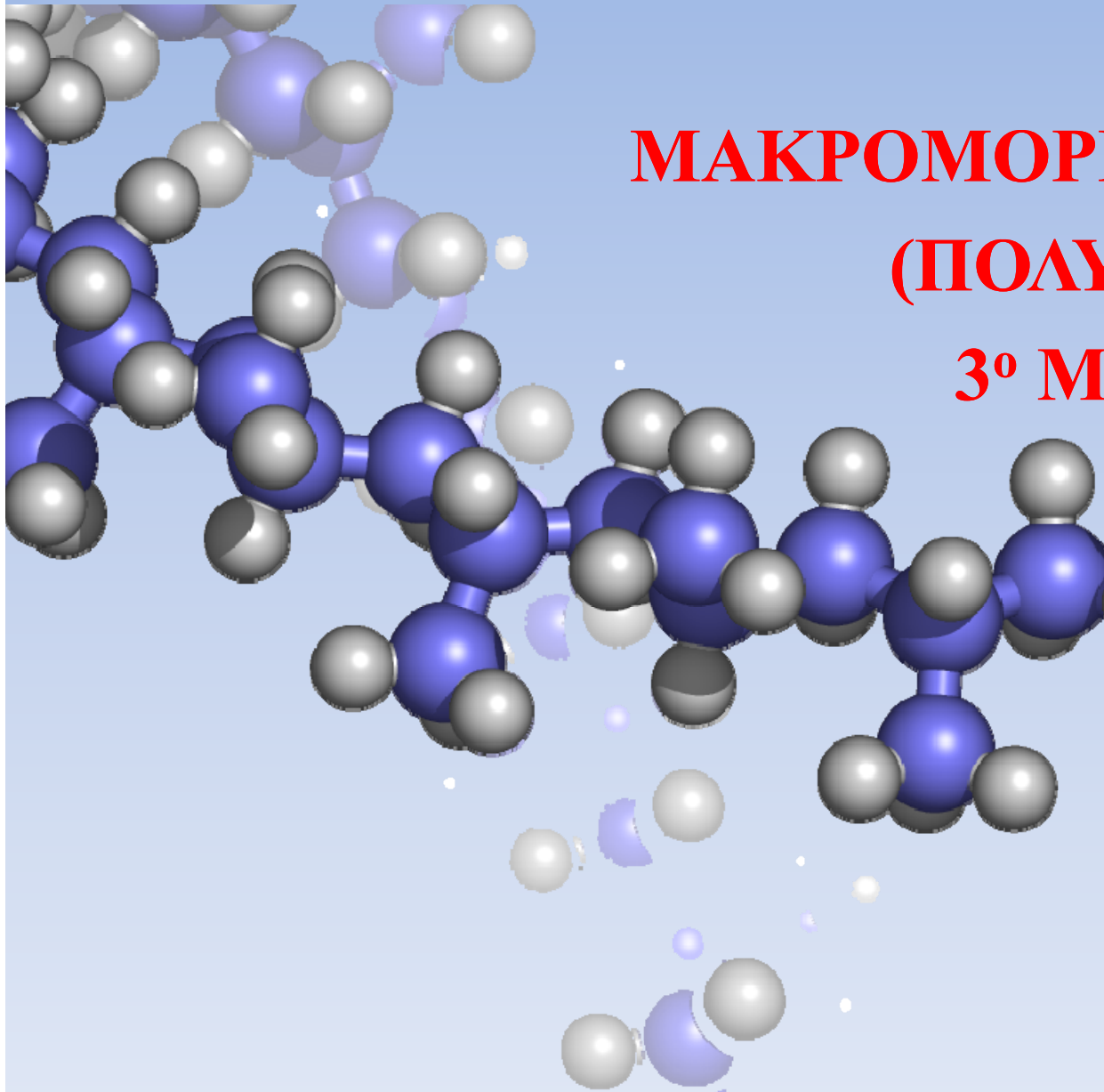


ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (ΠΟΛΥΜΕΡΗ)

3^ο ΜΕΡΟΣ



Ιστοσελίδα μαθήματος: <http://eclass.uoa.gr/courses/CHEM126/>

Έλεγχος μοριακού βάρους σταδιακών αντιδράσεων πολυμερισμού

Εξίσωση Carothers

Μονομερές HOOC-R-OH

N_0 ο αρχικός αριθμός -COOH ή -OH

N ο αριθμός των -COOH που παραμένουν μετά από χρόνο t

Άρα $N_0 - N$ ο αριθμός των -COOH που έχουν αντιδράσει θα είναι

Η έκταση πολυμερισμού, p (extent of polymerization) στο χρόνο t , δίνεται από την εξίσωση:

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

Όμως $\langle X \rangle_n = N_0/N$ και άρα $\langle X \rangle_n = \frac{1}{1 - p}$

Στην περίπτωση αντιδράσεων ενός διοξέος και μιας διόλης ή διαμίνης

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

Στοιχειομετρικός έλεγχος του $\langle M_n \rangle$

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

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 (-OH και -COOH) σε χρόνο t είναι:

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

Επομένως ο αριθμός των μακρομορίων σε χρόνο t είναι:

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

Στοιχειομετρικός έλεγχος του $\langle M_n \rangle$

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

$$2 \langle X \rangle_n = \frac{1+r}{1+r-2pr}$$

Για $p=1$

$$2 \langle X \rangle_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Στοιχειομετρικός έλεγχος του $\langle M_n \rangle$

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.

$$r = \frac{N_A}{N_A + 2N_X}$$

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

Έλεγχος κατανομής μοριακών βαρών

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:

$$N_x = N(1-p) p^{x-1}$$

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

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N(1-p) p^{x-1} x M_0}{N} \quad \text{ή} \quad \langle M \rangle_n = M_0 (1-p) \sum x p^{x-1}$$

$$\text{Επειδή } \sum x p^{x-1} = 1 / (1-p)^2$$

$$\langle M \rangle_n = \frac{M_0}{1-p}$$

Έλεγχος κατανομής μοριακών βαρών

$$N = N_0(1-p) \text{ και } N_x = N(1-p) p^{x-1} \quad \text{Συνεπώς:}$$

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

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

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum w_x x M_0}{N_0 M_0} \quad \langle M \rangle_w = \frac{\sum N_0(1-p)^2 p^{x-1} x^2 M_0^2}{N_0 M_0}$$

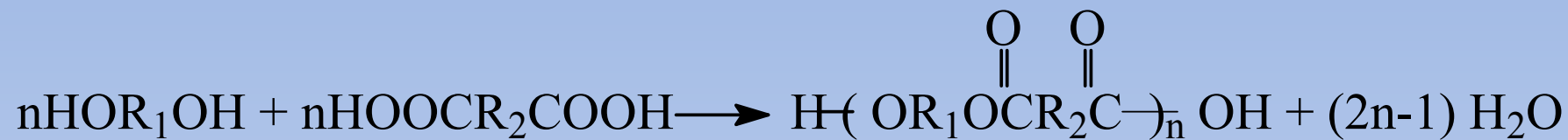
$$\langle M \rangle_w = M_0(1-p)^2 \sum x^2 p^{x-1}$$

$$\sum x^2 p^{x-1} = (1+p) / (1-p)^3$$

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

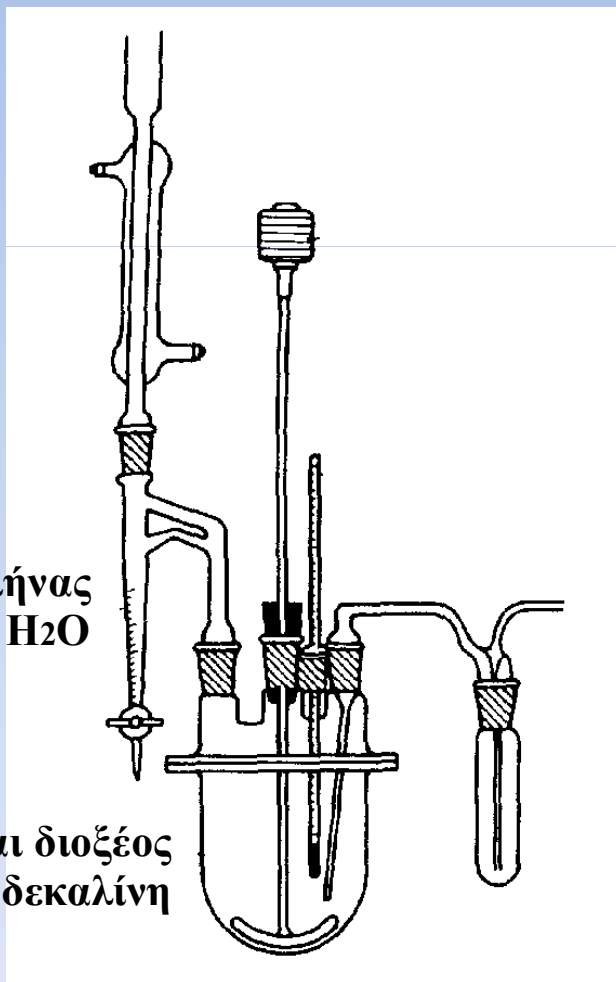
$$I = (1+p)$$

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων



Βαθμολογημένος σωλήνας
για τη μέτρηση του H₂O

Διάλυμα διόλης και διοξέος
σε δεκαλίνη



N₂ (άζωτο)

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = K[\text{COOH}]^2[\text{OH}]$$

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

$$\frac{1}{2N^2} = Kt + K'$$

t=0, N=N₀ (N₀ = αρχικός αριθμός -COOH) και επομένως K' = 1/2N₀²

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

$$N_0 / N = 2\langle X \rangle$$

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

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = K_a [\text{H}^+][\text{COOH}][\text{OH}]$$

$[\text{H}^+]$ η συγκέντρωση του καταλύτη παραμένει σταθερή

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

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

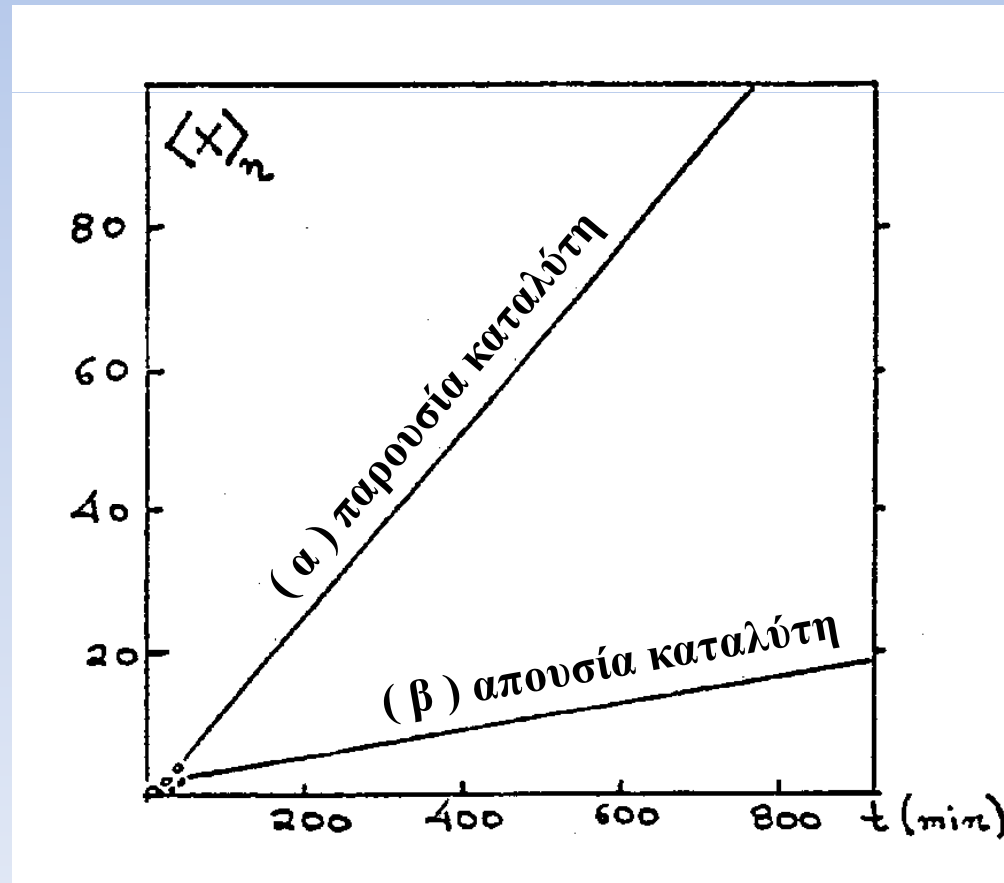
$$\frac{1}{N} = Kt + K'$$

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

$$\frac{N_0}{N} = 1 + KN_0t \quad \langle X \rangle_n = \frac{1}{2}(1 + KN_0t)$$

Κινητική σταδιακών αντιδράσεων

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



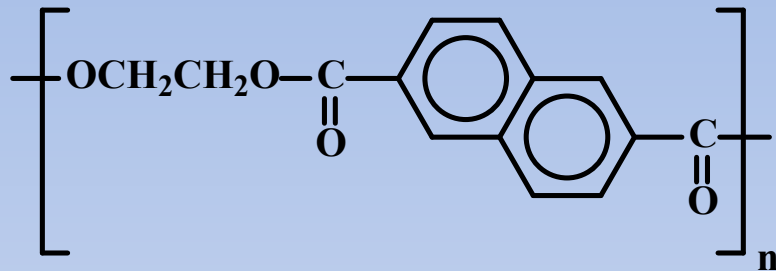
Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

Πολυεστέρες

- Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες
- Δικτυωμένοι πολυεστέρες
- Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)

Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

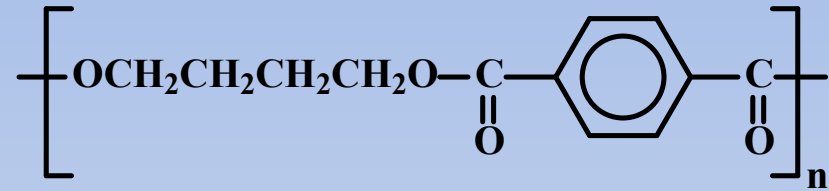
Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες



PEN, poly(ethylene naphthalate)

Πιο δύσκαμπτο από το PET

T_g=125°C, T_m=270°C



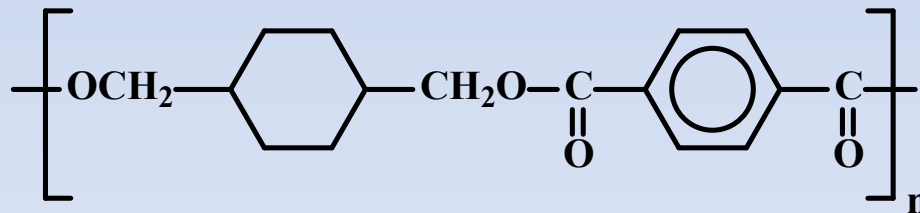
PBT, poly(butylene terephthalate)

Πιο εύκαμπτο από το PET

T_g=22°C, T_m=224°C

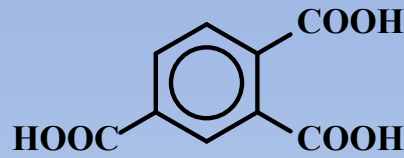
Τύπος Kodel

- Δεν τσαλακώνουν
- Βάφονται εύκολα

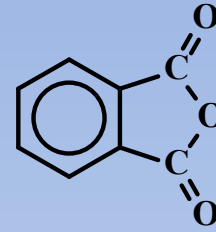


PCT, poly(1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate)

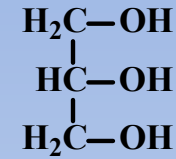
Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων



τριμελλιτικό οξύ

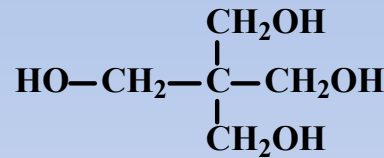


φθαλικός ανυδρίτης



γλυκερίνη

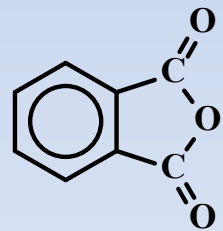
Δικτυωμένοι
πολυεστέρες
(αλκυδικές
ρητίνες)



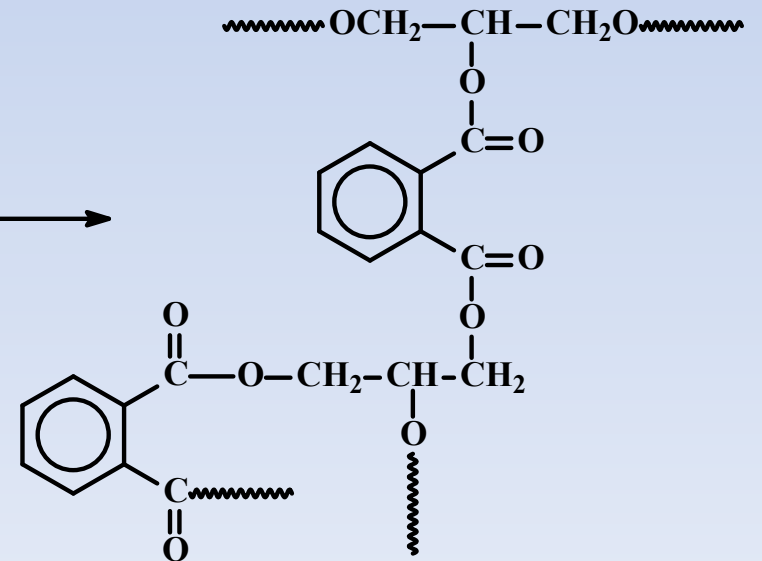
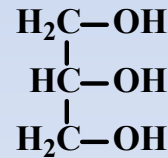
πενταερυθριτόλη



σορβιτόλη

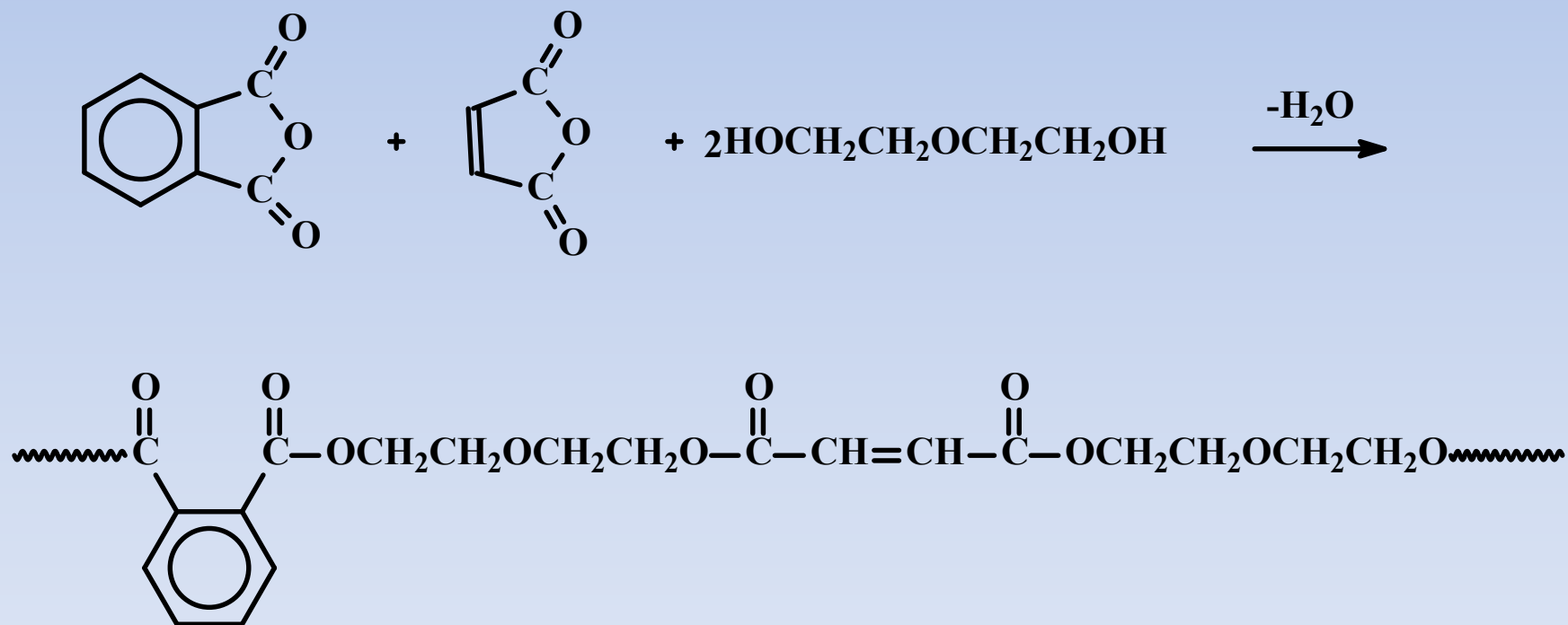


+



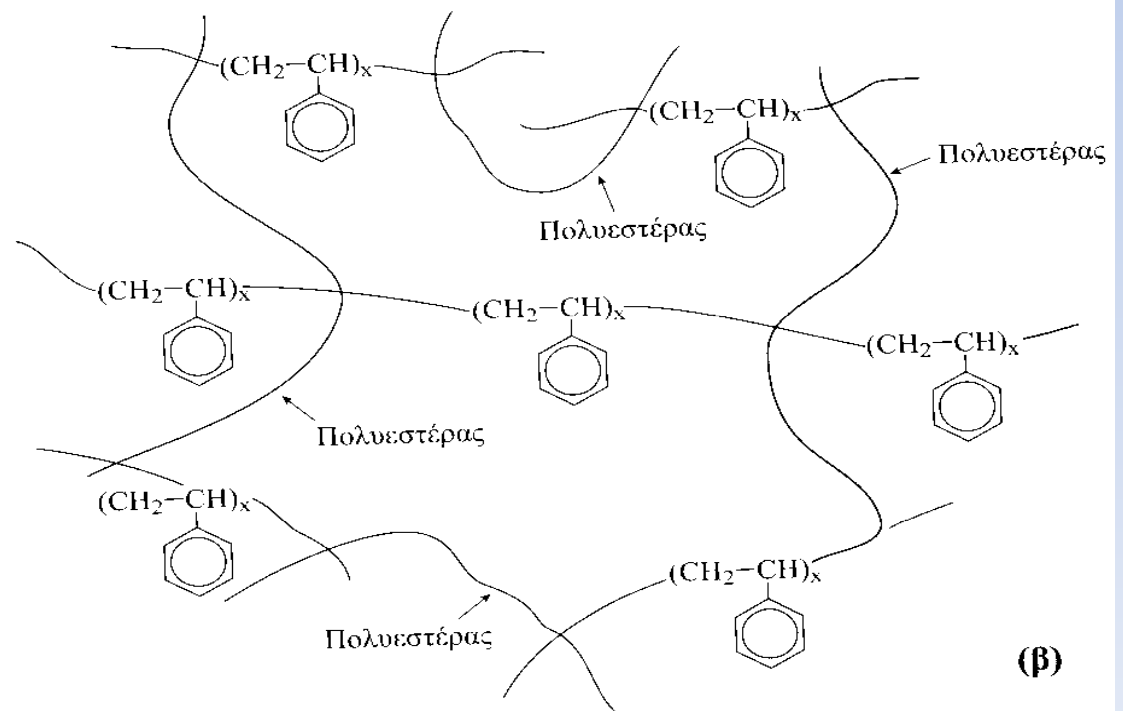
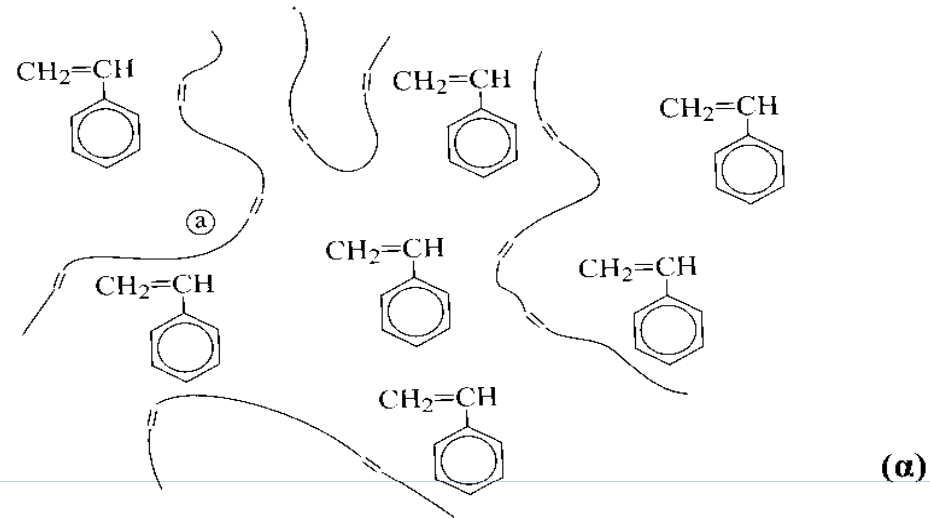
Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

Δικτυωμένοι πολυεστέρες
(στυρενούχες αλκυδικές ρητίνες)



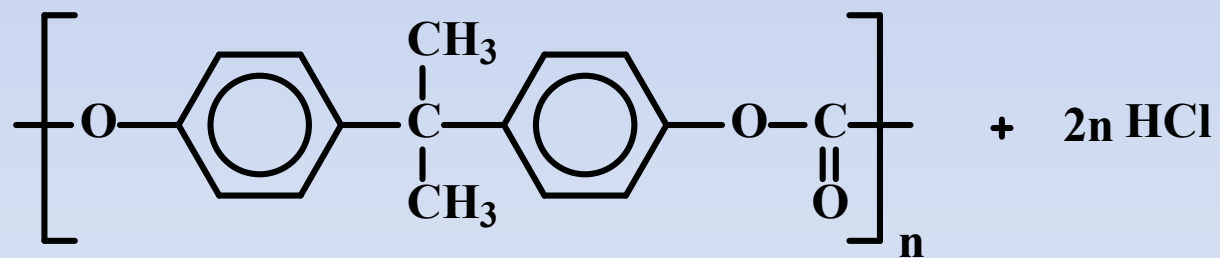
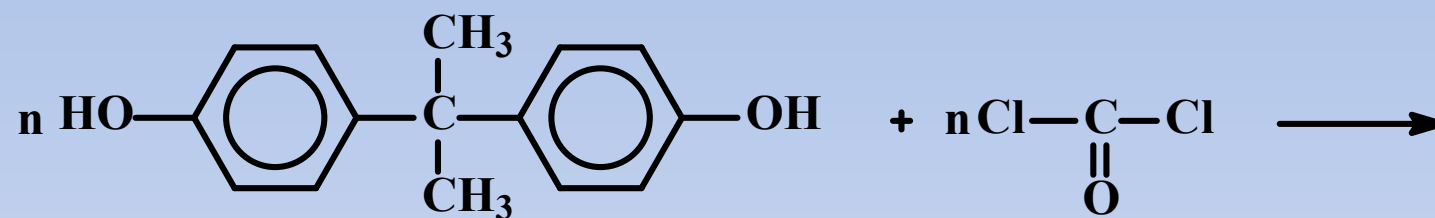
Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

Δικτυωμένοι πολυεστέρες
(στυρενούχες αλκυδικές
ρητίνες)



Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

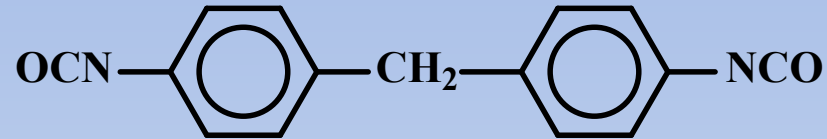
Πολυ(ανθρακικοί εστέρες)



Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

Πολυουρεθάνες

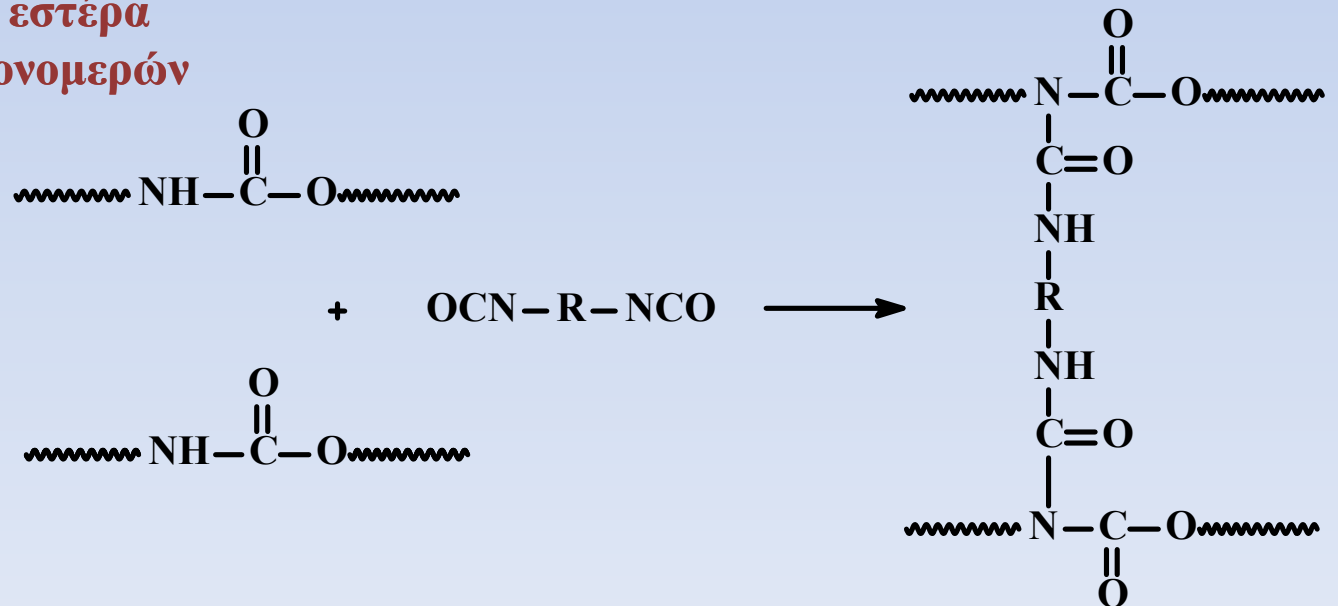
Γραμμικές Πολυουρεθάνες



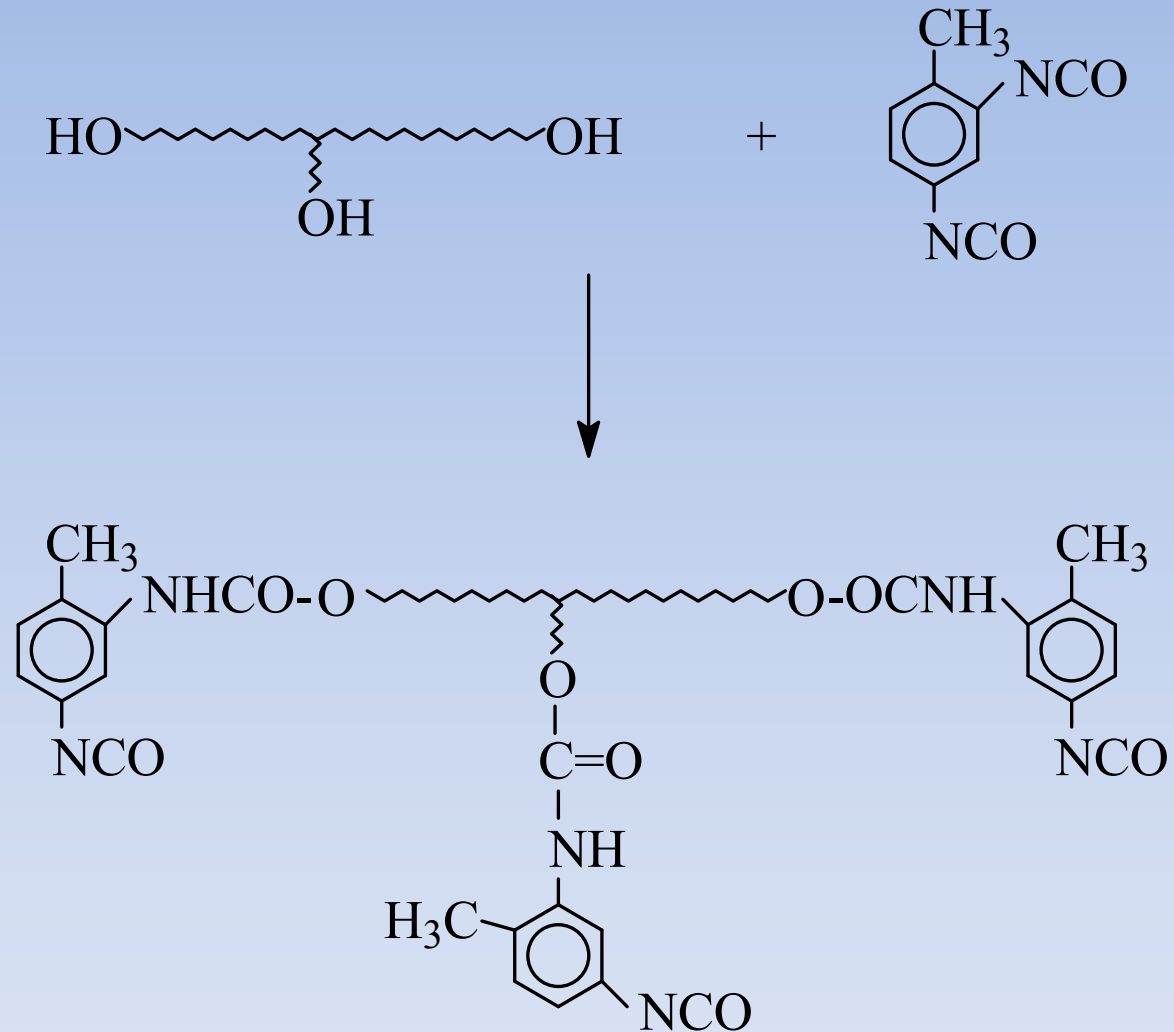
4,4-δισοκυανικός εστέρας του διφαινυλομεθανίου

Δικτυωμένες Πολυουρεθάνες

- Περίσσεια δισοκυανικού εστέρα
- Χρήση πολυδραστικών μονομερών

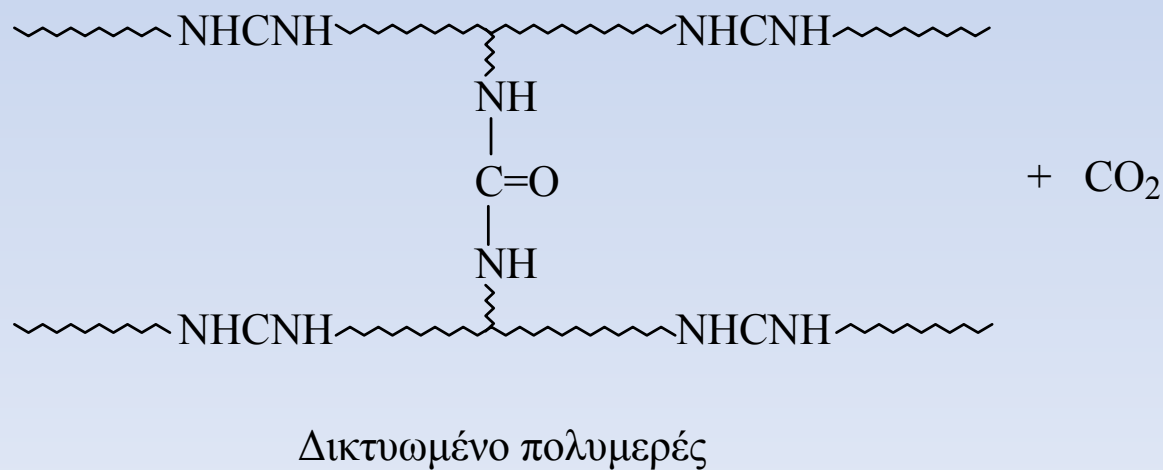
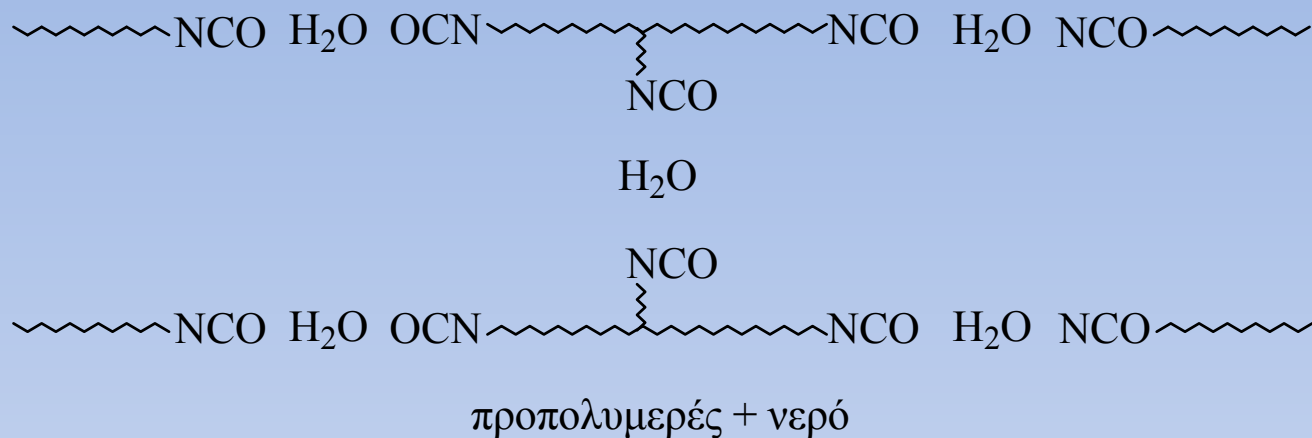


Θερμοσκληρυνόμενες πολυουρεθάνες



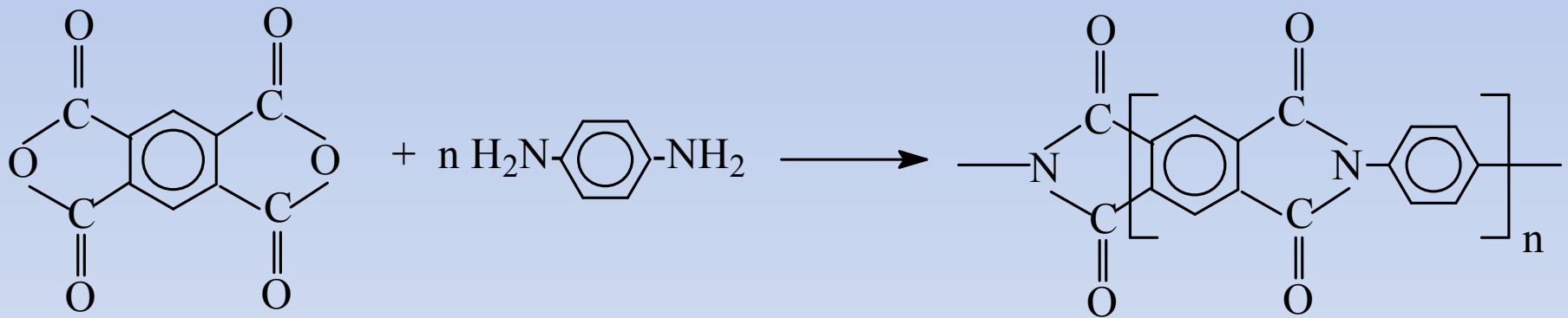
προπολυμερές

Θερμοσκληρυνόμενες πολυουρεθάνες



Παραδείγματα σταδιακών αντιδράσεων

• Πολυμερή ανθεκτικά στη θέρμανση

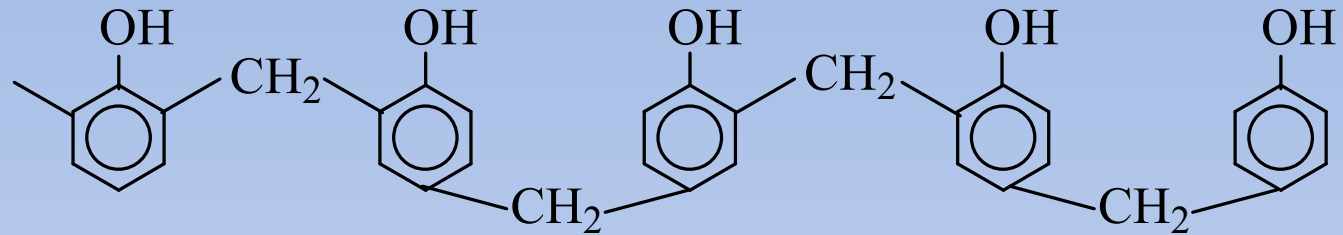


πυρομελλιτικός
διανυδρίτης

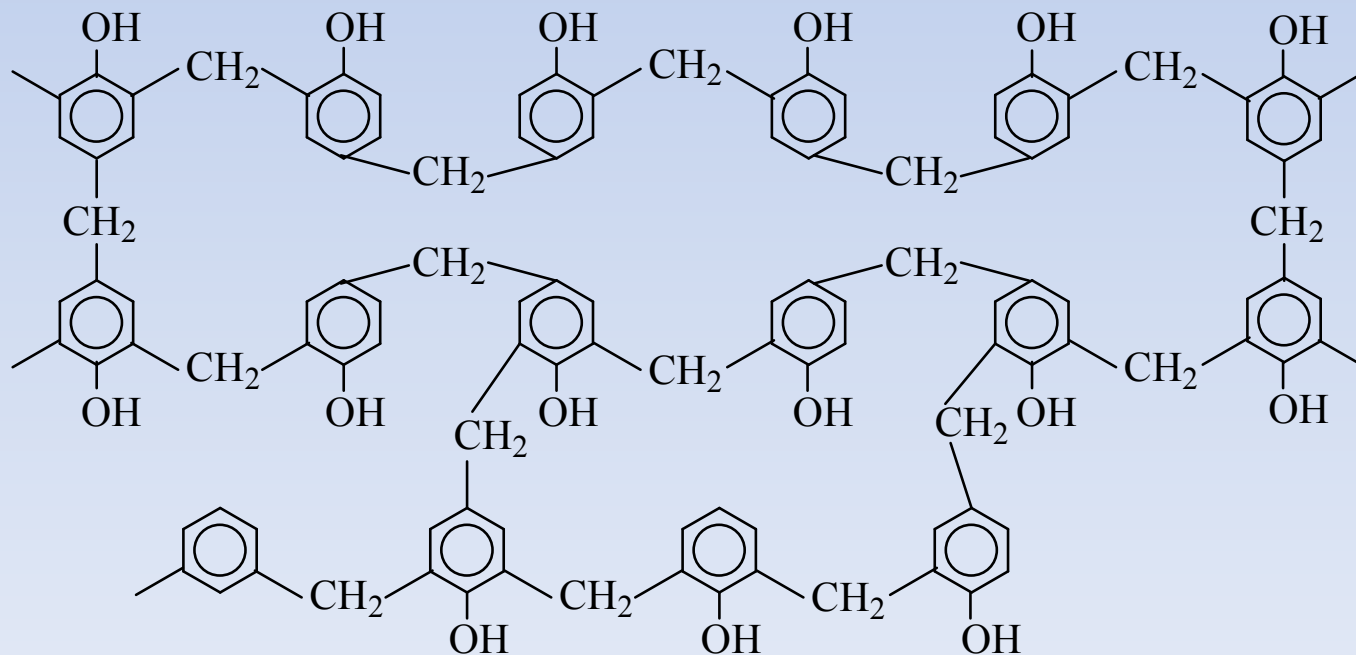
Πολυιμίδιο

Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

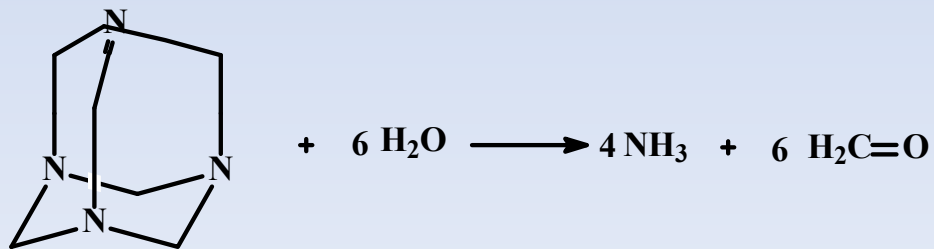
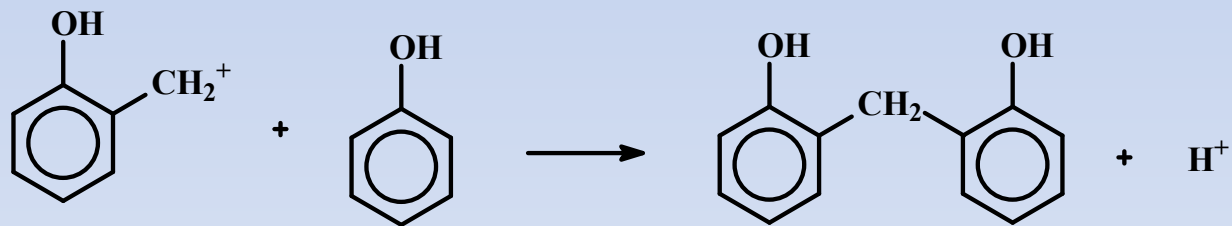
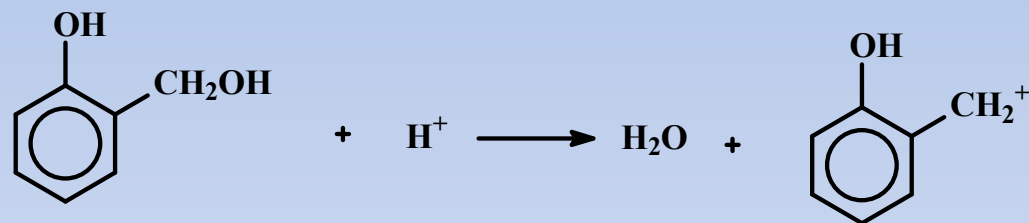
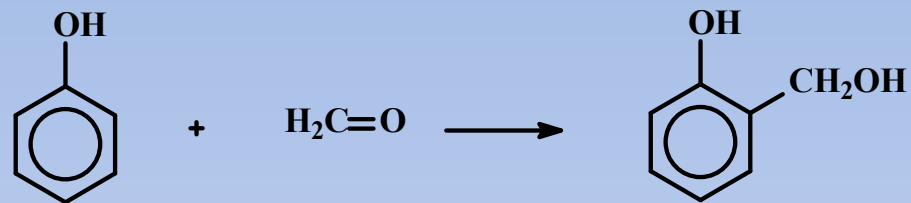
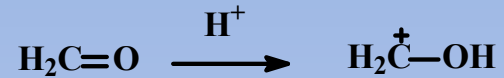
Πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης



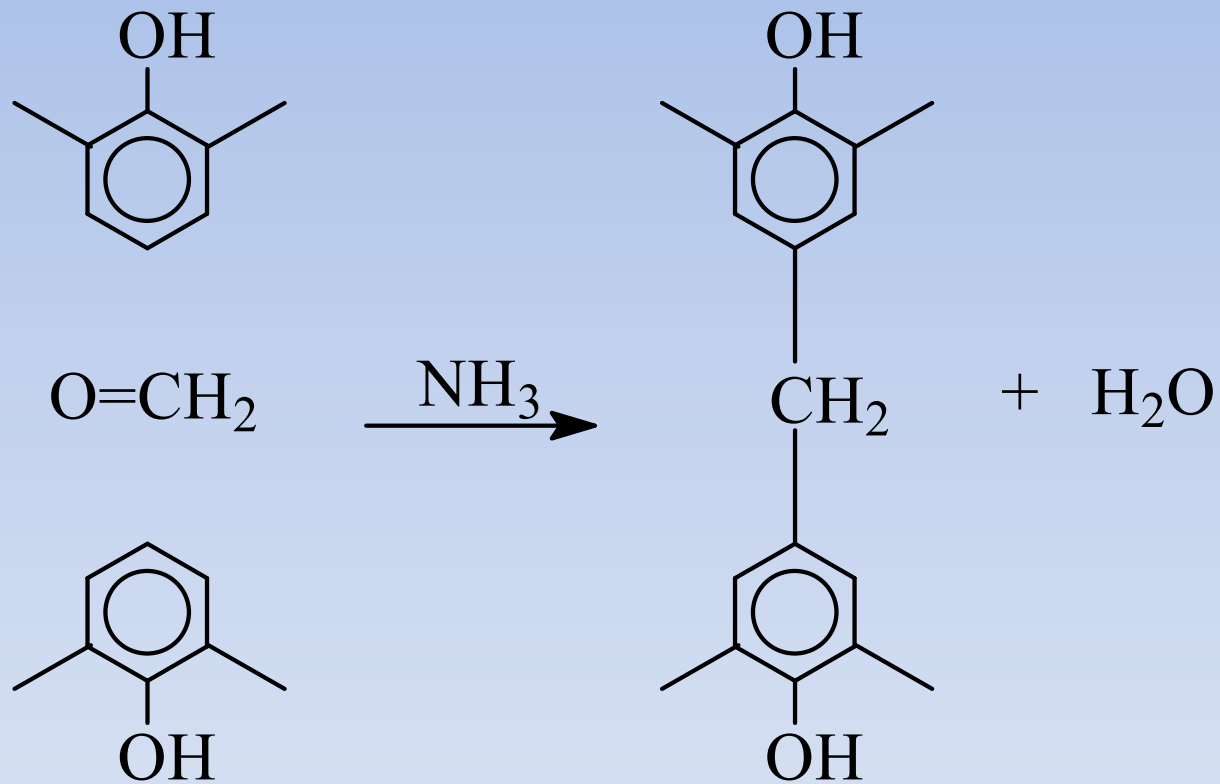
προπολυμερές βακελίτη



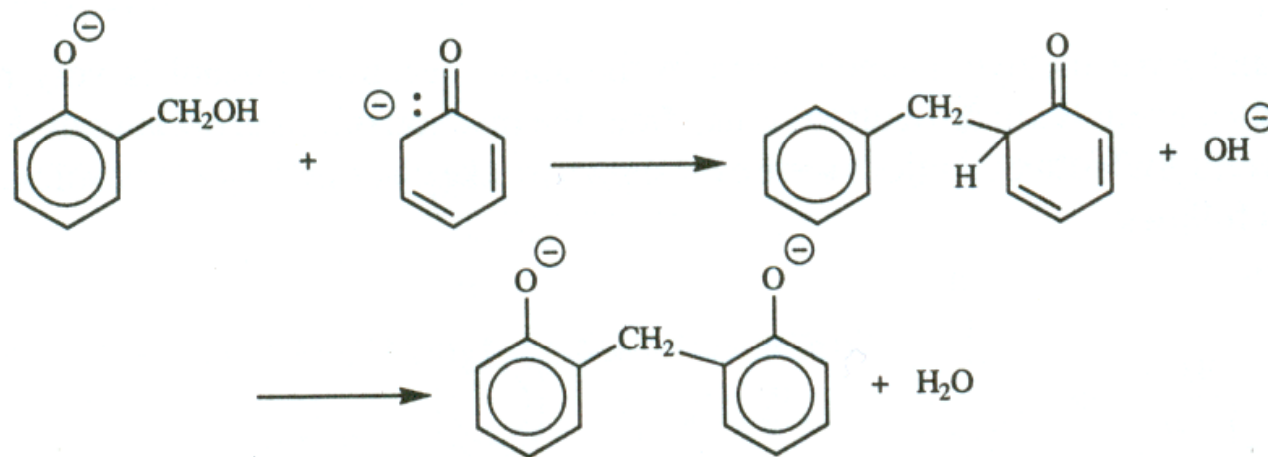
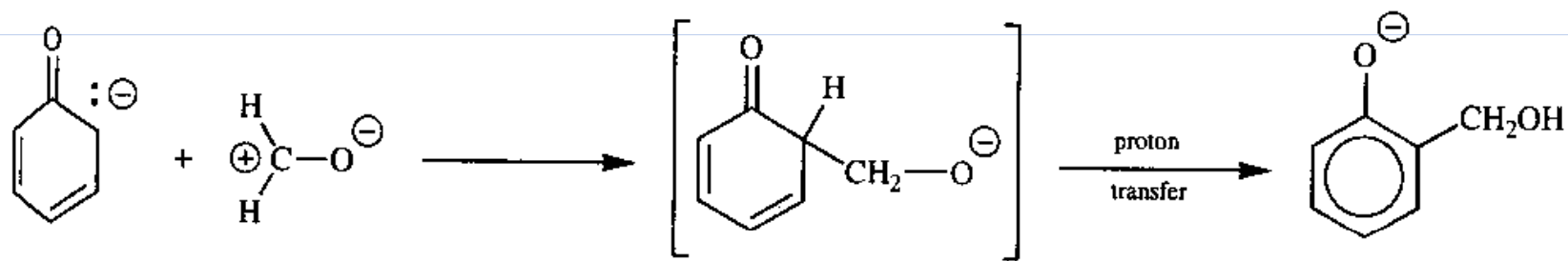
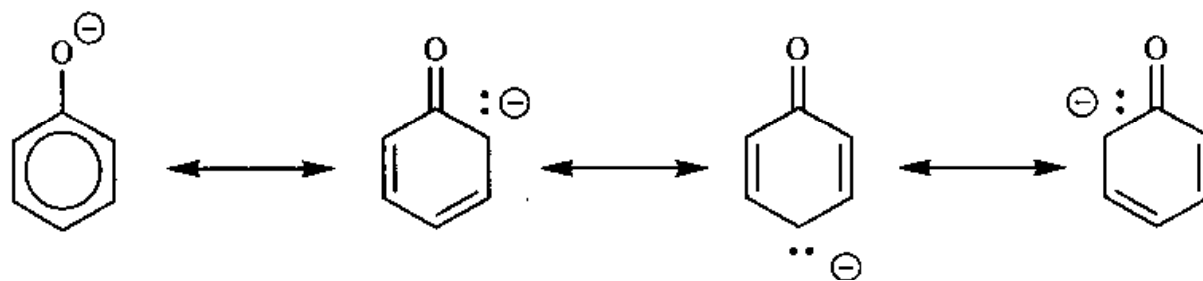
Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή



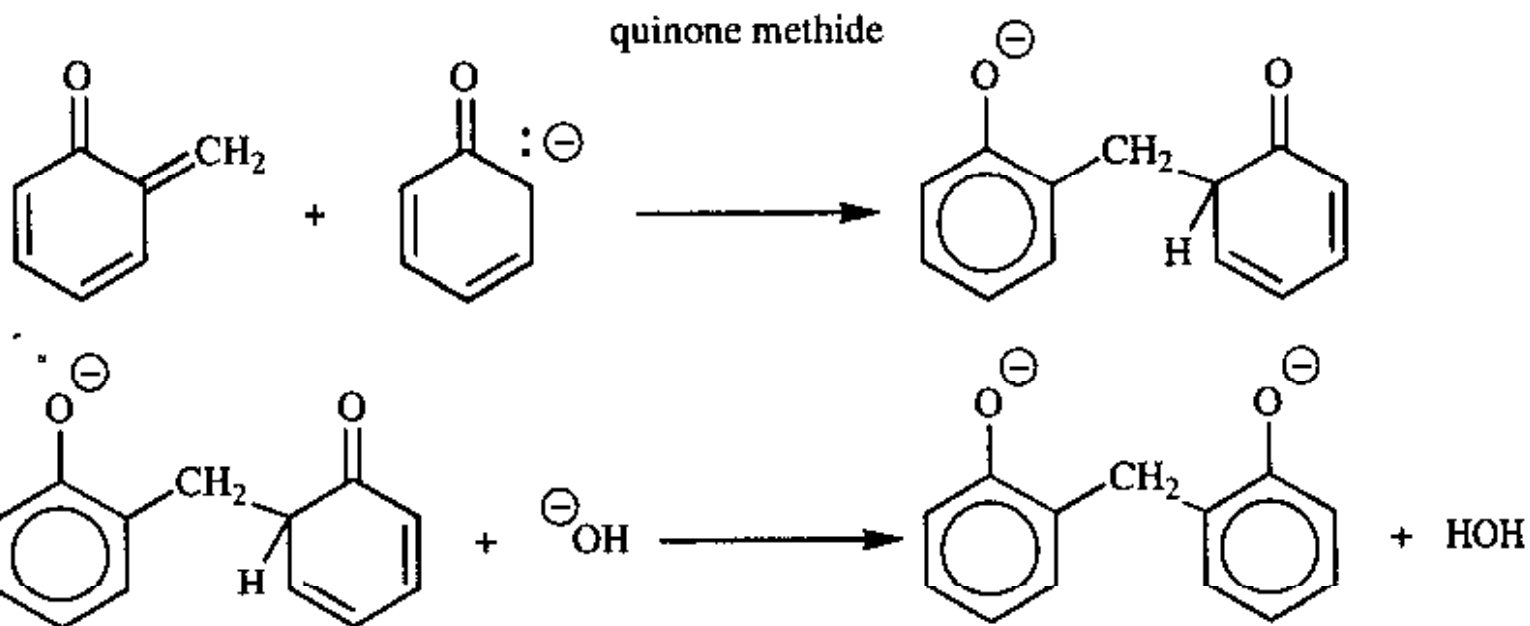
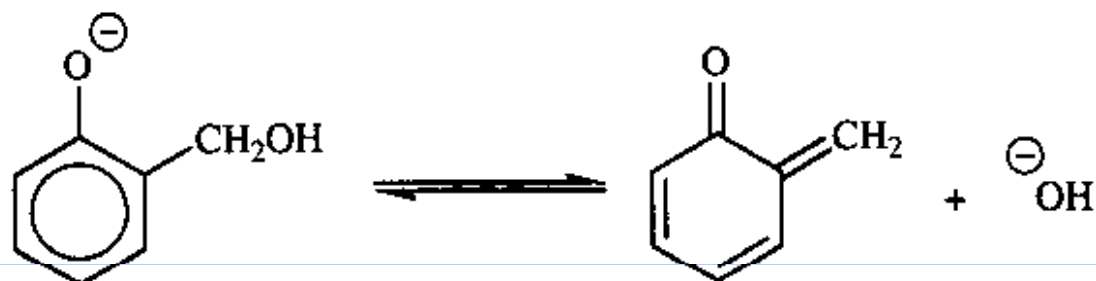
Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή



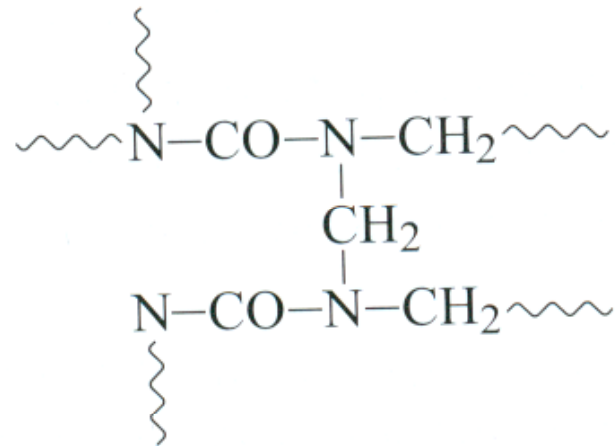
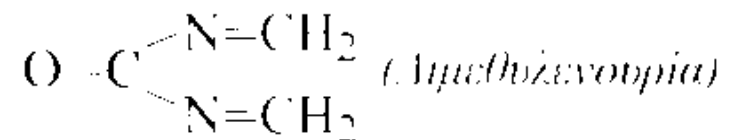
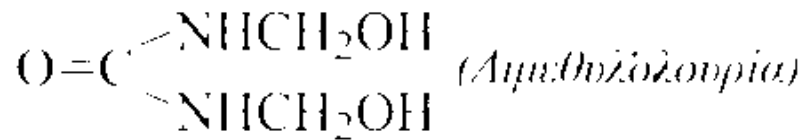
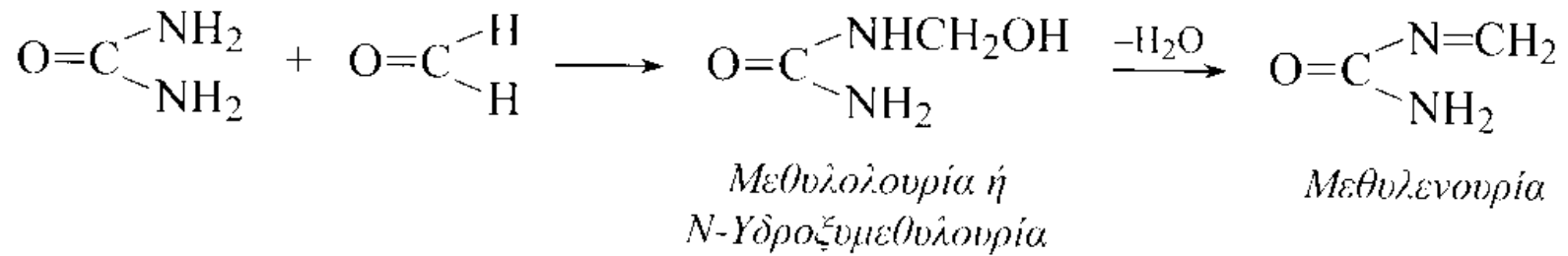
Πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης σε αλκαλικό περιβάλλον



Πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης σε αλκαλικό περιβάλλον

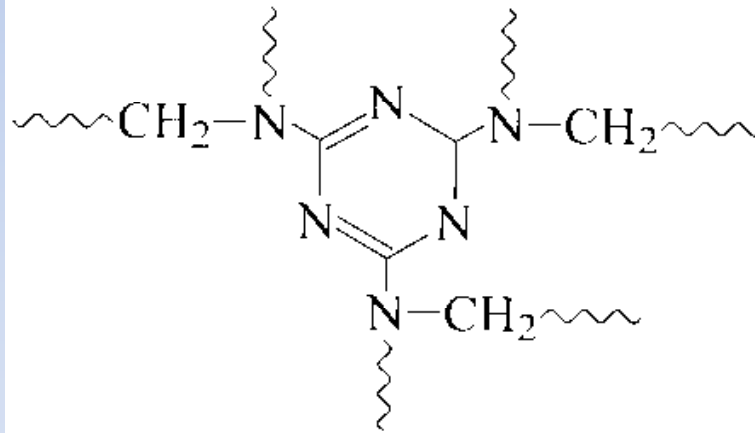
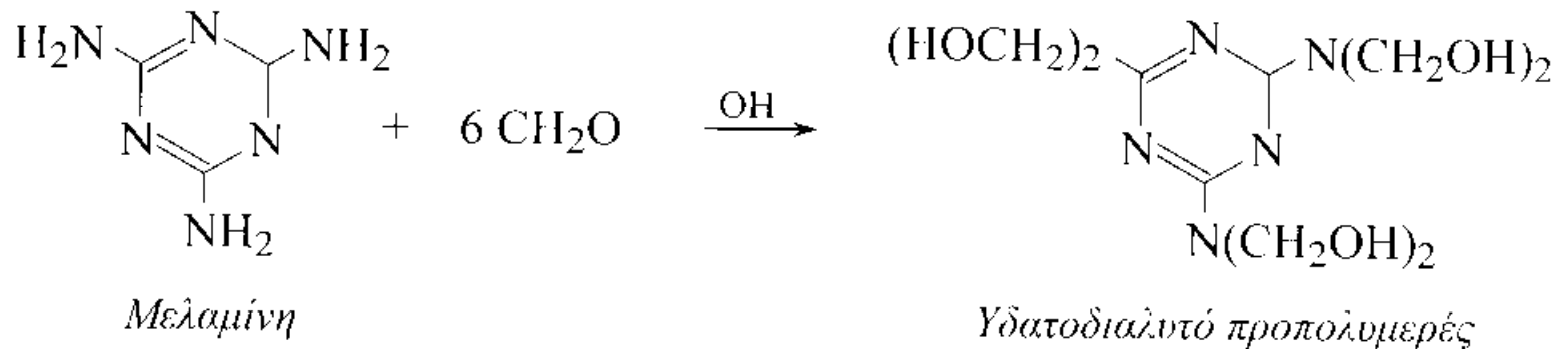


Πολυμερή ουρίας-φορμαλδεΐδης



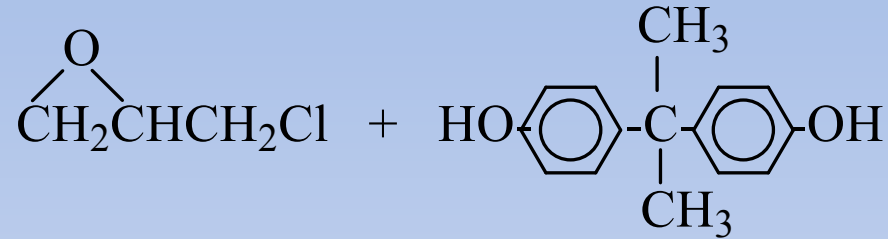
πλήρως δικτυωμένη ρητίνη UF

Πολυμερή μελαμίνης-φορμαλδεΐδης

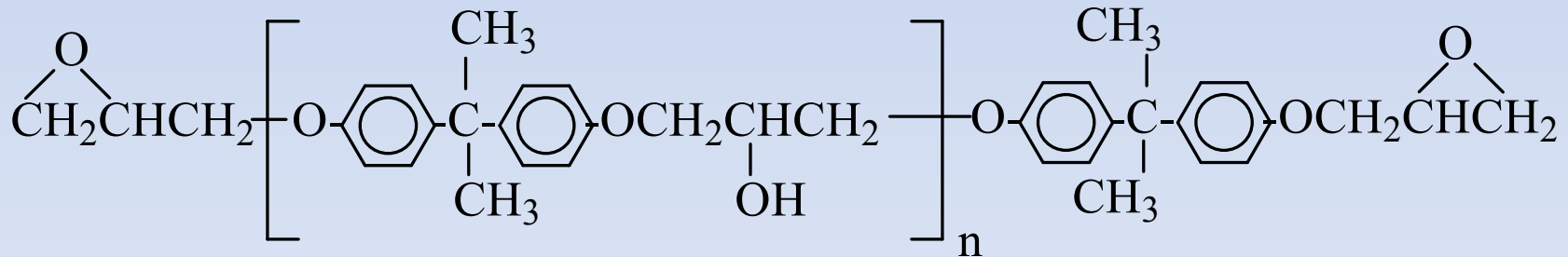


Πλήρως διασταυρωμένη ρητίνη-MF

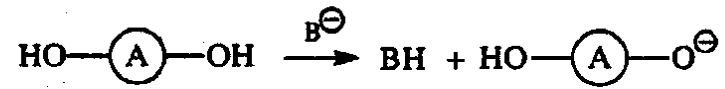
Εποξειδικές ρητίνες



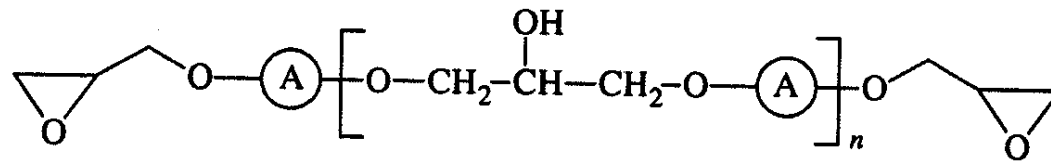
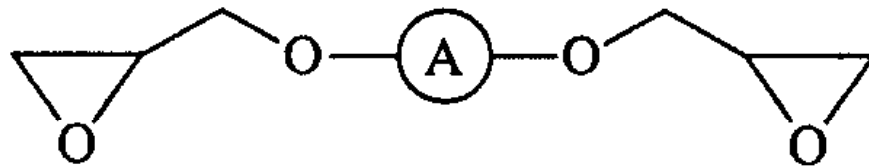
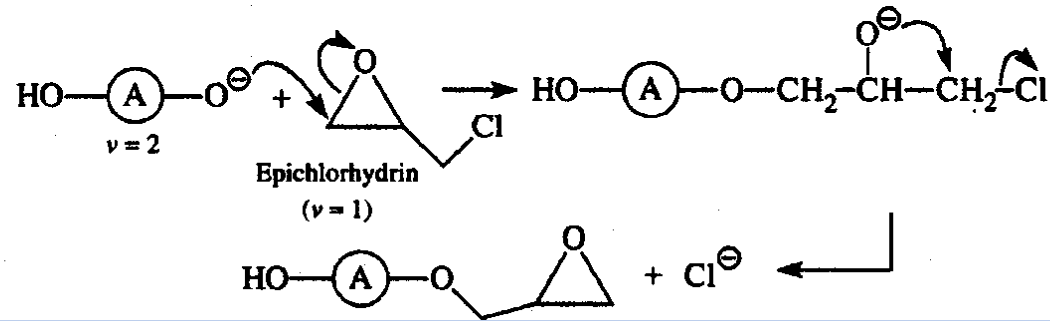
↓ υδατικό διάλ.
NaOH



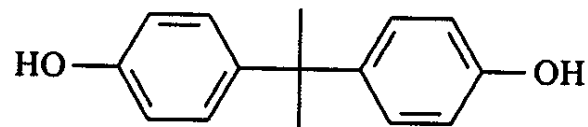
Εποξειδικές ρητίνες



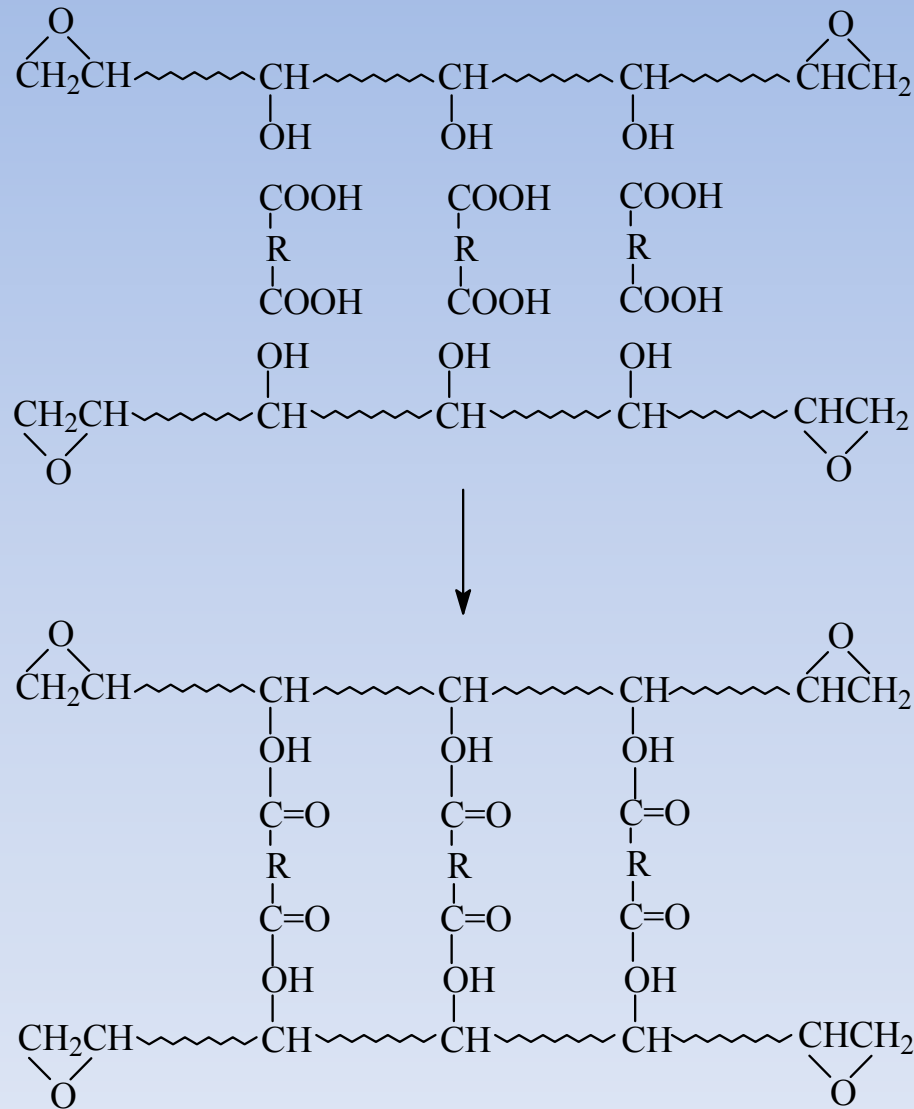
then



Bisphenol A

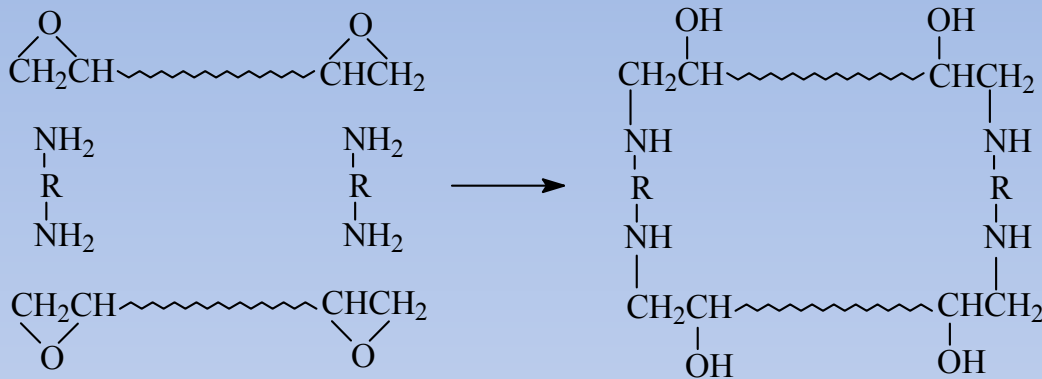


Εποξειδικές ρητίνες



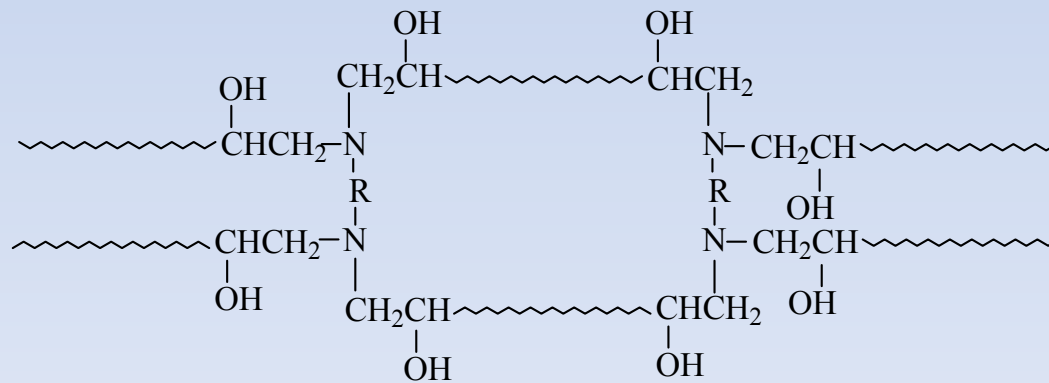
Δικτυωμένο πολυμερές

Εποξειδικές ρητίνες



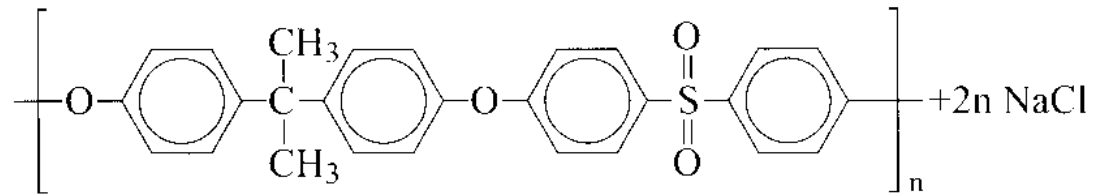
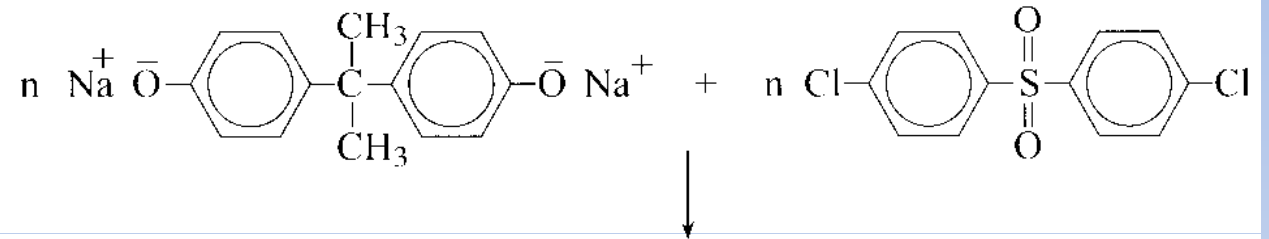
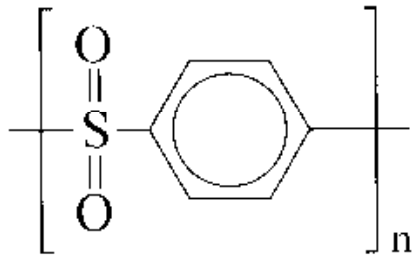
προπολυμερές + διαμίνη

+ προπολυμερές

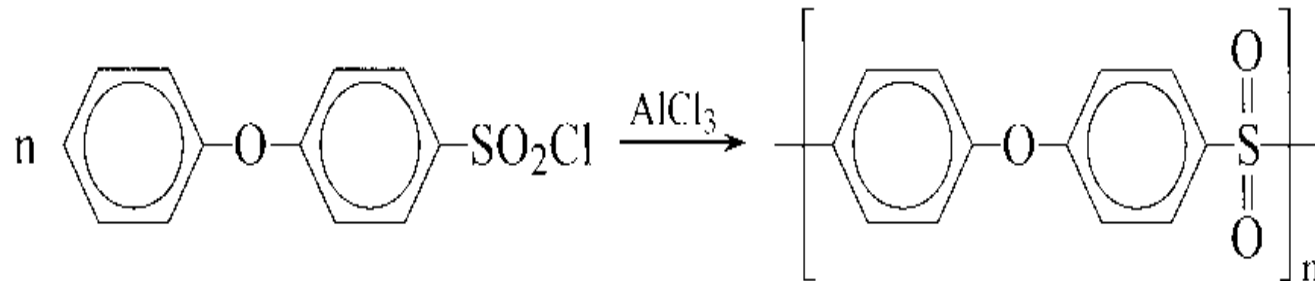


Δικτυωμένο πολυμερές

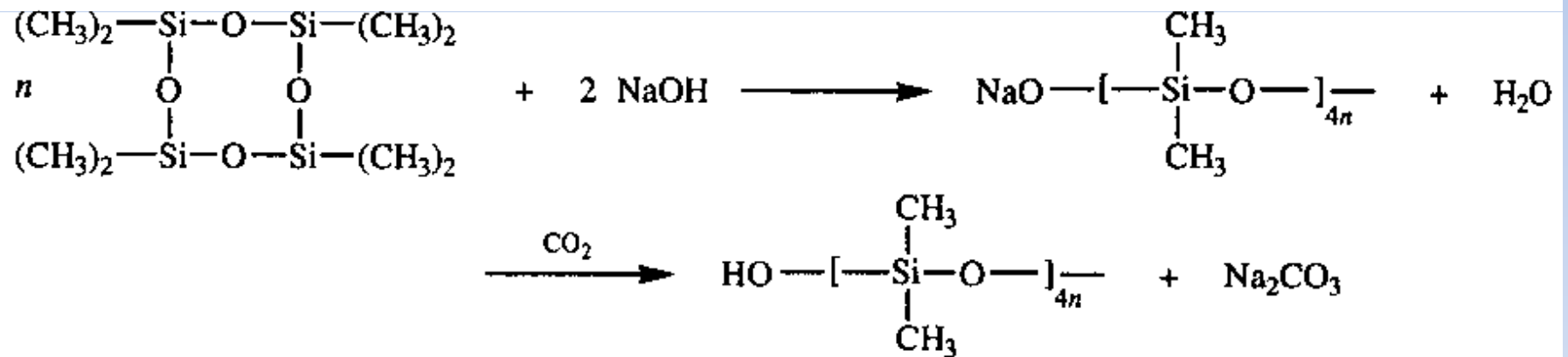
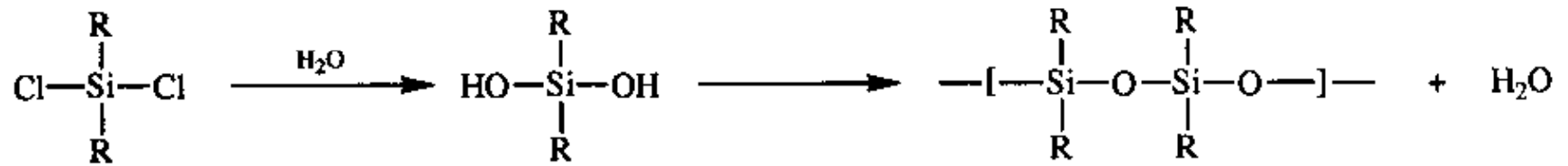
Πολυσουλφόνες



πολυσουλφόνη της δισφαινόλης - A



Πολυσιλοξάνες



Βιομηχανικές μέθοδοι σταδιακού πολυμερισμού

- **Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος (Mass ή Bulk ή Melt polymerization)**
- **Πολυμερισμός διαλύματος (Solution polymerization)**
- **Πολυμερισμός στη μεσεπιφάνεια δυο υγρών (Interfacial polymerization).**

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	Αεροστεγώς κλειστός. Ειδικός	Ανοικτός Απλός	Ανοικτός Απλός
Μονομερή	Φθηνά. Μικρή δραστικότητα	Ακριβά. Μεγάλη δραστικότητα	Ακριβά. Μεγάλη δραστικότητα
Ανακύκλωση διαλύτη	Όχι	Ναι	Ναι
Κινητική	Σταδιακή	Σταδιακή	Σαν αλυσωτή