρχητής”. Το πολυμερές που σχηματίζεται μπορεί να είναι διαλυτό στο μονομερές (ομογενής πολυμερισμός μάζας, π.χ. μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) ή αδιάλυτο (ετερογενής πολυμερισμός μάζας, π.χ. βινυλοχλωρίδιο).

Ο πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες είναι αντίδραση εξώθερμη. Αν λοιπόν το αντιδρόν σύστημα δεν ψυχθεί, υπάρχει κίνδυνος έκρηξης. Επίσης επειδή το ιξώδες του αντιδρώντος συστήματος είναι μεγάλο δεν είναι δυνατό να προκαθοριστεί το μοριακό βάρος του πολυμερούς που σχηματίζεται (φαινόμενο Trommsdorff). Για την αποφυγή των παραπάνω μειονεκτημάτων ο πολυμερισμός πρέπει να σταματάει σε μικρές αποδόσεις και το μονομερές που δεν έχει πολυμεριστεί να ανακυκλώνεται.

Ο πολυμερισμός μάζας χρησιμοποιείται ευρύτατα για την παρασκευή φύλλων πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με καλή μηχανική αντοχή. Στην αρχή το μονομερές πολυμερίζεται μερικώς (απόδοση μέχρι ~30%) προς παχύρρευστο υγρό. Το υγρό χύνεται σε καλούπια μέσα στα οποία συμπληρώνεται ο πολυμερισμός (απόδοση ~100%).

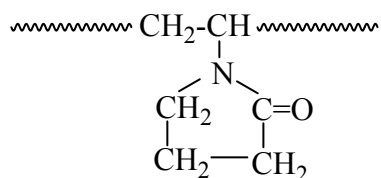
Το σπουδαιότερο πλεονέκτημα του πολυμερισμού μάζας είναι η οπτική διαφάνεια και η καθαρότητα των πολυμερών του.

Πολυμερισμός σε διάλυμα

Κατά τη μέθοδο αυτή ο απαρχητής και το μονομερές διαλύονται σε ένα οργανικό διαλύτη ή σε νερό. Η θερμοκρασία πολυμερισμού εξαρτάται από το σύστημα “μονομερές-απαρχητής”. Ο διαλύτης διευκολύνει την απαγωγή της θερμότητας και ελαττώνει το ιξώδες του αντιδρώντος συστήματος και έτσι δεν παρουσιάζονται εδώ τα μειονεκτήματα του πολυμερισμού μάζας. Από την άλλη μεριά όμως χρειάζονται πολυδάπανες εγκαταστάσεις για την ανακύκλωση του διαλύτη και για την απομόνωση του πολυμερούς.

Η μέθοδος αυτή είναι χρήσιμη, όταν το πολυμερές πρόκειται να διατεθεί στην αγορά ως διάλυμα (π.χ. κόλλες, επικαλυπτικά υλικά κλπ).

Με πολυμερισμό σε διάλυμα παρασκευάζεται το πολυακρυλονιτρίλιο (διαλύτης: διμεθυλοφορμαμίδιο, απαρχητής: βενζοϋλοϋπεροξείδιο) και η πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη) (διαλύτης: νερό, απαρχητής: H₂O₂).



πολυ(N-βινυλοπυρρολιδόνη)

Πολυμερισμός σε αιώρημα

Τα βασικά συστατικά του πολυμερισμού σε αιώρημα είναι:

- α) Μονομερές δυσδιάλυτο στο νερό (στυρένιο, βινυλοχλωρίδιο, μεθακρυλικός μεθυλεστέρας κλπ).
- β) Απαρχητής δυσδιάλυτος το νερό (οργανικά υπεροξείδια, αζωενώσεις κλπ).
- γ) Μέσο διασποράς (πολυβινυλική αλκοόλη, ζελατίνη κλπ).
- δ) Νερό.

Το μονομερές με συνεχή ανάδευση και με τη βοήθεια του μέσου διασποράς διασπείρεται στο νερό και σχηματίζει σφαιρίδια με διάμετρο 0.1-5 nm. Ο πολυμερισμός σε αιώρημα είναι ένα σύνολο πολλών μικρών πολυμερισμών μάζας. Το νερό απάγει τη θερμότητα. Το πολυμερές που σχηματίζεται έχει τη μορφή σφαιριδίων.

Πολυμερισμός σε γαλάκτωμα

Ο πολυμερισμός σε γαλάκτωμα είναι ο πιο διαδεδομένος πολυμερισμός. Τα βασικά συστατικά του πολυμερισμού σε γαλάκτωμα είναι:

- α) Μονομερές δυσδιάλυτο στο νερό (βουταδιένιο, χλωροπρένιο, στυρένιο, βινυλοχλωρίδιο κλπ).
- β) Υδατοδιαλυτός απαρχητής (υπερθειικά άλατα, άλατα Fe⁺⁺ και H₂O₂, κλπ).
- γ) Γαλακτωματοποιητής που είναι συνήθως σαπούνη (δωδεκυλοσουλφονικό νάτριο, κλπ).
- δ) Νερό.

Στην αρχή προσθέτεται στο νερό το σαπούνι. Το μεγαλύτερο μέρος του σαπουνιού σχηματίζει μικκύλια με διάμετρο $\sim 50 \text{ \AA}$. Μετά προσθέτεται το μονομερές. Ένα μικρό μέρος του μονομερούς εισχωρεί στα μικκύλια και τα διογκώνει, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του σχηματίζει σφαιρίδια, με διάμετρο 1μ , τα οποία σταθεροποιούνται από τα μόρια του σαπουνιού. Τέλος προσθέτεται ο υδατοδιαλυτός απαρχητής. Οι ελεύθερες ρίζες που προέρχονται από τον απαρχητή εισχωρούν κυρίως στα μικκύλια (γιατί είναι 10^6 - 10^8 φορές περισσότερα από τα σφαιρίδια) και έτσι αρχίζει ο πολυμερισμός. Τα μόρια του μονομερούς διαχέονται συνεχώς από τα σφαιρίδια στα μικκύλια, μέσω του νερού, μέχρι να εξαντληθεί όλο το μονομερές.

Παρακάτω δίνεται μια τυπική συνταγή παρασκευής SBR (Styrene Butadiene Rubber) με πολυμερισμό γαλακτώματος. ($T_a=50^\circ\text{C}$)

Βουταδιένιο: 75 g

Στυρένιο: 25 g

H₂O: 180 ml

Σαπούνι: 5 g



C₁₂H₂₅SH: 0.5 g

K₂S₂O₈: 0.5 g

Η χημική δομή, οι ιδιότητες και οι χρήσεις των σπουδαιότερων πολυμερών που προέρχονται από πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες δίνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Δομές, ιδιότητες και χρήσεις των κυριότερων πολυμερών που παρασκευάζονται με ριζικό πολυμερισμό.

| Όνομασία | Δομική μονάδα | Ιδιότητες | Χρήσεις |
|--|---|--|--|
| Πολυακρυλονιτρίλιο | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$ | Καλές μηχανικές ιδιότητες. Αντίσταση στην υγρασία, στα χημικά αντιδραστήρια κλπ. | Χαλιά, ρούχα διάφορα (μπλούζες, παντελόνια, κάλτσες κλπ) |
| Πολυ(οξικός βινυλεστέρας) | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \end{array}$ | Ευαίσθητο στο νερό. Καλές συγκολλητικές ιδιότητες. | Τσίχλες, πλαστικά χρώματα, κόλλες, σύνθεση πολυβινυλικής αλκοόλης. |
| Πολυ(βινυλική αλκοόλη) | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | Διαλυτή σε νερό. Ασταθής σε όξινα και βασικά διαλύματα. Καλές συγκολλητικές ιδιότητες. | Παχυντικό μέσο γαλακτωμάτων. Διαλυτό φιλμ συσκευασίας-Κόλλες. |
| Πολυ(βινυλοβουτυράλη) | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$ | Συγκολλητικές ιδιότητες. Αντοχή στο ηλιακό φως, στην υγρασία. Διαφανές. | Κόλλες |
| Πολυ(βινυλοχλωρίδιο και Πολυ(βινυλιδενοχλωρίδιο) | $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | Σχετικά ασταθή στη θερμότητα και το φως. Αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια, στην υγρασία. Ανθεκτικά στη φωτιά. | Φιλμ, φύλλα, πλαστικά πατώματα, πλαστικά δέρματα, μονωτικά ηλεκτρικών καλωδίων, σωλήνες, παιχνίδια κλπ |

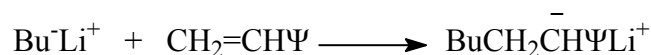
| | | | |
|---|---|---|--|
| Πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) Teflon | $-CF_2-CF_2-$ | Αδιάλυτο στους διαλύτες – Αδρανές - Μικρό συντελεστή τριβής – Καλή μηχανική αντοχή – Αντικολλητικό κλπ | Επικαλυπτικό μαγειρικών σκευών, γεννήτριες, αντλίες, οδοντωτοί τροχοί που δε λιπαίνονται, βαλβίδες κλπ. |
| Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (διακλαδισμένο) | $-CH_2-CH_2-$ | Εύκαμπτο χωρίς πλαστικοποιητή. Καλές μηχανικές ιδιότητες κλπ. | Φιλμς, φύλλα, ηλεκτρικά καλώδια, συμπιεζόμενες φιάλες κλπ. |
| cis-1,4-Πολυ(ισοπρένιο) | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ -\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2- \end{array}$ | Ελαστικότητα. Ευαίσθητο στο οξυγόνο κλπ. | Ελαστικά αυτοκινήτων, αδιάβροχα κλπ. |
| SBR Styrene, Butadiene, Rubber | $-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH-$  τυχαίο συμπολυμερές | Ελαστικότητα – Καλές μηχανικές ιδιότητες κλπ. Μικρή διαπερατότητα από αέρα. | Αεροθάλαμοι, σόλες παπουτσιών – Σωλήνες – Ζώνες – Ηλεκτρικές μονώσεις κλπ. |
| Πολυχλωροπρένιο Νεοπρένιο | $-CH_2-CH=C-CH_2-$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$ | Αντοχή σε διαλύτες, χημικά αντιδραστήρια και ορυκτέλαια. Καλές μηχανικές ιδιότητες. | Γάντια. Σόλες. Ζώνες. Επικάλυψη υφασμάτων. Συμπαγείς ελαστικοί τροχοί κλπ. |
| Πολυστυρένιο | $-CH_2-CH-$  | Διαφανές. Καλές μηχανικές ιδιότητες. Αντοχή σε οξέα και βάσεις. Μονωτικό. | Ιοντοανταλλακτικές ρητίνες. Αφρώδη πλαστικά για μόνωση. Εξαρτήματα οπτικών συσκευών κλπ. |
| Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ | Διαφανές. Καλές μηχανικές ιδιότητες. Καλή αντίσταση σε αραιά διαλύματα οξέων κλπ. | Κοσμήματα. Διακοσμητικά. Υποκατάσταστο γυαλιού κλπ. |

ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

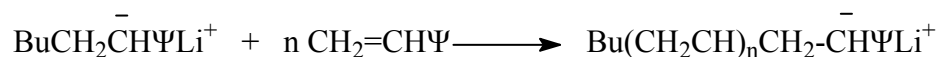
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο ανιοντικός πολυμερισμός ενός μονομερούς $\text{CH}_2=\text{CH}\Psi$ (Ψ : δέκτης ηλεκτρονίων γίνεται σε δύο στάδια:

Έναρξη



Διάδοση



Λείπει το στάδιο του αυτόματου τερματισμού, που είναι χαρακτηριστικό του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες. Αποτέλεσμα αυτού είναι η παρασκευή πολυμερών και συμπολυμερών με:

- α) Προκαθορισμένο μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών και με
- β) Καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική (εμβολιασμένα συμπολυμερή, αστεροειδή πολυμερή κλπ).

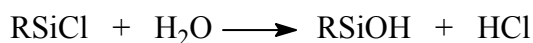
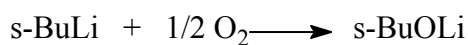
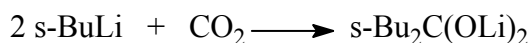
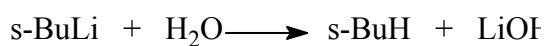
Επειδή λείπει το στάδιο του τερματισμού, ο πολυμερισμός ονομάζεται ζωντανός (living) και το αναπτυσσόμενο μακρομόριο ζωντανό μακρομόριο.

Στις επόμενες σελίδες περιγράφεται διεξοδικά η εργαστηριακή παρασκευή ενός γραμμικού πολυστυρενίου.

Παρασκευή πολυμερών με την τεχνική του υψηλού κενού.

Γενικά

Ο ανιοντικός πολυμερισμός του στυρενίου με τη βοήθεια $s\text{-BuLi}$ οδηγεί σε σχεδόν μονομοριακά δραστικά μακρομόρια. Το $s\text{-BuLi}$ όμως καθώς και τα μέσα σύζευξης (π.χ. χλωροσιλάνια) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού για τη σύνθεση πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικών (π.χ. αστεροειδή πολυμερή) είναι πολύ ευαίσθητα στον ατμοσφαιρικό αέρα, γιατί αντιδρούν με τους υδρατμούς, το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Επίσης τα αντιδραστήρια αυτά είναι πολύ ευαίσθητα σε κάθε ένωση που περιέχει ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τις ομάδες $-\text{C}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ και $-\text{SiCl}$ (αλκοόλες, οξέα, κλπ).

Επομένως, όλες οι αντιδράσεις πρέπει να γίνουν μακριά από τον ατμοσφαιρικό αέρα και όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται (διαλύτης, μονομερές, κλπ) πρέπει να είναι τελείως απαλλαγμένα από δραστικές ακαθαρσίες.

Για να πάρει κανείς μια ιδέα του πόσο απαλλαγμένες θα πρέπει να είναι οι συσκευές και τα διάφορα αντιδραστήρια από τις δραστικές ακαθαρσίες, δίνεται ένα παράδειγμα.

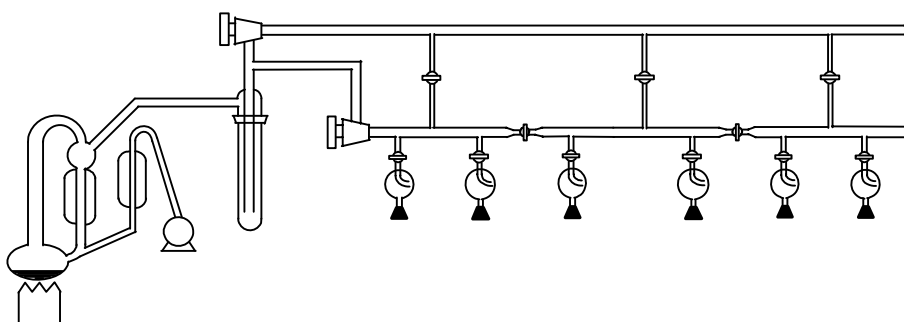
Λόγω της απουσίας του σταδίου του τερματισμού, κατά τον ανιοντικό πολυμερισμό καταναλώνεται όλο το μονομερές. Συνεπώς το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό \bar{M}_n του δραστικού μακρομορίου δίνεται από τη σχέση

$$\bar{X}_n = \frac{\text{mol μονομερούς}}{\text{mol s-BuLi}} = \frac{\text{g μονομερούς} / M \text{ μονομερούς}}{\text{mol s-BuLi}} \Rightarrow \bar{M}_n = \frac{\text{g μονομερούς}}{\text{mol s-BuLi}}$$

Για την παρασκευή 10 γραμμαρίων πολυισοπρενίου με μοριακό βάρος 100.000 θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν σύμφωνα με την παραπάνω σχέση 10^{-4} moles s-BuLi. Η ποσότητα αυτή είναι πάρα πολύ μικρή και αν δεν έχει απομακρυνθεί, σχεδόν τελείως, ο ατμοσφαιρικός αέρας (αν δηλαδή υπάρχει έστω και μονομοριακή στοιβάδα αέρα στα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής) ή αν δεν είναι τελείως καθαρά το μονομερές ή ο διαλύτης, τότε είτε καταστρέφεται όλο το s-BuLi, οπότε δε γίνεται ο πολυμερισμός, είτε καταστρέφεται μέρος του s-BuLi, οπότε το πολυμερές που λαμβάνεται έχει πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος από αυτό που επιζητείται. Για να πραγματοποιηθούν οι αυστηρές συνθήκες που απαιτεί ο ανιοντικός πολυμερισμός, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί γραμμή υψηλού κενού και κατάλληλη τεχνική που ονομάζεται τεχνική υψηλού κενού.

Γραμμή υψηλού κενού.

Για την σύνθεση των πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό χρησιμοποιείται η τεχνική του υψηλού κενού (Σχήμα 17). Η μέθοδος εξασφαλίζει την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων προσμείξεων, όπως είναι το οξυγόνο, η υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα 17. Γραμμή υψηλού κενού

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από μία αντλία ελαίου που δημιουργεί κενό της τάξης των 10^{-2} Torr, συνδεδεμένη με αντλία διαχύσεως ατμών υδραργύρου για την επίτευξη κενού της τάξης των 10^{-6} Torr. Η αντλία διαχύσεως συνδέεται με την κυρίως γραμμή κενού με σωλήνες Pyrex και στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflon HP 10mm, 10^{-8} Torr). Μία παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται για την συμπύκνωση πτητικών ουσιών και διαλυτών, προστατεύοντας έτσι τις δύο αντλίες¹. Με τις στρόφιγγες απομονώνονται κάποια κομμάτια της γραμμής κενού ενώ η σύνδεση συσκευών με τη γραμμή γίνεται με εσφυρίσματα.

Καθαρισμός βενζολίου.

Το βενζόλιο, που χρησιμοποιείται ως διαλύτης πολυμερισμού, αφήνεται υπό ανάδευση σε H_2SO_4 , για μία εβδομάδα προκειμένου να απομακρυνθούν θειοφαίνεια και άλλες ακόρεστες ενώσεις, που επηρεάζουν την μικροδομή των διενίων. Ακολούθως το βενζόλιο αφήνεται για μία μέρα υπό ανάδευση με λεπτά διαμερισμένο CaH_2 , για να απομακρυνθεί η υγρασία. Στη συνέχεια απαερώνεται στη γραμμή κενού

¹ Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas S.; and Pitsikalis, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 3211-3234.

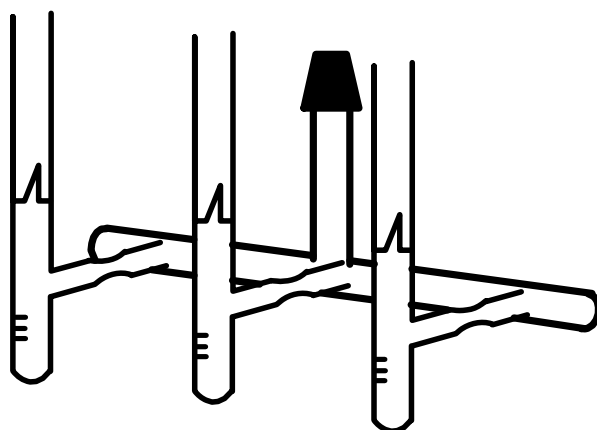
και αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει n-BuLi, με το οποίο αφήνεται να αντιδράσει για μία ακόμη μέρα, υπό κενό. Τελικά το βενζόλιο αφού απαερωθεί ξανά, αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει πολυστυρυλολιθίου και αποτελεί την αποθήκη βενζολίου στη γραμμή κενού. Η διατήρηση του πορτοκαλί χρώματος, που οφείλεται στο ανιόν του πολυστυρυλολιθίου, αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του βενζολίου, διότι οι υπάρχουσες προσμίξεις αντιδρούν με το ανιόν αυτό.

Καθαρισμός μεθανόλης

Η μεθανόλη αποτελεί το μέσο τερματισμού της αντίδρασης του πολυμερισμού. Η διαδικασία καθαρισμού της περιλαμβάνει απλά την απαέρωσή της στη γραμμή κενού τουλάχιστον δύο φορές πριν την τελική απόσταξή της στις αμπούλες που θα χρησιμοποιηθούν.

Καθαρισμός στυρενίου

Το στυρένιο αφήνεται σε ανάδευση μία μέρα με λεπτά διαμερισμένο CaH_2 και απερόνεται στη γραμμή κενού. Κατόπιν αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει διβουτολομαγνήσιο, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Mg}$, μίγμα n- και sec-βουτυλομάδων] και διατηρείται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι το στυρένιο να αποκτήσει κιτρινοπράσινο χρώμα που αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του στυρενίου. Στη συνέχεια το στυρένιο αφού απαερωθεί, αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 18), οι οποίες φυλάσσονται στους -20°C .

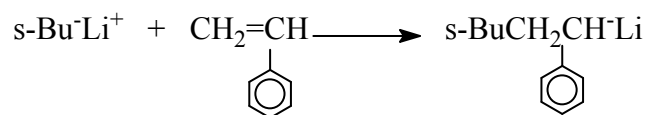


Σχήμα 18. Βαθμονομημένες αμπούλες μονομερών

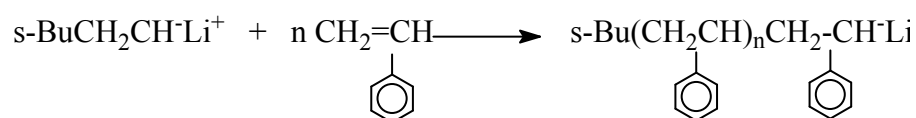
Παρασκευή γραμμικού και αστεροειδούς πολυστυρενίου με ανιοντικό πολυμερισμό

Ο ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου γίνεται με βάση τις ακόλουθες αντιδράσεις:

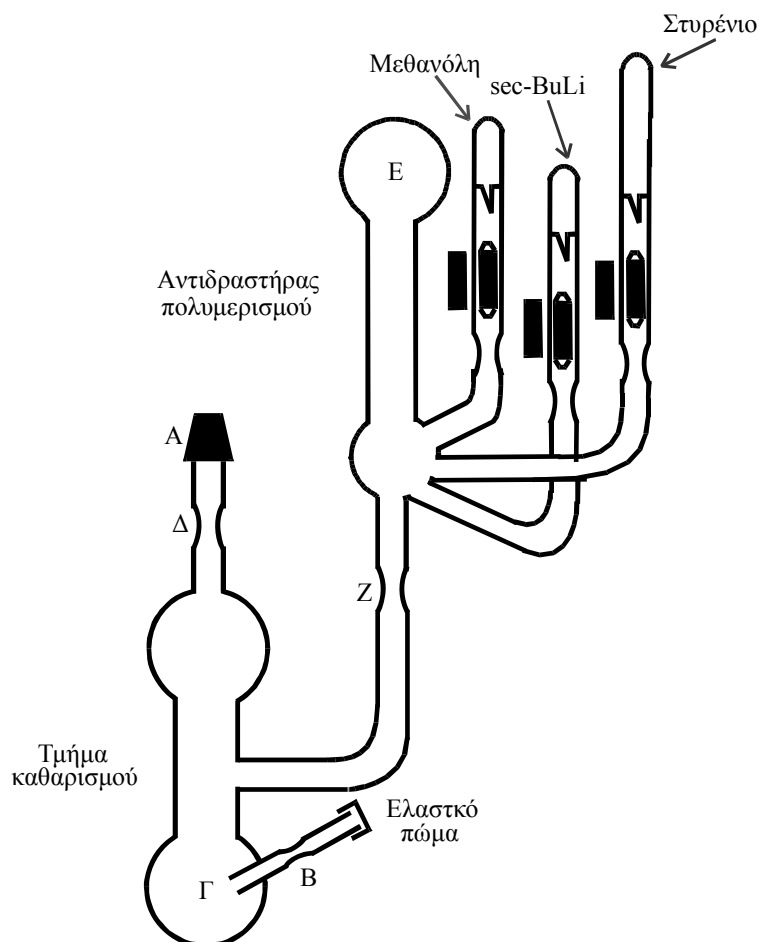
Έναρξη:



Διάδοση:

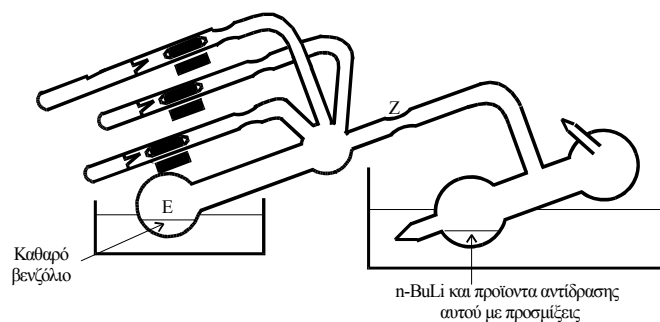


Για την παρασκευή του γραμμικού πολυστυρενίου (PS) χρησιμοποιείται η συσκευή πολυμερισμού που φαίνεται στο Σχήμα 19, η οποία αποτελείται από τον κύριο αντιδραστήρα και το τμήμα καθαρισμού.



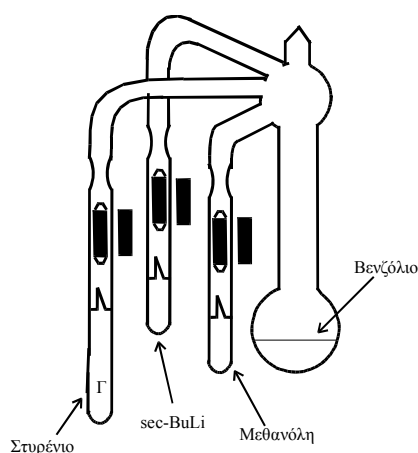
Σχήμα 19. Συσκευή πολυμερισμού για την παρασκευή PS.

Αρχικά προσαρτώνται στη συσκευή οι αμπούλες με το μονομερές, τον απαρχητή και τη μεθανόλη. Η συσκευή τοποθετείται στη γραμμή κενού στο σημείο Α, ελέγχεται για την ύπαρξη οπών και απαερώνεται. Μέσω του ελαστικού πώματος προστίθεται, με τη βοήθεια σύριγγας, διάλυμα n-BuLi σε εξάνιο και ο σωλήνας απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Β. Ψύχοντας τη φιάλη Γ με υγρό άζωτο, αποστάζεται η απαιτούμενη ποσότητα βενζολίου από τον ογκομετρικό κύλινδρο και αφού απαερωθεί η συσκευή, απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη στο σημείο Δ. Το διάλυμα του n-BuLi σε βενζόλιο χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των εσωτερικών τοιχωμάτων της συσκευής. Αμέσως μόλις υγροποιηθεί ο διαλύτης, όλη η συσκευή πλένεται 3 φορές με το βενζολικό διάλυμα, οπότε όλες οι υπάρχουσες δραστικές προσμίξεις αντιδρούν με το n-BuLi. Στη συνέχεια, το διάλυμα συγκεντρώνεται στη φιάλη Γ, η οποία τοποθετείται σε υδρόλουτρο 45-50°C. Με τον τρόπο αυτό, ο διαλύτης επαναρρέει στα εσωτερικά τοιχώματα της συσκευής, απομακρύνοντας από τον κύριο αντιδραστήρα τόσο το n-BuLi, που δεν έχει αντιδράσει, όσο και τα προϊόντα αντίδρασης αυτού με τις ακαθαρσίες. Το n-BuLi πρέπει να απομακρυνθεί γιατί αποτελεί απαρχητή του ανιοντικού πολυμερισμού. Η συσκευή ακολούθως τοποθετείται οριζόντια όπως φαίνεται στο Σχήμα 20, προκειμένου να αποσταχτεί ο διαλύτης στη φιάλη Ε. Η απόσταξη πραγματοποιείται ψύχοντας τη φιάλη Ε με νερό 0°C, ενώ το βενζολικό διάλυμα διατηρείται στους 25°C. Η απόσταξη του διαλύτη πρέπει να γίνεται πολύ αργά και προσεκτικά ώστε να μην μεταφερθεί καθόλου n-BuLi στη φιάλη Ε. Όταν όλος ο διαλύτης αποσταχθεί στη φιάλη, το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Ζ.



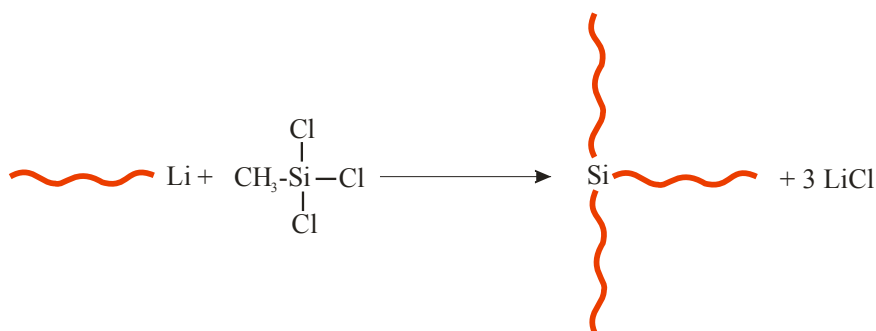
Σχήμα 20. Απόσταξη διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού.

Η συσκευή του Σχήματος 21 αποτελεί τη συσκευή πολυμερισμού του στυρενίου. Το μονομερές αναμιγνύεται με το βενζόλιο, θραύοντας τον γυάλινο υμένα που διαχωρίζει τον μονομερές από την υπόλοιπη συσκευή. Εν συνεχεία εισάγεται ο απαρχητής, *sec*-BuLi, στον κύριο αντιδραστήρα. Η ανάμιξη των αντιδραστηρίων γίνεται όσο το δυνατό πιο γρήγορα ώστε να αντιδράσουν όλα τα μόρια του απαρχητή με το μονομερές και να πραγματοποιηθεί γρήγορη έναρξη του πολυμερισμού, η οποία εξασφαλίζει μικρή κατανομή μοριακών βαρών.



Σχήμα 21. Αντιδραστήρας πολυμερισμού στυρενίου.

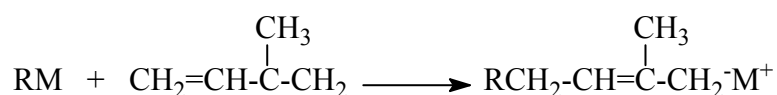
Ο πολυμερισμός αφήνεται να ολοκληρωθεί για 18-24 ώρες, οπότε και προστίθεται στο διάλυμα μεθανόλη, θραύοντας τον κατάλληλο υμένα. Το πολυστυρένιο καταβυθίζεται σε περίσσεια μεθανόλης. Στην περίπτωση που θέλουμε να παρασκευάσουμε αστεροειδές πολυστυρένιο με 3 κλάδους, προσθέτουμε μία άλλη αμπούλα στη συσκευή που περιέχει CH_3SiCl_3



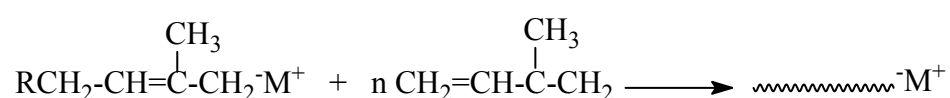
Εκλογή συνθηκών ανιοντικού πολυμερισμού ισοπρενίου. Μικροδομή και πολυμοριακότητα.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός του ισοπρενίου, με τη βοήθεια οργανομεταλλικών ενώσεων RM, γίνεται σε δυο στάδια:

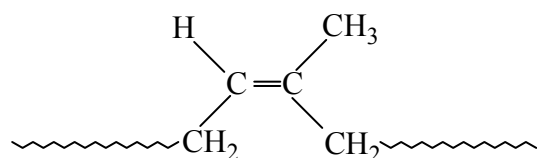
Εναρξη:



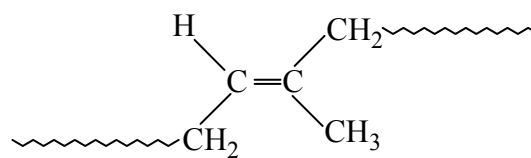
Διάδοση:



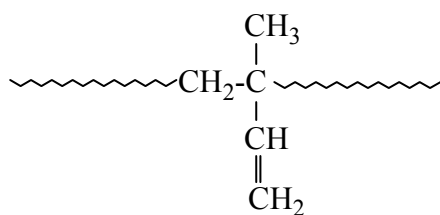
Το πολυισοπρένιο που σχηματίζεται, ανάλογα με το μέταλλο της οργανομεταλλικής ένωσης και του διαλύτη, μπορεί να έχει τις παρακάτω δομές:



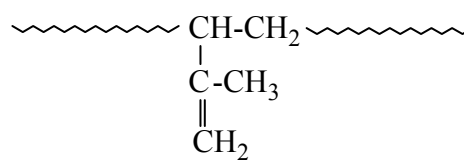
(cis-1,4)



(trans-1,4)



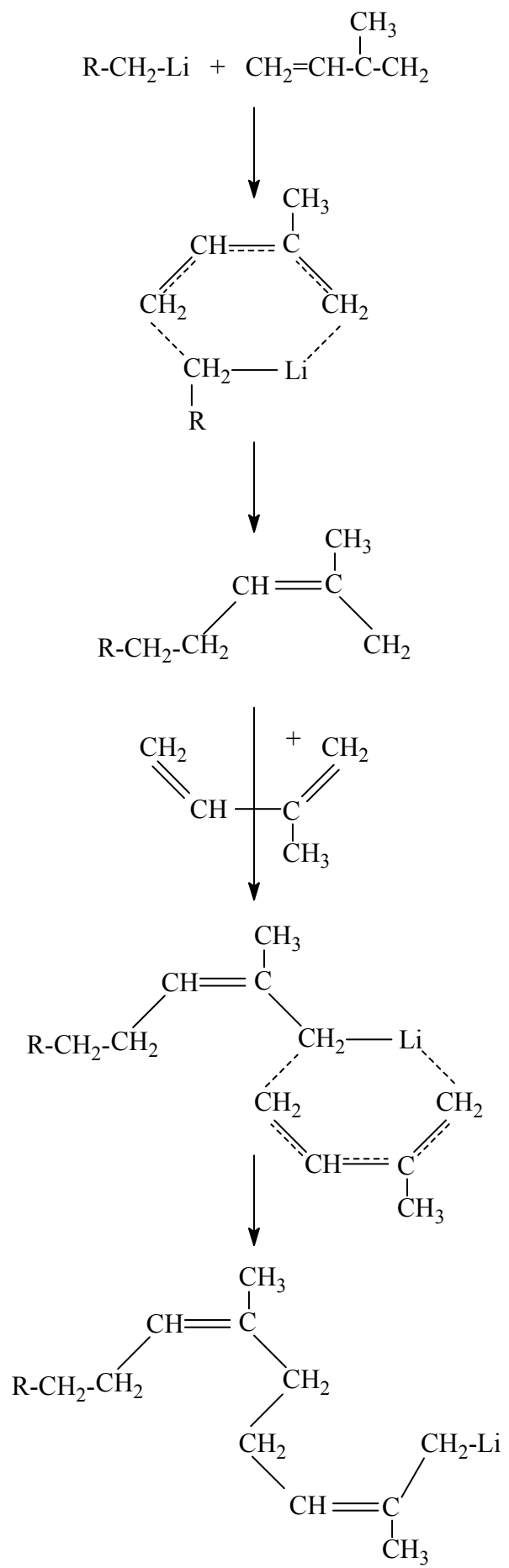
(1,2)



(3,4)

Ο πολυμερισμός του ισοπρενίου με οργανομεταλλικές ενώσεις του λιθίου σε διαλύτη υδρογονάνθρακα (π.χ. βενζόλιο, εξάνιο, κυκλοεξάνιο) οδηγεί σε πολυμερή, στα οποία επικρατεί η μικροδομή cis-1,4. Το λίθιο είναι το μόνο από τα αλκάνια που παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα για τη μικροδομή cis-1,4. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μικρή ακτίνα του κατιόντος Li⁺ που δίνει ομοιοπολικό χαρακτήρα στο

δεσμό άνθρακα-λιθίου, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται κυκλικό εξαμελές σύμπλοκο, που οδηγεί στη μικροδομή cis-1,4, σύμφωνα με το σχήμα:



Για να πάρουμε μονομοριακό πολυισοπρένιο κατά τον ανιοντικό πολυμερισμό του ισοπρενίου, θα πρέπει η ταχύτητα έναρξης να είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης. Στην αντίθετη περίπτωση ο πολυμερισμός προχωρεί χωρίς να έχουν αντιδράσει όλα τα μόρια του απαρχητή με το ισοπρένιο, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η διασπορά μοριακών βαρών του τελικού πολυισοπρενίου. Μεταξύ των οργανολιθιδίων που έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα, το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (s-BuLi) παρουσιάζει την μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης πολυμερισμού του ισοπρενίου.

Εκτός από τον απαρχητή, σπουδαίο ρόλο για τη μικροδομή παίζει και ο διαλύτης. Οι μη πολικοί διαλύτες (π.χ. βενζόλιο, εξάνιο, κυκλοεξάνιο) οδηγούν σε πολυισοπρένια cis-1,4, ενώ οι πολικοί διαλύτες, έστω και αν υπάρχουν σε ίχνη σε μη πολικούς διαλύτες, οδηγούν στις άλλες μικροδομές του πολυισοπρενίου.

Έτσι, για να εξασφαλιστεί η μικροδομή cis-1,4 (που παρουσιάζει το φυσικό καουτσούκ και που παρουσιάζει μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον), και για να ληφθούν μονομοριακά πολυισοπρένια, πρέπει να χρησιμοποιηθεί σαν απαρχητής το s-BuLi και σαν διαλύτης ένας υδρογονάνθρακας, π.χ. το βενζόλιο.

ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

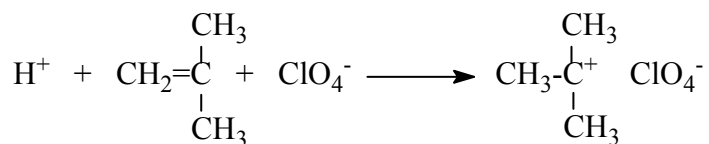
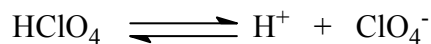
Ο κατιοντικός πολυμερισμός χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κυρίως για την παρασκευή του βουτυλικού καουτσούκ, στατιστικού συμπολυμερούς ισοβουτυλενίου (~98%) και ισοπρενίου (~2%) που έχει υποστεί βουλκανισμό. Το βουτυλικό καουτσούκ έχει μεγαλύτερο χρόνο ζωής από το φυσικό ή άλλα συνθετικά καουτσούκ, γιατί δεν έχει διπλούς δεσμούς κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας του.

Για να είναι ένα μονομερές $\text{CH}_2=\text{C}\Psi\text{X}$ επιδεκτικό κατιοντικού πολυμερισμού, πρέπει οι υποκαταστάτες X, Ψ να είναι δότες ηλεκτρονίων π.χ. $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ (R_1, R_2 : αλκύλια), $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$ κλπ.

Ο κατιοντικός πολυμερισμός γίνεται σε τρία στάδια: έναρξη, διάδοση, τερματισμός.

Έναρξη

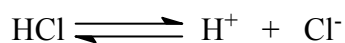
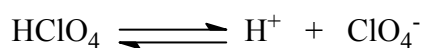
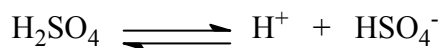
Η έναρξη του κατιοντικού πολυμερισμού γίνεται με τη βοήθεια απαρχητών που δίνουν θετικά φορτισμένα ιόντα, τα οποία αντιδρούν με το μονομερές και σχηματίζουν τα πρωτογενή κατιόντα:



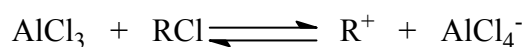
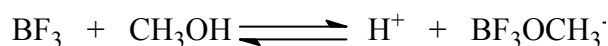
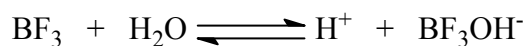
(πρωτογενές κατιόν)

Ως απαρχητές κατιονικού πολυμερισμού χρησιμοποιούνται κυρίως οι παρακάτω ενώσεις:

α) Ισχυρά ανόργανα πρωτονικά οξέα π.χ.

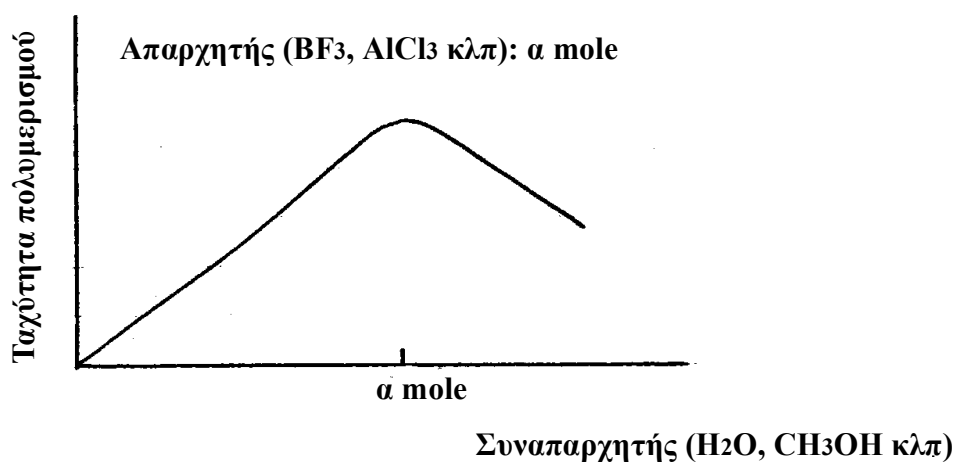


β) Σύμπλοκα οξέων Lewis π.χ.



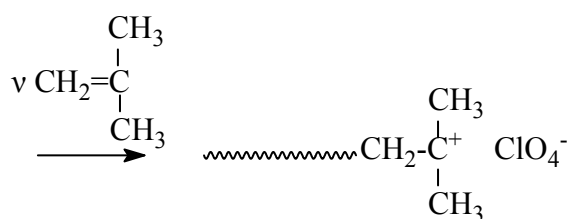
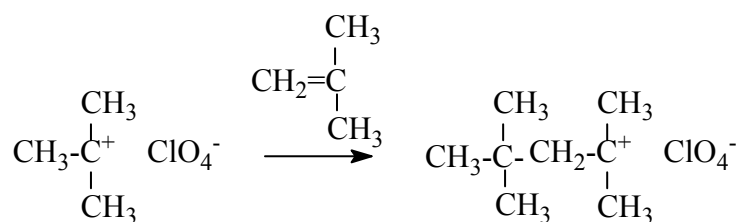
Στην περίπτωση αυτή η μεγαλύτερη ταχύτητα πολυμερισμού αντιστοιχεί σε σχέση απαρχητή / συναπαρχητή = 1 / 1 (παρακάτω Σχήμα).

γ) Αλογόνα π.χ. I_2



Διάδοση

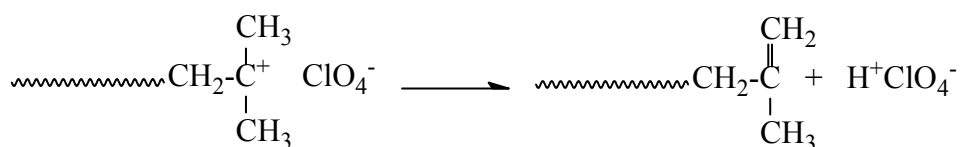
Στο στάδιο αυτό σχηματίζονται μακροκατιόντα από την προσθήκη μονομερών στα πρωτογενή κατιόντα:



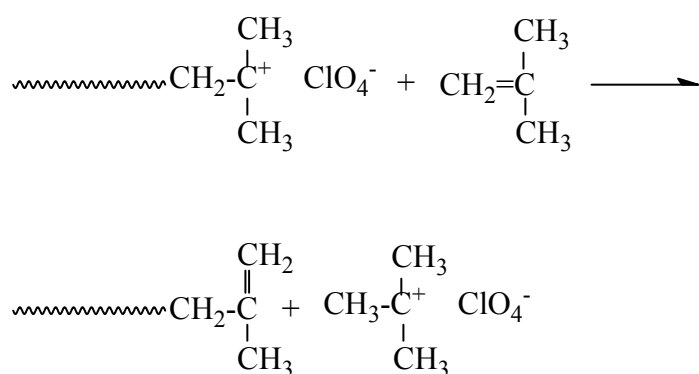
(μακροκατιόν)

Τερματισμός

Τα μακροκατιόντα που δημιουργούνται στο στάδιο της διάδοσης καταστρέφονται είτε με απόσπαση H^+ :



είτε με μεταφορά H^+ από το μακροκατιόν στο μονομερές:



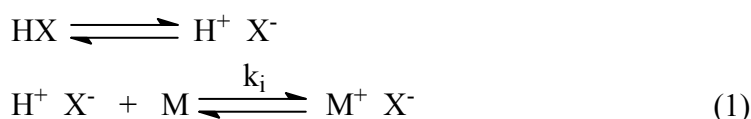
Οι αντιδράσεις μεταφοράς, που μειώνουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς και αυξάνουν την κατανομή μοριακών βαρών περιορίζονται κατά πολύ σε χαμηλές θερμοκρασίες (-80°C έως -100°C), γι' αυτό ο κατιοντικός πολυμερισμός γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Τα μακροκατιόντα μπορούν ακόμα να καταστραφούν με H₂O, CH₃OH κλπ.

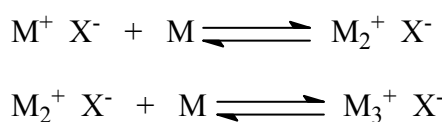
Κινητική κατιοντικού πολυμερισμού

Η μεταφορά ενός μονομερούς Μ σε πολυμερές Π με τη βοήθεια ενός κατιοντικού απαρχητή ΗΧ, δίνεται από τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις:

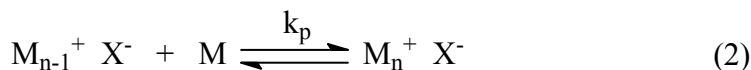
Έναρξη



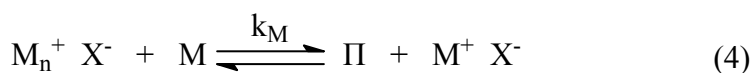
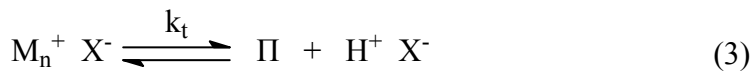
Διάδοση



και γενικά



Τερματισμός



Από τις αντιδράσεις (1)-(4) προκύπτουν οι παρακάτω κινητικές εξισώσεις:

$$R_i = k_i [\text{HX}] [\text{M}] \quad (5)$$

$$R_p = k_p [\text{M}^+] [\text{M}] \quad (6)$$

$$R_t = k_t [\text{M}^+] \quad (7)$$

$$R_m = k_m [\text{M}^+] [\text{M}] \quad (8)$$

R_i, R_p, R_t, R_M είναι οι ταχύτητες αντίδρασης για τα διάφορα στάδια πολυμερισμού και [HX], [M], [M⁺] αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις του απαρχητή, του μονομερούς και των μακροκατιόντων.

Επειδή R_i = R_t (αυτόματος τερματισμός) ή R_i = R_M (τερματισμός με μεταφορά) προκύπτει ότι:

$$k_i [\text{HX}] [\text{M}] = k_t [\text{M}^+] \quad \text{ή} \quad [\text{M}^+] = (k_i / k_t) [\text{HX}] [\text{M}] \quad (9)$$

και

$$k_i [HX] [M] = k_M [M^+] [M] \quad \text{ή} \quad [M^+] = (k_i / k_M)[HX] \quad (9)$$

Αντικατάσταση των (9) και (10) στην (6) δίνει:

$$R_p = (k_i k_p / k_t) [HX]M^2 \quad (\text{αυτόματος τερματισμός})$$

και

$$R_p = (k_i k_p / k_M) [HX]M \quad (\text{τερματισμός με μεταφορά})$$

Ο βαθμός πολυμερισμού δίνεται αντίστοιχα από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M^+] [M]}{k_t [M^+]} = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

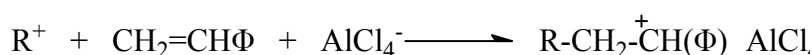
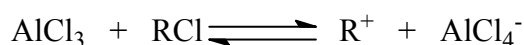
$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_M} = \frac{k_p [M^+] [M]}{k_M [M^+] [M]} = \frac{k_p}{k_M}$$

Αντίθετα από τον πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες το μοριακό βάρος είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του απαρχητή.

Αποδεικνύεται εύκολα (επειδή η ενέργεια ενεργοποίησης της διάδοσης είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια ενεργοποίησης των άλλων σταδίων) ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα πολυμερισμού και το μοριακό βάρος ελαττώνονται.

Παράδειγμα πολυμερισμού με AlCl₃+RCl

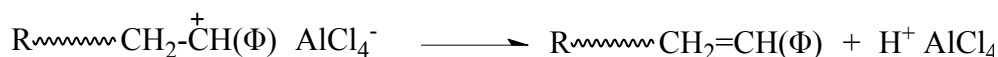
Έναρξη



Διάδοση



Τερματισμός



Σε πάρα πολύ χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζονται τελείως οι αντιδράσεις μεταφοράς.

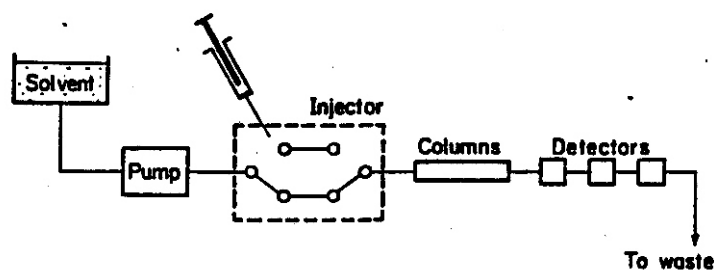
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography, SEC) ή χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) αποτελεί σήμερα μία από τις δυναμικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και στη βιομηχανία. Η σχετική απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών, αλλά και η δυνατότητα διασύνδεσης με ιξωδομετρία τριχοειδούς σωλήνα ή με φωτόμετρα σκέδασης laser για τη λήψη περισσότερων πληροφοριών είναι ενδεικτικά της σπουδαιότητας της μεθόδου και εξηγεί την ευρεία χρήση της.

Μηχανισμός διαχωρισμού.

Στο Σχήμα 22 δίνεται μία απλουστευμένη παρουσίαση ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.



Σχήμα 22: Σχηματική αναπαράσταση συσκευής SEC.

Αραιό διάλυμα πολυμερούς ενίεται σε ποσότητα διαλύτη που ρέει με σταθερή παροχή, η οποία εξασφαλίζεται από κατάλληλη αντλία. Το πολυμερές παρασύρεται από το διαλύτη στις στήλες του οργάνου, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία διαχωρισμού. Οι στήλες περιέχουν τη στατική φάση, δηλαδή κόκκους από ένα πορώδες υλικό. Τα μικρά μόρια μπορούν να περνούν τόσο μεταξύ των κόκκων, όσο και να εισχωρούν μέσα στους πόρους των κόκκων με αποτέλεσμα να καθυστερεί η έκλουσή τους από τη στήλη. Αντίθετα τα μεγάλα σωματίδια με διαστάσεις

μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων δε μπορούν να διέλθουν μέσα απ' αυτούς με συνέπεια να κινούνται μόνο μεταξύ των κόκκων και να εκλούνται πρώτα. Μόρια με ενδιάμεσο μέγεθος μπορούν να εισχωρούν σε μερικούς από τους πόρους του κοκκώδους υλικού εμφανίζοντας διαφορετικό βαθμό καθυστέρησης στο υλικό της στήλης. Έτσι τελικά ο διαχωρισμός των διαλυμένων στην κινητή φάση υλικών επιτυγχάνεται ανάλογα με το μέγεθος τους με τα μόρια μεγαλύτερου μεγέθους να εκλούνται πρώτα και να ακολουθούν κατόπιν μόρια κατά σειρά μειούμενου μεγέθους. Η πορεία του διαχωρισμού παρακολουθείται συνεχώς μέσω κατάλληλων ανιχνευτών, που συνδέονται σε σειρά με τις στήλες.

Ο συνολικός όγκος που περιέχεται σε ένα σύστημα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, από το σημείο στο οποίο το δείγμα ενίεται ως τον ανιχνευτή, είναι το άθροισμα του κενού όγκου, V_0 , δηλαδή του όγκου που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους και του εσωτερικού όγκου, V_i , δηλαδή του όγκου που καταλαμβάνουν οι πόροι των κόκκων. Ο όγκος του διαλύτη που χρειάζεται για την έκλυση ενός πολυμερούς χαρακτηρίζεται ως όγκος έκλυσης, V_e (elution ή retention volume) και μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

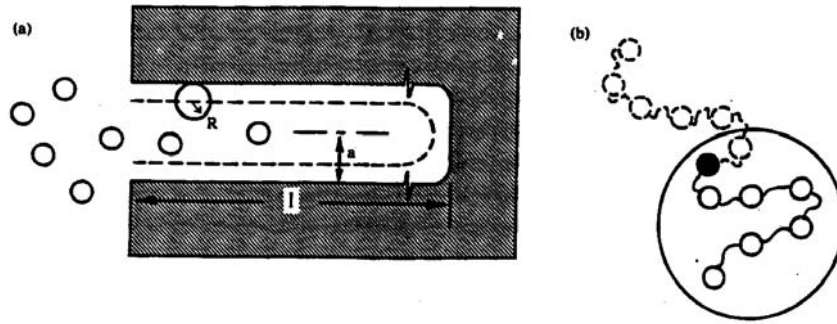
$$V_e = V_0 + KV_i \quad (1)$$

όπου K το κλάσμα του εσωτερικού όγκου των πόρων που καταλαμβάνεται από το συγκεκριμένο πολυμερές. Τα μικρά μόρια μπορούν να διαπερνούν όλους τους πόρους των κόκκων και κατά συνέπεια στην περίπτωση αυτή $K=1$ και $V_e = V_0 + V_i$. Τα πολύ μεγάλα μόρια δε μπορούν να διέλθουν από κανένα πόρο και έτσι γι' αυτά θα ισχύει $K=0$ και $V_e = V_0$. Για μόρια με ενδιάμεσο μέγεθος θα είναι $0 < K < 1$ και όσο μεγαλύτερα είναι αυτά τόσο μικρότερη θα είναι η τιμή της K .

Η K μπορεί να θεωρηθεί και ως η σταθερά κατανομής ενός συστατικού μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Έτσι αν c_i η συγκέντρωση ενός συστατικού στο εσωτερικό των πόρων και c_0 στον κενό χώρο μεταξύ των κόκκων τότε θα ισχύει:

$$K = c_i / c_0 \quad (2)$$

Με τη χρήση ενός απλού μοντέλου μπορεί να γίνει κατανοητό ότι η K εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των διαλυμένων συστατικών και των πόρων. Έστω ότι τα διαλυμένα μόρια είναι σφαιρικά με ακτίνα R και οι πόροι του υλικού της στήλης είναι κυλινδρικοί με ακτίνα a και μήκος l (Σχήμα 23).



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση του αποκλεισμού μεγεθών σε κυλινδρικό πόρο: α) σφαιρικά σωματίδια ακτίνας R και β) εύκαμπτες αλυσίδες. Η συμπαγής γραμμή δείχνει μία επιτρεπτή και η διακεκομμένη μία απαγορευμένη διαμόρφωση του μακρομορίου.

Φαινόμενα αποκλεισμένου όγκου παρεμποδίζουν το κέντρο μάζας των σφαιρικών διαλυμένων σωματιδίων να πλησιάζουν το τοίχωμα του κυλινδρικού πόρου σε απόσταση μικρότερη του R . Έτσι ουσιαστικά τα κέντρα βάρους των διαλυμένων σωματιδίων καταλαμβάνουν τον όγκο ενός μικρότερου κυλίνδρου, ακτίνας $\alpha - R$. Ο αποκλεισμός μέρους του όγκου του πόρου από τα διαλυμένα

$$\frac{c_i}{c_0} = \frac{\pi(\alpha - R)^2 l}{\pi\alpha^2 l} \quad (3)$$

συστατικά ουσιαστικά ευθύνεται για τη διαφορετική συγκέντρωσή τους εντός και εκτός πόρου. Μπορεί έτσι να αναφερθεί ότι ο λόγος αυτών των συγκεντρώσεων είναι ίσος με το λόγο του συνολικά διαθέσιμου όγκου προς τον όγκο που πραγματικά καταλαμβάνει στον πόρο. Δηλαδή:

Η (3) λόγω της (2) τελικά δίνει:

$$K = \frac{(\alpha - R)^2}{\alpha^2} = \left(1 - \frac{R}{\alpha}\right)^2 \quad (4)$$

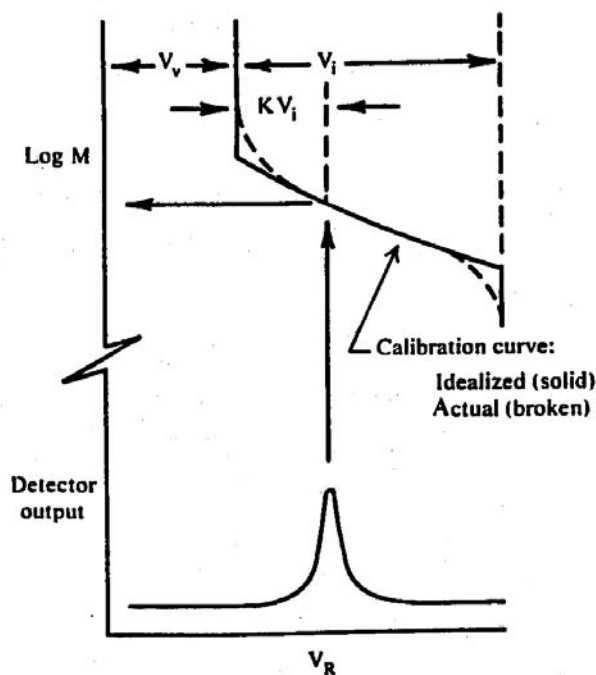
όταν $R = \alpha$ τότε $K = 0$, δηλαδή $V_e = V_0$, ενώ όταν $R \rightarrow 0$ (μικρά σωματίδια) τότε $K \rightarrow 1$ και $V_e = V_0 + V_i$. Γίνεται φανερό από τα παραπάνω, ότι η K επηρεάζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πόρου και του διαλυμένου συστατικού. Ανάλογες με την εξίσωση (4) μπορούν να ληφθούν, αν θεωρηθούν άλλα γεωμετρικά σχήματα για τους πόρους και τα διαλυμένα συστατικά.

Τα μακρομόρια μπορούν κατ' αναλογία να θεωρηθούν ότι αποτελούνται από μικρές σφαίρες συνδεδεμένες μεταξύ τους, όπως οι χάντρες στο κομπολόι. Στο Σχήμα 23β δίνονται δύο διαμορφώσεις ενός μακρομορίου. Αυτές είναι πιθανές σε διάλυμα, αλλά μόνο αυτή που παριστάνεται με τη συμπαγή γραμμή είναι εφικτή εντός του πόρου (συμβολίζεται με κλειστό κύκλο). Συνεπώς ο αποκλεισμός του κέντρου βάρους των πολυμερών από περιοχές κοντά στα τοιχώματα των πόρων συνοδεύεται από μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης.

Καμπύλη βαθμονόμησης-Προσδιορισμός μέσω μοριακών βαρών και κατανομής μοριακών βαρών.

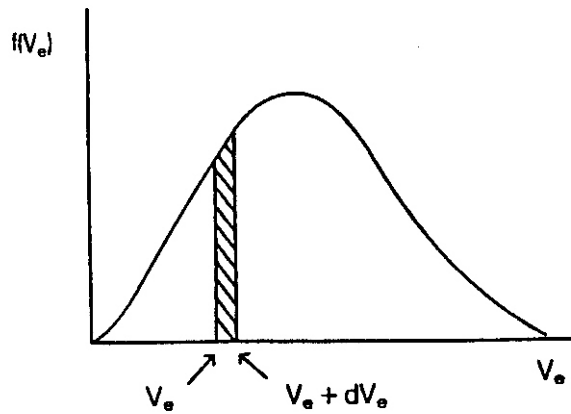
Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε κατανοητό ότι η K και κατ' επέκταση ο όγκος έκλυσης ενός πολυμερικού συστατικού επηρεάζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πόρων και των μακρομορίων. Το γεγονός αυτό σημαίνει αφενός μεν ότι η μέθοδος της SEC δεν είναι απόλυτη, αφετέρου δε ότι εξαιτίας της σύνδεσης μεταξύ μεγέθους και μοριακού βάρους μπορεί η μέθοδος να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών των πολυμερών.

Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e είναι γραμμική. Έτσι χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστού μοριακού βάρους και μετρώντας τον όγκο έκλουσής τους μπορεί να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους ενός αγνώστου δείγματος, όταν είναι γνωστός ο όγκος έκλουσής του. Επειδή όμως ο όγκος έκλυσης δεν εξαρτάται άμεσα από το μοριακό βάρος, αλλά από το μέγεθος των μακρομορίων, θα πρέπει τα δείγματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα αγνώστου μοριακού βάρους δείγματα να έχουν την ίδια χημική σύσταση και την ίδια αρχιτεκτονική (π.χ. γραμμικά ή κυκλικά ή αστεροειδή με ίδιο αριθμό κλάδων κλπ.) και οι μετρήσεις των όγκων έκλυσης σε όλα τα δείγματα να γίνονται υπό τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες (ροή διαλύτη, θερμοκρασία κλπ). Σε μία τέτοια περίπτωση η διαδικασία μέτρησης του μοριακού βάρους ενός δείγματος φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 24.



Σχήμα 24: Προσδιορισμός μοριακού βάρους πολυμερούς χρησιμοποιώντας την κατάλληλη καμπύλη αναφοράς. Στο σχήμα επίσης δίνονται ο κενός όγκος V_0 και ο εσωτερικός όγκος των πόρων V_i .

Όμως τα μακρομόρια χαρακτηρίζονται από πολυδιασπορά με αποτέλεσμα να μην παράγουν στενές κορυφές και συνεπώς δε μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από ένα μόνο όγκο έκλουσης. Με κατάλληλη στατιστική ανάλυση είναι δυνατό να προκύψουν τα μέσα μοριακά βάρη κατά βάρος και κατ' αριθμό και η κατανομή μοριακών βαρών. Η διαδικασία αυτή περιγράφεται συνοπτικά παρακάτω. Το χρωματογράφημα χωρίζεται σε N στοιχειώδη τμήματα. Κάθε τέτοιο τμήμα i είναι τόσο στενό, ώστε να χαρακτηρίζεται από ένα ορισμένο όγκο έκλουσης, $V_{e,i}$ και ύψος h_i (Σχήμα 25).



Σχήμα 25: Ανάλυση χρωματογραφήματος SEC.

Πρέπει να τονιστεί ότι το σήμα που παρέχει ο ανιχνευτής είναι ανάλογο του βάρους του εκλούόμενου συστατικού. Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι:

$$h_i = w_i = N_i M_i$$

όπου M_i το μοριακό βάρος του συστατικού i . Με βάση την καμπύλη αναφοράς μπορεί να γίνει αντιστοιχία σε κάθε $V_{e,i}$ ενός M_i . Χρησιμοποιώντας όλα τα παραπάνω συμπληρώνεται ο πίνακας από τα πειραματικά δεδομένα:

| i | $V_{e,i}$ | M_i | $h_i = N_i M_i$ | $h_i / M_i = N_i$ | $h_i M_i = N_i M_i^2$ |
|------------|-----------|-------|------------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| . | | | | | |
| . | | | | | |
| Σ_i | | | $\Sigma N_i M_i$ | ΣN_i | $\Sigma N_i M_i^2$ |

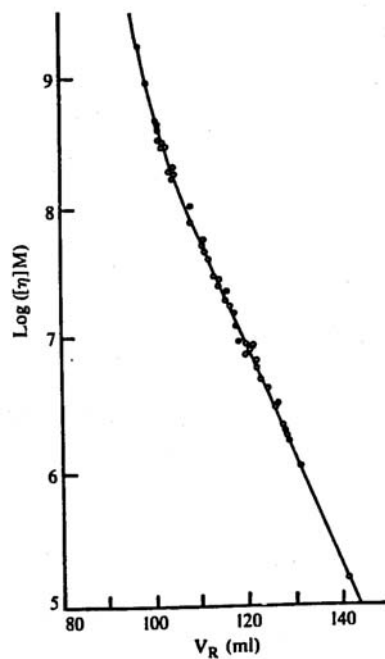
Εύκολα λοιπόν με βάση τα δεδομένα του πίνακα μπορούν να υπολογιστούν οι παρακάτω ποσότητες:

\

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i \frac{h_i}{M_i}} \quad (5)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i h_i M_i}{\sum_i h_i} \quad (6)$$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (7)$$



Σχήμα 26: Παγκόσμια καμπύλη αναφοράς, που προήλθε με χρήση πολυμερών διαφορετικής χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν γραμμικά και διακλαδισμένα πολυστυρένια, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), πολυ(βινυλο χλωρίδιο), πολυ(φαινυλο σιλοξάνη), πολυβουταδιένιο και διακλαδισμένα, κατά συστάδες και εμβολιασμένα συμπολυμερή στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

Η παραπάνω ανάλυση βρίσκει εφαρμογή όταν τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα προς ανάλυση πολυμερή έχουν ίδια σύσταση και δομή. Άλλη επίσης προϋπόθεση είναι ότι η καμπύλη αναφοράς πρέπει να κατασκευάζεται από πρότυπα πολυμερή, δηλαδή από δείγματα με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Κάτι τέτοιο όμως είναι εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί για κάθε είδους πολυμερές. Για το λόγο αυτό εμφανίζεται έντονη η ανάγκη χρήσης μίας παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς, η οποία θα ισχύει για όλα τα είδη πολυμερών, ανεξάρτητα χημικής δομής και αρχιτεκτονικής. Κάτι τέτοιο μπορεί να πραγματοποιηθεί αν γίνει γραφική παράσταση του μεγέθους των μακρομορίων ως προς τον όγκο έκλουσης. Το μέγεθος των μακρομορίων σε διάλυμα μπορεί να περιγραφεί από τον υδροδυναμικό όγκο, V_h , που είναι ο όγκος σφαίρας στην οποία θεωρητικά μπορεί να εγκλειστεί το πολυμερές. Σύμφωνα με τον Einstein ο υδροδυναμικός όγκος σχετίζεται με το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος ενός μακρομορίου με τη σχέση:

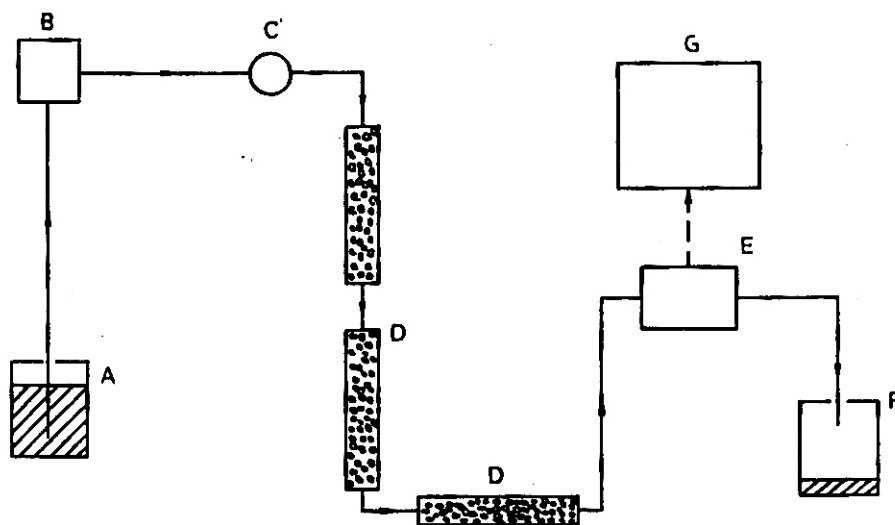
$$[\eta]M = 0.025N_A V_h \quad (8)$$

Έτσι το γινόμενο $[\eta]M$ είναι μέτρο του υδροδυναμικού όγκου και η γραφική παράσταση $\ln([\eta]M) = f(V_e)$ είναι γραμμική και ανεξάρτητη της χημικής δομής ή αρχιτεκτονικής των πολυμερών.

Οργανολογία της SEC.

Μεγάλη είναι η ποικιλία των οργάνων που χρησιμοποιούνται σήμερα. Τα βασικά κοινά χαρακτηριστικά όλων των συσκευών SEC είναι τα ακόλουθα: α)δοχείο διαλύτη, β)αντλία διαλύτη, γ)σύστημα ένεσης δείγματος, δ)στήλη ή σειρά στηλών με το πορώδες υλικό και ε)ανιχνευτής.

Η αντλία του διαλύτη πρέπει να εξασφαλίζει σταθερή παροχή διαλύτη, ώστε αντί να γίνεται μέτρηση του όγκου έκλουσης να μετράται ο χρόνος έκλουσης, κάτι που πειραματικά είναι ευκολότερο. Επίσης η αντλία πρέπει να δημιουργεί υψηλή πίεση, ώστε να ωθεί το διάλυμα μέσα από τις στήλες. Ως διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν το τετραϋδροφουράνιο, το χλωροφόρμιο, το νερό (για υδατοδιαλυτά πολυμερή) κ.α. σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κατάλληλες για ανάλυση πολυολεφινών τα 1,2-διχλωροβενζόλιο και 2-χλωροφαινόλη.



Σχήμα 27: Σχηματικό διάγραμμα συσκευής SEC: α)δοχείο διαλύτη, β)αντλία διαλύτη, γ)σύστημα ένεσης δείγματος, δ)στήλη με το πορώδες υλικό, ε)ανιχνευτής, ς)απόβλητα και ζ)ηλεκτρονικός υπολογιστής.

Το σημαντικότερο τμήμα ενός χρωματογράφου SEC είναι οι στήλες, αφού εκεί γίνεται ο διαχωρισμός των μακρομορίων. Το υλικό του πακεταρίσματος πρέπει να είναι κοκκώδες με πόρους γνωστής διαμέτρου και σχετικά άκαμπτο, ώστε να διατηρεί σταθερές τις διαστάσεις των πόρων. Έτσι σε οργανικούς διαλύτες χρησιμοποιείται κυρίως δικτυωμένο πολυστυρένιο ή ειδικά κατεργασμένο silica gel. Σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιούνται συνήθως δικτυωμένα πολυμερή, όπως gels πολυακρυλαμιδίου.

Για να γίνει καλός διαχωρισμός σε ένα μίγμα πολυμερών πρέπει να χρησιμοποιούνται είτε μικρές στήλες με διαφορετικό πορώδες συνδεδεμένες σε σειρά, είτε μία μεγάλη μήκους στήλη με περιοχές διαφορετικού πορώδους. Η διαχωριστικότητα αυξάνεται με την αύξηση του $l^{1/2}$, όπου l το συνολικό μήκος της στήλης και με την αύξηση του $(1/d^{1/2})$, όπου d η διάμετρος του κόκκου. Η σημερινή τεχνολογία επιτρέπει την κατασκευή κόκκων διαμέτρου 5-10 μm έναντι των 50 μm που αρχικά χρησιμοποιούνταν.

Οι χρησιμοποιούμενοι ανιχνευτές πρέπει να χαρακτηρίζονται από μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία και να αποκρίνονται στη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού. Η πιο κοινή περίπτωση είναι η χρήση διαφορικού διαθλασιμέτρου, που

μετρά συνεχώς τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης μεταξύ του διαλύτη και του διαλύματος, που περιέχει τα εκλούμενα συστατικά. Άλλοι ανιχνευτές που έχουν χρησιμοποιηθεί στηρίζονται σε διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους, όπως η φασματοσκοπία υπεριώδους ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται μήκος κύματος στο οποίο απορροφά μόνο το διαλυμένο συστατικό και όχι ο διαλύτης. Πρόσφατα έχει γίνει εφικτή η σύνδεση της SEC με ιξωδόμετρο τριχοειδούς σωλήνα και με φωτόμετρο σκέδασης φωτός. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μέτρηση της κατανομής μοριακών βαρών χωρίς να έχει γίνει προηγούμενα βαθμονόμηση.

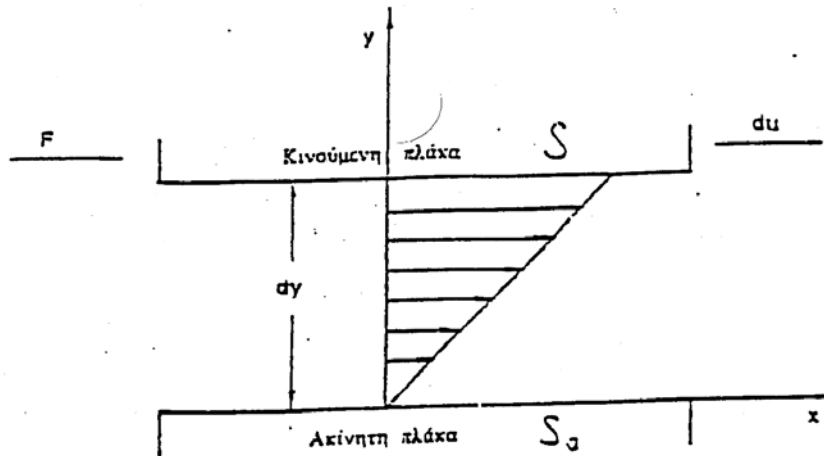
ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα αποτελεί μία από τις απλούστερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών. Ωστόσο παρέχει πλήθος χρήσιμων πληροφοριών, όπως το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος, τις αδιατάρακτες διαστάσεις, την ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων κ.λ.π. Επίσης με την ιξωδομετρία μπορούν να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη, φαινόμενα συσσωμάτωσης και μυκιλλίωσης, η ύπαρξη διακλαδώσεων κ.α. Είναι φανερό από τα παραπάνω ότι η ιξωδομετρία κατέχει κεντρική θέση ανάμεσα στις μεθόδους χαρακτηρισμού των μακρομορίων.

Ιξώδες υγρών

Το ιξώδες ενός υγρού αντικατοπτρίζει την αντίσταση του στη ροή. Έστω ένα λεπτό στρώμα υγρού τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες, που έχουν επιφάνεια A και απέχουν απόσταση dy .



Σχήμα 28: Κατανομή ταχυτήτων σε ένα υγρό ευρισκόμενο μεταξύ δύο παράλληλων επιφανειών.

Θεωρείται ότι η κάτω πλάκα είναι ακίνητη, ενώ η επάνω κινείται με ταχύτητα du , με την επίδραση μίας δύναμης F . Αν η ροή παραμένει στρωτή οι διαδοχικές στοιβάδες του υγρού κινούνται με καθορισμένη ταχύτητα η μία προς την άλλη. Έτσι το στοιχειώδες στρώμα υγρού που εφάπτεται της ακίνητης επιφάνειας παραμένει ακίνητο. Στις διαδοχικές στοιβάδες του υγρού ο λόγος du/dy παραμένει σταθερός και έτσι ισχύει:

$$\frac{F}{A} = \eta \left(\frac{du}{dy} \right) \quad (1)$$

Ο συντελεστής αναλογίας, η καλείται απόλυτο ιξώδες ή απλά ιξώδες του υγρού και μετρείται σε poise. Το ένα poise αντιστοιχεί σε $\text{dyne}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$.

Για την ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα μεγαλύτερη σημασία έχουν τα σχετικά ιξωδομετρικά μεγέθη που ορίζονται ως εξής:

α) *Σχετικό ιξώδες, η_r* : είναι ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος (η) προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη (η_0).

$$\eta_r = \eta / \eta_0 \quad (2)$$

Το ιξώδες του διαλύματος είναι μεγαλύτερο αυτού του διαλύτη και κατά συνέπεια θα είναι $\eta_r > 1$.

β) *Ειδικό ιξώδες, η_{sp}* : ορίζεται από τη σχέση:

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (3)$$

και κατά συνέπεια:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (4)$$

γ) *Ανηγγμένο ιξώδες*, η_{red} : εκφράζει το λόγο του ειδικού ιξώδους προς τη συγκέντρωση του διαλύματος:

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (5)$$

δ) *Εσωτερικό ιξώδες*, $[\eta]$: είναι η οριακή τιμή του ανηγμένου ιξώδους σε άπειρη αραιώση:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6)$$

Από τα παραπάνω μεγέθη το σχετικό ιξώδες δείχνει πόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του διαλύματος από αυτό του καθαρού διαλύτη, το ειδικό ιξώδες εκφράζει τη σχετική αύξηση του ιξώδους στο διάλυμα σε σχέση με το διαλύτη, το ανηγμένο ιξώδες δίνει τη σχετική αύξηση του ιξώδους ανά μονάδα συγκέντρωσης, ενώ τέλος το εσωτερικό ιξώδες εκφράζει την ενδογενή ιδιότητα της πολυμερικής αλυσίδας να αυξάνει το ιξώδες ενός διαλύτη. Έτσι το εσωτερικό ιξώδες είναι το μέγεθος που παρέχει πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Κατά συνέπεια κύριος στόχος των ιξωδομετρικών μετρήσεων είναι ο προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους και η μετέπειτα συσχέτισή του με ιδιότητες της μακρομοριακής αλυσίδας (μοριακό βάρος, διαστάσεις κλπ).

Προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους.

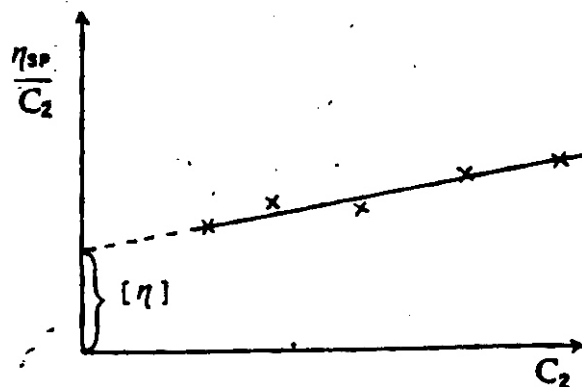
Υπάρχουν αρκετοί τρόποι για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους, μέσω διαφόρων εξισώσεων. Η πιο γνωστή από αυτές είναι η εξίσωση Huggins:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c + k_I[\eta]^3c^2 + \dots \quad (7)$$

όπου k_H είναι η σταθερά Huggins. Σε περίπτωση χρήσης αραιών διαλυμάτων οι ανώτεροι όροι της (7) μπορούν να παραληφθούν, έτσι ώστε να προκύψει η απλούστερη εξίσωση:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c \quad (8)$$

Από την (8) μέσω της γραφικής παράστασης $\eta_{sp}/c = f(c)$ μπορεί πειραματικά να προσδιοριστεί το εσωτερικό ιξώδες και η σταθερά Huggins (Σχήμα 29).



Σχήμα 29: Προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους με την εξίσωση του Huggins.

Τα πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει από τη μελέτη της σταθεράς Huggins οδηγούν στα παρακάτω συμπεράσματα:

- α) Η τιμή της k_H είναι ίση με $1/3$ σε καλούς διαλύτες, ενώ σε κακούς διαλύτες παίρνει τις τιμές $0,5-1$. Κατά συνέπεια η k_H αποτελεί ένα μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη.
- β) το μέγεθος της k_H επηρεάζεται από την κατανομή μοριακών βαρών, το μοριακό βάρος των πολυμερών, τη θερμοκρασία και την ύπαρξη διακλαδώσεων.
- γ) η k_H είναι ευαίσθητη στο σχηματισμό συσσωματωμάτων.

Εκτός από την εξίσωση Huggins αρκετά διαδεδομένη είναι και η εξίσωση Kraemer:

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K[\eta]^2 c - k'_1[\eta]^3 c^2 - \dots \quad (9)$$

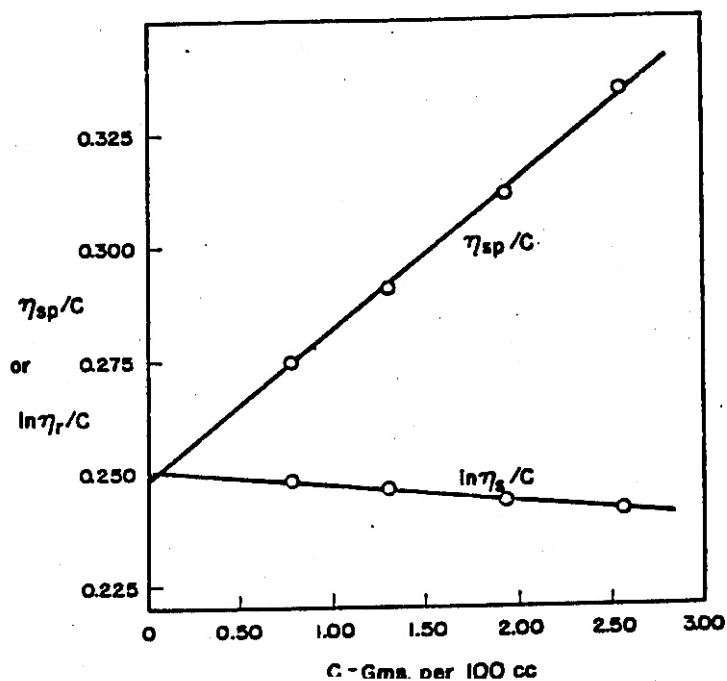
όπου k_K είναι η σταθερά Kraemer. Και στην περίπτωση αυτή, όταν χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα η εξίσωση (9) μπορεί να απλοποιηθεί:

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K[\eta]^2 c \quad (10)$$

Η γραφική παράσταση $(\ln \eta_r)/c = f(c)$ είναι ευθεία και παρέχει τις τιμές του εσωτερικού ιξώδους και της σταθεράς Kraemer. Αποδεικνύεται ότι οι σταθερές Huggins και Kraemer συνδέονται με την απλή σχέση:

$$k_H + k_K = 1/2 \quad (11)$$

Οι εξισώσεις (8) και (10) πρέπει να δίνουν τα ίδια αποτελέσματα ως προς την τιμή του εσωτερικού ιξώδους (Σχήμα 30). Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν ισχύει πάντα. Η απόκλιση γίνεται περισσότερο έντονη όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση της k_H από την τιμή $1/3$.



Σχήμα 30: Διαγράμματα $\eta_{sp}/c = f(c)$ και $(\ln \eta_r)/c = f(c)$ για πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) σε τολουόλιο στους $25^\circ C$.

Άλλες σχέσεις που έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους είναι οι εξισώσεις:

α) του Martin:

$$\log(\eta_{sp}/c) = \log [\eta] + \kappa [\eta]c \quad (12) \text{ και}$$

β) των Maron-Reznik:

$$\frac{\Delta}{c^2} = \frac{[\eta]^2}{2} + \left(k_H - \frac{1}{3}\right)[\eta]^3 c \quad (13)$$

όπου $\Delta = \eta_{sp} - \ln \eta_r$

Εύρεση του ιξωδομετρικού μοριακού βάρους.

Πρώτος ο Staudinger διετύπωσε μία εμπειρική σχέση που συνδέει το εσωτερικό ιξώδες με το μοριακό βάρος του πολυμερούς:

$$[\eta] = KM \quad (14)$$

όπου K είναι μία σταθερά σε ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη. Η παραπάνω σχέση τελικά διαπιστώθηκε ότι ισχύει μόνο για πλήρως

εκτεταμένα μακρομόρια και έτσι αντ' αυτής χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτάθηκε από τους Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = KM^a \quad (15)$$

όπου K και a είναι οι σταθερές Mark-Houwink. Για τα περισσότερα πολυμερή η τιμή του a κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,5 και 1. Σε διαλύτες θ η τιμή του a είναι 0,5 ενώ αυτή αυξάνεται όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης. Σε άκαμπτα μακρομόρια η τιμή της σταθεράς a τείνει στην τιμή 1. Η τιμή της σταθεράς K μειώνεται όσο η τιμή της a αυξάνεται και για εύκαμπτες αλυσίδες παίρνει συνήθως τιμές στην περιοχή 10^{-3} ως $10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Οι τιμές των K και a για ορισμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία προσδιορίζονται πειραματικά με χρήση πολυμερών γνωστού μοριακού βάρους μέσω της εξίσωσης (15):

$$\log[\eta] = \log K + a \log M \quad (16)$$

Το διάγραμμα $\log[\eta] = f(\log M)$ είναι ευθεία από την οποία μπορούν να προσδιοριστούν οι K και a . Ενδεικτικές τιμές σταθερών K και a για ορισμένα συστήματα πολυμερών-διαλυτών και σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες δίνονται στον Πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 9. Τιμές σταθερών Mark-Houwink για διάφορα συστήματα πολυμερές-διάλυμα-θερμοκρασία.

| Polymer | Solvent | T (°C) | k X 10 ⁵ (dl/g) | a |
|------------------------------|--------------------|--------|----------------------------|-------|
| Polyisobutene | Benzene | 40 | 43 | 0.60 |
| Polystyrene | Toluene | 25 | 17 | 0.69 |
| Poly(vinyl alcohol) | Water | 25 | 20 | 0.76 |
| Poly(vinyl chloride) | Chlorobenzene | 30 | 71.2 | 0.59 |
| Polyacrylonitrile | Dimethyl formamide | 50 | 30 | 0.752 |
| Poly(methyl methacrylate) | Chloroform | 25 | 4.8 | 0.80 |
| Poly(ethylene terephthalate) | m-Cresol | 25 | 0.77 | 0.95 |
| Poly(ε-caprolactam) | m-Cresol | 25 | 320 | 0.62 |

Το προσδιοριζόμενο από την εξίσωση (15) μοριακό βάρος είναι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος:

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (17)$$

Παρατηρείται ότι $M_v = M_w$ όταν $\alpha = 1$ και επίσης η σχετική θέση των μέσων μοριακών βαρών είναι η ακόλουθη: $M_n < M_v < M_w$.

Διαστάσεις μακρομοριακών αλυσίδων.

Μία πολυμερική αλυσίδα σε διάλυμα έχει τη μορφή κουβαριού, που διπλώνει και ξεδιπλώνει με την επίδραση τυχαίων θερμικών κινήσεων. Οι διαστάσεις των μακρομορίων μπορούν να εκφραστούν είτε ως απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας,

$$\left\langle \frac{r^2}{2} \right\rangle^{\frac{1}{2}}$$

είτε ως απόσταση από το κέντρο μάζας του μορίου (radius of gyration)

$$\left\langle \frac{S^2}{2} \right\rangle^{\frac{1}{2}}$$

Το σύμβολο $\langle \rangle$ σημαίνει μέση τιμή, που οφείλεται στην κατανομή μοριακών βαρών, ενώ το σύμβολο $-$ δηλώνει τη μέση τιμή που οφείλεται στις διάφορες διαμορφώσεις και τα μεγέθη που υιοθετεί το πολυμερές στο διάλυμα. Μεταξύ των παραπάνω μεγεθών ισχύει η απλή σχέση:

$$\left\langle \frac{r^2}{2} \right\rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{6} \left\langle \frac{S^2}{2} \right\rangle^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Το απλούστερο μοντέλο που περιγράφει την πολυμερική αλυσίδα είναι αυτό της πλήρως ελεύθερης αλυσίδας (freely jointed chain model). Αν η αλυσίδα έχει n δεσμούς μήκους l η απόσταση μεταξύ των άκρων θα είναι:

$$\overline{r_f^2} = nl^2 \quad (19)$$

Χρησιμοποιείται το τετράγωνο της r_f , γιατί η πραγματική μέση τιμή θα είναι ίση με το μηδέν, εφόσον οι αλυσίδες κινούνται τυχαία προς όλες τις κατευθύνσεις. Για παράδειγμα σε αλυσίδα πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος 140.000 έπεται ότι θα έχει 10.000 μεθυλενικές ομάδες $-\text{CH}_2-$ (MB=14) με απόσταση μεταξύ των ατόμων άνθρακα ίση προς 1,54 Å. Έτσι :

$$\left\langle \overline{r_f^2} \right\rangle^{\frac{1}{2}} = 15,4 \text{ nm}$$

Η πραγματική όμως αλυσίδα δεν είναι πλήρως ελεύθερη να περιστραφεί. Σε πρώτη προσέγγιση μπορούν να θεωρηθούν οι γωνίες των δεσμών, θ , μεταξύ των ατόμων της πολυμερικής αλυσίδας. Θεωρώντας τέτοιου τύπου αλληλεπιδράσεις προκύπτει η σχέση:

$$\left\langle \overline{r^2} \right\rangle_{of} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (20)$$

Για ανθρακική αλυσίδα, όπως του πολυαιθυλενίου με $\theta=109^\circ$ και $\cos\theta=-1/3$ προκύπτει:

$$\left\langle \overline{r^2} \right\rangle_{of} = 2nl^2 \quad (21)$$

Έτσι σε σχέση με τη (19) οι διαστάσεις του πολυαιθυλενίου διπλασιάζονται σε 21,8 nm.

Σε επόμενο στάδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι οι trans διατάξεις είναι σταθερότερες των gauche και αυτές σταθερότερες των cis. Αν ϕ είναι η γωνία περιστροφής τότε τελικά θα προκύπτει:

$$\langle r^{-2} \rangle_o = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \varphi \rangle}{1 + \langle \cos \varphi \rangle} \right) \quad (22)$$

Η σχέση (19) περιγράφει τις διαστάσεις του πολυμερούς θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Αντίθετα στην (22) έχει θεωρηθεί η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων σε μικρή απόσταση (short range interactions), δηλαδή αλληλεπιδράσεων, που οφείλονται σε ομάδες ατόμων ή άτομα που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Οι διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση χαρακτηρίζονται ως αδιατάρακτες διαστάσεις. Οι συνθήκες αυτές κατά τις οποίες οι μακρομοριακές αλυσίδες υιοθετούν τις αδιατάρακτες διαστάσεις αναφέρονται ως συνθήκες θ.

Εκτός όμως από τις αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση υπάρχουν και οι αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση (long range interactions), που οφείλονται σε ομάδες οι οποίες δε συνδέονται με χημικό δεσμό μεταξύ τους, αλλά απέχουν αρκετές μονομερικές μονάδες. Εδώ περιλαμβάνονται και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Όσο πιο ισχυρές είναι αυτές οι αλληλεπιδράσεις τόσο περισσότερο εισχωρεί ο διαλύτης στο πολυμερικό κουβάρι προκαλώντας τη διόγκωσή του και κατ' επέκταση την αύξηση των διαστάσεων του. Όταν ο διαλύτης είναι καλός για ένα πολυμερές οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη υπερτερούν των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς, οι οποίες οδηγούν σε συρρίκνωση του μακρομορίου.

Ο βαθμός επέκτασης των μακρομοριακών διαστάσεων με την επίδραση του διαλύτη εκφράζεται με το συντελεστή ευκαμψίας, α:

$$a = \frac{\langle r^{-2} \rangle^{\frac{1}{2}}}{\langle r^{-2} \rangle_o^{\frac{1}{2}}} \quad (23)$$

Ο συντελεστής ευκαμψίας εξαρτάται από την ποιότητα του διαλύτη και τη θερμοκρασία. Είναι σαφές ότι σε συνθήκες θ θα είναι α=1, ενώ σε καλό διαλύτη πάντα α>1.

Προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων.

Ο προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η ακριβέστερη μέθοδος περιλαμβάνει την ιξωδομετρία σε συνθήκες θ . Το εσωτερικό ιξώδες στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (24)$$

όπου η σταθερά K_{θ} δίνεται από τη σχέση:

$$K_{\theta} = \Phi_0 \left\langle \frac{r_0^{-2}}{M} \right\rangle^{\frac{3}{2}} \quad (25)$$

Το Φ_0 είναι μία παγκόσμια σταθερά η οποία αποκαλείται σταθερά Flory. Μέσω των εξισώσεων (24) και (25) προσδιορίζεται πειραματικά η K_{θ} και στη συνέχεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Ωστόσο η εργασία σε συνθήκες θ είναι δύσκολη πειραματικά και πολλές φορές είναι δύσκολο να βρεθεί διαλύτης θ , ενώ άλλες φορές η θερμοκρασία θ είναι μεγαλύτερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Για τους παραπάνω λόγους επιδιώκεται η εύρεση των αδιατάρακτων διαστάσεων με εργασία σε καλούς διαλύτες. Έτσι έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι που επιχειρούν να διαχωρίσουν την επίδραση του καλού διαλύτη, ώστε να προκύψουν οι αδιατάρακτες διαστάσεις. Η απλούστερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή που προτάθηκε από τους Stockmayer-Fixman:

$$\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}} = K_{\theta} + 0,51\Phi_{\theta} B M^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

όπου το B είναι μία σταθερά για συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη και σχετίζεται με το βαθμό επέκτασης που προκαλεί στη μακρομοριακή αλυσίδα. Έτσι μέσω της γραφικής παράστασης $[\eta]M^{-1/2} = f(M^{1/2})$ μπορεί να προσδιοριστεί η K_{θ} και κατά συνέπεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Προσδιορισμός της ευκαμψίας μακρομορίων.

Η υδροδυναμική θεωρία των Fox-Flory συνδέει το εσωτερικό ιξώδες με το συντελεστή ευκαμψίας μέσω της εξίσωσης:

$$[\eta] = K_{\theta} M^{1/2} \alpha^3 \quad (27)$$

Μέσω της εξίσωσης (27) μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του συντελεστή ευκαμψίας. Συνδυασμός των εξισώσεων (24) και (27) δίνει τη σχέση:

$$a^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \quad (28)$$

Εφόσον είναι γνωστές οι αδιατάρακτες διαστάσεις του πολυμερούς τότε μπορούν μέσω του a να υπολογιστούν και οι διαστάσεις σε καλό διαλύτη.

Μία άλλη παράμετρος που περιγράφει την ευκαμψία της μακρομοριακής αλυσίδας είναι ο χαρακτηριστικός λόγος, c_∞ που εισήγαγε ο Flory:

$$c_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{Nl^2} \right) \quad (29)$$

όπου N =αριθμός δεσμών της κύριας αλυσίδας

l = μέσο μήκος δεσμών

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του χαρακτηριστικού λόγου τόσο μεγαλύτερη η ακαμψία της μακρομοριακής αλυσίδας. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (24) και (25) είναι δυνατό με ιξωδομετρικές μετρήσεις να προσδιοριστεί η τιμή του χαρακτηριστικού λόγου.

$$c_\infty = \left(\frac{K_\theta}{\Phi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{m_b}{l^2} \quad (30)$$

όπου $m_b = M/n$ το μέσο μοριακό βάρος ανά δεσμό της κύριας αλυσίδας.

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πρωταρχικό στάδιο χαρακτηρισμού ενός πολυμερούς αποτελεί ο προσδιορισμός του μοριακού του βάρους. Είναι γνωστό ότι οι μακρομοριακές ενώσεις χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη κατανομής μοριακών βαρών. Η κατανομή αυτή στις περισσότερες περιπτώσεις και ιδίως στα εμπορικά πολυμερή είναι αρκετά μεγάλη με αποτέλεσμα στο ίδιο δείγμα πολυμερούς να συνυπάρχουν αλυσίδες με μεγάλο αλλά και με μικρό μοριακό βάρος. Για το λόγο αυτό πάντα τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από μέσες τιμές μοριακών βαρών. Τα σημαντικότερα μέσα μοριακά βάρη που χρησιμοποιούνται στο χώρο των πολυμερών είναι το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος, M_n , το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, M_w και το z-μέσο μοριακό βάρος, M_z . Οι μέσες αυτές τιμές ορίζονται ως εξής:

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad (1)$$

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i \quad (2)$$

$$M_z = \sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2 \quad (3)$$

όπου N_i ο αριθμός των moles του συστατικού i με μοριακό βάρος M_i .

Για τη μέτρηση καθενός από τα παραπάνω μέσα μοριακά βάρη υπάρχουν ξεχωριστές μέθοδοι. Ειδικότερα στο κεφάλαιο αυτό το ενδιαφέρον θα εστιαστεί στον προσδιορισμό του μέσου κατ' αριθμό μοριακού βάρους.

Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του M_n ενός πολυμερούς είναι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography, SEC), η ανάλυση ακραίων ομάδων και η μέτρηση των προσθετικών ιδιοτήτων διαλυμάτων πολυμερών.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών έχει το μεγάλο πλεονέκτημα ότι μπορεί να δώσει μία πλήρη περιγραφή του πολυμερούς όσον αφορά τα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακών βαρών, παρέχοντας αποτελέσματα για όλες τις μέσες τιμές μοριακών βαρών που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές. Ωστόσο η μέθοδος δεν είναι απόλυτη και απαιτεί προσεκτική βαθμονόμηση.

Η ανάλυση ακραίων ομάδων (ογκομέτρηση ακραίων ομάδων, επισήμανση για UV, IR, NMR ανάλυση κλπ.) περιορίζεται κυρίως στον προσδιορισμό μικρών μοριακών βαρών ($M_n < 10.000$), όπου η συγκέντρωση των ακραίων ομάδων είναι σχετικά μεγάλη και άρα ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους ακριβής. Μία κρίσιμη

παράμετρος είναι η φύση και ο αριθμός των ακραίων ομάδων, που θα πρέπει να είναι επακριβώς γνωστά. Έτσι σε περίπτωση ύπαρξης κυκλικών πολυμερών ή εμβολιασμένων με όχι απόλυτα καθορισμένο αριθμό διακλαδώσεων η μέθοδος αυτή μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικά σφάλματα.

Οι μέθοδοι που στηρίζονται στη μέτρηση των προσθετικών ιδιοτήτων διαλυμάτων πολυμερών είναι απόλυτες και παρέχουν άμεσα το μέσο κατ'αριθμό μοριακό βάρος των πολυμερών. Οι ιδιότητες αυτές, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό και όχι το είδος των διαλυμένων συστατικών του διαλύματος είναι η ταπείνωση του σημείου πήξεως (κρυσκοπία), η ανύψωση του σημείου ζέσεως (ζεσεοσκοπία), η πτώση της τάσης των ατμών του διαλύτη (ωσμωμετρία τάσης ατμών) και η ωσμωτική πίεση (ωσμωμετρία μεμβράνης).

Από τις παραπάνω μεθόδους μόνο οι δύο τελευταίες έχουν βρει ευρεία εφαρμογή. Οι πειραματικές δυσκολίες που συνοδεύουν τη ζεσεοσκοπία και την κρυσκοπία (μειωμένη ευαισθησία, εμφάνιση φαινομένων υπέρψυξης και υπερθέρμανσης, συσσωμάτωση σε χαμηλές θερμοκρασίες κλπ.) έχουν σημαντικά περιορίσει τη χρήση τους. Αντίθετα η ωσμωμετρία μεμβράνης και η ωσμωμετρία τάσης ατμών χρησιμοποιούνται σήμερα ευρύτατα. Τα σύγχρονα όργανα επιτρέπουν τον εύκολο, γρήγορο και ακριβή προσδιορισμό του M_n των πολυμερών. Η σχετική ευαισθησία των μεθόδων αυτών φαίνεται στον Πίνακα 1. Είναι σαφές ότι μόνο η ωσμωμετρία μεμβράνης είναι κατάλληλη για μέτρηση μεγάλων μοριακών βαρών

Πίνακας 10. Σχετική ευαισθησία των μεθόδων προσδιορισμού του μέσου κατ' αριθμό μοριακού βάρους πολυμερούς διαλυμένου σε βενζόλιο σε συγκέντρωση 10 g/lit.

| M_n (g/mol) | Ωσμωτική πίεση* (mm βενζολίου) | Ταπείνωση της τάσης ατμών (mm Hg) | Ανύψωση του σημείου ζέσεως (K) | Ταπείνωση του σημείου πήξεως (K) |
|---------------|-----------------------------------|---|--------------------------------------|--|
| 10.000 | 288 | 799×10^{-5} | 272×10^{-5} | 577×10^{-5} |
| 100.000 | 29 | 80×10^{-5} | 27×10^{-5} | 58×10^{-5} |
| 500.000 | 6 | 16×10^{-5} | 5×10^{-5} | 12×10^{-5} |
| 1.000.000 | 3 | 8×10^{-5} | 3×10^{-5} | 6×10^{-5} |

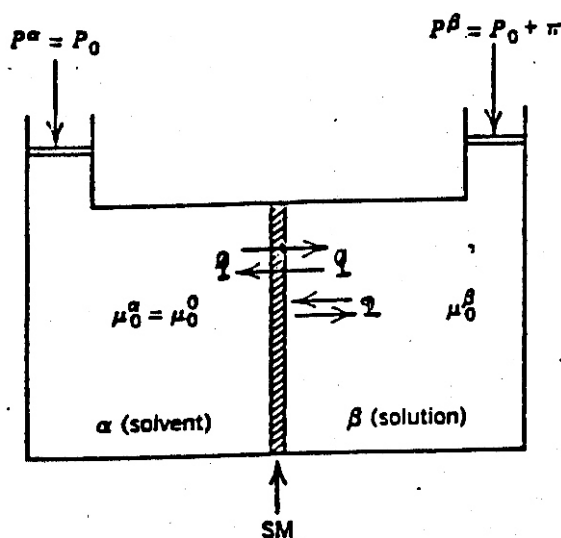
*στους 25°C.

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

Θερμοδυναμική θεώρηση

Βασικές αρχές

Έστω ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από δύο διαμερίσματα τα οποία χωρίζονται μεταξύ τους από ένα διαθερμικό διαχώρισμα. Το διαμέρισμα α περιέχει ποσότητα διαλύτη (1), ενώ το διαμέρισμα β περιέχει διάλυμα ενός μακρομοριακού συστατικού (2). Το διαχώρισμα είναι ακίνητο και ημιπερατό στο συστατικό 1 (Σχήμα 31).



Σχήμα 31: Ωσμωτική ισορροπία. Το συστατικό 1 είναι ο διαλύτης, ενώ το συστατικό 2 το διαλυμένο μακρομόριο.

Κάτω από σταθερή θερμοκρασία T διαλύτης από το διαμέρισμα α ρέει μέσω του ημιπερατού διαχωρίσματος, που μπορεί να είναι μία μεμβράνη, προς το διαμέρισμα β, έτσι ώστε να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις στα δύο διαμερίσματα. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως ώσμωση. Η ροή σταματά όταν η υδροστατική πίεση στο διαμέρισμα β γίνει τόσο μεγάλη, ώστε να εμποδίζει την είσοδο νέων μορίων διαλύτη. Η ροή του διαλύτη μπορεί να παρεμποδισθεί εξ αρχής αυξάνοντας την πίεση στο διαμέρισμα β από P_0 σε $P_0 + π$. Αυτή η επιπλέον πίεση που εφαρμόζεται στο

διαμέρισμα του διαλύματος, ώστε να παρεμποδίσει το φαινόμενο της όσμωσης καλείται ωσμωτική πίεση.

Μετά από θερμοδυναμική ανάλυση, που επιχειρεί συσχέτιση ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια, που απαιτείται για την αποκατάσταση ισορροπίας κατά μήκος της μεμβράνης και το γραμμομοριακό κλάσμα (ή γενικότερα τη συγκέντρωση) του διαλυμένου συστατικού προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (1)$$

Όπου π =ωσμωτική πίεση

c =συγκέντρωση πολυμερούς σε g/ml

M_n = μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος πολυμερούς

R =παγκόσμια σταθερά αερίων

T =απόλυτη θερμοκρασία

A_2, A_3, \dots =δεύτερος, τρίτος, ... συντελεστής Virial.

Πρακτικά μετράται η ωσμωτική πίεση σε σειρά διαλυμάτων ενός πολυμερούς γνωστής συγκέντρωσης. Εάν οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς δεν είναι μεγάλες τότε η (1) συνήθως απλοποιείται στην:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + RTA_2 c \quad (2)$$

Έτσι από τη γραφική παράσταση $\pi/c=f(c)$ μπορούν να προσδιοριστούν τα M_n και A_2 από τις σχέσεις:

$$\overline{M_n} = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \rightarrow 0}} \quad (3)$$

$$A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT} \quad (4)$$

Πολλές φορές η απόκλιση ενός διαλύματος από την ιδανικότητα είναι τέτοια, ώστε να πρέπει να ληφθεί υπόψιν και ο τρίτος συντελεστής Virial, A_3 . Οι Stockmayer και Casassa συνέδεσαν τους A_2 και A_3 με τη σχέση:

$$A_3 = \frac{1}{4} A_2^2 \overline{M_n} \quad (5)$$

Χρησιμοποιώντας την (5) στην (1) και κρατώντας μόνο τους τρεις πρώτους όρους της σειράς προκύπτει η σχέση:

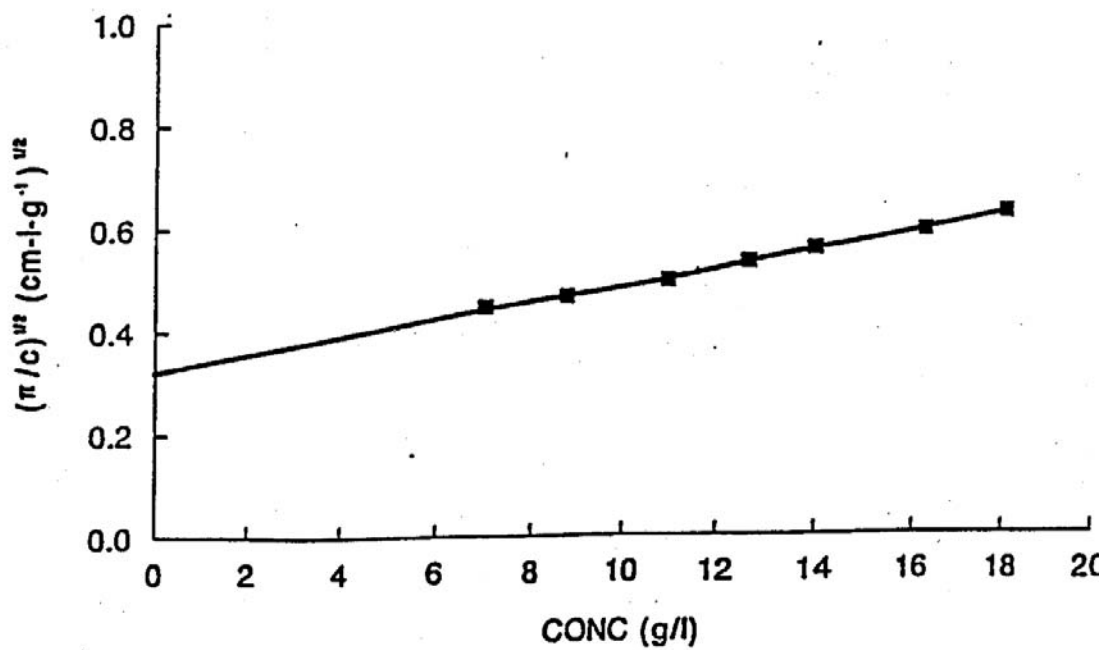
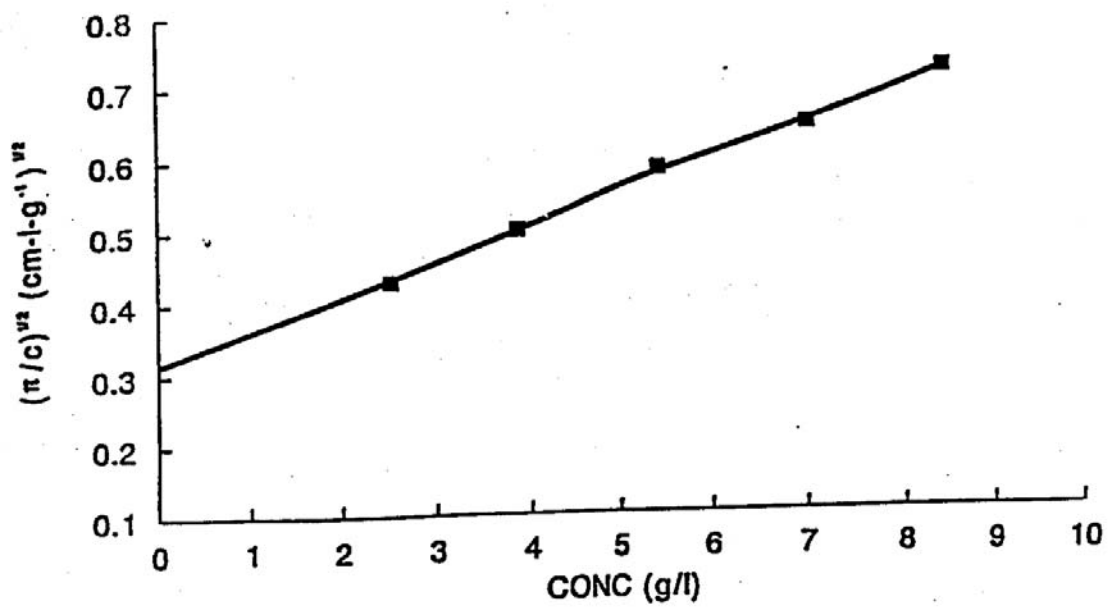
$$\left(\frac{\pi}{c}\right)^{1/2} = \left(\frac{RT}{\overline{M}_n}\right)^{1/2} + \frac{1}{2}A_2(RT\overline{M}_n)^{1/2}c \quad (6)$$

Η γραφική παράσταση $(\pi/c)^{1/2}=f(c)$ είναι ευθεία γραμμή, απ' όπου τα \overline{M}_n και A_2 μπορούν να υπολογιστούν σύμφωνα με τις σχέσεις:

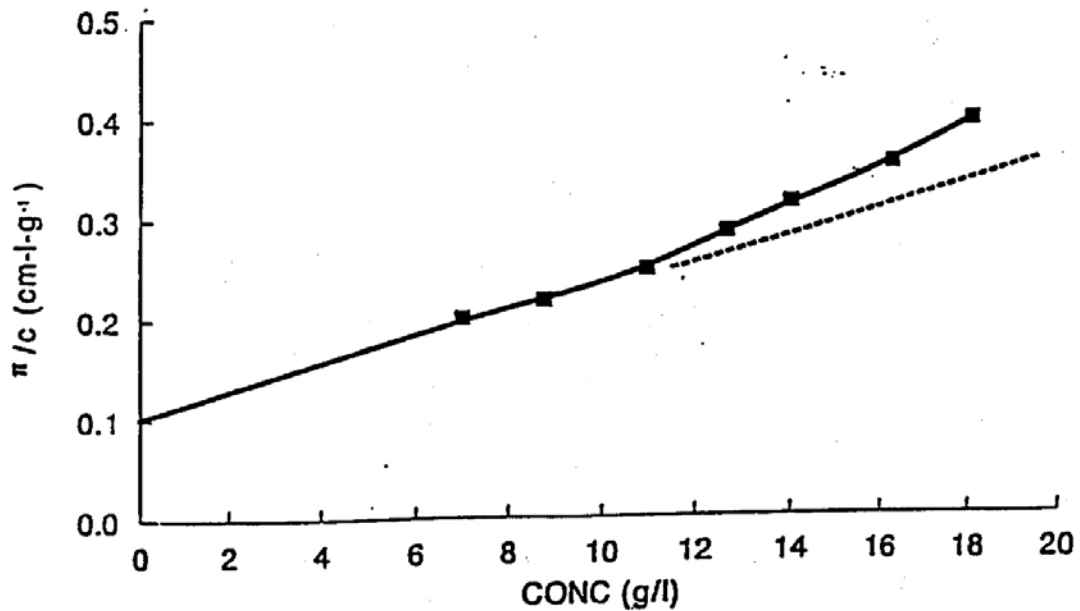
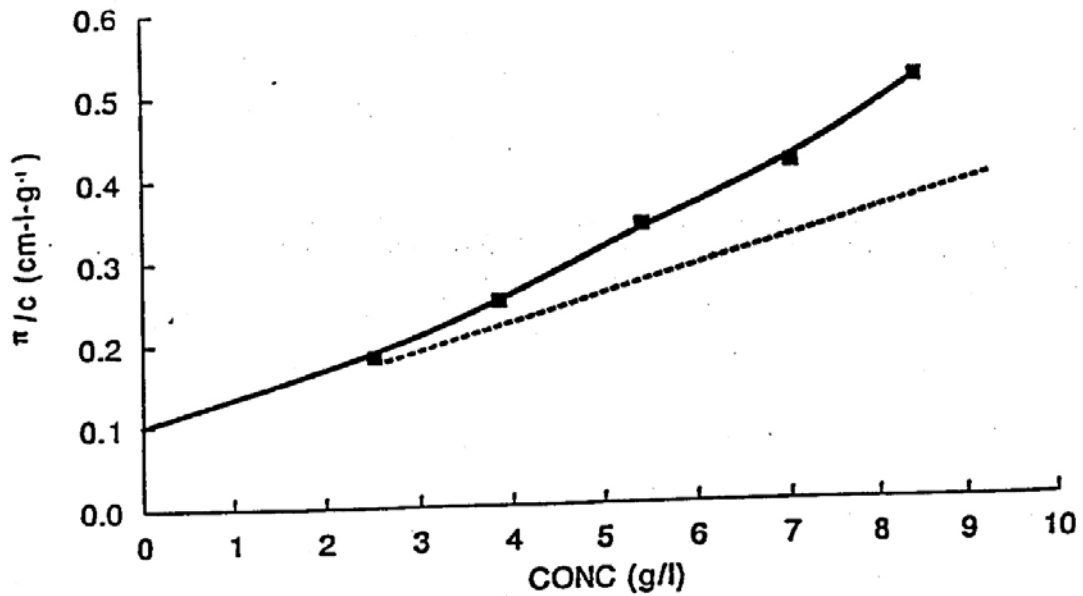
$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left[(\pi/c)_{c=0}^{1/2}\right]^2} \quad (7)$$

$$A_2 = \frac{2 \cdot \kappa \lambda \cdot \iota \sigma \eta}{\overline{M}_n (\pi/c)_{c=0}^{1/2}} \quad (8)$$

Η εμπειρία έχει δείξει ότι με τη χρήση της εξίσωσης (6), δηλαδή λαμβάνοντας υπόψιν και τον τρίτο συντελεστή Virial, προκύπτουν περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα, ιδίως στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα που παρουσιάζονται στα Σχήματα 32 και 33. Η καμπύλωση που εμφανίζεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα διαγράμματα $\Pi/c=f(c)$ εξαφανίζεται στα διαγράμματα $(\Pi/c)^{1/2}=f(c)$ επιτρέποντας τον ακριβέστερο προσδιορισμό τόσο του μέσου μοριακού βάρους, όσο και του δεύτερου συντελεστή Virial.



Σχήμα 32: Διαγράμματα $(\Pi/c)^{1/2}=f(c)$ για πολυβουταδιένιο (επάνω διάγραμμα, $M_n=338.000$) και πολυστυρένιο (κάτω διάγραμμα, $M_n=279.000$).



Σχήμα 33: Διαγράμματα $\Pi/c=f(c)$ για πολυβουταδιένιο (επάνω διάγραμμα, $M_n=338.000$) και πολυστυρένιο (κάτω διάγραμμα, $M_n=279.000$). Χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια δεδομένα με αυτά του σχήματος 32. Είναι εμφανής η καμπύλωση των διαγραμμάτων σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή στη μέτρηση μοριακών βαρών, που βρίσκονται στην περιοχή 10.000-500.000. Το κατώτατο όριο καθορίζεται από τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης και συγκεκριμένα από το πορώδες

αυτής. Συνήθως μακρομόρια με $M_B < 10.000$ έχουν μικρό μέγεθος και διαπερνούν τη μεμβράνη επηρεάζοντας την ωσμωτική ισορροπία. Το ανώτατο όριο καθορίζεται από τη μέγιστη ακρίβεια, που επιτυγχάνεται στη μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης, εφόσον όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς τόσο μικρότερη είναι η ωσμωτική πίεσή του, θεωρώντας τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος σταθερές.

Η ακρίβεια στη μέτρηση του M_n ενός πολυμερούς είναι $\pm 5\%$, αλλά μπορεί σε περιπτώσεις μεγάλων μοριακών βαρών να είναι μικρότερη, λόγω της μειωμένης ακρίβειας στη μέτρηση μικρών τιμών ωσμωτικής πίεσης. Η ακρίβεια για τη μέτρηση του A_2 είναι σαφώς μικρότερη. Συνήθως το σφάλμα στον προσδιορισμό του είναι της τάξης του $\pm 10\%$. Μεγάλη σημασία για την αξιοπιστία των μετρήσεων παίζει η ποιότητα της μεμβράνης. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να ελέγχεται η απόδοσή της πριν την έναρξη του πειράματος.

Η τιμή του δεύτερου συντελεστή Virial, A_2 είναι μέτρο των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς – διαλύτη και άρα της ιδανικότητας ενός διαλύματος. Όσο μικρότερη η τιμή του A_2 τόσο χειρότερος γίνεται ένας διαλύτης για κάποιο συγκεκριμένο πολυμερές. Οι συνθήκες κατά τις οποίες $A_2=0$ χαρακτηρίζονται ως συνθήκες θ και η θερμοκρασία στην οποία παρατηρούνται θερμοκρασία θ . Δυνητικά μπορεί με μετρήσεις ωσμωμετρίας να υπολογιστεί η θερμοκρασία θ σε ένα συγκεκριμένο σύστημα πολυμερές – διαλύτης. Ειδικότερα μετρούνται οι τιμές του A_2 σε διάφορες θερμοκρασίες και γίνεται διάγραμμα $A_2=f(\theta)$. Προεκτείνοντας το διάγραμμα στην τιμή $A_2=0$ γίνεται δυνατή η εύρεση της αντίστοιχης θερμοκρασίας, που ισοδυναμεί με τη θερμοκρασία θ του συστήματος.

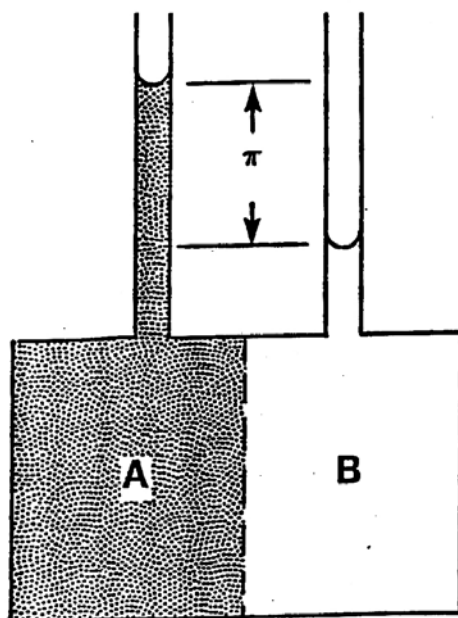
Μέτρηση της ωσμωτικής πίεσης

Μέθοδοι μέτρησης-Οργανολογία

Η ωσμωμετρία σήμερα αποτελεί μία κλασική μέθοδο προσδιορισμού του μοριακού βάρους των μακρομοριακών ενώσεων. Κύριοι λόγοι για την εκτεταμένη της χρήση είναι αφενός το ισχυρό της θεωρητικό υπόβαθρο και αφετέρου η ύπαρξη αξιόπιστων οργάνων για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ωσμωτικής πίεσης σε διαλύματα πολυμερών.

Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1925 από τον Adair για τη μέτρηση του μοριακού βάρους πρωτεϊνών. Χρειάστηκε να περάσουν πολλά χρόνια,

ώστε η ωσμωμετρία να γίνει μέθοδος ρουτίνας για το χαρακτηρισμό των πολυμερών. Αυτό έγινε στις αρχές της δεκαετίας του '60 με την εισαγωγή των αυτόματων ωσμωμέτρων. Ως τότε χρησιμοποιούνταν η κλασική στατική μέθοδος. Μία απλή αναπαράσταση ενός τέτοιου κλασικού στατικού ωσμωμέτρου (π.χ. το ωσμόμετρο Pinner-Stabin) δίνεται στο Σχήμα 34. Τα όργανα αυτά είχαν κυψελίδες μεγάλου όγκου (συνήθως 3-20 cm³). Κατά τη διάδοση του διαλύτη μέσα από τη μεμβράνη ανεβαίνει η στάθμη του διαλύματος στον τριχοειδή σωλήνα του δείγματος. Στην κατάσταση ισορροπίας η υδροστατική πίεση παρεμποδίζει την περαιτέρω ροή του διαλύτη. Αυτή η πίεση είναι η μετρούμενη ωσμωτική πίεση. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι απαιτούμενοι χρόνοι αποκατάστασης της ισορροπίας ήταν από μερικές ώρες ως και ημέρες.



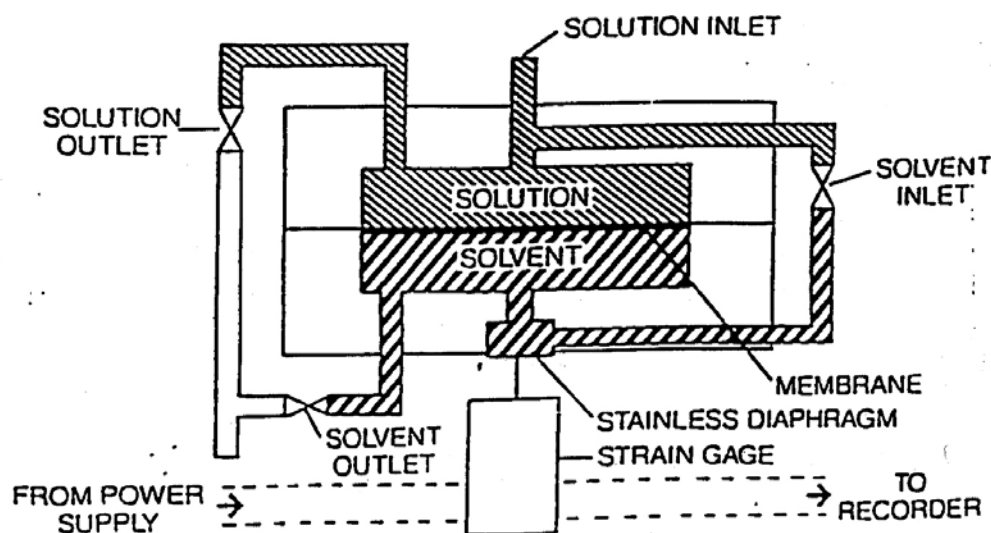
Σχήμα 34: Σχηματική αναπαράσταση ενός κλασικού στατικού ωσμωμέτρου.

Εκτός από τη στατική μέθοδο έγινε προσπάθεια ανάπτυξης της δυναμικής ωσμωμετρίας, όπου ενδιαφέρει η ταχύτητα διάδοσης του διαλύτη μέσα από την ημιπερατή μεμβράνη. Ωστόσο έχει αποδειχθεί ότι δεν έχει την απαιτούμενη ακρίβεια στον προσδιορισμό των μοριακών βαρών και για το λόγο αυτό έχει εγκαταληφθεί.

Τα αυτόματα ωσμόμετρα, που βρίσκονται σήμερα σε χρήση είναι δύο τύπων. Στον πρώτο τύπο οργάνων η μέτρηση της πίεσης γίνεται άμεσα χρησιμοποιώντας ένα μεταλλάκτη πίεσης (pressure transducer), ενώ στο δεύτερο τύπο χρησιμοποιείται ένας

σερβο-μηχανισμός, για να εξισορροπήσει την υδροστατική πίεση και να παρεμποδίσει τη ροή του διαλύτη μέσα από τη μεμβράνη. Και οι δύο τύποι οργάνων οδηγούν σε ταχεία μέτρηση της οσμωτικής πίεσης.

Στο Σχήμα 35 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση της λειτουργίας του μοντέλου Wescan 230. Πρόσφατα τα μοντέλα της Wescan κυκλοφόρησαν από την εταιρεία Jupiter. Παρόμοια με τη λειτουργία των μοντέλων της Wescan είναι και η λειτουργία των οργάνων που προμηθεύει η εταιρεία Knauer. Τα όργανα αυτά μπορούν να λειτουργήσουν στην περιοχή θερμοκρασιών από -5 ως 130°C . Κατά συνέπεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση του μοριακού βάρους πολυολεφινών, οι οποίες απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για να παραμείνουν διαλυτές.



Σχήμα 35: Σχηματική αναπαράσταση οσμωμέτρου μεμβράνης τύπου Wescan 230.

Η μεμβράνη τοποθετείται σε υποδοχή από ανοξείδωτο ατσάλι και σε χώρο θερμοστατημένο, λειτουργεί δε ως φυσικό εμπόδιο στην άμεση επικοινωνία διαλύτη, διαλύματος. Ο διαλύτης βρίσκεται στην κάτω κυψελίδα του οργάνου, το ένα τοίχωμα της οποίας είναι ένα ευκίνητο διάφραγμα. Καθώς ο διαλύτης περνά μέσα από τη μεμβράνη το διάφραγμα διαστέλλεται αλλάζοντας τον όγκο της κυψελίδας. Το διάφραγμα συνδέεται με το μετρητή πίεσης για τη συνεχή καταγραφή του σήματος. Μετακίνηση του διαφράγματος κατά 2.5×10^{-7} cm, που αντιστοιχεί σε δίοδο 3×10^{-6} lt διαλύτη μέσα από τη μεμβράνη, είναι αρκετή για να δώσει ικανοποιητικό σήμα στον

καταγραφέα. Υπάρχει η δυνατότητα μέτρησης ωσμωτικής πίεσης ως 80 cm νερού. Μεγάλη προσοχή απαιτείται στα όργανα αυτά στην αποφυγή καταστροφής του μεταλλάκτη πίεσης, που αποτελεί το πιο ευαίσθητο τμήμα τους.

Μεμβράνες

Η ύπαρξη αξιόπιστων και απλών στη χρήση οργάνων εστιάζει το πρόβλημα της παραγωγής σωστών αποτελεσμάτων από πειράματα ωσμωμετρίας στην ποιότητα των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται. Οι μεμβράνες πρέπει, όπως έχει ήδη τονιστεί να είναι περατές μόνο στο διαλύτη και όχι στο διαλυμένο συστατικό, δηλαδή το πολυμερές. Στα παλαιότερα όργανα, που απαιτούσαν μεγάλους χρόνους εξισορρόπησης ήταν δυνατό να παρατηρηθεί διάχυση των μακρομορίων μέσα από τη μεμβράνη. Ωστόσο στα αυτόματα όργανα οι μικροί χρόνοι εξισορρόπησης έχουν ελαχιστοποιήσει αυτό το πρόβλημα.

Οι μεμβράνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι κυρίως κυτταρινικής βάσης. Μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης, κατάλληλες για οργανικούς διαλύτες και οξικής κυτταρίνης, κατάλληλες για υδατικά διαλύματα παρέχονται από την εταιρεία Schleicher & Schuell Inc. Οι μεμβράνες αυτές πρέπει πάντα να είναι υγρές, γιατί σε περίπτωση που στεγνώσουν υφίστανται μη αντιστρεπτές μεταβολές και έτσι καθίστανται ενεργές για χρήση. Για το λόγο αυτό βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα φορμαλδεύδης ή αλκοόλης, για να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών και βακτηρίων. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε υδατικά διαλύματα εκπλένονται με απεσταγμένο νερό, όπου τοποθετούνται για δύο τουλάχιστον ώρες. Όταν οι μεμβράνες πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε οργανικούς διαλύτες πρέπει να γίνει σταδιακά η μετάβαση στον επιθυμητό διαλύτη. Έτσι για χρήση σε τολουόλιο προτείνεται η παρακάτω πορεία:

| Μίγμα διαλυτών | Ελάχιστος χρόνος παραμονής στο μίγμα |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| 75% νερό, 25% ισοπροπανόλη | 2 ώρες |
| 50% νερό, 50% ισοπροπανόλη | 2 ώρες |
| 25% νερό, 75% ισοπροπανόλη | 2 ώρες |
| 100% ισοπροπανόλη | 2 ώρες |
| 100% ισοπροπανόλη | 2 ώρες |
| 75% ισοπροπανόλη, 25% τολουόλιο | 2 ώρες |
| 50% ισοπροπανόλη, 50% τολουόλιο | 2 ώρες |
| 25% ισοπροπανόλη, 75% τολουόλιο | 2 ώρες |
| 100% τολουόλιο | 2 ώρες |

Τελικά οι μεμβράνες μπορούν να φυλλάσσονται σε τολουόλιο, έτοιμες προς χρήση.

Πρέπει να τονιστεί ότι κατά την παραμονή τους σε οργανικό διαλύτη οι μεμβράνες συστέλλονται. Για το λόγο αυτό πρέπει οι μεμβράνες να έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από το επιθυμητό, ώστε μετά την παραμονή τους στον οργανικό διαλύτη και τη συρρίκνωσή τους να κόβονται στο κατάλληλο μέγεθος.

Πρόσφατα κυκλοφόρησαν στο εμπόριο και μεμβράνες οξικής κυτταρίνης οι οποίες διατίθενται ξηρές και πριν τη χρήση τους πρέπει να υποστούν κατεργασία όμοια με αυτήν που περιγράφηκε παραπάνω για να σταθεροποιηθούν σε οργανικό διαλύτη. Απ' τη στιγμή εκείνη πρέπει να παραμένουν συνεχώς υγρές. Η συμβατότητα των μεμβρανών οξικής κυτταρίνης με διάφορους διαλύτες δίνεται στον Πίνακα 2.

Ένα γενικό μειονέκτημα των μεμβρανών που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι ότι δε λειτουργούν ικανοποιητικά σε μεγάλες θερμοκρασίες. Έτσι παρουσιάζονται προβλήματα στο χαρακτηρισμό των πολυολεφινών, που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες για να παραμένουν διαλυτές.

Πίνακας 11. Συμβατότητα μεμβρανών οξικής κυτταρίνης σε διάφορους διαλύτες

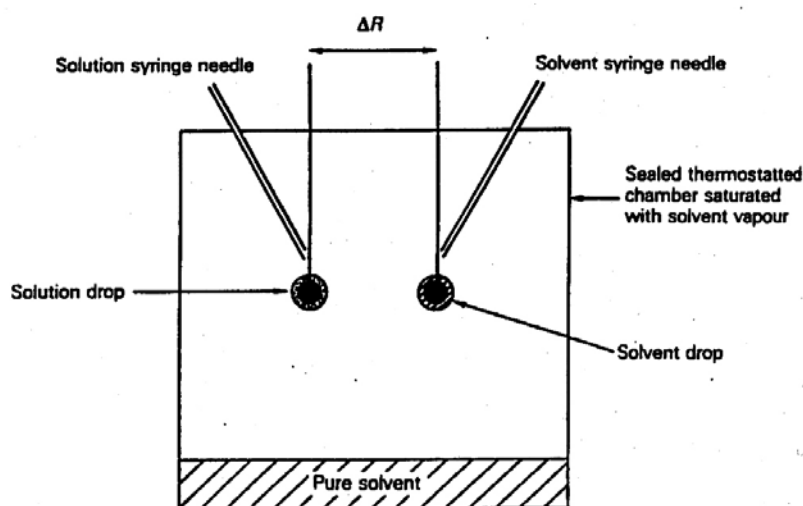
| Liquid | Cellulose acetate | Liquid | Cellulose acetate |
|---------------------------------|-------------------|--|-------------------|
| Hydrocarbons | | Solvents containing nitrogen | |
| Hexane, xylene | ■ | Dimethyl formamide | — |
| Toluene, benzene | ■ | Dimethylacetamide | — |
| Kerosene, gasoline | ■ | Triethanolamine | ■ |
| Tetraol, decalin | ■ | Aniline | — |
| | | Pyridine | — |
| Halogenated hydrocarbons | | Acids | |
| Methylene chloride | — | Hydrochloric acid, 30% | — |
| Chloroform | — | Hydrochloric acid, 25% | — |
| Carbon tetrachloride | □ | Nitric acid, 65% | — |
| Trichloroethylene | ■ | Nitric acid, 25% | — |
| Perchloroethylene | ■ | Sulfuric acid, 96% | — |
| Monochlorobenzene, Freon | ■ | Sulfuric acid, 25% | — |
| | | Phosphoric acid, 25% | ■ |
| Alcohols | | Formic acid, 100% | — |
| Methanol, 98% | ■ | Formic acid, 25% | □ |
| Ethanol, 98% | ■ | Acetic acid, 100% | — |
| Ethanol, 70% | □ | Acetic acid, 25% | ■ |
| Isopropanol, n-Propanol | ■ | Trichloroacetic acid, 10% | ■ |
| Amyl alcohol, butanol | ■ | Trichloroacetic acid, 25% | — |
| Benzyl alcohol | □ | Perchloric acid 25% | — |
| Propylene glycol | □ | Hydrofluoric acid, 25% | ■ |
| Ethylene glycol | ■ | | |
| Glycerol | ■ | Alkalies | |
| | | Ammonium hydroxide, 25% | ■ |
| Ketones | | Ammonium hydroxide, 1N | — |
| Acetone, cyclohexanone | — | Sodium hydroxide, 1N | — |
| Methyl ethyl ketone | □ | Potassium hydroxide, 1N | — |
| Isopropylacetone | ■ | | |
| | | Miscellaneous | |
| Esters | | Aqueous phenol, 10% | — |
| Ethyl acetate, methyl acetate | — | Solvent E33 (Hoechst) | — |
| Amyl, propyl, butyl acetate | □ | Methyl cellosolve | □ |
| Propylene glycol acetate | — | Formaldehyde solution, 30% | ■ |
| 2-Ethoxyethyl acetate | □ | Turpentine, castor oil | ■ |
| Methyl cellosolve acetate | — | Cremophor, 24% | ■ |
| Benzyl benzoate | ■ | Peanut oil | ■ |
| Isopropyl myristate | ■ | Silicone oil, mineral oil | ■ |
| Tricresyl phosphate | ■ | Hydrogen peroxide, 30% | ■ |
| | | | |
| Oxides | | ■ Compatible | |
| Ethyl ether | ■ | □ Limited compatibility (filler swells, shrinks) | |
| Dioxane, tetrahydrofuran | — | — Not compatible | |
| Dimethylsulfoxide | — | | |

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

Αρχή της μεθόδου.

Η ωσμωμετρία τάσης ατμών βασίζεται στη μείωση της τάσης των ατμών διαλύτη, η οποία προκαλείται όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σ' αυτό. Η ακριβής μέτρηση της διαφοράς τάσης ατμών μεταξύ καθαρού διαλύτη και διαλύματος είναι δύσκολη, γιατί η τιμή της είναι πολύ μικρή. Έτσι για την επίτευξη της μέγιστης ακρίβειας χρησιμοποιείται η θερμοηλεκτρική μέθοδος που εισήγαγε ο Hill το 1930. Τα βασικά χαρακτηριστικά αυτής της μεθόδου παρουσιάζονται στο Σχήμα 36.

Δύο thermistors τοποθετούνται σε ένα κλειστό θερμοστατημένο θάλαμο, ο οποίος είναι κορεσμένος με ατμούς διαλύτη από την ποσότητα αυτού που βρίσκεται στη βάση του θαλάμου. Χρησιμοποιώντας δύο σύριγγες, που έχουν προθερμανθεί σε θερμοκρασία ίση με αυτή του θαλάμου, τοποθετείται μία σταγόνα διαλύτη στο ένα thermistor και μία σταγόνα διαλύματος στο άλλο. Το μικρότερο χημικό δυναμικό του διαλύτη στη σταγόνα του διαλύματος προκαλεί τη συμπύκνωση σ' αυτήν ατμών του διαλύτη από το θάλαμο με στόχο την εξίσωση των χημικών δυναμικών στις δύο σταγόνες. Κατά τη συμπύκνωση του διαλύτη στο thermistor του διαλύματος προκαλείται αύξηση της θερμοκρασίας σ' αυτό έως ότου η τάση ατμών πλησιάσει αυτήν του καθαρού διαλύτη.



Σχήμα 36: Σχηματική αναπαράσταση ωσμωμέτρου τάσης ατμών.

Η διαφορά θερμοκρασίας που δημιουργείται μεταξύ των δύο thermistors, αν και είναι πολύ μικρή ($\sim 10^{-5}$ K), σχετίζεται με τη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού και κατ' επέκταση με το μοριακό του βάρος:

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{\Delta H_v} N_2 \quad (1)$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία, R η σταθερά των αερίων, ΔH_v η ενθαλπία εξαέρωσης και N_2 το γραμμομοριακό κλάσμα του πολυμερούς. Το μοριακό βάρος προκύπτει από την κατά βάρος συγκέντρωση του πολυμερούς. Η εξίσωση αυτή προκύπτει από το νόμο του Raoult και την εξίσωση Clausius-Clapeyron. Χρησιμοποιώντας την έκφραση της συγκέντρωσης σε αραιά διαλύματα και παίρνοντας το ανάπτυγμα των όρων Virial, όμοια με τη διαδικασία που ακολουθείται στην οσμωμετρία λαμβάνεται η εξίσωση:

$$\frac{\Delta T}{c} = K \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (2)$$

όπου

$$K = \frac{V_1 RT^2}{\Delta H_v} \quad (3)$$

V_1 : μοριακός όγκος του διαλύτη

M_n : μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος του πολυμερούς

A_2, A_3 : ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial αντίστοιχα

c : συγκέντρωση του διαλύματος σε g/ml (η επίδραση της αραίωσης της σταγόνας του διαλύματος, από τη συμπύκνωση του διαλύτη, στη συγκέντρωση θεωρείται αμελητέα).

Πρακτικά αντί της μέτρησης της διαφοράς θερμοκρασίας ΔT , μετράται η διαφορά στην αντίσταση μεταξύ των δύο thermistors εφόσον $\Delta R \approx \Delta T$. Έτσι η εξίσωση (2) διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{\Delta R}{c} = K \cdot \left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \dots \right) \quad (4)$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει, όταν υπάρχουν μηδενικές θερμικές απώλειες, λόγω συμπίκνωσης ή ακτινοβολίας, πλήρης κορεσμός του θαλάμου από τους ατμούς του διαλύτη και αποτελεσματική συμπίκνωση στην επιφάνεια του υγρού. Οι συνθήκες αυτές δεν είναι πρακτικά πραγματοποιήσιμες με τα υπάρχοντα όργανα μέτρησης. Έτσι απαιτείται η βαθμονόμηση των οργάνων με ουσίες γνωστού μοριακού βάρους.

Πρακτικά θέματα της ωσμωμετρίας τάσης ατμών.

Η ωσμωμετρία τάσης ατμών δεν είναι απόλυτη μέθοδος χαρακτηρισμού. Έχει βρεθεί ότι πολλές πειραματικές παράμετροι είναι δυνατό να επηρεάσουν την ποιότητα και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι ο διαλύτης και η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Δεν υπάρχουν ιδιαίτεροι περιορισμοί ως προς το διαλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η θερμοκρασία του θαλάμου πρέπει να είναι τέτοια, ώστε η τάση ατμών του διαλύτη να είναι μεγαλύτερη των 50 Torr, αλλά όχι τόσο μεγάλη ώστε να υπάρχουν προβλήματα διαρροής ατμών από το θάλαμο. Η καθαρότητα του διαλύτη είναι σημαντική παράμετρος καθώς η ύπαρξη πτητικών προσμίξεων επηρεάζει τις συνθήκες εξισορρόπησης. Για το λόγο αυτό απαιτείται η χρήση διαλυτών που είναι πρόσφατα απεσταγμένοι και από τους οποίους έχει αφαιρεθεί η υγρασία. Για διαλύτες ευαίσθητους ή για χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες συνίσταται η χρήση αντιοξειδωτικών. Έτσι για παράδειγμα στο THF προστίθεται συνήθως μικρή ποσότητα 2,6-δι-tert-βουτυλο-4-μεθυλο φαινόλης (BHT) για την αποφυγή σχηματισμού υπεροξειδίων, ενώ στην περίπτωση μέτρησης του μοριακού βάρους πολυολεφινών, όπου απαιτείται η χρήση υψηλών θερμοκρασιών για τη διαλυτοποίησή τους, χρησιμοποιείται επίσης σταθεροποιητής (π.χ. irgonox 1010).

Για τη βαθμονόμηση των ωσμωμέτρων τάσης ατμών (προσδιορισμός της K_{RS}) απαιτείται η χρήση ουσιών γνωστού μοριακού βάρους. Μάλιστα σε πολλές περιπτώσεις είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν δύο ή περισσότερες ουσίες, ώστε ο προσδιορισμός της K_{RS} να είναι όσο το δυνατό ακριβέστερος. Πολλές ουσίες έχουν χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό, όπως φαίνεται από τα στοιχεία του Πίνακα που ακολουθεί.

**Πίνακας 11. Ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση των
ωσμωμέτρων τάσης ατμών.**

| Calibrants | Solubility |
|--------------------------------------|-----------------------------|
| Mannitol | Aqueous |
| Sucrose | Aqueous |
| Pentaacetylsucrose | Aqueous |
| Benzil | Organics |
| Biphenyl | Organics |
| Pentaerythrityl tetrastearate | Organics^a |
| Sucrose octaacetate | Organics^a |
| Polystyrene standards | Organics^a |
| Polyethylene standards | ^b |

^aThese standards are high enough in molecular weight that they are suitable for work at elevated (> 100 °C) temperature.

^bSoluble in organic solvents only at temperatures in excess of 100 °C.

Οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρεί μία ουσία για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση ωσμωμέτρου τάσης ατμών είναι:

- α) απόλυτα γνωστό μοριακό βάρος
- β) τάση ατμών μικρότερη του 0.1% αυτής του διαλύτη και
- γ) υψηλή καθαρότητα (>99.9%)

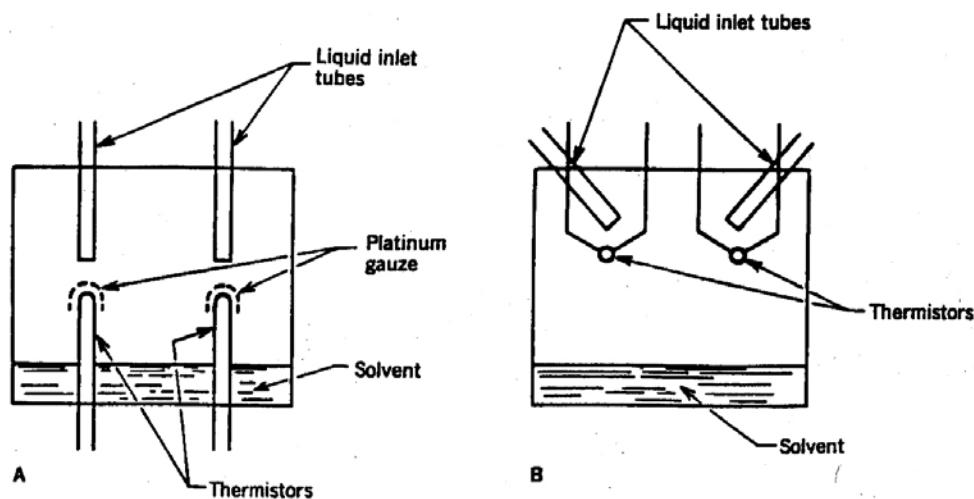
Ανάμεσα στις μικρού μοριακού βάρους ουσίες που έχουν χρησιμοποιηθεί περιλαμβάνονται και πρότυπα πολυμερή (πολυστυρένια, πολυαιθυλένια) μικρού μοριακού βάρους. Τα δείγματα αυτά δεν είναι μονομοριακά, αφού χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη κατανομής μοριακών βαρών (έστω κι αν αυτή είναι μικρή). Ο λόγος για τη χρήση αυτών των υλικών είναι ότι σε ορισμένους τύπους οργάνων απαιτούνται για τη σωστή βαθμονόμηση ουσίες που να έχουν μοριακά βάρη αντίστοιχα με αυτά των δειγμάτων που πρόκειται να μετρηθούν. Δηλαδή υπάρχουν όργανα στα οποία η ακρίβεια στο μετρούμενο μοριακό βάρος εξαρτάται από το μοριακό βάρος της ουσίας που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση.

Οργανολογία

Ένα τυπικό ωσμώμετρο τάσης ατμών αποτελείται από: 1) δύο thermistors καλυμμένα από γυαλί, στα οποία τοποθετούνται οι σταγόνες του διαλύτη και του διαλύματος, 2) ένα θάλαμο ο οποίος είναι κορεσμένος με ατμούς διαλύτη, 3) ένα δοχείο με διαλύτη τοποθετημένο στο κάτω τμήμα του θαλάμου και 4) το ηλεκτρονικό κύκλωμα του οργάνου.

Γενικά μπορούν να διακριθούν δύο τύποι οργάνων: α) ωσμόμετρα, που έχουν thermistors κρεμαστής σταγόνας. Τα thermistors προσαρμόζονται στην οροφή του θαλάμου και ο χρήστης με τη βοήθεια καθρέπτη τοποθετεί πάνω τους τις σταγόνες του διαλύτη και του διαλύματος, ελέγχοντας χειροκίνητα το μέγεθος της σταγόνας. β) ωσμόμετρα που έχουν τα thermistors προσαρμοσμένα στη βάση του θαλάμου. Σχηματική αναπαράσταση των οργάνων με το διαφορετικό τρόπο προσαρμογής των thermistors δίνονται στο Σχήμα 37.

Παραδείγματα οργάνων του πρώτου τύπου (thermistors κρεμαστής σταγόνας) αποτελούν αυτά των εταιρειών Mechrolab (δεν κυκλοφορεί σήμερα στο εμπόριο), Knauer και UIC. Τα όργανα αυτά μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλες θερμοκρασίες (ως 130°C) και με ποικιλία διαλυτών. Το ανώτατο μετρούμενο μοριακό βάρος με αρκετή ακρίβεια ($\pm 10\%$) είναι ~ 25.000 . Ωστόσο τα αποτελέσματα εξαρτώνται σε μικρό βαθμό από το μοριακό βάρος της ουσίας που χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση. Έτσι για τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια πρέπει τα μοριακά βάρη της άγνωστης ουσίας και της ουσίας, που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση να είναι περίπου ίδια. Μία πρόσθετη πειραματική δυσκολία σ' αυτόν τον τύπο οργάνων είναι ότι οι σταγόνες του διαλύτη και του διαλύματος στα thermistors πρέπει να είναι ομοιόμορφες σε μέγεθος για τη λήψη επαναλήψιμων μετρήσεων.



Σχήμα 37: Σχηματική αναπαράσταση των δύο τύπων θαλάμων που χρησιμοποιούνται στα ωσμόμετρα τάσης ατμών.

Για την αντιμετώπιση των παραπάνω πειραματικών δυσκολιών σχεδιάστηκε ο δεύτερος τύπος οργάνων με τα thermistors τοποθετημένα κάθετα στη βάση του

θαλάμου. Με τη διάταξη αυτή κατακρατείται στο thermistor πάντα επαναλήψιμη ποσότητα διαλύτη και διαλύματος και έτσι δεν απαιτείται οπτικός έλεγχος του μεγέθους της σταγόνας. επίσης αποδείχθηκε ότι η σταθερά βαθμονόμησης δεν εξαρτάται από το μοριακό βάρος της ουσίας που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση.

Όργανα που λειτουργούν μ' αυτόν τον τρόπο είναι το Hitachi-Perkin-Elmer model 115 (δεν κυκλοφορεί πλέον στο εμπόριο) και το Wescan model 233 και model 232-A. Τα δύο τελευταία μοντέλα κυκλοφορούν σήμερα στο εμπόριο από την εταιρεία Jupiter. Ο καλύτερος σχεδιασμός των οργάνων αυτών επιτρέπει τον προσδιορισμό μοριακών βαρών ως και 100.000, αν και το σφάλμα της μέτρησης αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του μοριακού βάρους. Επίσης τα όργανα αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στο χαρακτηρισμό πολυολεφινών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Συμπερασματικά πρέπει να τονιστεί ότι η ωσμωμετρία μεμβράνης και η ωσμωμετρία τάσης ατμών αποτελούν τις πιο αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού του μέσου κατ' αριθμό μοριακού βάρους πολυμερών. Οι δύο μέθοδοι είναι συμπληρωματικές ως προς την περιοχή των μοριακών βαρών στην οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν καλύπτοντας έτσι συνολικά τόσο τα πολύ μικρά (~1.000) όσο και τα μεγάλα μοριακά βάρη (ως ~500.000). Η εξέλιξη στο σχεδιασμό των οργάνων επιτρέπει τον ταχύ, ακριβή και εύκολο προσδιορισμό του M_n των πολυμερών.

ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ

Εισαγωγή

Η σκέδαση φωτός αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες και ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους για το χαρακτηρισμό των διαλυμάτων των πολυμερών. Χαρακτηριστικά μεγέθη που μπορούν να προσδιοριστούν με τεχνικές σκέδασης φωτός είναι το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (M_w), ο δεύτερος συντελεστής Virial (A_2) και η μέση γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) του πολυμερούς ($\langle S^2 \rangle_z$).

Το φαινόμενο της σκέδασης του φωτός απαντάται συχνά στην καθημερινή ζωή. Το γαλάζιο χρώμα του ουρανού την ημέρα, αλλά και οι ιδιαίτερες αποχρώσεις που εμφανίζονται με την ανατολή ή τη δύση του ήλιου, η μικρή ορατότητα στην ομίχλη και η εμφάνιση μίας οπτικής δέσμης φωτός, όταν το φως περνά μέσα από ένα παράθυρο είναι μερικά από τα φαινόμενα που οφείλονται στη σκέδαση του φωτός.

Το φως είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, παράγεται δηλαδή από τη αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρικού και ενός μαγνητικού πεδίου κάθετα μεταξύ τους και στη διεύθυνση διάδοσης. Όταν το φως προσπέσει σε κάποιο μόριο, τότε είναι δυνατό να παρατηρηθούν δύο φαινόμενα: απορρόφηση του φωτός και σκέδαση του φωτός. Απορρόφηση μπορεί να παρατηρηθεί όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει τέτοιες συχνότητες οι οποίες να αντιστοιχούν σε ηλεκτρονικές, δονητικές ή περιστροφικές μεταπτώσεις του μορίου. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας αποτελεί τη βάση στην οποία στηρίζονται οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης. Η σκέδαση φωτός οφείλεται σε ένα διαφορετικό φυσικό φαινόμενο. Κατά την αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια είναι δυνατό να επάγεται η δημιουργία ηλεκτρικών διπόλων. Με άλλα λόγια το ηλεκτρονιακό νέφος μετατοπίζεται ως προς την αρχική του θέση με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα κέντρο αρνητικού φορτίου και ένα άλλο κέντρο θετικού φορτίου (τα πρωτόνια του πυρήνα), δηλαδή ένα ηλεκτρικό δίπολο. Το δίπολο αυτό ταλαντώνεται με συχνότητα όμοια με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Είναι όμως γνωστό ότι ένα ταλαντούμενο δίπολο είναι πηγή δευτερογενούς ακτινοβολίας. Αυτή η δευτερογενής ακτινοβολία εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις και χαρακτηρίζεται ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία (scattered light).

Συνήθως η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει ίδιο μήκος κύματος και συχνότητα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία και χαρακτηρίζεται ως ελαστική σκέδαση ή

σκέδαση Rayleigh. Όταν όμως η σκεδαζόμενη ακτινοβολία έχει διαφορετικό μήκος κύματος τότε το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως ανελαστική σκέδαση. Η ανελαστική σκέδαση αποτελεί τη βάση της φασματοσκοπίας Raman και δε θα αποτελέσει αντικείμενο ανάπτυξης στο κεφάλαιο αυτό.

Σκέδαση φωτός από μόρια μικρού μεγέθους.

Το 1871 ο λόρδος Rayleigh, μελετώντας τις ιδιότητες των αερίων, διατύπωσε τη θεωρία που διέπει τη σκέδαση του φωτός από ένα αιώρημα ισότροπων σωματιδίων με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Όταν μη πολωμένο μονοχρωματικό φως με μήκος κύματος λ προσπέσει σε αέριο (ή αιώρημα σωματιδίων) με μόρια μικρού μεγέθους τότε η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, I_θ , που οφείλεται σε ένα μόνο μόριο θα δίνεται από τη σχέση:

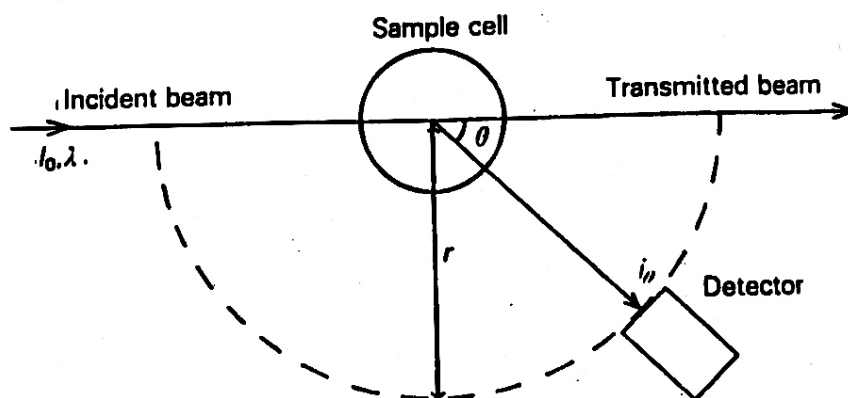
$$\frac{I_\theta}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2} \quad (1)$$

Όπου I_0 = η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

r = η απόσταση από το σκεδάζον σημείο (Σχήμα 38)

θ = η γωνία υπό την οποία μετράται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (Σχήμα 38)

α = η πολωσιμότητα (ή διηλεκτρική επιδεκτικότητα) του μορίου. Δίνεται από τη σχέση: $\mu = \alpha \cdot E$, όπου μ η διπολική ροπή του διπόλου, που επάγεται με την επίδραση ακτινοβολίας με ένταση ηλεκτρικού πεδίου E .



Σχήμα 38: Σχηματική παράσταση διάταξης σκέδασης φωτός.

Έστω V ο όγκος του αιωρήματος και N ο αριθμός των μορίων που περιέχει. Μπορεί να υποθεθεί ότι η ολική ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ανά μονάδα όγκου, i_θ , είναι το άθροισμα των επιμέρους συνεισφορών από κάθε ανεξάρτητο μόριο τότε προκύπτει ότι:

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \left(\frac{N}{V}\right) \frac{8\pi^4 \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2} \quad (2)$$

Η πολωσιμότητα δεν είναι ένα εύκολα μετρήσιμο πειραματικό μέγεθος, αλλά σχετίζεται με το δείκτη διάθλασης, που προσδιορίζεται πειραματικά πολύ ευκολότερα:

$$n^2 - n_0^2 = 4\pi(N/V)\alpha \quad (3)$$

όπου n : ο δείκτης διάθλασης του αερίου

n_0 : ο δείκτης διάθλασης του κενού

Όμως είναι $n_0=1$ και άρα:

$$n^2 - 1 = 4\pi(N/V)\alpha \quad (4)$$

και

$$n = 1 + (dn/dc)c \quad (5)$$

όπου (dn/dc) η μεταβολή του δείκτη διάθλασης με τη συγκέντρωση (refractive index increment) του αερίου. Θεωρώντας την ύπαρξη μικρών συγκεντρώσεων c θα ισχύει:

$$n^2 \approx 1 + 2(dn/dc)c \quad (6)$$

Κατά συνέπεια η (4) γίνεται:

$$a = \frac{c}{2\pi} \left(\frac{dn}{dc}\right) \left(\frac{N}{V}\right) \quad (7)$$

Αντικαθιστώντας την (7) στη (2) λαμβάνεται η εξίσωση:

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 (dn/dc)^2 c^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2 \left(\frac{N}{V}\right)} \quad (8)$$

όμως είναι:

$$\frac{N}{V} = \frac{c}{\frac{M}{N_A}} \quad (9)$$

όπου M : η μοριακή μάζα του αερίου

N_A : ο αριθμός Avogadro

Έτσι τελικά η (8) ανάγεται στην εξίσωση:

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 (dn/dc)^2 Mc (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2 N_A} \quad (10)$$

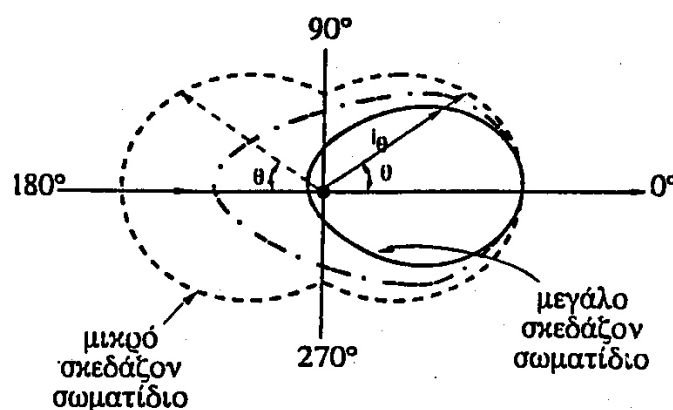
Ορίζοντας το συντελεστή Rayleigh από την εξίσωση:

$$R_\theta = \frac{i_\theta r^2}{I_0} \quad (11)$$

η εξίσωση (10) μετατρέπεται στη μορφή:

$$R_\theta = \frac{2\pi^2 (dn/dc)^2 Mc (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 N_A} \quad (12)$$

Είναι σαφές από τη (12) ότι ο R_θ δεν εξαρτάται από την απόσταση r , αλλά από τη γωνία μέτρησης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η (12) χαρακτηρίζεται ως εξίσωση Rayleigh και περιγράφει την ελαστική σκέδαση μη πολωμένου φωτός από αέριους σκεδαστές μικρού μεγέθους. Μία συνέπεια της (12) είναι ότι η κατανομή της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός για τις διάφορες γωνίες σκέδασης είναι συμμετρική ($i_\theta = i_{180-\theta}$), όπως φαίνεται στο Σχήμα 39.



Σχήμα 39: Η κατανομή της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός για διάφορες γωνίες σκέδασης, σε δύο διαστάσεις. Η κατανομή είναι συμμετρική για μικρά μόρια, αλλά ασύμμετρα στα μεγάλα μόρια.

Σκέδαση από υγρά και διαλύματα μικρών μορίων.

Με βάση τα όσα αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο αναμένεται μηδενική σκέδαση φωτός από καθαρά υγρά. Αυτό αναμένεται με βάση το γεγονός ότι $dn/dc=0$ σε καθαρό υγρό. Ωστόσο το φως βρέθηκε πειραματικά ότι σκεδάζεται από καθαρά υγρά. Η εξήγηση για το γεγονός αυτό δόθηκε από τη θεωρία διαταραχών των Smolukowski και Einstein. Τα υγρά δε χαρακτηρίζονται από τέλεια τάξη, ώστε η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από τους επιμέρους σκεδαστές να εξουδετερώνεται, λόγω φαινόμενων συμβολής. Εξαιτίας της κίνησης Brown παρατηρούνται τοπικές διακυμάνσεις της πυκνότητας του υγρού, δηλαδή σε μία δεδομένη χρονική στιγμή οι διάφοροι στοιχειώδεις όγκοι του υγρού δεν περιέχουν όλοι τον ίδιο αριθμό μορίων. Έτσι αυτές οι διαταραχές πυκνότητας οδηγούν σε μη μηδενικές τιμές του dn/dc και άρα σε μη μηδενική ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Στην περίπτωση των αραιών διαλυμάτων εμφανίζεται μία πρόσθετη αιτία για την εμφάνιση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, οι διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του διαλύματος. Ειδικότερα όταν μελετούνται αραιά διαλύματα πολυμερών το ενδιαφέρον εστιάζεται στην επίδραση των διαλυμένων αλυσίδων στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία. Μετά από την ανάλυση του Debye έγινε φανερό ότι η καθαρή συνεισφορά του διαλυμένου συστατικού στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta R_{\theta} = R_{\theta}(\text{διαλύματος}) - R_{\theta}(\text{διαλύτη}) \quad (13)$$

Η τιμή του ΔR_{θ} οφείλεται στις διακυμάνσεις που εμφανίζονται στη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού. Αν $\delta\Delta\alpha$ είναι η απόκλιση από τη μέση συγκέντρωση $\Delta\alpha$ και θεωρηθεί ότι υπάρχουν N στοιχειώδεις όγκοι δV ($N/V=1/\delta V$) τότε θα ισχύει:

$$\Delta R_{\theta} = \left(\frac{1}{\delta V} \right) \frac{8\pi^4 \langle (\delta\Delta\alpha)^2 \rangle (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4} \quad (14)$$

όμως από την (3) προκύπτει:

$$4\pi(1/\delta V)\Delta\alpha = n^2 - n_0^2 \quad (15)$$

όπου n = δείκτης διάθλασης διαλύματος

n_0 = δείκτης διάθλασης διαλύτη

Με διαδικασία παρόμοια μ' αυτή, που αναφέρθηκε νωρίτερα προκύπτει:

$$n = n_0 + (dn/dc)c \quad (16)$$

και για αραιά διαλύματα:

$$n^2 \approx n_0^2 + 2 n_0 (dn/dc)c \quad (17)$$

Με αντικατάσταση της (17) στη (15) και διαφορίζοντας λαμβάνεται η εξίσωση:

$$\delta\Delta\alpha = \left(\frac{n_0 (dn/dc)\delta V}{2\pi} \right) \delta c \quad (18)$$

Έτσι η χρονικά μέση τιμή είναι:

$$\langle (\delta\Delta\alpha)^2 \rangle = \left(\frac{n_0^2 (dn/dc)^2 \delta V^2}{4\pi^2} \right) \langle (\delta c)^2 \rangle \quad (19)$$

Με αντικατάσταση στη (14) προκύπτει:

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \theta) \delta V \langle (\delta c)^2 \rangle}{\lambda^4} \quad (20)$$

Η θεωρία των διακυμάνσεων των Smoluchowski και Einstein καταλήγει στη γενική εξίσωση:

$$\langle (\delta c)^2 \rangle = \frac{RTc}{\delta V N_A \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)} \quad (21)$$

όπου $\partial \pi / \partial c$ είναι η μερική παράγωγος της οσμωτικής πίεσης ως προς τη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού. Είναι γνωστό ότι:

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right) \quad (22)$$

Έτσι τελικά η (20) συνδυαζόμενη με τις (21) και (22) δίνει:

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{N_A \lambda^4 \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right)} \quad (23)$$

Για την απλοποίηση της μορφής της (23) συνήθως χρησιμοποιείται η οπτική σταθερά K , που ορίζεται με τη σχέση:

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (24)$$

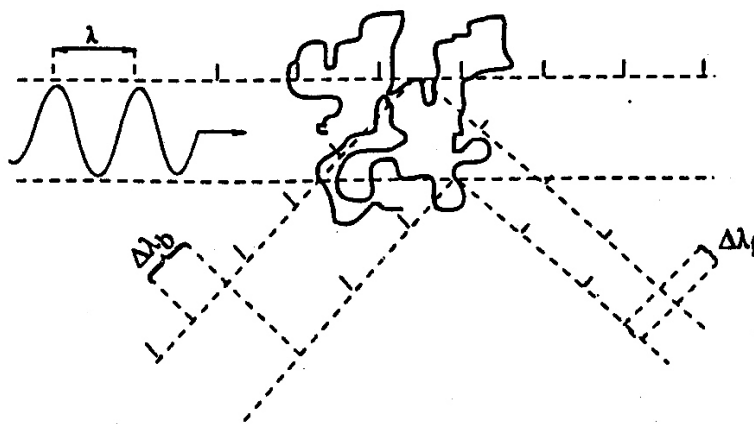
Λόγω της (24) η (23) μετατρέπεται στην εξίσωση:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (25)$$

Σκέδαση φωτός από μεγάλα μόρια σε διάλυμα.

Η εξίσωση (25), όπως προέκυψε παραπάνω περιγράφει τη σκέδαση που οφείλεται σε μόρια μικρού μεγέθους διαλυμένα σε κατάλληλο διαλύτη. Όταν όμως το μέγεθος των διαλυμένων συστατικών αυξάνει συγκρινόμενο με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας τότε παρατηρούνται αποκλίσεις από την εξίσωση (25). Πρακτικά οι αποκλίσεις εμφανίζονται όταν οι διαστάσεις των διαλυμένων συστατικών είναι μεγαλύτερες ή ίσες του $\lambda/20n_0$, όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και n_0 ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη.

Οι μακρομοριακές αλυσίδες έχουν συνήθως διαστάσεις συγκρινόμενες του $\lambda/20n_0$ με αποτέλεσμα να μη μπορούν να θεωρηθούν ως σημειακοί σκεδαστές. Αντίθετα τα διαφορετικά σημεία του μακρομορίου μπορούν να δράσουν ως ανεξάρτητοι σκεδαστές, αλλά τα σκεδαζόμενα κύματα, λόγω φαινομένων συμβολής εξασθενούν. Αυτή η εξασθένιση είναι μηδενική σε $\theta=0^\circ$, αλλά αυξάνει με την αύξηση της γωνίας παρατήρησης (Σχήμα 40).



Σχήμα 40: Το φαινόμενο της συμβολής λόγω διαφοράς φάσης. Για τα μεγάλα μακρομόρια πάντα $\Delta\lambda_f > \Delta\lambda_b$.

Συνέπεια της παραπάνω διαφοροποίησης είναι η κατανομή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ως προς τη γωνία παρατήρησης να μην είναι συμμετρική για τα μακρομόρια (Σχήμα 40).

Για την αντιμετώπιση των φαινομένων συμβολής ή με άλλα λόγια της γωνιακής μείωσης της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εισήχθει ο συντελεστής σκέδασης σωματιδίων (particle scattering factor), $P(\theta)$:

$$P(\theta) = \frac{\Delta R_{\theta}}{\Delta R_{\theta=0}} \quad (26)$$

Ο συντελεστής σκέδασης σωματιδίων $P(\theta)$ είναι ο λόγος των μετρούμενων τιμών ΔR σε γωνίες θ και 0° (όπου δεν υπάρχουν φαινόμενα συμβολής). Για τα μικρά μόρια $P(\theta)=1$ για όλες τις γωνίες, ενώ για τα μεγάλα μόρια αυτό συμβαίνει μόνο στις 0° . Στην τελευταία περίπτωση οι τιμές του $P(\theta)$ μειώνονται με την αύξηση της γωνίας παρατήρησης. Έτσι τελικά η (25) με την εισαγωγή του $P(\theta)$ μετατρέπεται στην:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{P(\theta)M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (27)$$

Ο Debye έδειξε ότι ο $P(\theta)$ εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σκεδαστών και συγκεκριμένα για μονοδιάσπαρτα τυχαία σπειρώματα (Gaussian coils) ισχύει:

$$P(\theta) = \frac{2}{u^2} [e^{-u} - (1-u)] \quad (28)$$

Όπου $u = q^2 \langle s^2 \rangle$ (29)

$\langle s^2 \rangle$ είναι η γυροσκοπική ακτίνα και q το διάνυσμα σκέδασης, το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (30)$$

Για το $P(\theta)$ και στο όριο των μικρών γωνιών, όπου ο Guinier έδειξε ότι το γεωμετρικό σχήμα δεν επηρεάζει σημαντικά την τιμή του $P(\theta)$, ισχύει η σχέση:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \quad (31)$$

Είναι γνωστό ότι για μικρές τιμές χ ($0 < \chi < 1$) μπορεί να γραφεί προσεγγιστικά:

$$1/1-\chi \cong 1+\chi$$

Άρα η (31) μπορεί να γραφεί:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{1}{P(\theta)} = \frac{1}{1 - \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle} = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \quad (32)$$

Έτσι τελικά η (27) γίνεται:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \right) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (33)$$

Στατιστικά αποδεικνύεται ότι σε δείγματα που χαρακτηρίζονται από πολυμοριακότητα το μοριακό βάρος της εξίσωσης (33) είναι η κατά βάρος μέση τιμή, ενώ η γυροσκοπική ακτίνα είναι η z-μέση τιμή. Έτσι τελικά η για αραιά διαλύματα πολυμερών η (33) μετατρέπεται στην εξίσωση:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \right) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (34)$$

Η εξίσωση (34) περιγράφει μία τρισδιάστατη επιφάνεια με δύο ανεξάρτητες μεταβλητές, τις c και θ . Για τη διευκόλυνση της ανάλυσης χρησιμοποιείται η μέθοδος που εισήγαγε ο Zimm. Συγκεκριμένα μετράται η σκεδαζόμενη ακτινοβολία σε διαφορετικές γωνίες θ και για διαφορετικές συγκεντρώσεις c και κατασκευάζεται το διάγραμμα $(Kc/\Delta R_\theta)(1+\cos^2\theta)$ ως προς $\eta^2(\theta/2)+\beta c$, όπου β μία σταθερά που χρησιμεύει για να προκαλέσει καλό διαχωρισμό των σημείων.

Για σταθερή συγκέντρωση c η (34) δίνει ευθεία γραμμή, όπως επίσης και για σταθερή γωνία παρατήρησης, θ . Από τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνεται μία ευθεία για την οριακή τιμή $\theta \rightarrow 0$ και για διάφορες συγκεντρώσεις (ευθεία ΑΓ) και παρόμοια μία άλλη ευθεία για την οριακή περίπτωση $c \rightarrow 0$ και για διάφορες γωνίες (ευθεία ΑΒ). Είναι σαφές ότι η οριακή τιμή για $\theta=0$ και $c=0$ είναι το $1/M_w$. Όταν η γωνία είναι ίση με μηδέν (ευθεία ΑΓ) η (34) ανάγεται στην:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c \quad (35)$$

Έτσι η κλίση της ΑΓ είναι ίση με $2A_2$, απ' όπου προσδιορίζεται ο δεύτερος συντελεστής Virial.

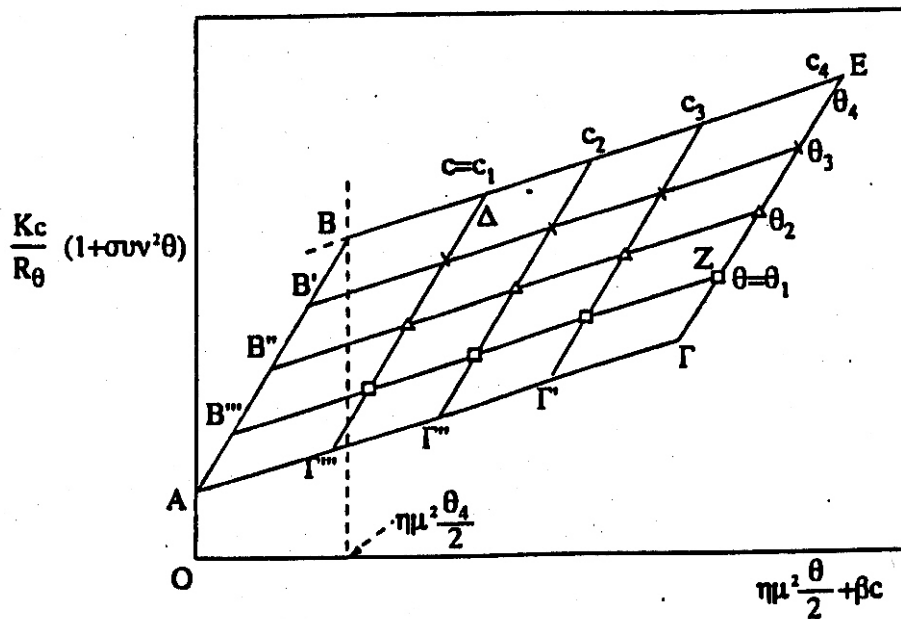
Στην οριακή περίπτωση $c \rightarrow 0$ η (34) ανάγεται στην:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \right) \quad (36)$$

Κατά συνέπεια η κλίση της ΑΒ είναι ίση προς:

$$\frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z$$

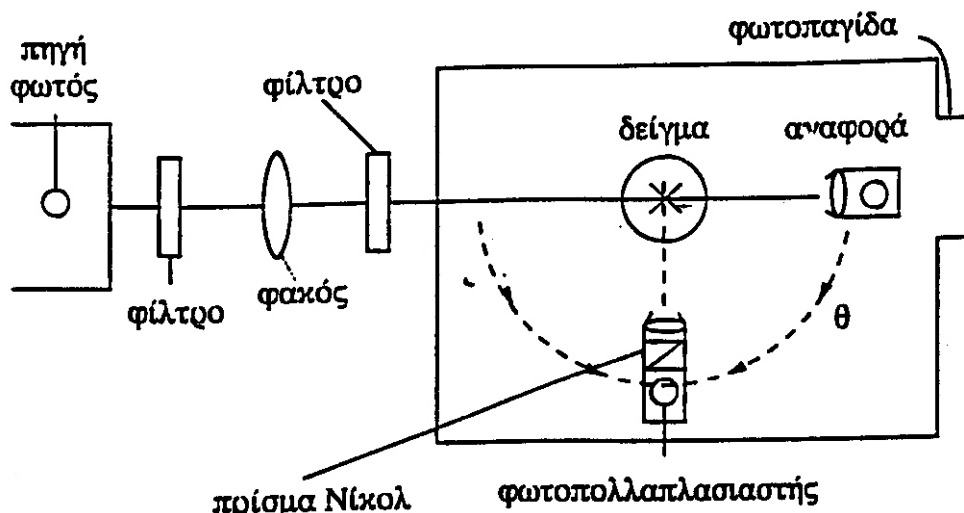
απ' όπου προσδιορίζεται η γυροσκοπική ακτίνα.



Σχήμα 41: Τοπικό διάγραμμα Zimm.

Μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Τα βασικά χαρακτηριστικά μίας διάταξης μέτρησης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 42.



Σχήμα 42: Τυπική διάταξη οργάνου μέτρησης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Πηγή ακτινοβολίας εκπέμπει φως το οποίο κατευθύνεται σε θερμοστατημένη κυψελίδα, η οποία είναι προσαρμοσμένη σε γωνιόμετρο. Ο φωτοπολλαπλασιαστής (ανιχνευτής) μπορεί να μετακινείται σε διαφορετικές γωνίες και να καταγράφει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Στα σύγχρονα όργανα ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται lasers, συνήθως He-Ne (632.8 nm) ή Ar^+ (480 ή 514.5 nm).

Από την εξίσωση (34) γίνεται φανερό ότι όταν γίνονται μετρήσεις σε μικρές γωνίες τότε μπορεί μέσω της (35) να προσδιοριστούν τα M_w και A_2 . Η απλουστευμένη αυτή μέθοδος, όταν συνδυάζεται με χρήση μονοχρωματικής πηγής ακτινοβολίας χαρακτηρίζεται ως σκέδαση laser σε μικρές γωνίες (low angle laser light scattering, LALLS). Με τη μέθοδο αυτή δε μπορεί να προσδιοριστεί η γυροσκοπική ακτίνα των πολυμερών, αλλά είναι δυνατό εύκολα και γρήγορα να υπολογιστούν τα M_w και A_2 .

Απαραίτητη προϋπόθεση για την επιτυχή πραγματοποίηση των πειραμάτων σκέδασης φως είναι η απομάκρυνση της σκόνης από τα διαλύματα. Σε διαφορετική περίπτωση η σκόνη θα συνεισφέρει σημαντικά στη μετρούμενη σκεδαζόμενη ακτινοβολία με αποτέλεσμα την εισαγωγή σημαντικών σφαλμάτων. Για την απομάκρυνση της σκόνης τα διαλύματα πρέπει να διηθούνται με φίλτρα (0.2-0.5 μm πορώδες) ή να υπερφυγοκεντρούνται σε υψηλή ταχύτητα.

Τα μετρούμενα μοριακά βάρη καλύπτουν μία μεγάλη περιοχή. Το κατώτατο όριο καθορίζεται από τη μέγιστη ακρίβεια στη μέτρηση της σκεδαζόμενης

ακτινοβολίας. Συνήθως θα πρέπει $R_{\theta}(\text{διαλύματος}) > R_{\theta}(\text{διαλύτη})$. Επίσης επηρεάζεται από την τιμή του dn/dc . Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η τιμή τόσο ακριβέστερη η μετρούμενη ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Το ανώτατο μετρούμενο μοριακό βάρος καθορίζεται από τις σχετικές διαστάσεις του μακρομορίου. Όταν η μέση γυροσκοπική ακτίνα είναι συγκρίσιμη με το $\lambda/2n_0$, τότε οι καταστρεπτικές συμβολές του σκεδαζόμενου φωτός από τα διάφορα τμήματα του μακρομορίου είναι ιδιαίτερα έντονες με αποτέλεσμα τη μειωμένη ακρίβεια των μετρήσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. **J. M. G. Cowie “Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials”, Billing and Sons Ltd., London (1973)**
2. **F. W. Billmeyer, Jr. “Textbook of Polymer Scienc”, J. Wiley and Sons, London (1966).**
3. **R. B. Seymour, C.E. Carraher, Jr. “Polymer Chemistry”, Marcel Dekker, Inc. N. Y. and Basel (1981).**
4. **F. A. Bovey, F. H. Winslow “Macromolecules. An Introduction to Polymer Science”, Academic Press, N. Y. (1979).**
5. **H. S. Kaufman, J. J. Falcetta “Introduction to Polymer Science and Technology”, J. Wiley and Sons, N. Y. (1977).**
6. **P. J. Flory “Principles of Polymer Science” Cornel University Press, Ithaca, N. Y. (1953).**
7. **G. Champetier, L. Monnerie “Introduction à la Chimie Macromoléculaire”, Masson et Cie, Paris (1969).**
8. **A. Δ. Ντόντου “Συνθετικά Μακρομόρια”, Αθήνα (1977).**
9. **Εμμ. Μ. Καμπούρη “Τεχνολογία Πολυμερών”, Τόμος I, Αθήνα (1978).**
10. **G. Odian “Principles of Polymerization”, J. Wiley and Sons, N. Y. (2004).**