

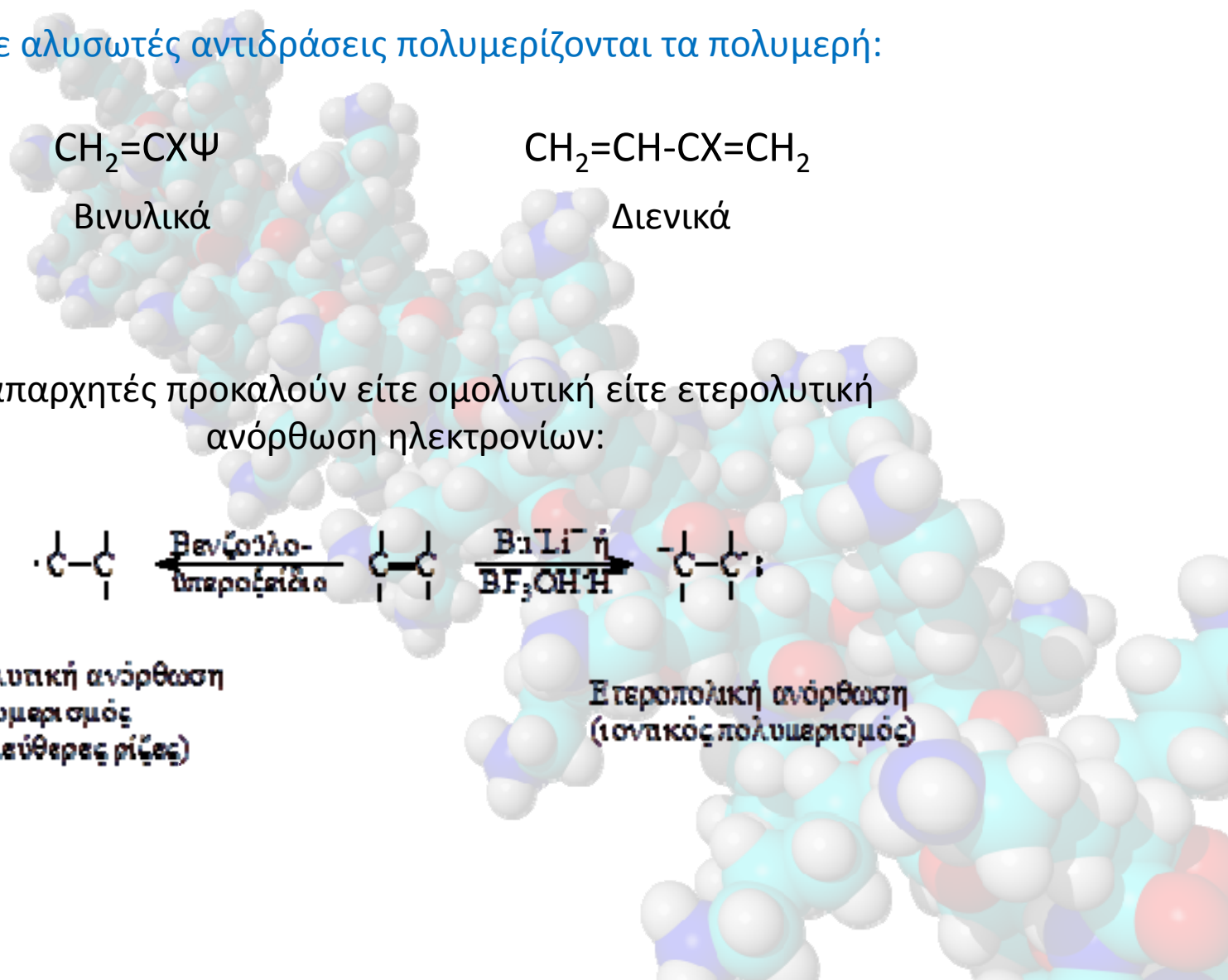


# ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

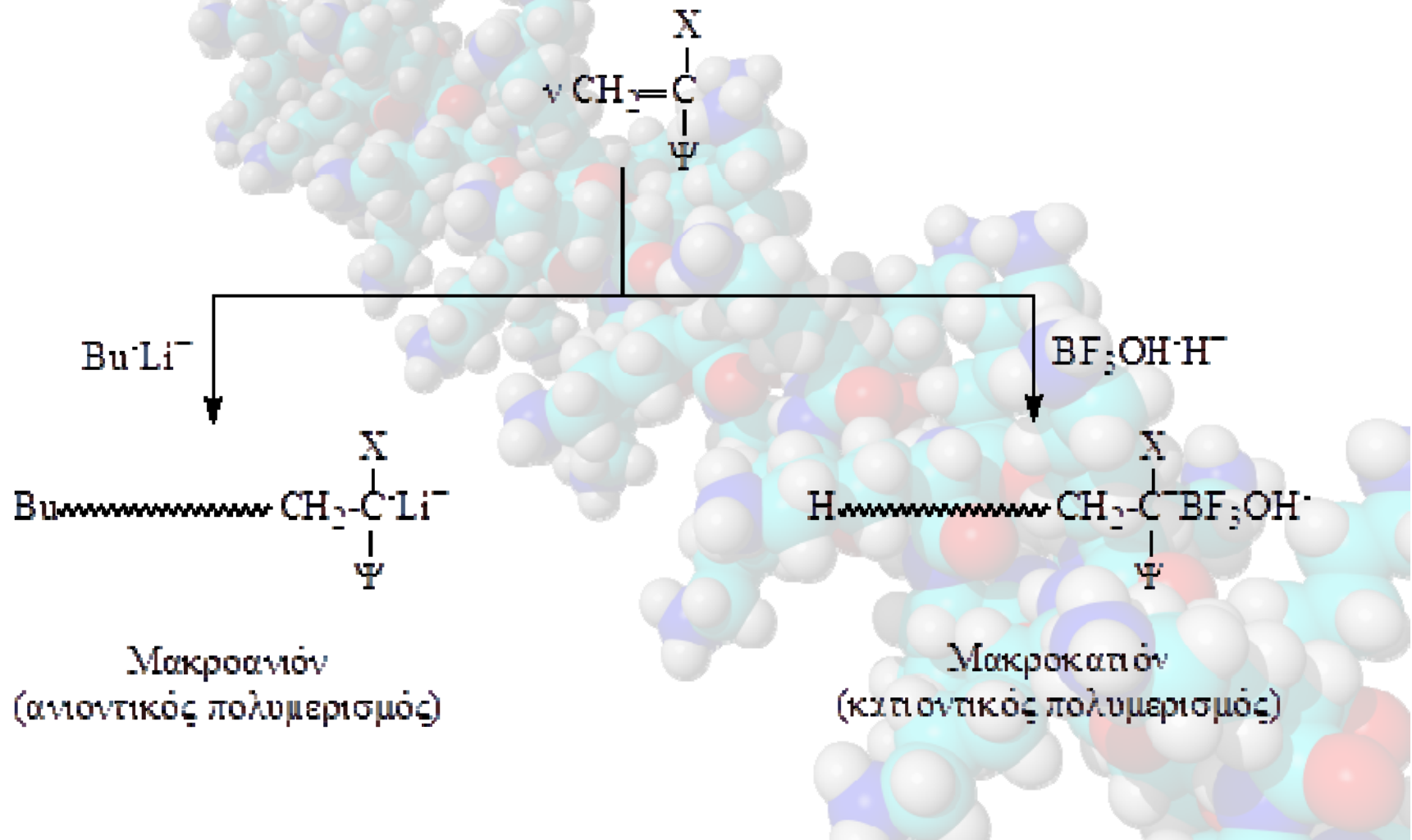


**ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ**

Με αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερίζονται τα πολυμερή:

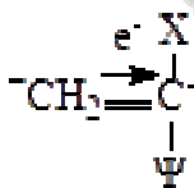


Ο Ιοντικός πολυμερισμός διακρίνεται στον ανιοντικό και κατιοντικό πολυμερισμό



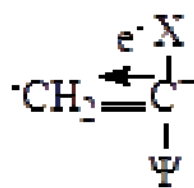
Για την εκλογή του απαρχητή και το είδος πολυμερισμού λαμβάνονται υπόψιν:

- Ηλεκτρονιακή συμπεριφορά του Ψ
- Η πιθανότητα συντονισμού του Ψ με το διπλό δεσμό



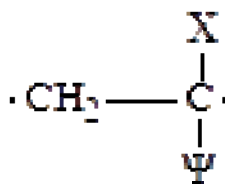
Μονομερές επιδεκτικό ανιοντικού πολυμερισμού

-NO<sub>2</sub>, -CN, -OR, -CONH<sub>2</sub>



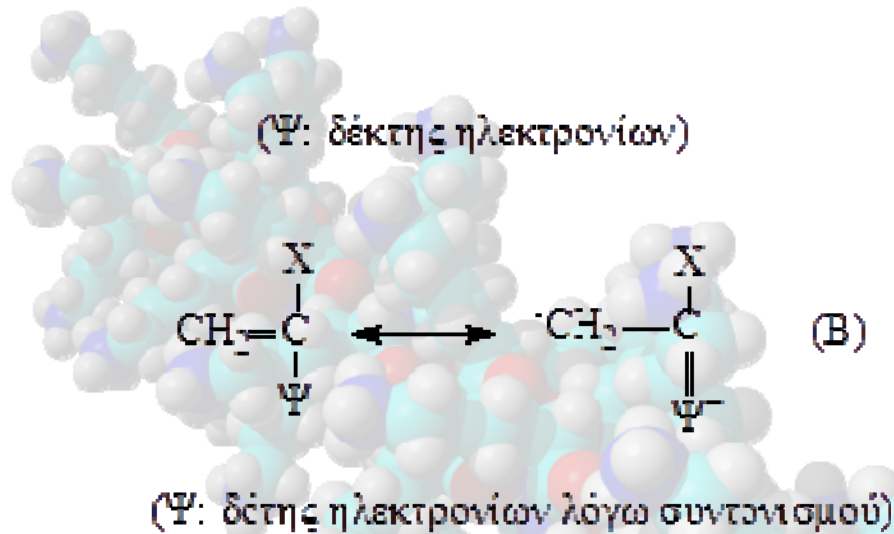
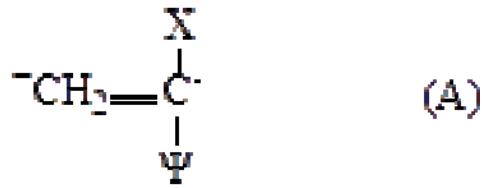
Μονομερές επιδεκτικό κατιοντικού πολυμερισμού

-R



Μονομερές επιδεκτικό ριζικού πολυμερισμού

-Φαινύλιο

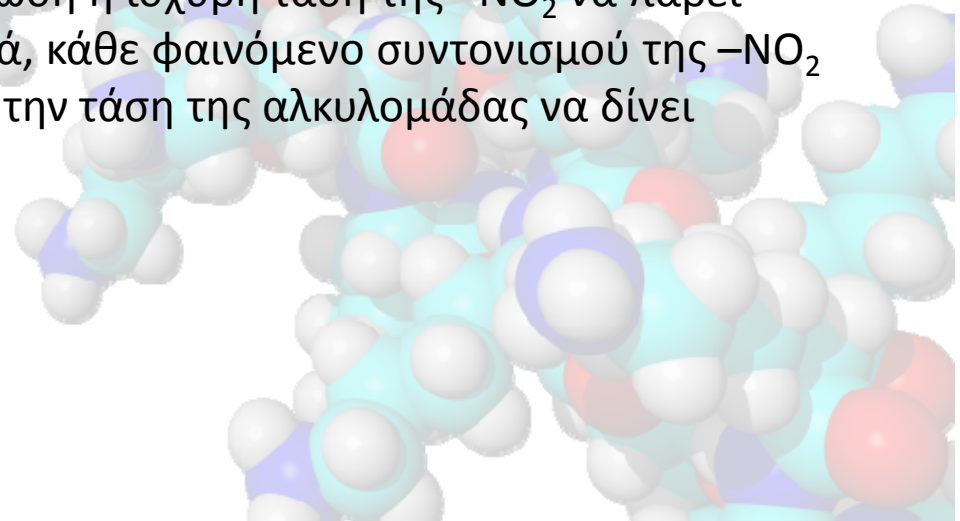


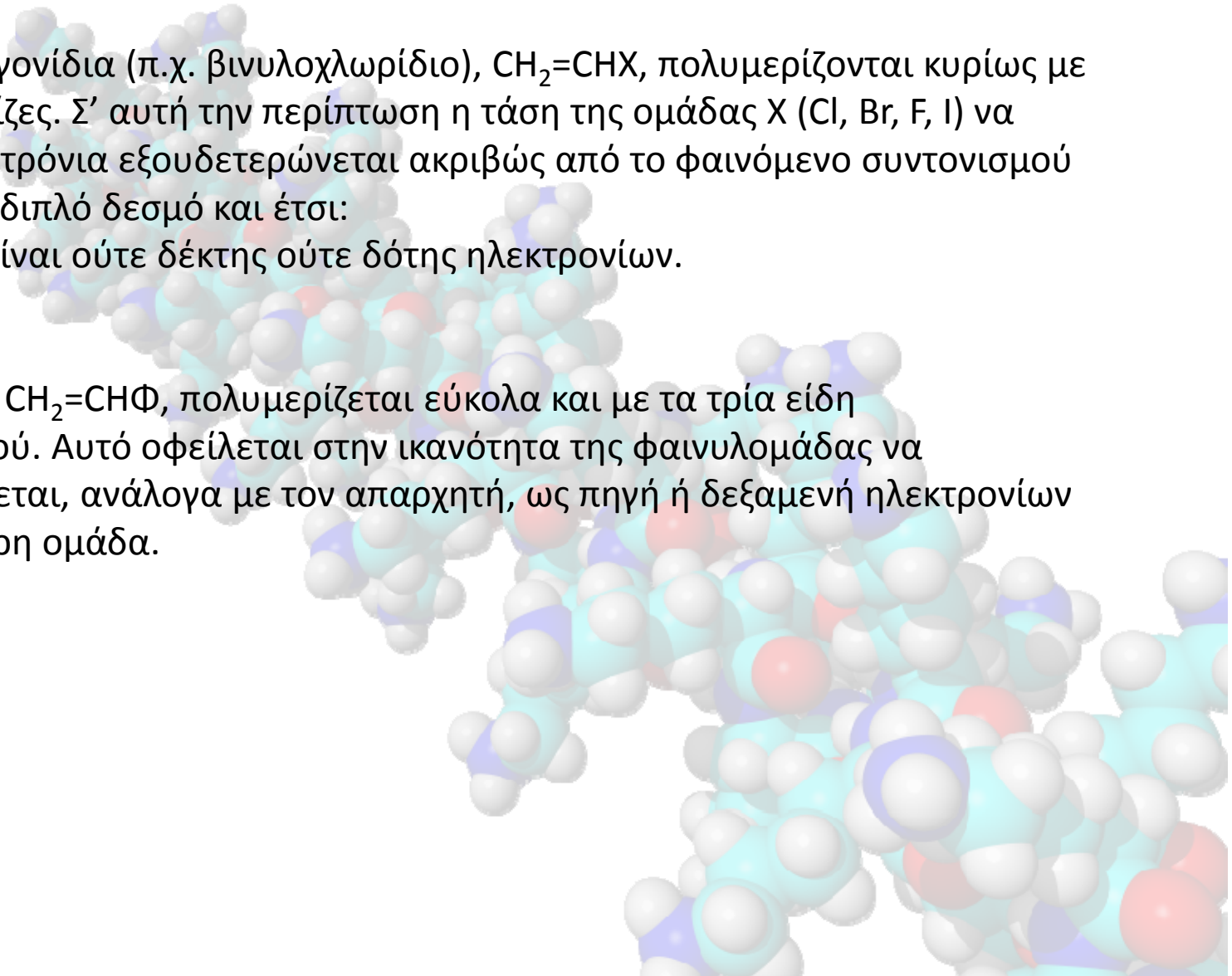
- Αν  $(A) > (B)$  επικρατεί η δομή (A) και το μονομερές πολυμερίζεται με ανιοντικό πολυμερισμό.
- Αν  $(A) < (B)$  επικρατεί η δομή (B) και το μονομερές πολυμερίζεται με κατιοντικό πολυμερισμό και
- Αν  $(A) = (B)$  ο Ψ δεν είναι ούτε δέκτης ούτε δότης ηλεκτρονίων και το μονομερές πολυμερίζεται με ελεύθερες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



## Παραδείγματα

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

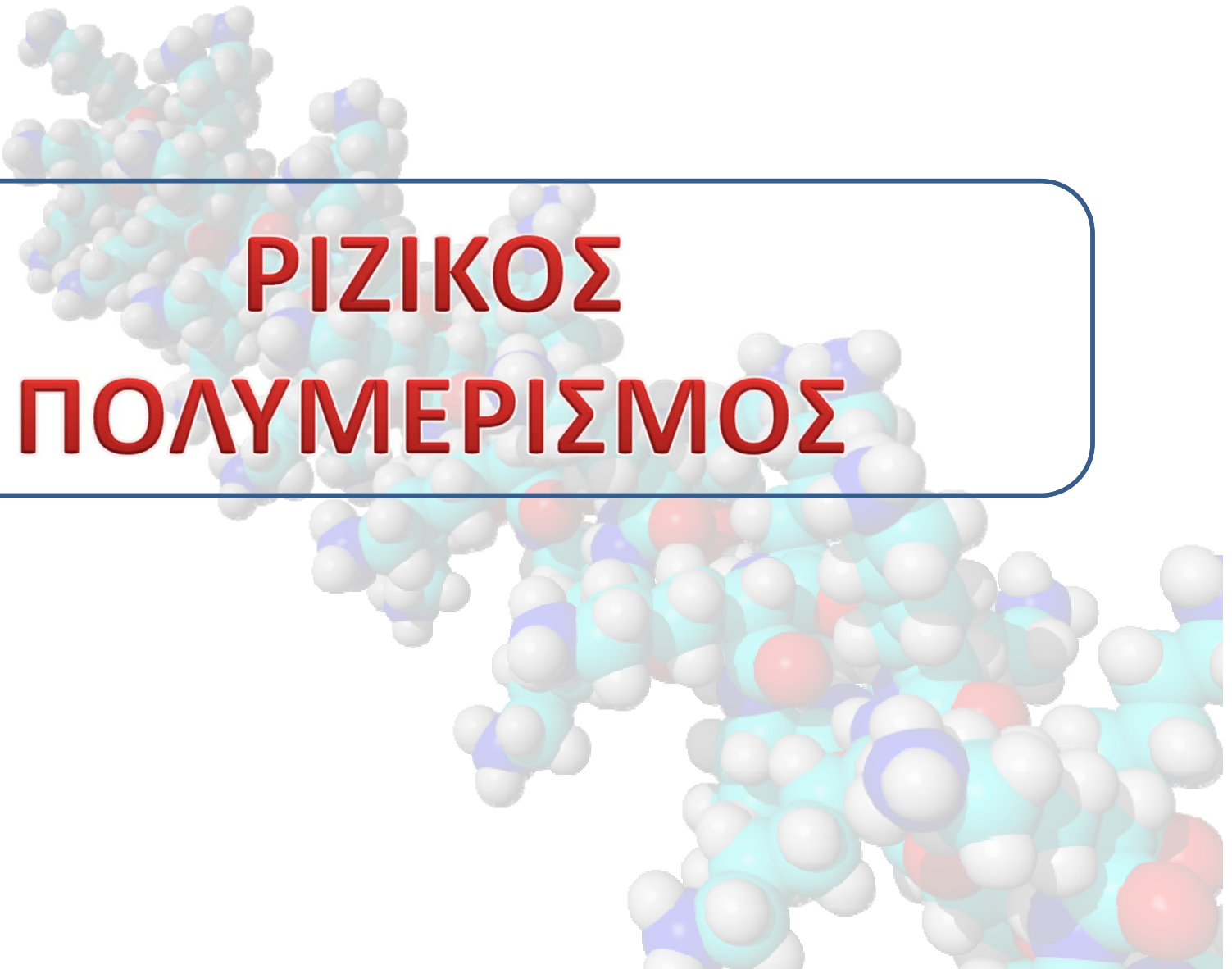


- 
- Τα βινυλαλογονίδια (π.χ. βινυλοχλωρίδιο),  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ , πολυμερίζονται κυρίως με ελεύθερες ρίζες. Σ' αυτή την περίπτωση η τάση της ομάδας X (Cl, Br, F, I) να παίρνει ηλεκτρόνια εξουδετερώνεται ακριβώς από το φαινόμενο συντονισμού της  $-\text{X}$  με το διπλό δεσμό και έτσι:  
η  $-\text{X}$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



## Τρόπος πολυμερισμού σπουδαιότερων βιομηχανικών μονομερών

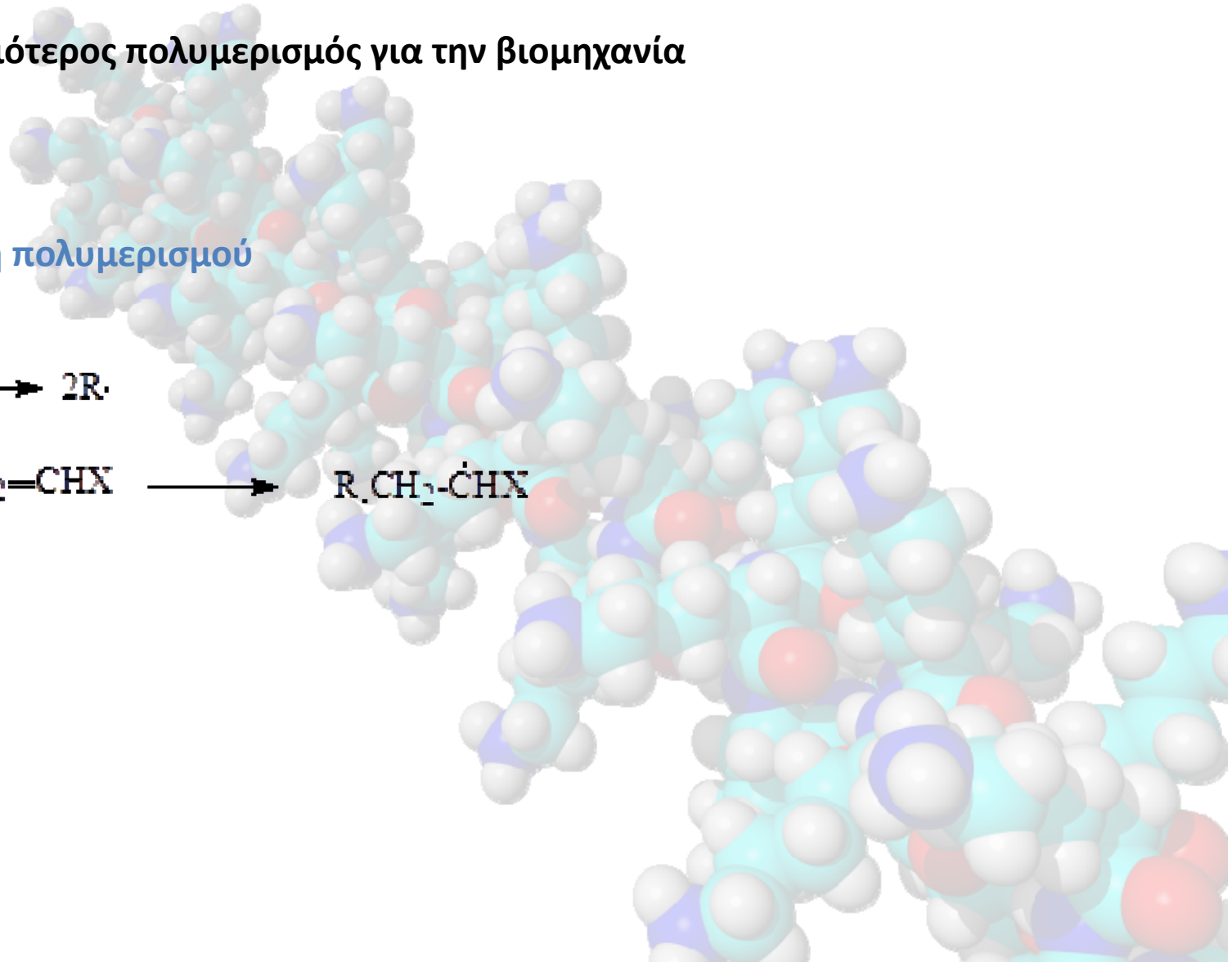
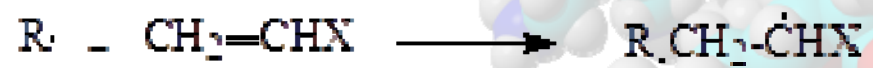
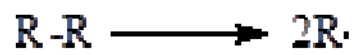
Μονομερές	Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες	Ανιοντικός πολυμερισμός	Κατιοντικός πολυμερισμός
Αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	-	+
1,1-διακυλοαιθυλένια $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$	-	-	+
Βινυλαλογονίδια $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (X: Cl, Br, F, I)	+	-	-
Βινυλεστέρες $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOR})$	+	-	-
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 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+



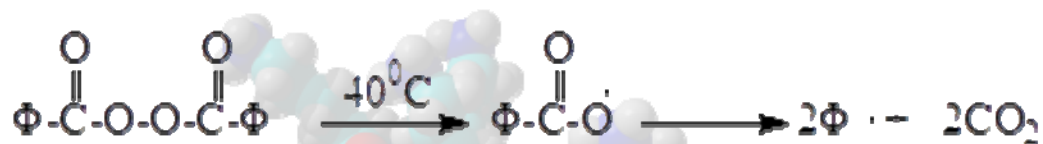
# ΡΙΖΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

## Ο σπουδαιότερος πολυμερισμός για την βιομηχανία

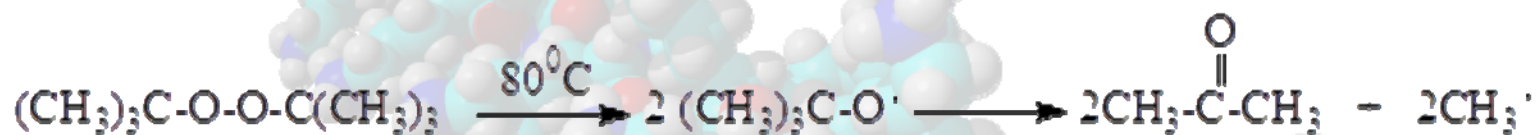
### 1. Έναρξη πολυμερισμού



- **Απαρχητές: Οργανικά υπεροξείδια και υδροϋπεροξείδια**



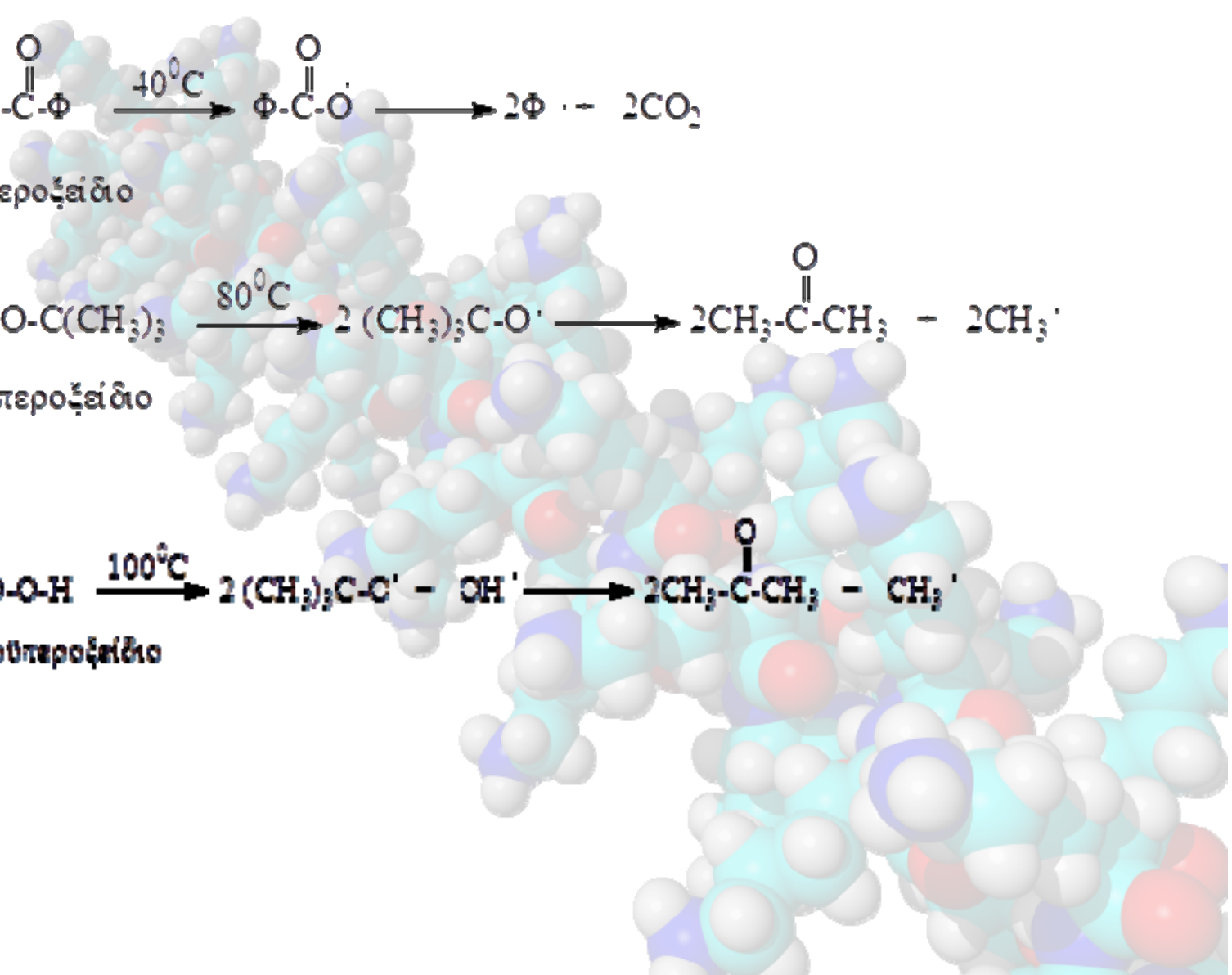
Βενζοϋλοϋπεροξείδιο



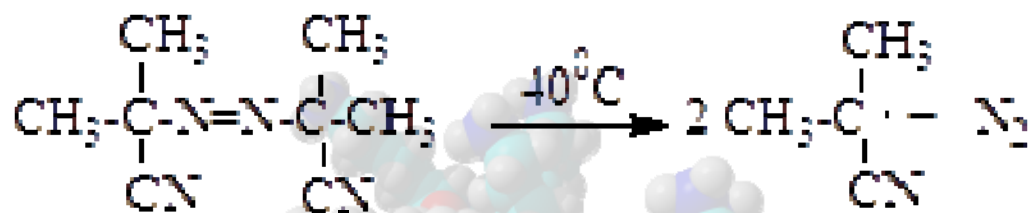
t-βουτυλοϋπεροξείδιο



t-βουτυλοϋδροϋπεροξείδιο



- Αζωενώσεις**



- Υπερθειικά άλατα**

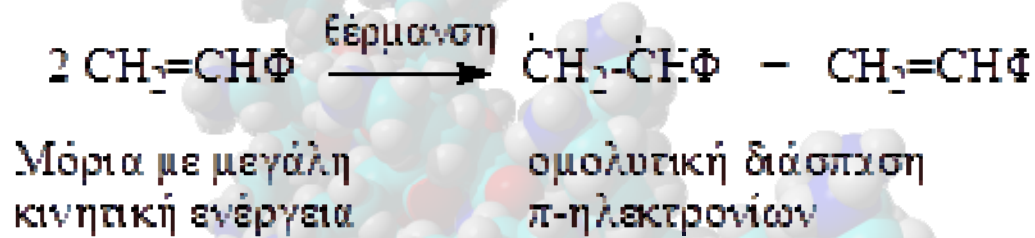


- Συστήματα οξειδοαναγωγής**

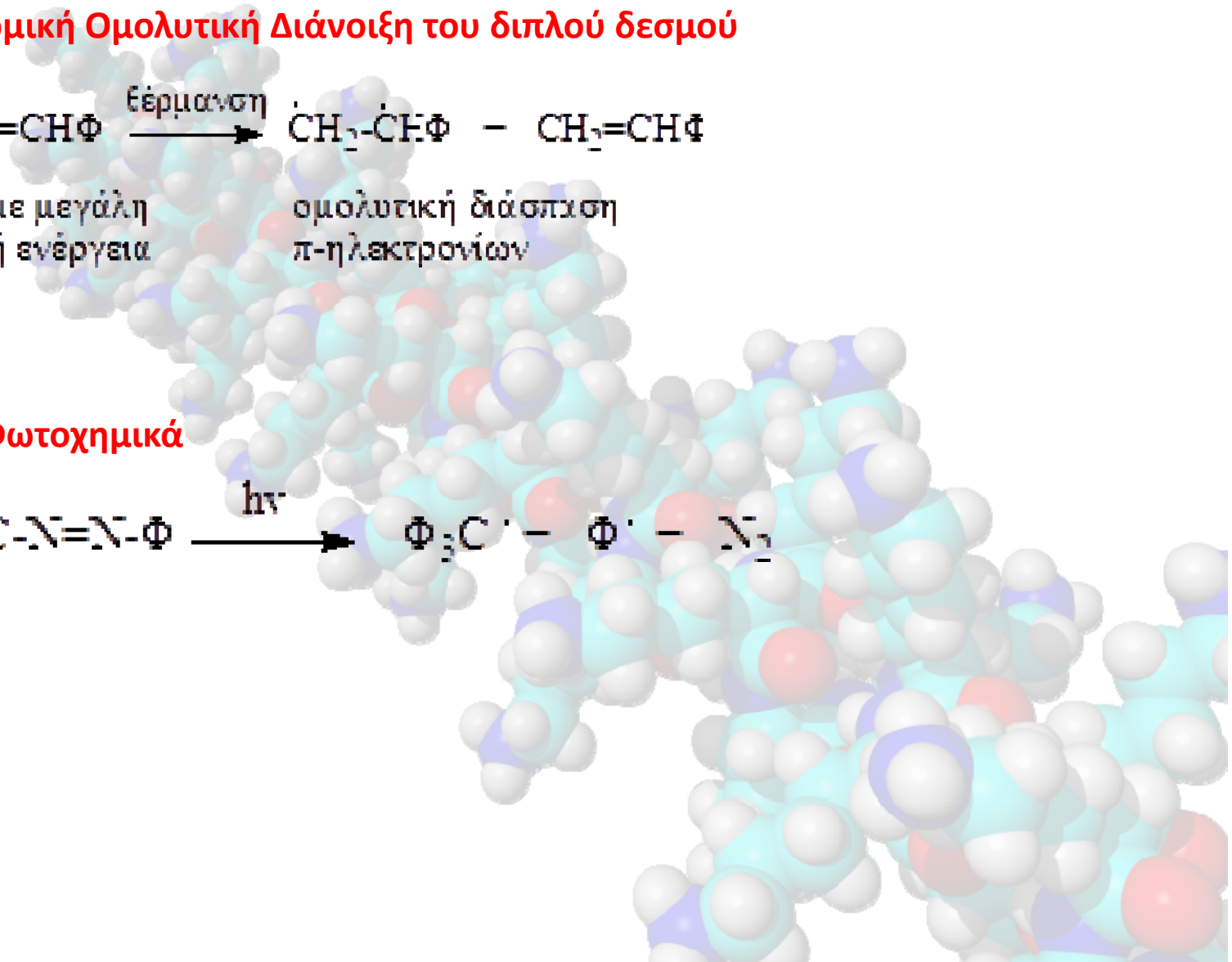


κυμυλοϋδροϋπεροξειδίο

- **Θερμική Ομολυτική Διάσπαση του διπλού δεσμού**

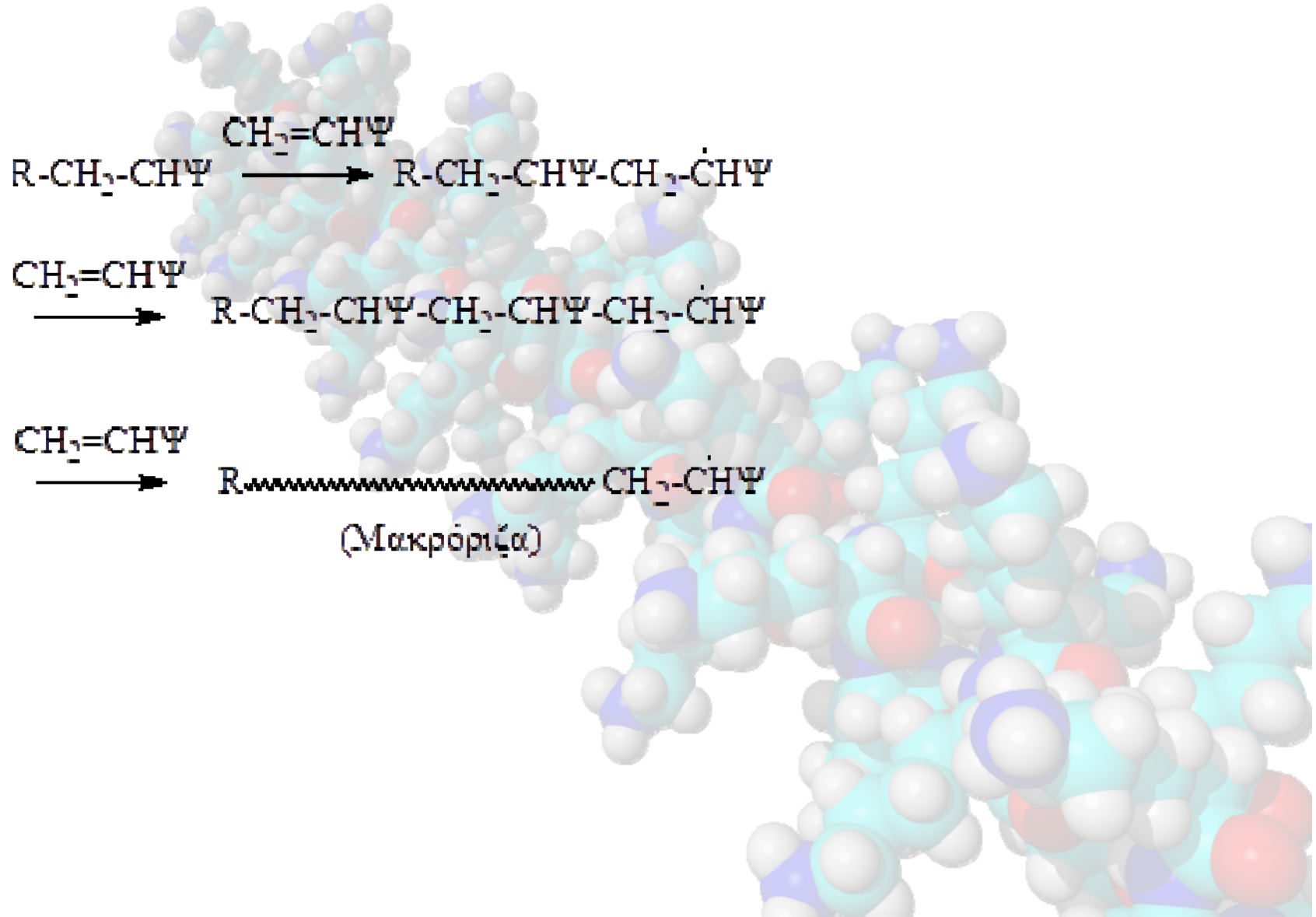


- **Φωτοχημικά**

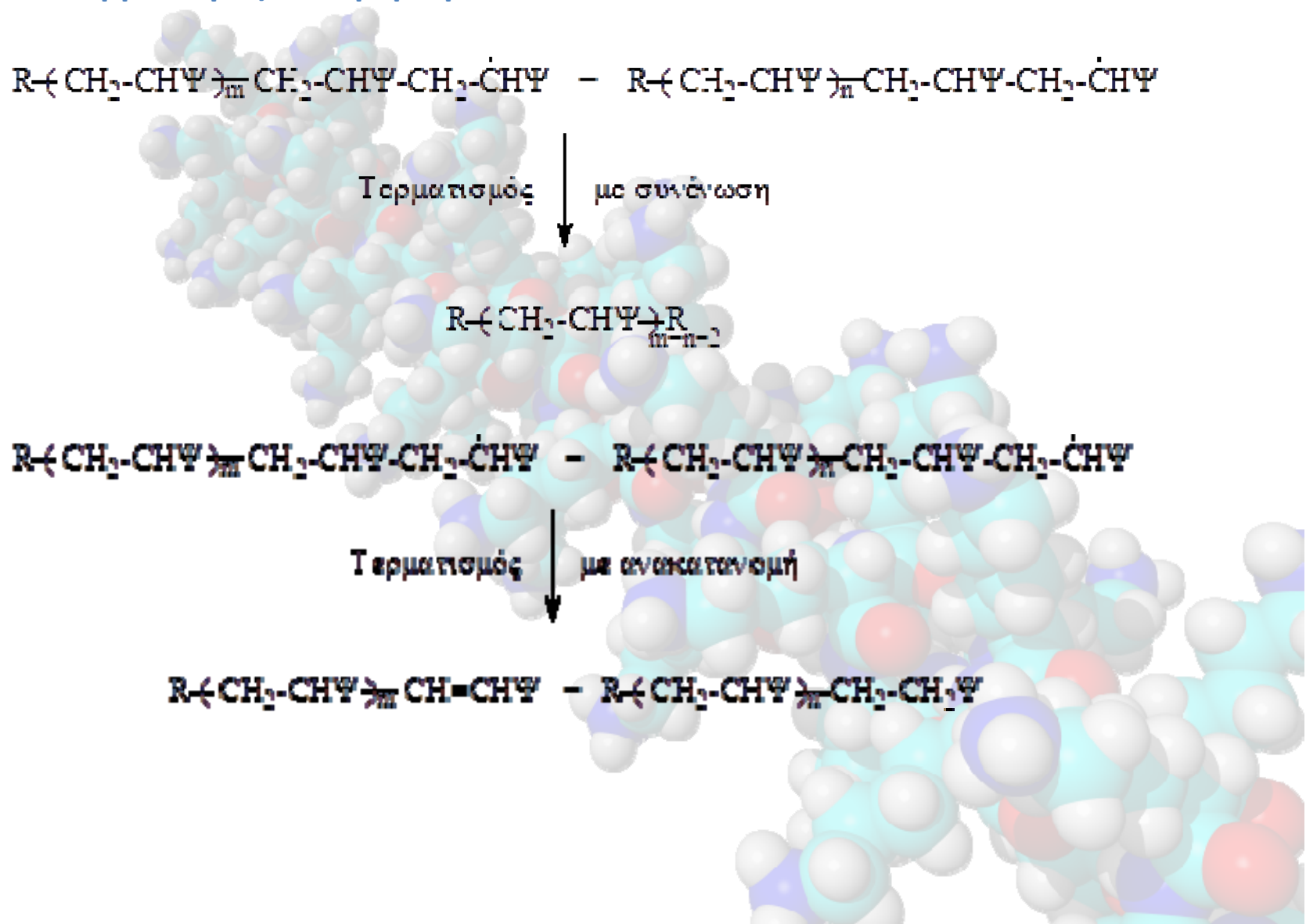




## 2. Διάδοση ή πρόδος πολυμερισμού

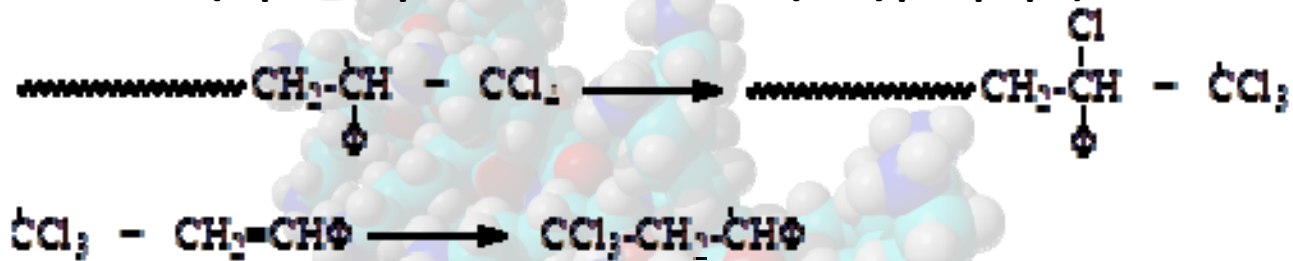


### 3. Τερματισμός πολυμερισμού



➤ Αντιδράσεις μεταφοράς

- Μεταφορά ατόμων από το διαλύτη στη μακρόριζα

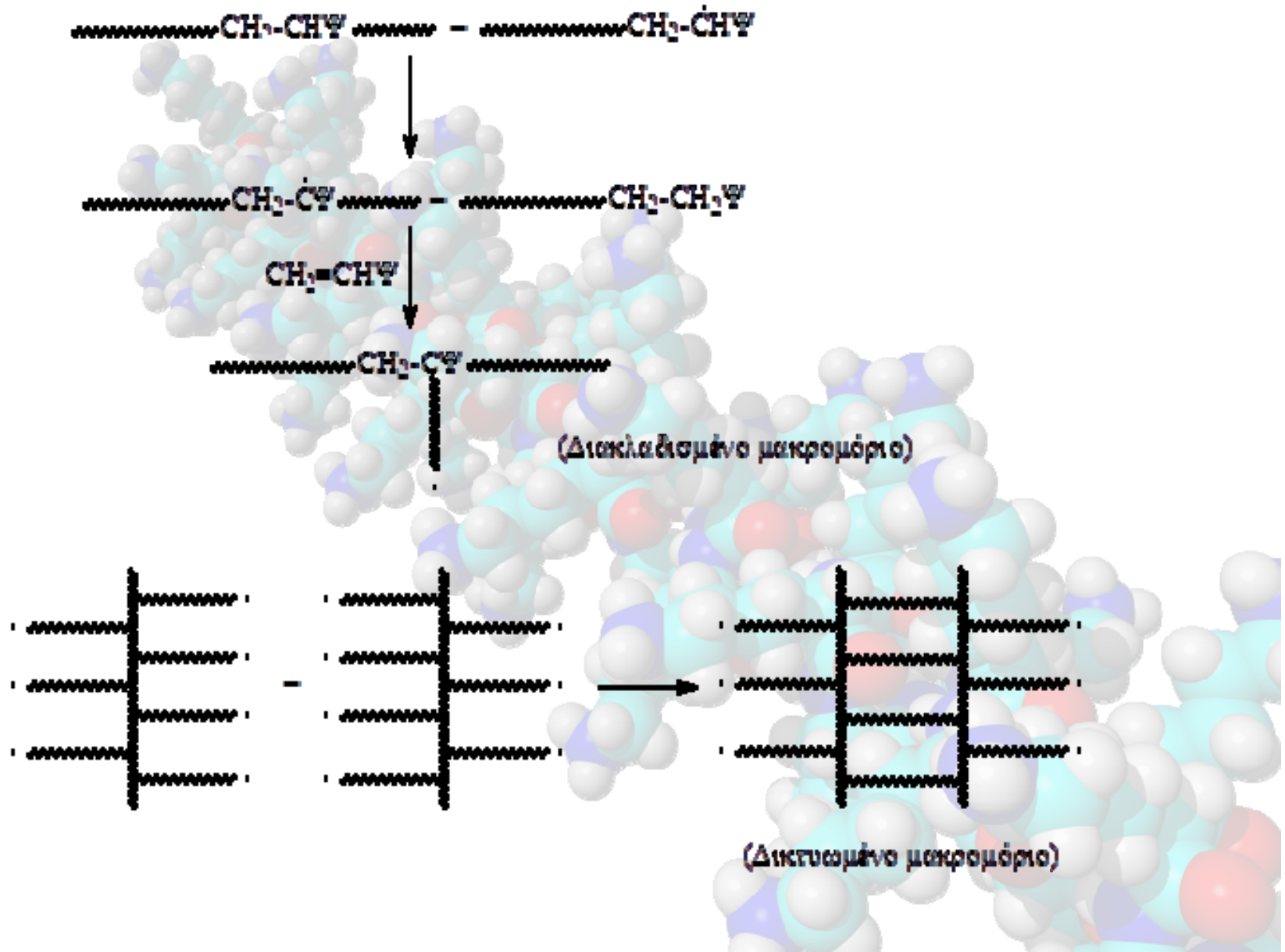


- Μεταφορά υδρογόνου από το μονομερές στη μακρόριζα και αντίστροφα

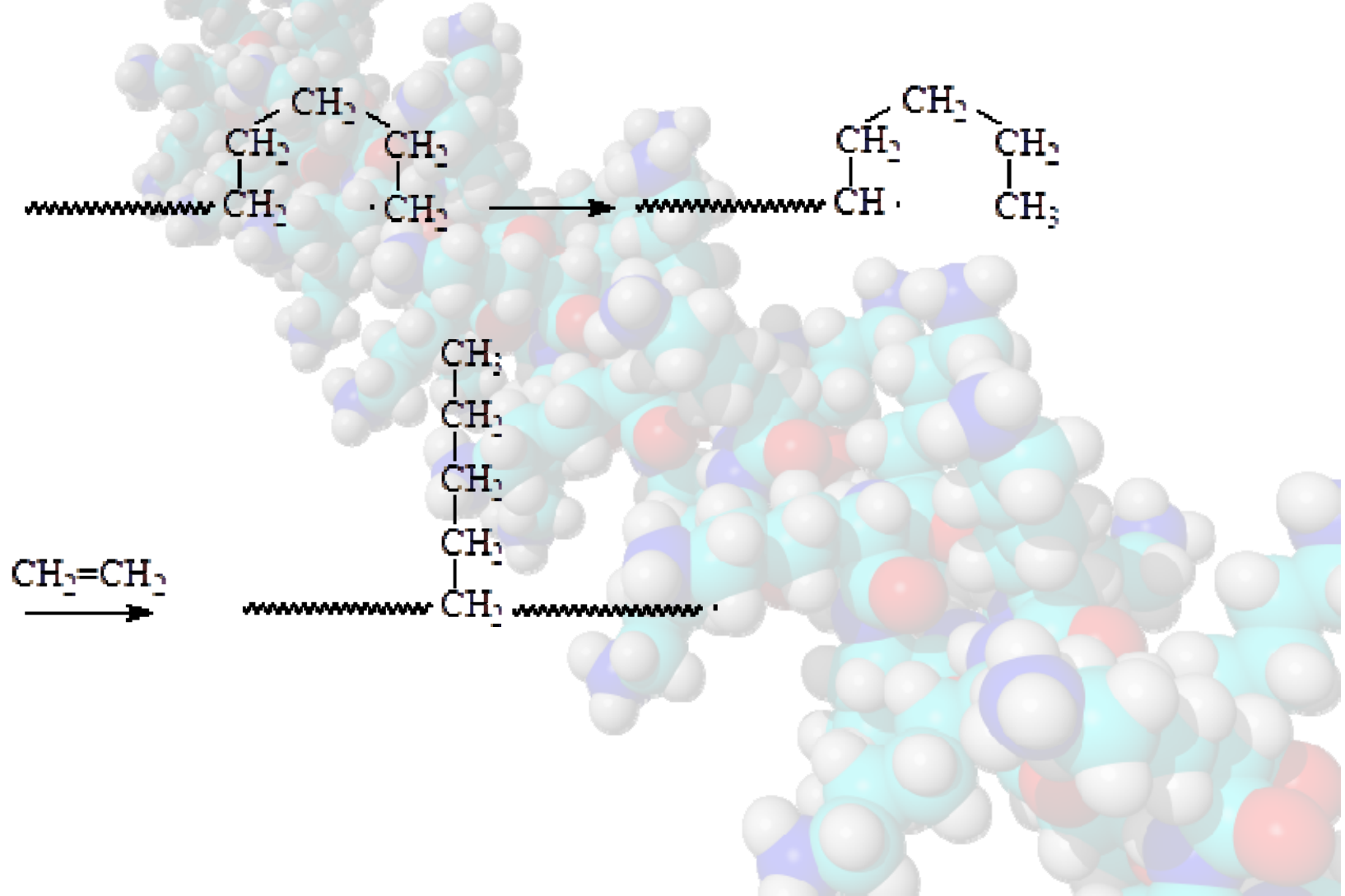




- Μεταφορά υδρογόνου από το πολυμερές στη μακρόριζα

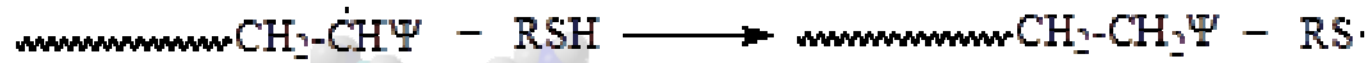


Ο πολυμερισμός του  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  σε υψηλές θερμοκρασίες (1500-3000 °C) και υψηλές πιέσεις (1.000-3.000 Atm) δίνει διακλαδισμένο πολυμερές που ονομάζεται πολυαιθυλένιο υψηλής πίεσης ή **HPPE (High Pressure PolyEthylene)**. Το **HPPE** περιέχει ένα σημαντικό αριθμό διακλαδώσεων με τέσσερα άτομα άνθρακα, οι οποίες δημιουργούνται από ενδομοριακή μεταφορά -H.

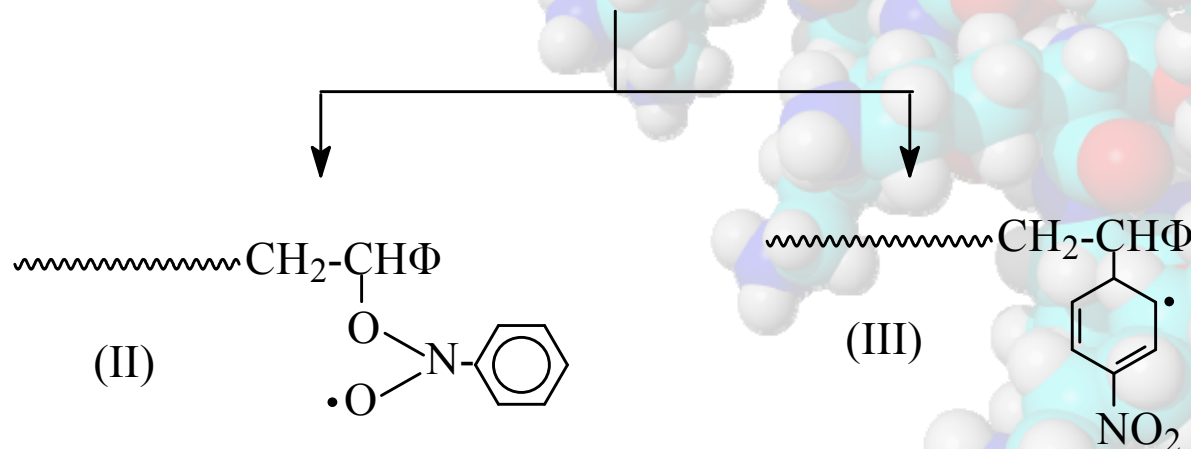
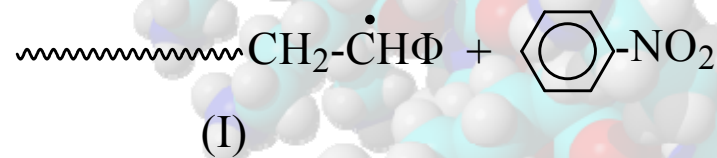


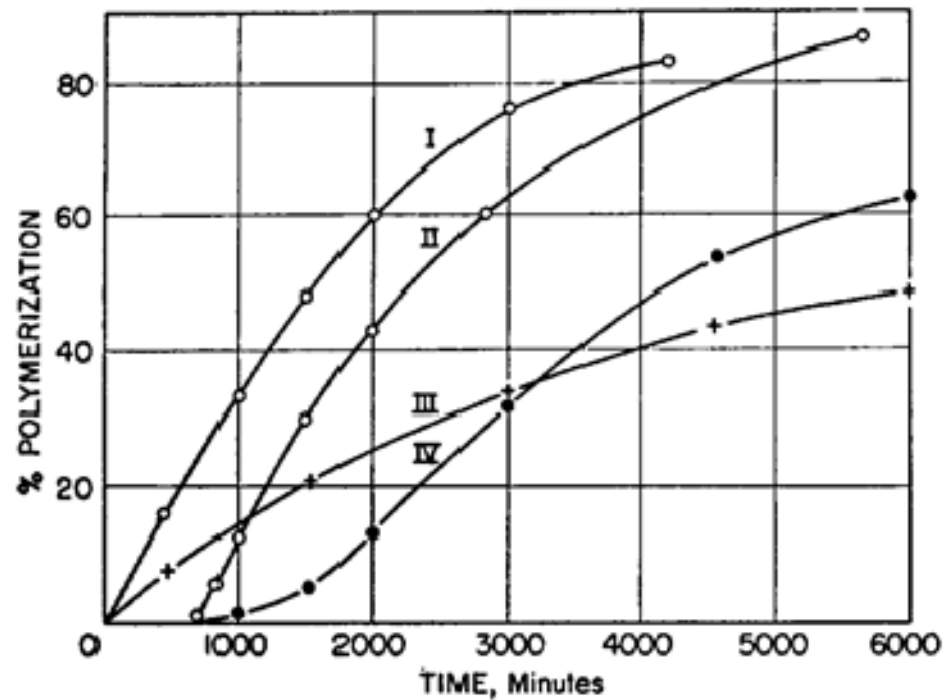
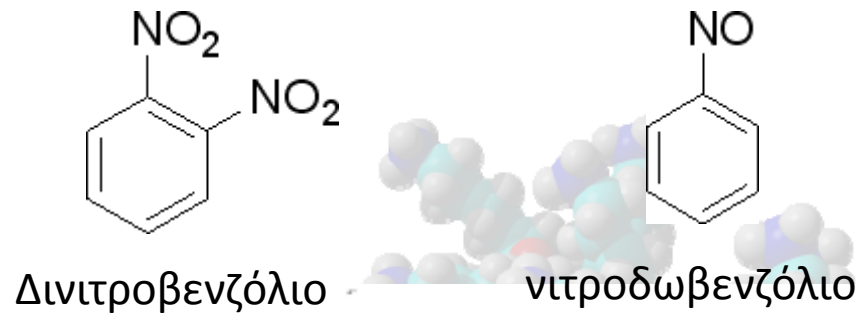


## Τροποποιητές μοριακού βάρους



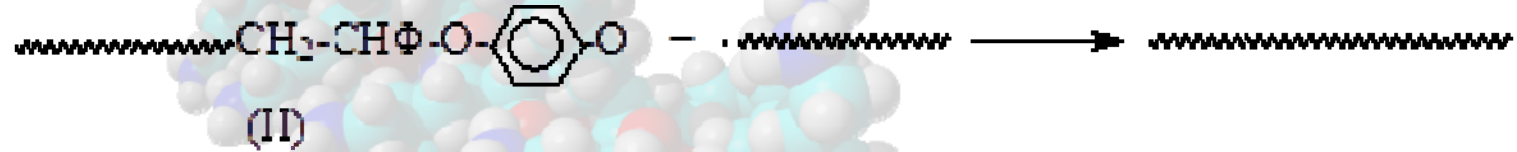
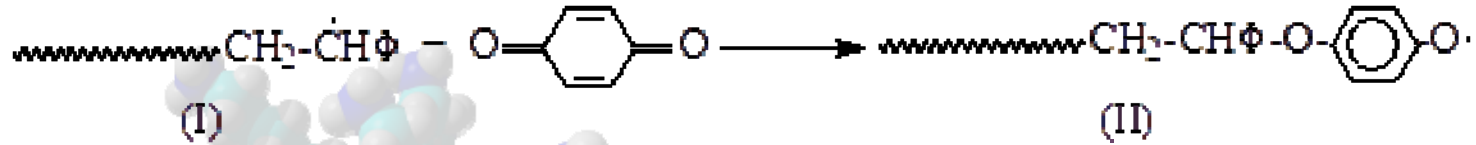
## Επιβράδυνση και αναστολή πολυμερισμού



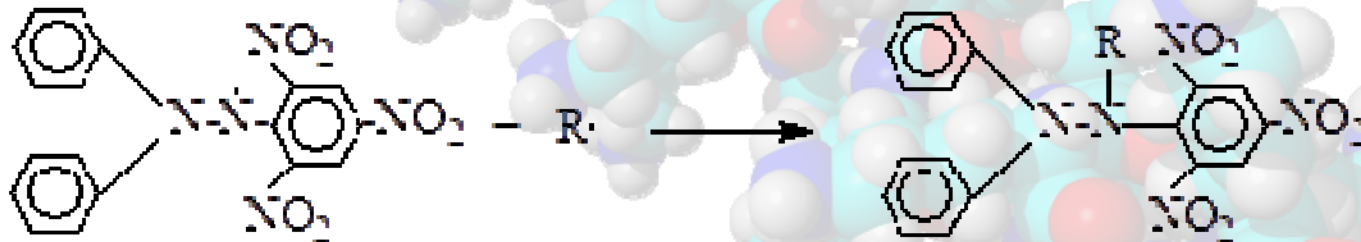


Θερμικός πολυμερισμός στυρενίου στους 100°C. (I) Στυρένιο, (II) Στυρένιο και 0,1% βενζοκινόνη, (III) Στυρένιο και 0,5% νιτροβενζόλιο και (IV) Στυρένιο και 0,2% νιτροδωβενζόλιο.

## Βενζοκινόνη: αναστολέας πολυμερισμού

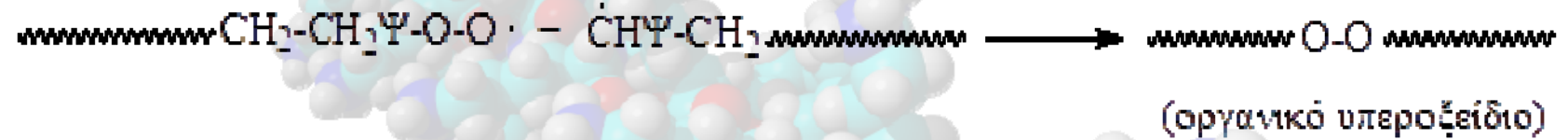


## Δραστικοί αναστολείς: ελεύθερες σταθερές ρίζες

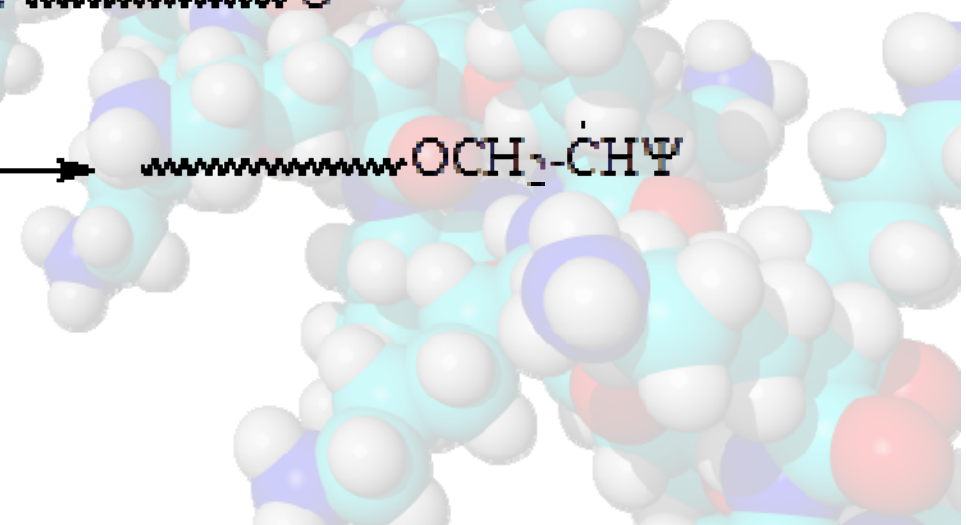


διφαινυλοπικρυλοϋδραζύλιο

Το οξυγόνο είναι αναστολέας πολυμερισμού των βινυλικών μονομερών σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητος πολυμερισμού:



Σε υψηλές θερμοκρασίες:



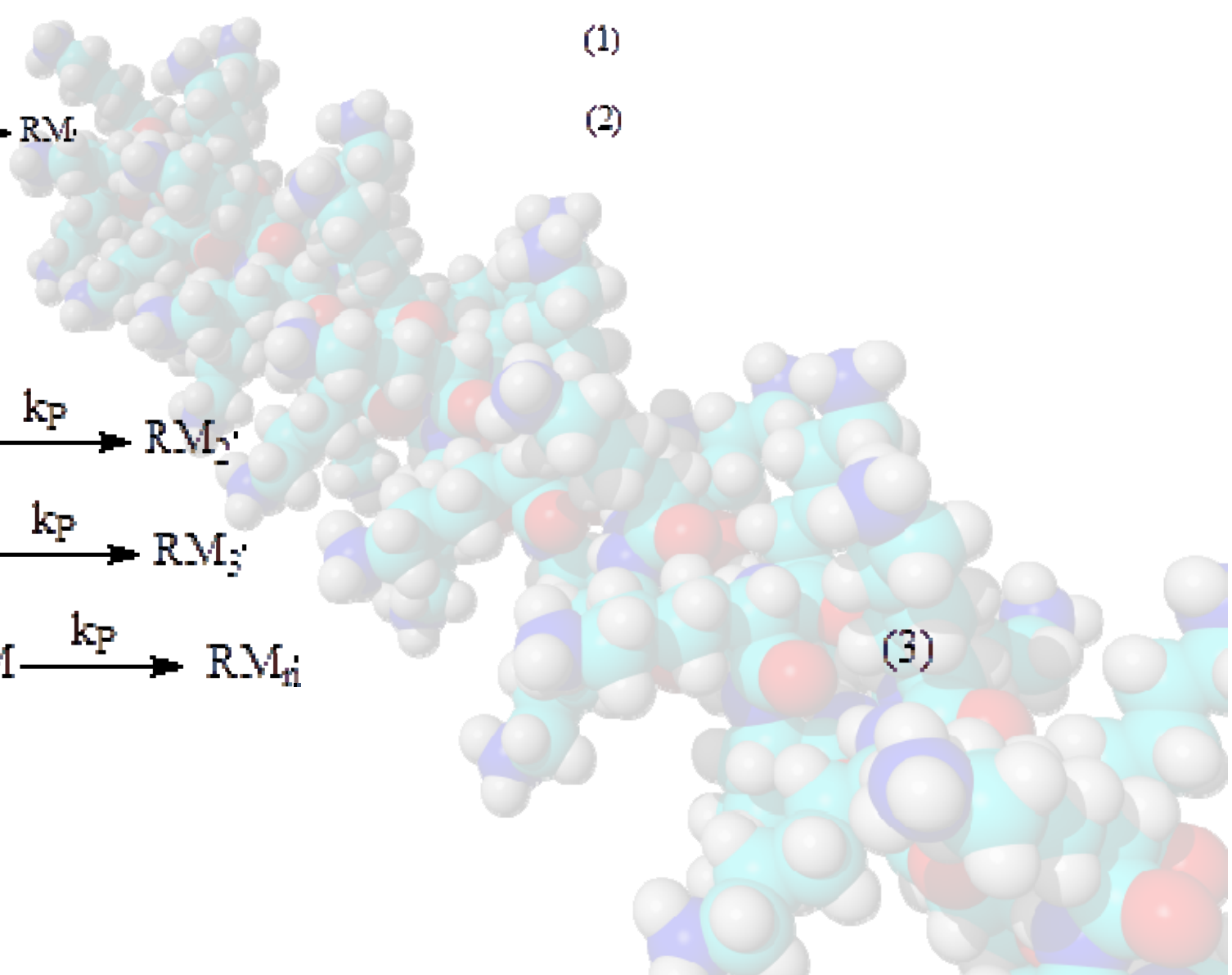
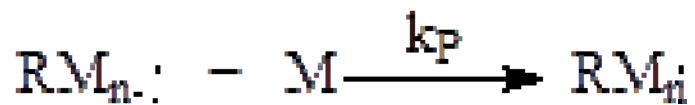
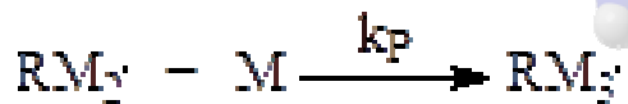
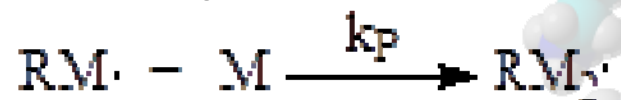


*Κινητική πολυμερισμού  
με ελεύθερες ρίζες*

## Έναρξη



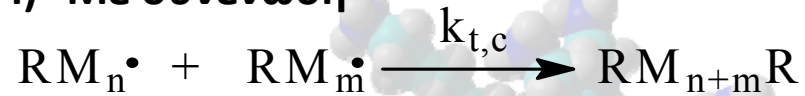
## Διάδοση





## Τερματισμός

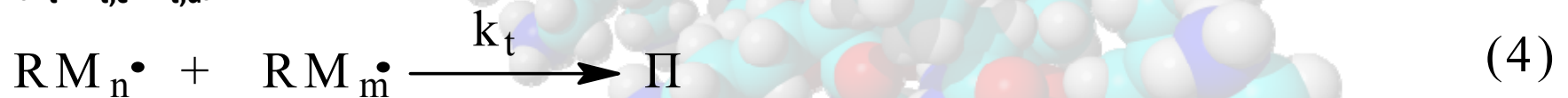
i) Με συνένωση



ii) Με ανακατανομή



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



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



**α) Η ταχύτητα σχηματισμού ελευθέρων ριζών  $R^\bullet$  είναι ίση με την ταχύτητα καταστροφής τους.**

**β) Στο στάδιο της διάδοσης η δραστηκότητα των μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος τους.**

**γ) Η ταχύτητα παραγωγής μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος τους.**

**δ) Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ίση με την ταχύτητα διάδοσης.**

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

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

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

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

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

$R_d$ ,  $R_i$ ,  $R_p$  και  $R_t$ : οι ταχύτητες αντίδρασης για τα διάφορα στάδια πολυμερισμού,  
 $f$ : η δραστηκότητα του απαρχητή δηλαδή το ποσοστό των ελευθέρων ριζών  $R\bullet$   
που αντιδρά με το μονομερές,  
 $[I]$ : η συγκέντρωση σε απαρχητή,  
 $[R\bullet]$ : 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 (γ) προκύπτει ότι:

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

Από την παραδοχή (α) προκύπτει ότι:

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

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

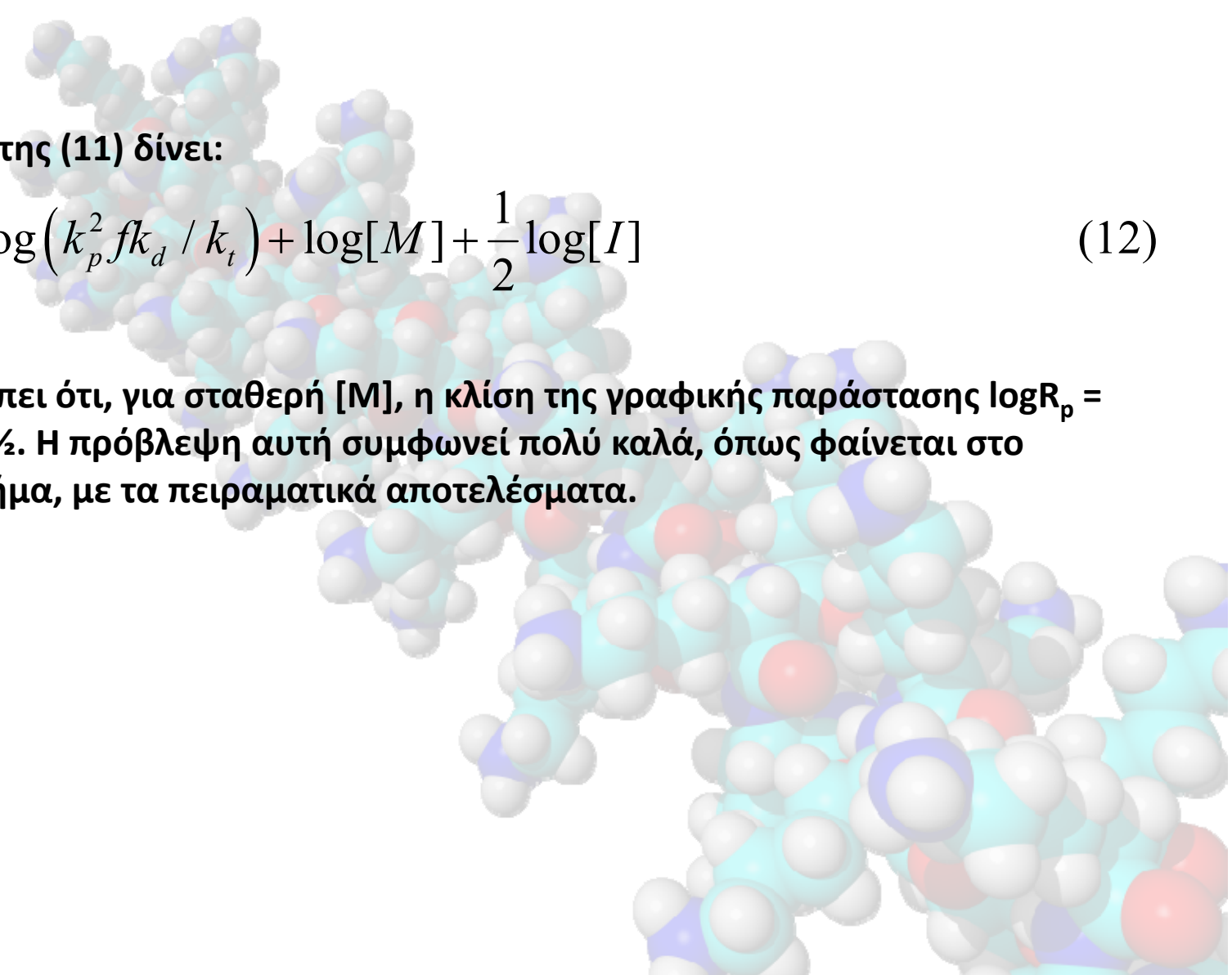
Αντικατάσταση του  $[M\bullet]$  της εξίσωσης (7) με το ίσο του {εξίσωση 10} δίνει τη σχέση:

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

Λογαρίθμηση της (11) δίνει:

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

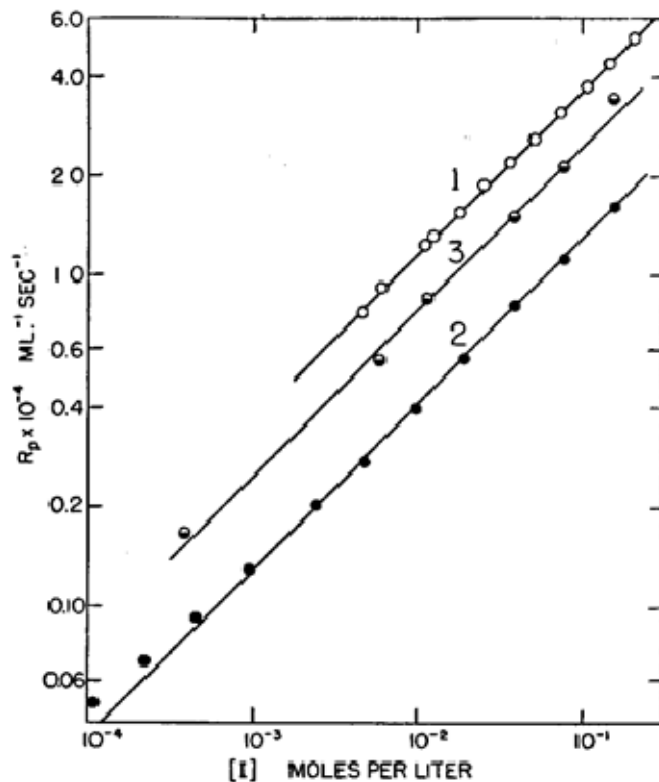
Η (12) προβλέπει ότι, για σταθερή [M], η κλίση της γραφικής παράστασης  $\log R_p = f\{\log [I]\}$  είναι  $\frac{1}{2}$ . Η πρόβλεψη αυτή συμφωνεί πολύ καλά, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, με τα πειραματικά αποτελέσματα.



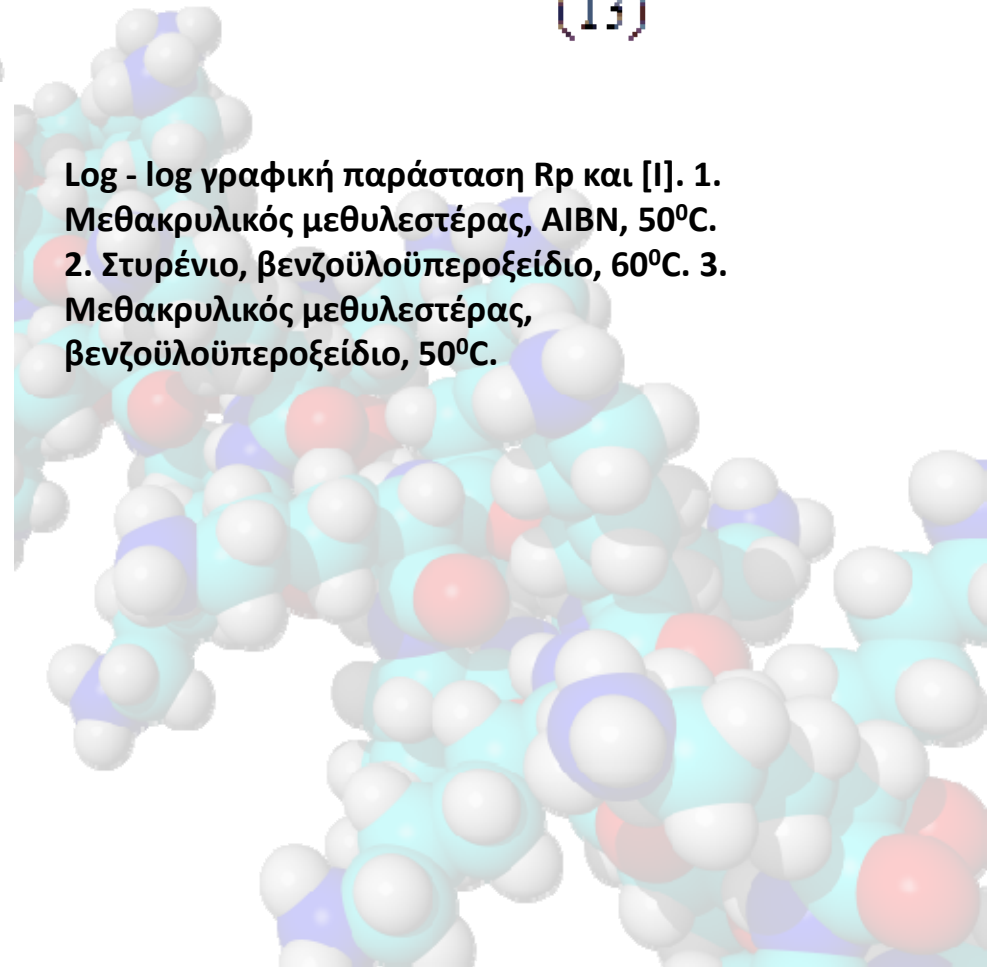
## Μέσο κινητικό μήκος μακρόριζας και βαθμός πολυμερισμού

Μέσο κινητικό μήκος  $\bar{\nu}$ : ο αριθμός των μονομερών που καταναλίσκονται ανά πρωτογενή ρίζα  $RM\bullet$ .

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



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.

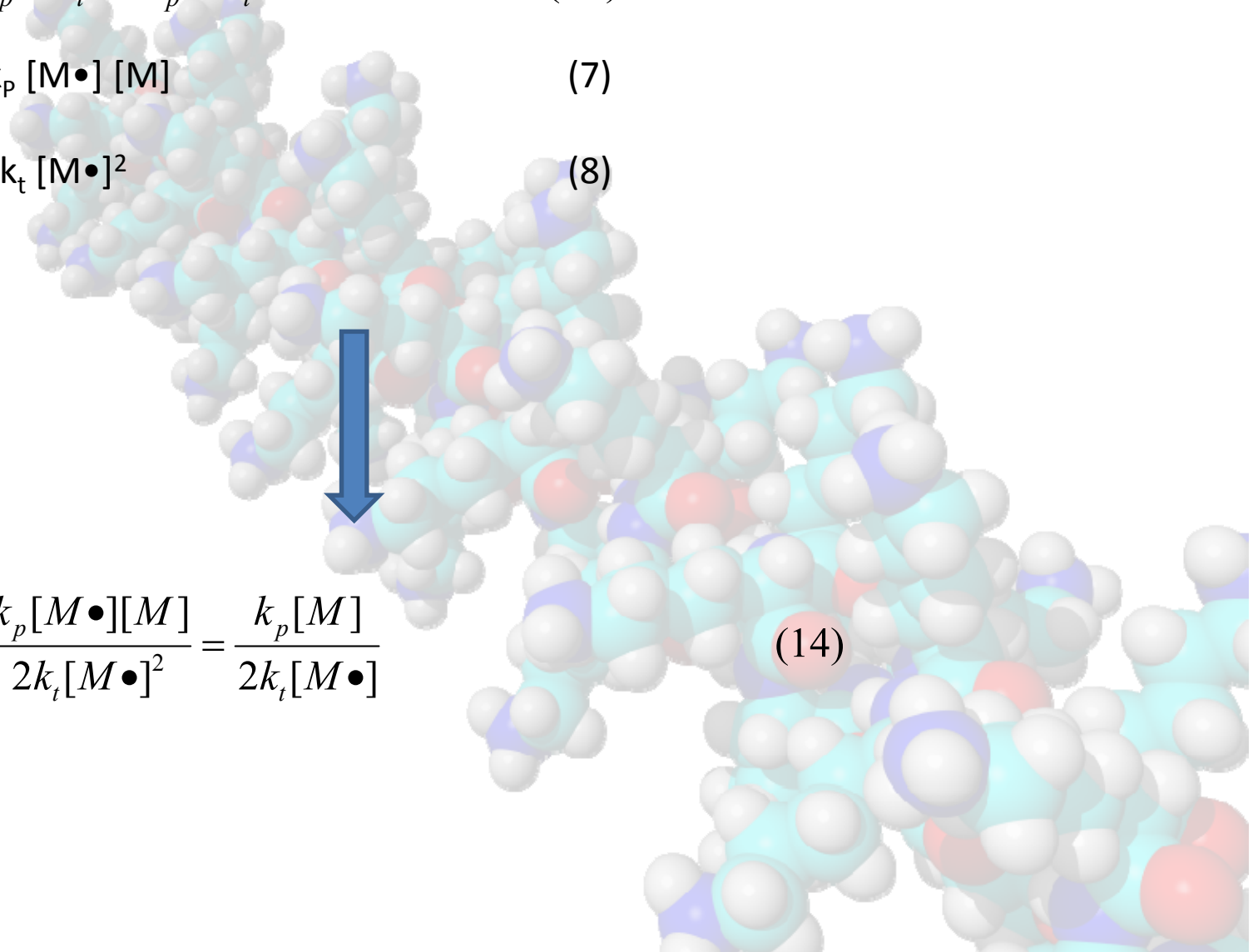




$$\bar{v} = R_p / R_i = R_p / R_t \quad (13)$$

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

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


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

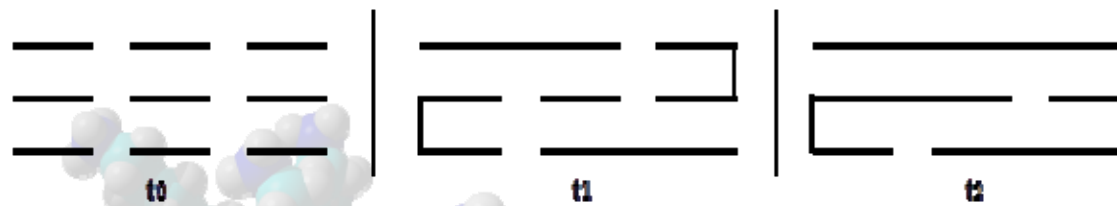
$$[M\bullet] = (k_d f / k_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (10)$$

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

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

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

**Σταδιακός πολυμερισμός**

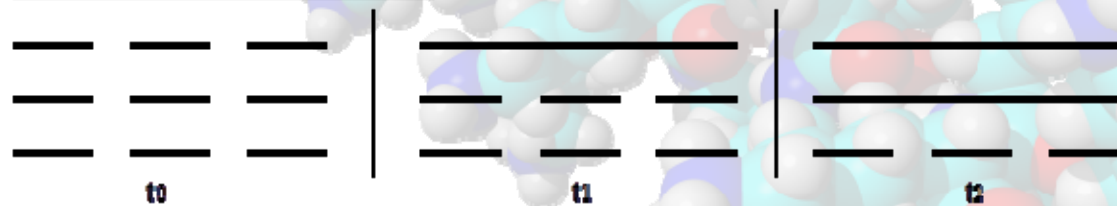


— : μονομερές π.χ.  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

— ή κ.π.: μακρομόριο με ακραίες δραστικές ομάδες

Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού  $t$ , αύξηση  $X_n$

**Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες**



— : μονομερές π.χ.  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

— : μακρομόριο αδρανές

Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού  $t$ , αύξηση απόδοσης σε πολυμερές και ό/κ 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 Arrhenius:

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

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

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

$A_d$ ,  $A_p$ ,  $A_t$  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  $E$ .

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

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

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

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

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

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

$$K_1 = (A_p A_d^{1/2} / A_t^{1/2}) f^{1/2} [M][I]^{1/2} \text{ και } K_2 = (A_p / A_d^{1/2} A_t^{1/2}) (1/2 f^{1/2}) [M][I]^{-1/2}$$

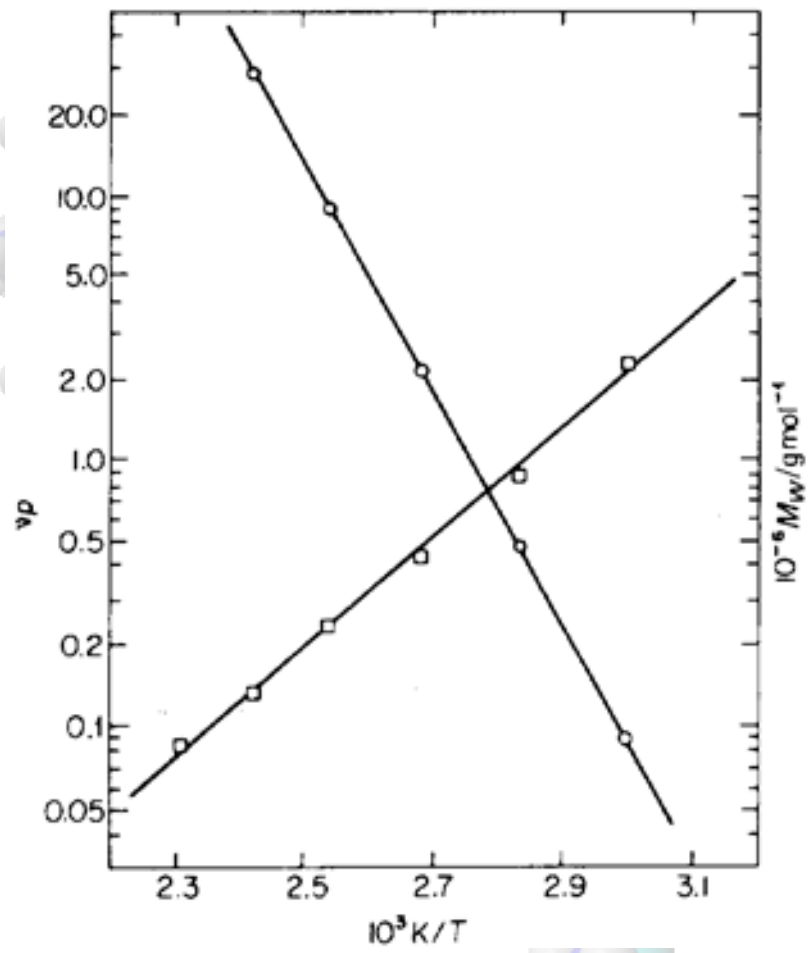
Τα  $K_1$  και  $K_2$  δεν εξαρτώνται από την θερμοκρασία

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

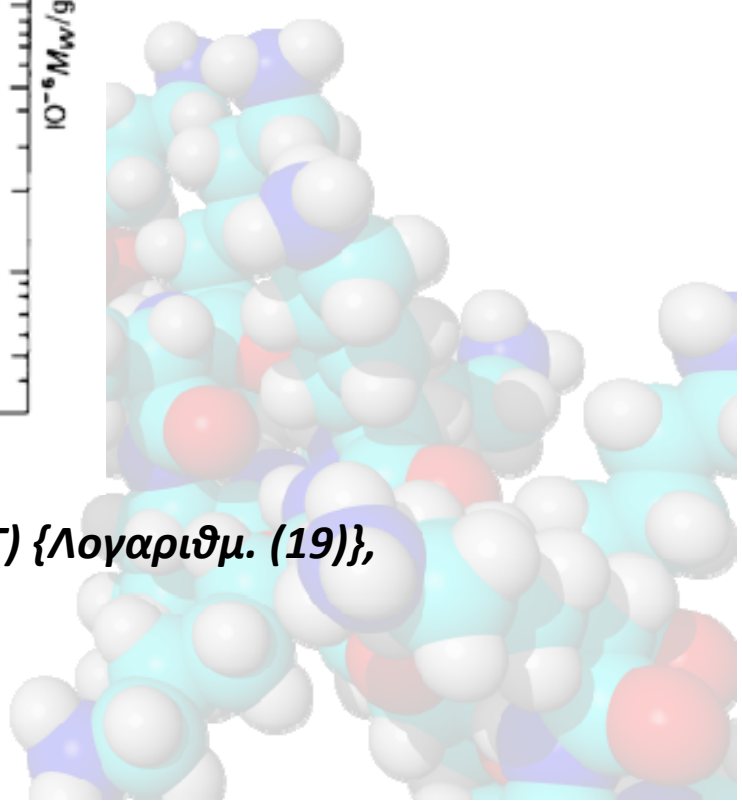
$$\frac{dR_p}{dT} = K_1 \exp\left(\frac{E_t/2 - E_p - E_d/2}{RT}\right) \left(\frac{E_d/2 + E_p - E_t/2}{RT^2}\right) \quad (21)$$

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


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

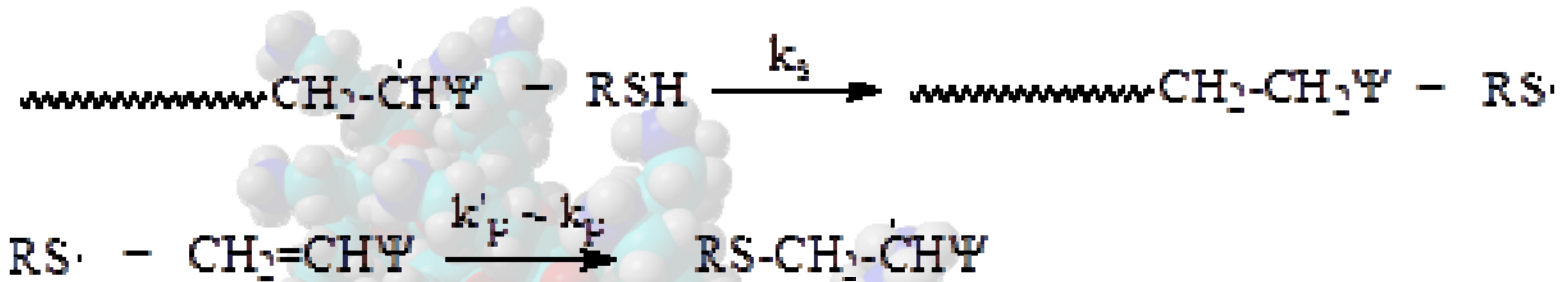


Θερμικός πολυμερισμός στυρενίου.  $\circ \log R_p = f(1/T)$  {Λογαριθμ. (19)},  
 $\square \log v = f(1/T)$  {Λογαριθμ (20)}





## Έλεγχος μοριακού βάρους με προσθήκη τροποποιητών



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

$$R_s = k_s [M\cdot][S]$$

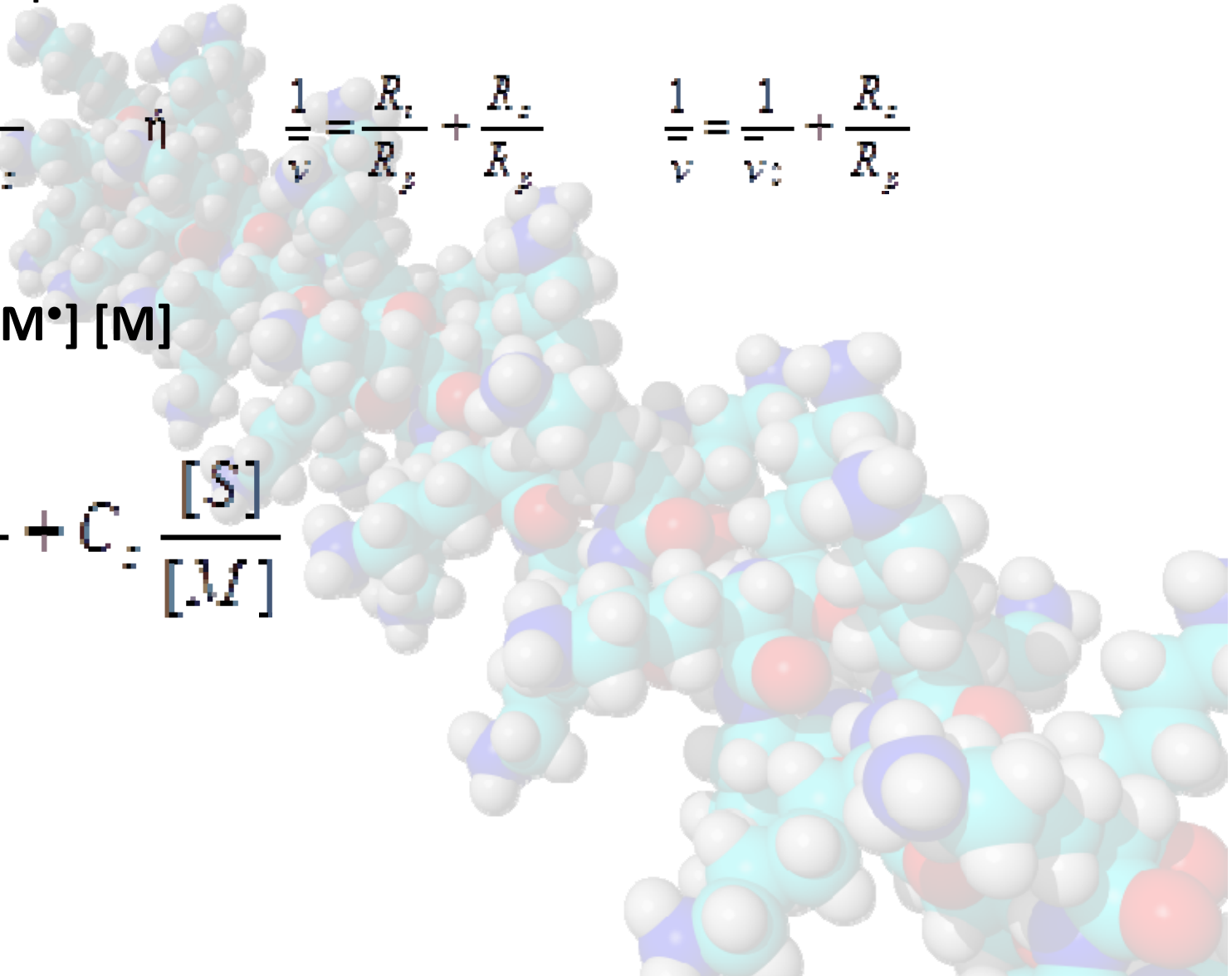
$k_s$ : η σταθερά ταχύτητας μεταφοράς  
 $[M\cdot]$ : η ολική συγκέντρωση σε μακρόριζες  
 $[S]$ : η συγκέντρωση σε τροποποιητή.

Στην περίπτωση που ο τερματισμός δε γίνεται με συνένωση ή ανακατανομή μακροριζών αλλά και με μεταφορά, το μέσο κινητικό μήκος  $\bar{v}$  δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_t + R_s} \quad \eta \quad \frac{1}{\bar{v}} = \frac{R_t}{R_p} + \frac{R_s}{R_p} \quad \frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v}_0} + \frac{R_s}{R_p}$$

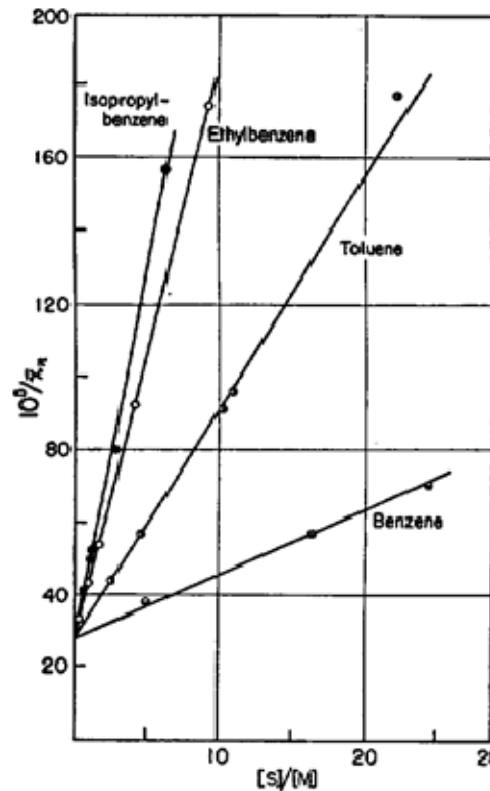
$$R_p = k_p [M^\bullet] [M]$$

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



$$\frac{1}{\bar{v}} = \frac{1}{\bar{v}_0} + C_2 \frac{[S]}{[M]}$$

Όσο μεγαλύτερος ο  $C_2$  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 100°C για διάφορους τροποποιητές.

Τιμές του  $C_s$  για τον πολυμερισμό στυρενίου στους 60°C.

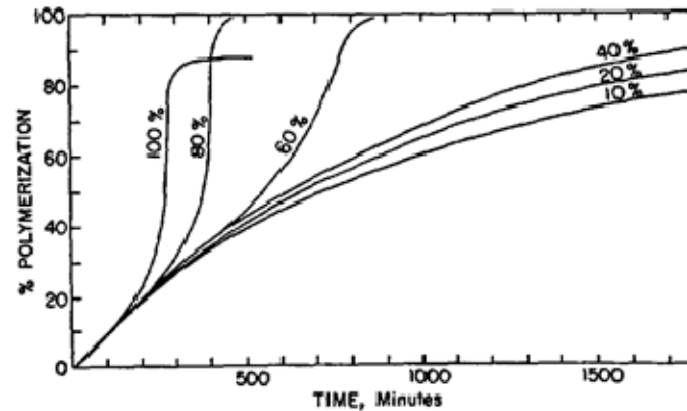
Τροποποιητής	$C_s \cdot 10^4$	Τροποποιητής	$C_s \cdot 10^4$
Οξικό οξύ	2	1-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH	148.000
Βενζόλιο	0,01	N,N- Διμεθυλοανιλίνη	12
n-Βουτυλική αλκοόλη	0,06	1-Ναφθαλενοθειόλη	1500
9t-Βουτυλική αλκοόλη	6,7	1-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> SH	190.000
CBr <sub>4</sub>	18.000	Φαινόλη	8,1
CCl <sub>4</sub>	84	Τριαιθυλαμίνη	1,4
CHCl <sub>3</sub>	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

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

## Συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών

- Σε αραιά διαλύματα και μικρές αποδόσεις:  $1,5 < I < 2,0$
- Σε πυκνά διαλύματα ή για μεγάλες αποδόσεις  $2,0 < I < 5$



Φαινόμενο **Trommsdorff**. Πολυμερισμός μεθακρυλικού μεθυλεστέρα στους  $50^{\circ}\text{C}$  με βενζοϋλοϋπεροξείδιο σε διάλυμα βενζολίου. Συγκέντρωση μονομερούς: 10%, 20%, 40%, 60%, 80% και 100%.



Συμπεράσματα:

- 1) Ο σχηματισμός ενός μακρομορίου γίνεται ευθύς αμέσως μόλις σχηματιστεί μια ελεύθερη ρίζα. 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  $I = 5-10$ ).



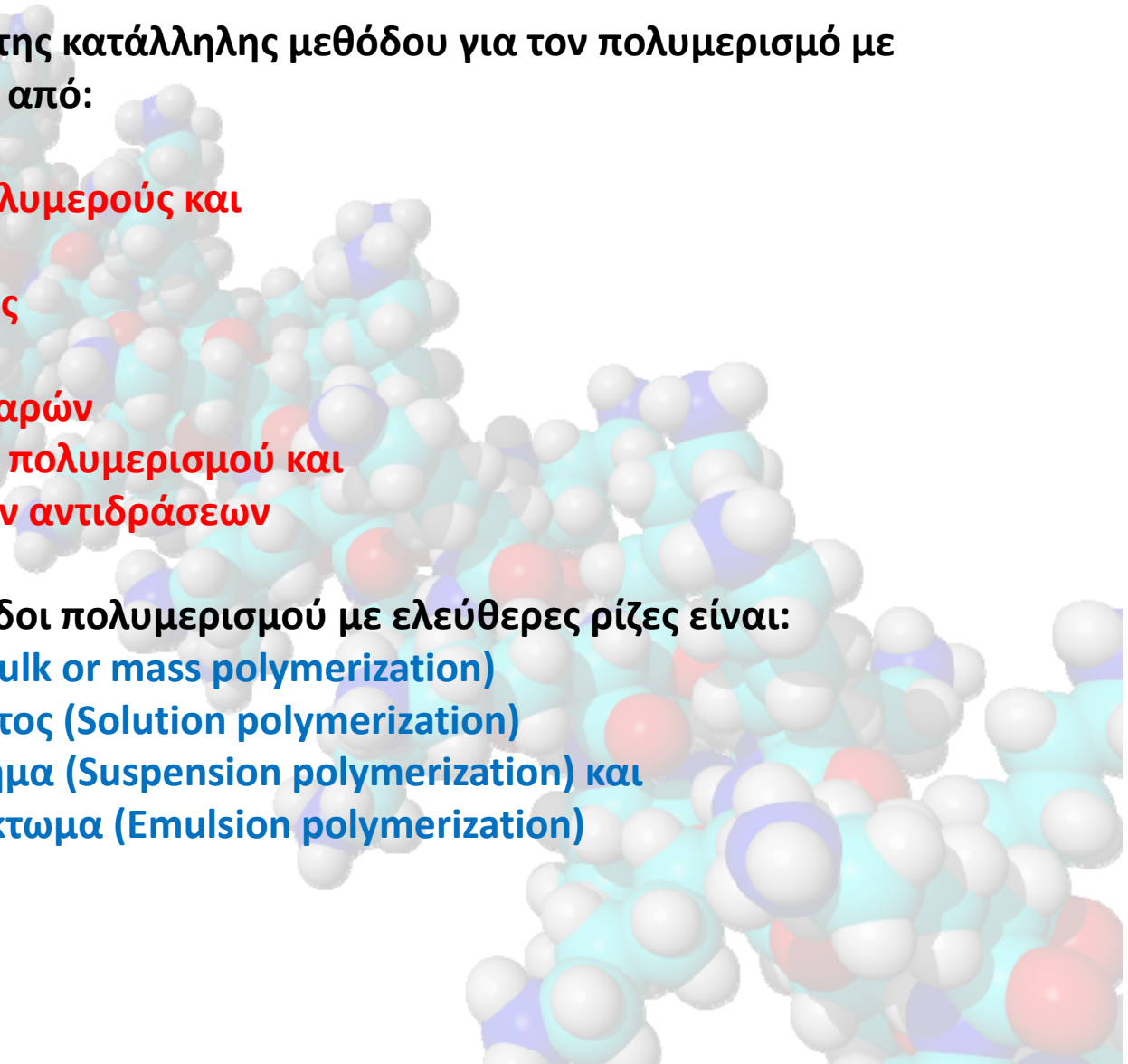
## Βιομηχανικές μέθοδοι πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

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


- ✓ Το μονομερές
- ✓ Την τελική χρήση του πολυμερούς και
- ✓ Το κόστος παραγωγής
- ✓ Η απόδοση σε πολυμερές
- ✓ Το μοριακό βάρος
- ✓ Η κατανομή μοριακών βαρών
- ✓ Ο έλεγχος της ταχύτητας πολυμερισμού και
- ✓ Ο έλεγχος των πλευρικών αντιδράσεων

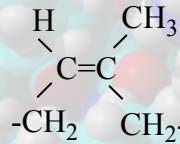



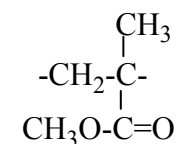
Οι πιο διαδεδομένοι μέθοδοι πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες είναι:

- 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)



## 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.	Τσίγλες, 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(βινυλογλωρίδιο 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 ασταθής 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	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	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)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	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 \quad \text{CH}_3 \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\  \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\  \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\  -\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2-  \end{array}  $	Ελαστικότητα. Ευαίσθητο στο οξυγόνο κλπ.	Ελαστικά αυτοκινήτων, αδιάβροχα κλπ.
SBR Styrene, Butadiene, Rubber	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-$  <p>τυχαίο συμπολυμερές</p>	Ελαστικότητα – Καλές μηχανικές ιδιότητες κλπ. Μικρή διαπερατότητα από αέρα.	Αεροθάλαμοι, σόλες παπουτσιών – Σωλήνες – Ζώνες – Ηλεκτρικές μονώσεις κλπ.
Πολυχλωροπρένιο Νεοπρένιο	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{Cl}  \end{array}  $	Αντοχή σε διαλύτες, χημικά αντιδραστήρια και ορκτέλαια. Καλές μηχανικές ιδιότητες.	Γάντια. Σόλες. Ζώνες. Επικάλυψη υφασμάτων. Συμπαγείς ελαστικοί τροχοί

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.	Φίλμς, φύλλα, ηλεκτρικά καλώδια, συμπιεζόμενες φιάλες κλπ.
cis-1,4-Πολυ(ισοπρένιο)		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	$-CH_2-CH=C-CH_2-$ 	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)		Διαφανές. Καλές μηχανικές ιδιότητες. Καλή αντίσταση σε αραιά διαλύματα οξέων κλπ.	Κοσμήματα. Διακοσμητικά. Υποκατάστατο γυαλιού κλπ.

Άσκηση: Το  $M_n$  PMMA που λαμβάνεται από πολυμερισμό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA) απουσία τολουολίου είναι 10πλάσιο του  $M_n$ , που λαμβάνεται παρουσία τολουολίου (μονομερές/τολουόλιο=1/1). Παρασκευάστε PMMA παρουσία τολουολίου με  $M_n$  υποπενταπλάσιο του PMMA που λαμβάνεται απουσία τολουολίου (απόδειξη τύπου).

Το  $M_n$  πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) που λαμβάνεται από πολυμερισμό 1 mole βινυλοχλωριδίου (VCM) παρουσία 0,001 mole  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  είναι το 1/3 του PVC που λαμβάνεται απουσία  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ . Υπολογίστε το συντελεστή μεταφοράς της  $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$  (αντιδράσεις, απόδειξη τύπου) (Τερματισμός των μακρόριζων με συνένωση,  $\nu_0=10^3$ ).

Δύο δοκιμαστικοί σωλήνες περιέχουν 10 g στυρενίου ο καθένας. Στον ένα προστίθεται  $10^{-3}$  mole τροποποιητή A και στον άλλο  $10^{-3}$  τροποποιητή B. Αφαιρείται ο αέρας, κλείνονται αεροστεγώς οι δοκ. σωλήνες και βυθίζονται σε λουτρό  $100^\circ\text{C}$ . Μετά από δύο ώρες απομονώνονται τα πολυμερή. Αν  $M_n(A) > M_n(B)$  τι συμπέρασμα μπορεί να εξαχτεί για τους συντελεστές μεταφοράς  $C_s(A)$  και  $C_s(B)$ ;

Σε 1 mole στυρενίου προστίθεται 1,04 mole φαινόλης ( $C_s=10^{-3}$ ). Το διάλυμα θερμαίνεται απουσία αέρα, στους  $60^\circ\text{C}$ . Ποιό το μοριακό βάρος του πολυμερούς που προκύπτει αν απουσία φαινόλης προκύπτει πολυμερές με μοριακό βάρος 100.000 (απόδειξη τύπου).

A 3D ball-and-stick model of a polymer chain, showing a long, flexible chain of atoms. The atoms are represented by spheres of different colors: white for hydrogen, cyan for carbon, red for oxygen, and blue for nitrogen. The chain is shown in a coiled, non-linear conformation, typical of a polymer. The model is centered on the page, with a white rounded rectangular box overlaid on it containing the title text.

# ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

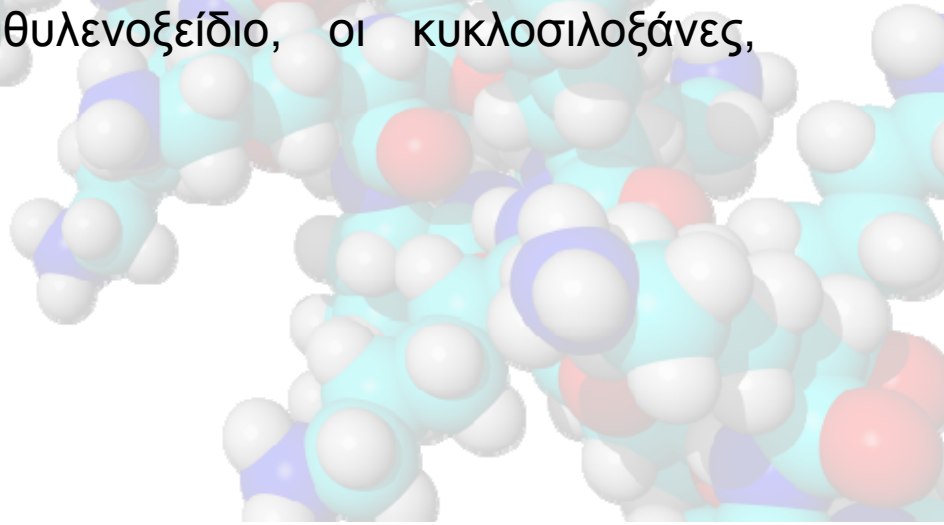


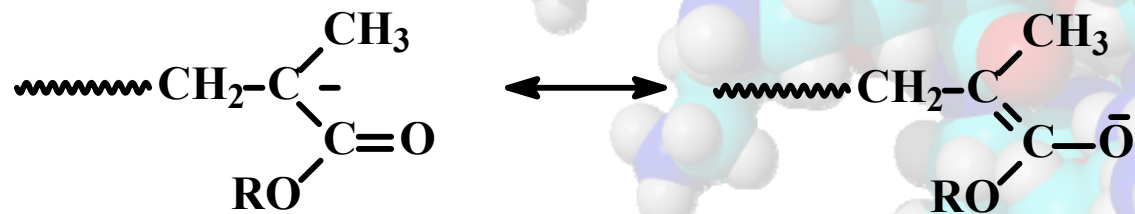
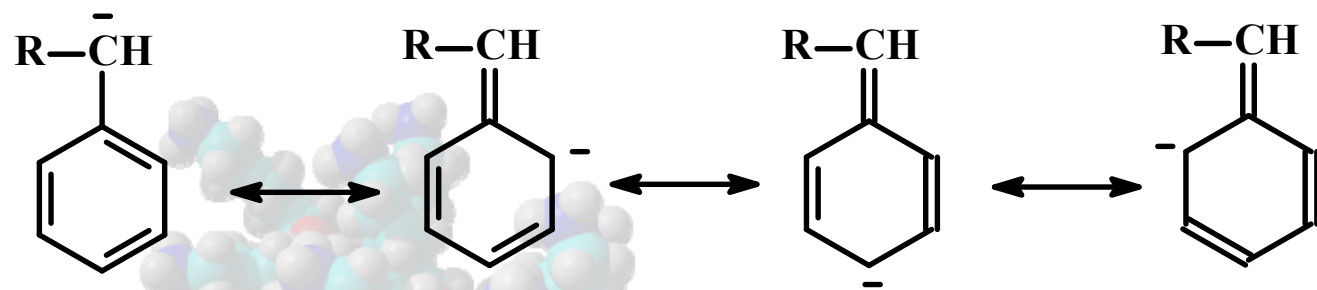
## Εισαγωγή

Ανιοντικός πολυμερισμός είναι εκείνο το είδος πολυμερισμού στον οποίο συμμετέχουν μονομερή που σταθεροποιούν **αρνητικό φορτίο** στο μόριό τους. Τα μονομερή αυτά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

➤ **Ολεφίνες** που έχουν υποκαταστάτες που σταθεροποιούν αρνητικό φορτίο (καρβανιόντα) μέσω δομών συντονισμού, και συνήθως είναι άπολα μονομερή όπως στυρένιο, βουταδιένιο, ισοπρένιο, αλλά και πολικά μονομερή όπως βινυλοπυριδίνη, ακρυλικά μονομερή βουταδιένιο και βινυλοκετόνες. Βινυλικά μονομερή με πολικούς υποκαταστάτες δεν μπορούν να πολυμεριστούν με ανιοντικό πολυμερισμό, επειδή η μεγάλη δραστηριότητα των καρβοκατιόντων που χρησιμοποιούνται σαν απαρχητές δίνει αντιδράσεις τερματισμού με τους πολικούς υποκαταστάτες.

➤ **Κυκλικά** μονομερή όπως το αιθυλενοξειδίο, οι κυκλοσιλοξάνες, λακτόνες και λακτάμες.

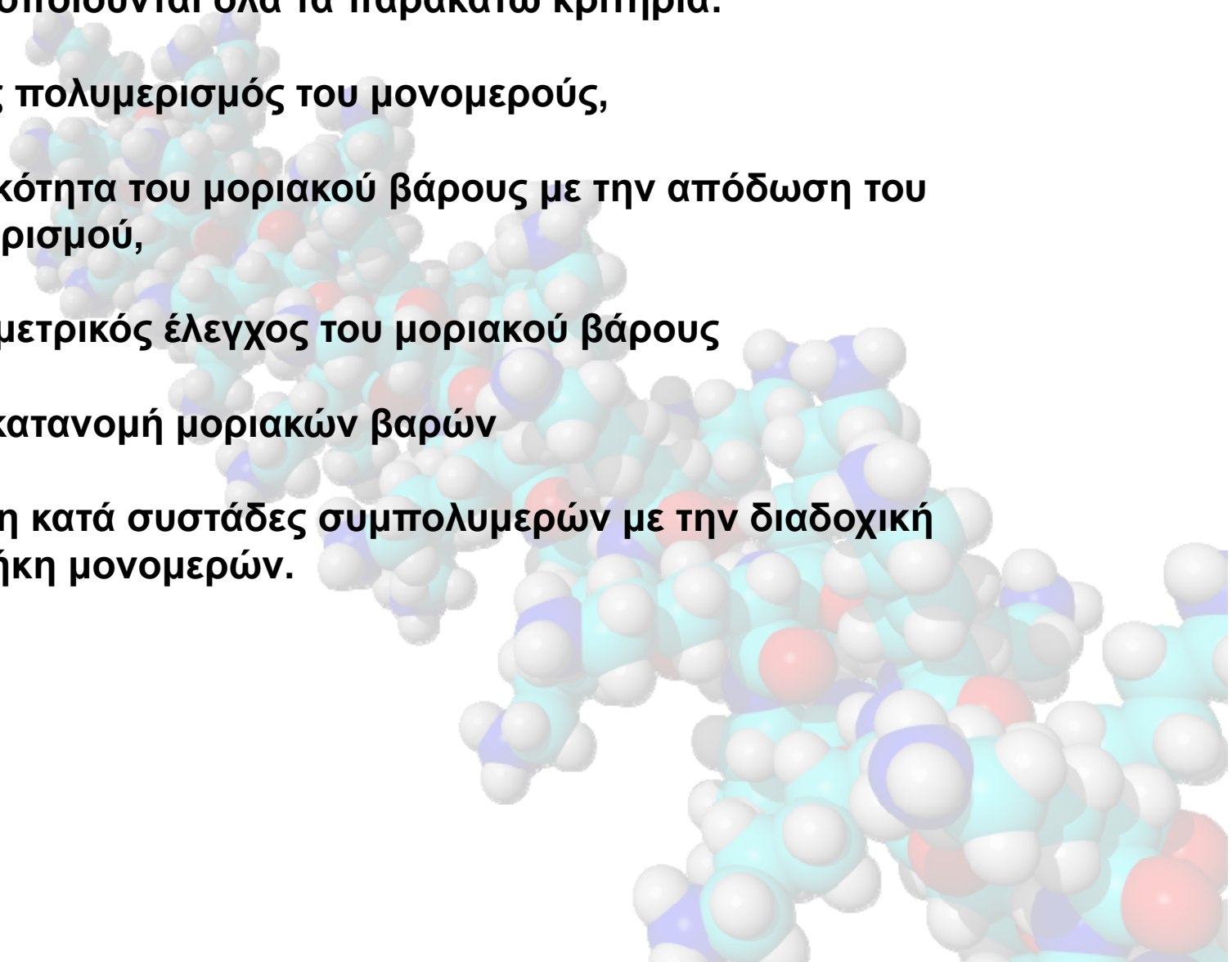






Για να χαρακτηριστεί ένας πολυμερισμός σαν **«ζωντανός»**, θα πρέπει να ικανοποιούνται όλα τα παρακάτω κριτήρια:

- Πλήρης πολυμερισμός του μονομερούς,
- Γραμμικότητα του μοριακού βάρους με την απόδοση του πολυμερισμού,
- Στοιχειομετρικός έλεγχος του μοριακού βάρους
- Μικρή κατανομή μοριακών βαρών
- Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερών με την διαδοχική προσθήκη μονομερών.



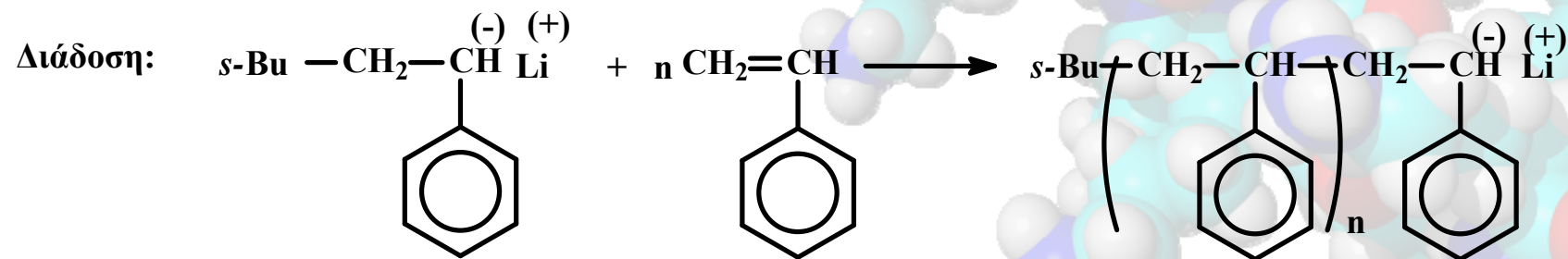
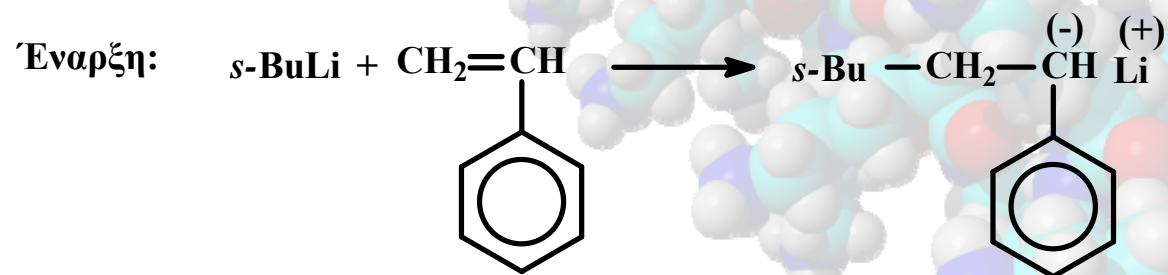
## Το κύριο χαρακτηριστικό του ανιοντικού πολυμερισμού είναι η έλλειψη του σταδίου τερματισμού.

Αποτελείται από δυο στάδια:

α) το στάδιο της έναρξης και

β) το στάδιο της διάδοσης.

Τα στάδια αυτά για τον πολυμερισμό π.χ. του στυρενίου με απαρχητή δευτεροταγές βουτυλολίθιο (**sec-BuLi**) είναι τα παρακάτω:

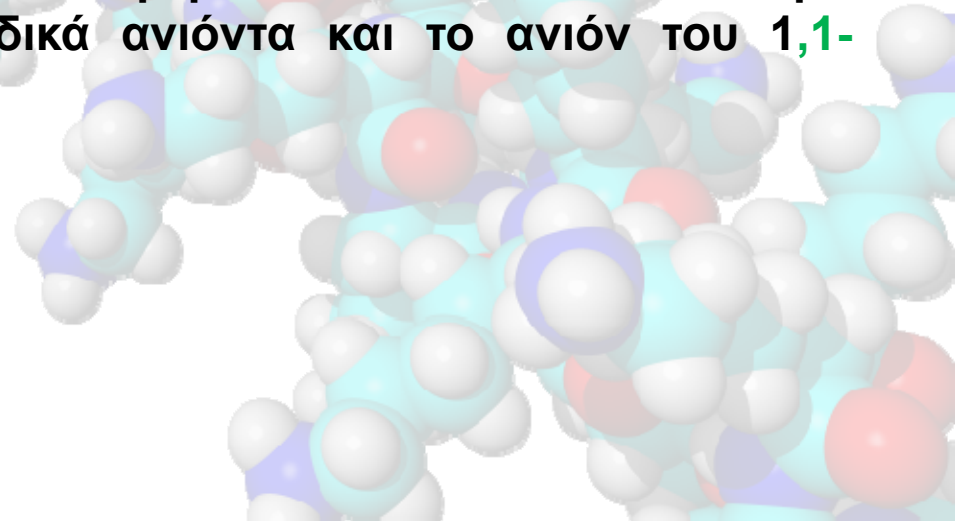


Στην περίπτωση που το στάδιο της έναρξης είναι πολύ γρηγορότερο από το στάδιο της διάδοσης, προκύπτουν πολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Κατά συνέπεια, το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών που προκύπτουν είναι ελεγχόμενο και προκαθορίζεται με ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή, σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{gr_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}}$$

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού ( $I < 1,1$ ) εξασφαλίζεται από τη μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης ως προς την ταχύτητα διάδοσης. Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς σε ένα ορισμένο διαλύτη παίζει το ίδιο το μονομερές, ο απαρχητής που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και η επιλογή του διαλύτη.

- Σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς σε ένα ορισμένο διαλύτη παίζει το ίδιο το μονομερές, ο απαρχητής που θα χρησιμοποιηθεί, καθώς και η επιλογή του διαλύτη.
- Ο απαρχητής που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τη δραστικότητα του μονομερούς σε πυρηνόφιλη προσβολή. Το στυρένιο και τα διένια δε σταθεροποιούν έντονα το αρνητικό φορτίο γιατί έχουν σχετικά ασθενείς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και απαιτούν ένα πολύ ισχυρό πυρηνόφιλο, όπως είναι τα αλκυλοκαρβανιόντα.
- Άλλα μονομερή όπως π.χ. οι μεθακρυλικοί εστέρες έχουν ισχυρούς ηλεκτρονιοδέκτες υποκαταστάτες και σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο, με αποτέλεσμα να μπορούν να πολυμεριστούν από ασθενέστερα πυρηνόφιλα, όπως π.χ. τα αλκοξειδικά ανιόντα και το ανιόν του 1,1-διφαινυλο-εξυλολιθίου.



## Ιδιότητες Καρβανιόντων

Οι οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα **συσσωματώματα**.

Όσο **μικρότερος** είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης του απαρχητή τόσο **μεγαλύτερη** είναι η δραστηκότητά του.

Η δομή του οργανολιθιακού απαρχητή επηρεάζει το βαθμό συσσωμάτωσής του. Έτσι οι μη παρεμποδισμένης ευθύγραμμης αλυσίδας οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες εξαμερικά συσσωματώματα, ενώ οι διακλαδισμένοι στον α- ή β- άνθρακα σχηματίζουν τετραμερικά.

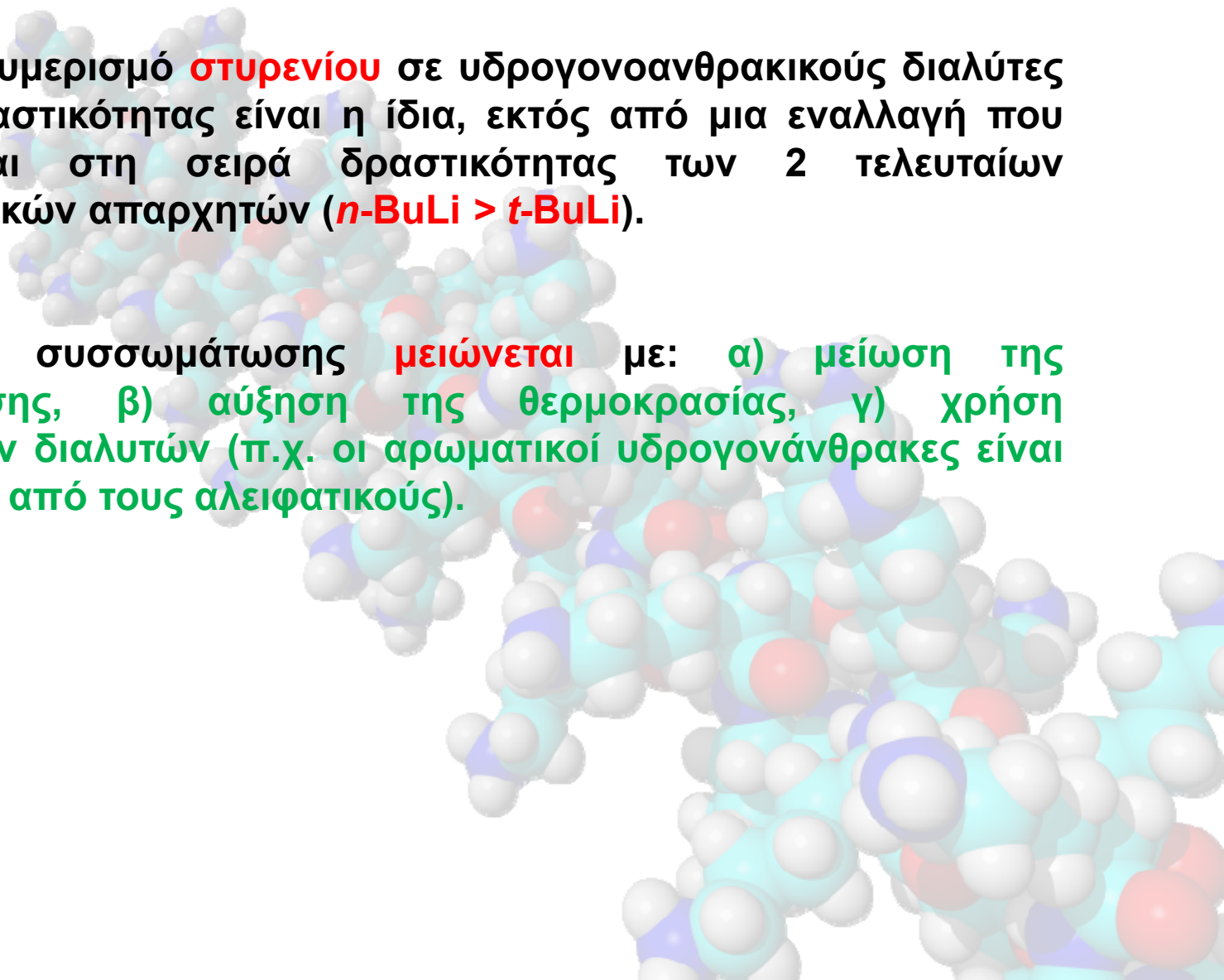
Παρακάτω δίνεται η σειρά δραστηκότητας οργανολιθιακών απαρχητών για τον πολυμερισμό διενίων σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες και σε παρένθεση ο βαθμός συσσωμάτωσής τους.

**Μεθυλολίθιο (2) > δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) (4) > ισοπροπυλολίθιο (*i*-PrLi) (4-6) > τεταρτοταγές βουτυλολίθιο (*t*-BuLi) (4) > κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) (6)**



Για τον πολυμερισμό **στυρενίου** σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες η σειρά δραστηκότητας είναι η ίδια, εκτός από μια εναλλαγή που παρατηρείται στη σειρά δραστηκότητας των 2 τελευταίων οργανολιθιακών απαρχητών (***n*-BuLi** > ***t*-BuLi**).

Ο βαθμός συσσωμάτωσης **μειώνεται** με: α) μείωση της συγκέντρωσης, β) αύξηση της θερμοκρασίας, γ) χρήση ισχυρότερων διαλυτών (π.χ. οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι ισχυρότεροι από τους αλειφατικούς).

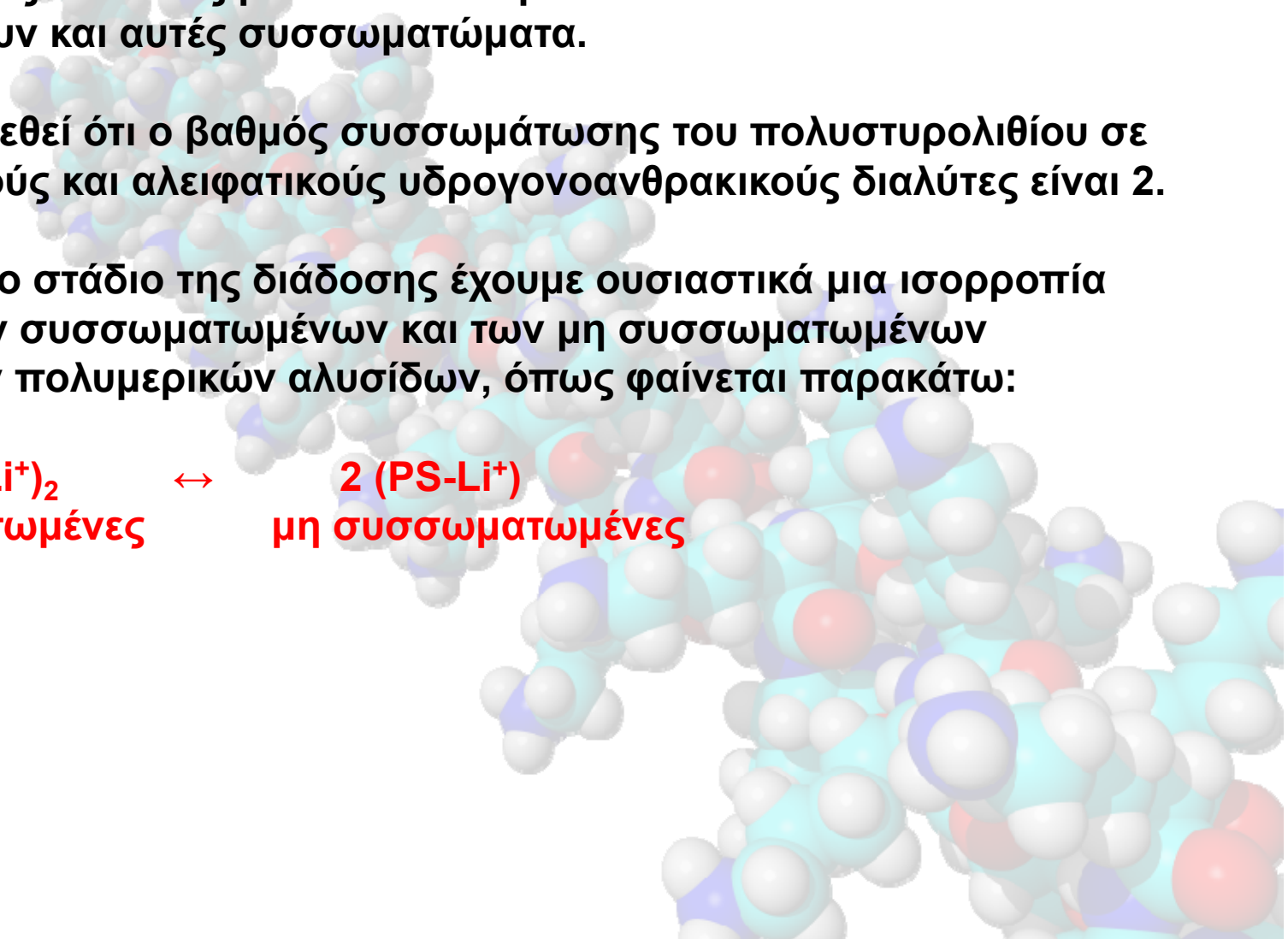


- ✓ Κατά τη διάρκεια της διάδοσης οι αρνητικά φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες με το αντισταθμιστικό κατιόν του λιθίου σχηματίζουν και αυτές συσσωματώματα.
- ✓ Έχει βρεθεί ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε αρωματικούς και αλειφατικούς υδρογονοανθρακικούς διαλύτες είναι 2.
- ✓ Έτσι στο στάδιο της διάδοσης έχουμε ουσιαστικά μια ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμένων και των μη συσσωματωμένων ελεύθερων πολυμερικών αλυσίδων, όπως φαίνεται παρακάτω:

$(\text{PS-Li}^+)_2$   
συσσωματωμένες



2  $(\text{PS-Li}^+)$   
μη συσσωματωμένες

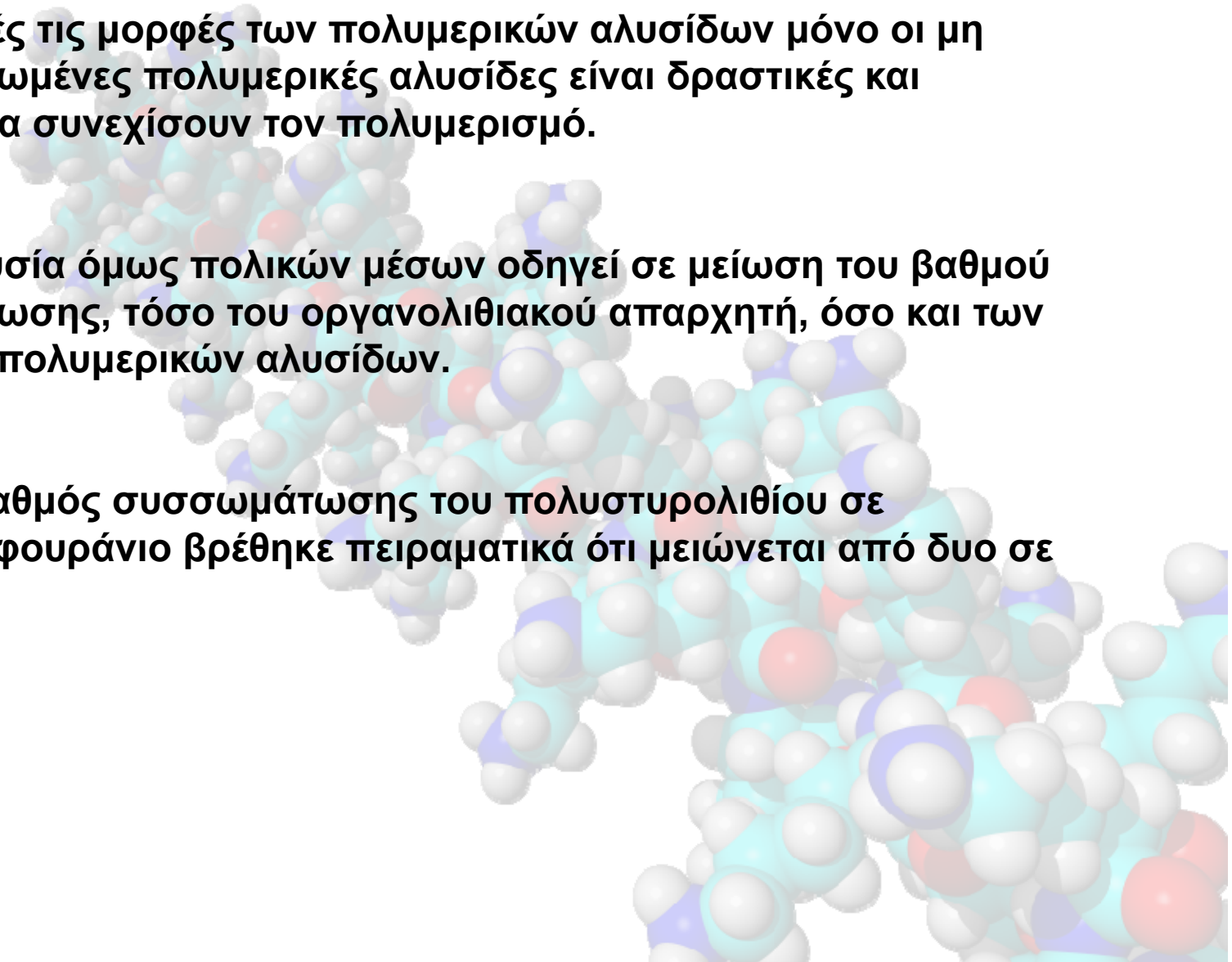




**□ Από αυτές τις μορφές των πολυμερικών αλυσίδων μόνο οι μη συσσωματωμένες πολυμερικές αλυσίδες είναι δραστικές και μπορούν να συνεχίσουν τον πολυμερισμό.**

**□ Η παρουσία όμως πολικών μέσων οδηγεί σε μείωση του βαθμού συσσωμάτωσης, τόσο του οργανολιθιακού απαρχητή, όσο και των ζωντανών πολυμερικών αλυσίδων.**

**□ Έτσι ο βαθμός συσσωμάτωσης του πολυστυρολιθίου σε τετραϋδροφουράνιο βρέθηκε πειραματικά ότι μειώνεται από δυο σε ένα.**

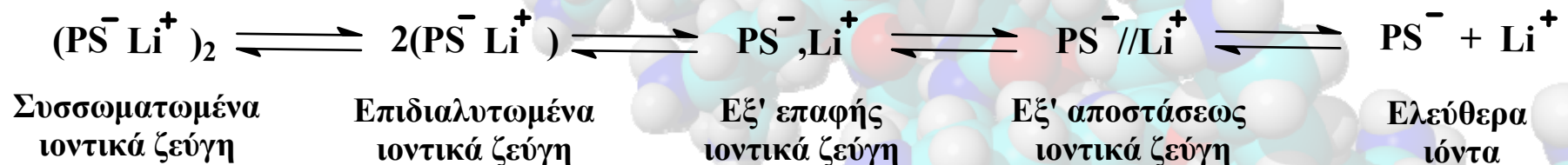


Σε πολικούς διαλύτες τα ιοντικά ζεύγη μπορούν να υπάρξουν με δυο μορφές.

Τα **εξ' επαφής ιοντικά ζεύγη**, όπου τα ιόντα είναι σε άμεση επαφή χωρίς να παρεμβάλλονται μόρια διαλύτη ( $PS^-, Li^+$ ),

και τα **ιοντικά ζεύγη**, που βρίσκονται σε κάποια απόσταση μεταξύ τους ( $PS^- // Li^+$ ) επειδή υπάρχουν μόρια διαλύτη ανάμεσά τους.

Οι μορφές των συσσωματωμένων και των **επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών** που προαναφέρθηκαν, φαίνονται για την περίπτωση του πολυστυρενίου, στο παρακάτω σχήμα



✓ Παρουσία πολικών συστατικών οι ισορροπίες μετατοπίζονται προς τα δεξιά, οπότε παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων ιόντων, άρα και δραματική αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού.

✓ Έχει βρεθεί ότι για τον πολυμερισμό του στυρενίου με αντισταθμιστικό ιόν Li, σε THF στους 25 °C, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι  $65\ 000\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  ενώ για τα ιοντικά ζεύγη είναι  $200\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ .

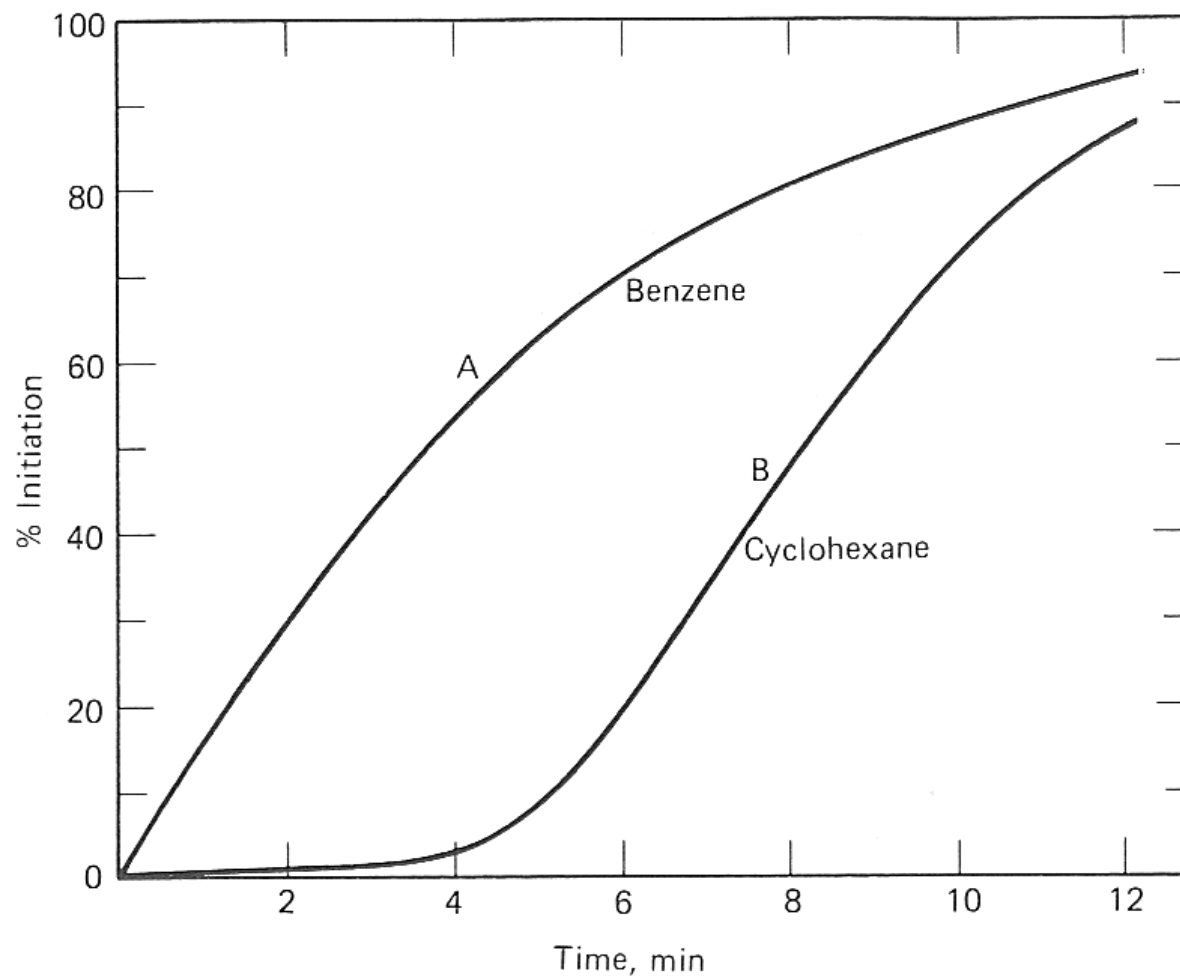
✓ Για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου στις ίδιες συνθήκες, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι  $28\ 000\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  και  $0,20\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  για τα ιοντικά ζεύγη.

✓ Οι τιμές αυτές είναι σαφώς μικρότερες από τις αντίστοιχες του στυρενίου λόγω του μεγαλύτερου απεντοπισμού του αρνητικού φορτίου στο ανιόν του τελευταίου. Μεγαλύτερος απεντοπισμός του φορτίου σημαίνει ασθενέστερη έλξη (Coulomb) και συνεπώς μεγαλύτερη ευχέρεια του διαλύτη να επιδιαλυτώσει τα ιόντα και να οδηγηθεί η ισορροπία προς τα ελεύθερα ιόντα.

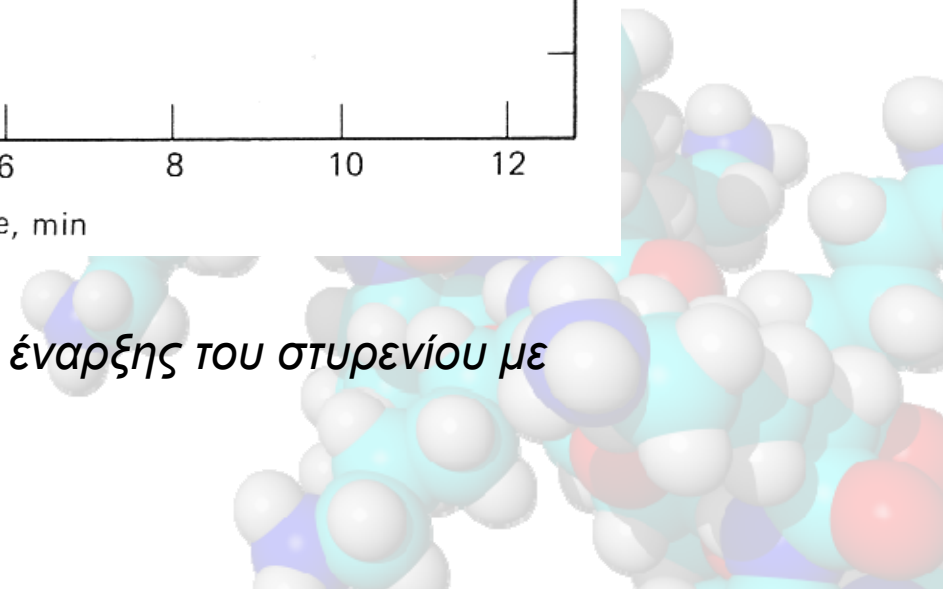


## Κινητική Πολυμερισμού μη Πολικών Μονομερών σε Άπολους Διαλύτες, με Αλκυλολιθιακούς Απαρχητές

- Οι πιο κοινοί απαρχητές που χρησιμοποιούνται είναι το κανονικό, δευτεροταγές και τριτοταγές βουτυλολίθιο.
- Οι ταχύτητες έναρξης του πολυμερισμού άπολων μονομερών όπως το στυρένιο και το ισοπρένιο εξαρτάται τόσο από το είδος του διαλύτη όσο και από το είδος του ανιόντος, δηλαδή εάν είναι πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές.

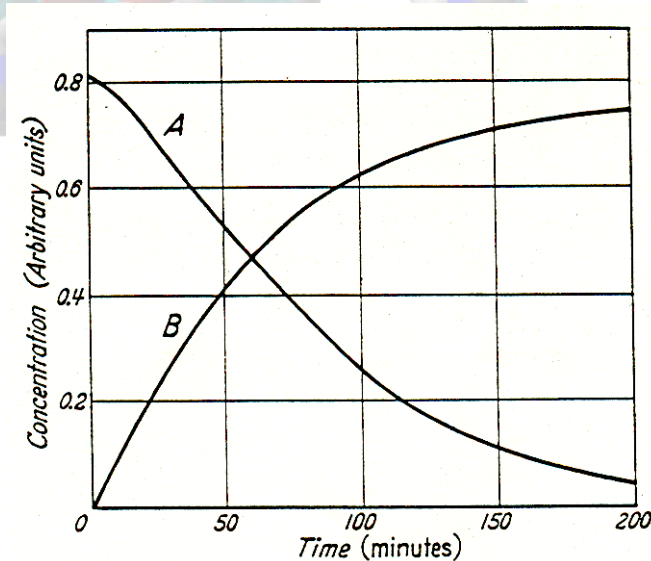


*Επίδραση του διαλύτη στην ταχύτητα έναρξης του στυρενίου με η-βουτυλολίθιο*



## Κινητική Ανιοντικού Πολυμερισμού: Πολυμερισμός Στυρενίου με *n*-Βουτυλολίθιο σε Βενζόλιο

Η κινητική του πολυμερισμού στυρενίου παρακολουθήθηκε φασματοφωτομετρικά, αφού το ανιόν του στυρυλολιθίου απορροφάει στα 334 nm, ενώ το μονομερές απορροφάει στα 291 nm

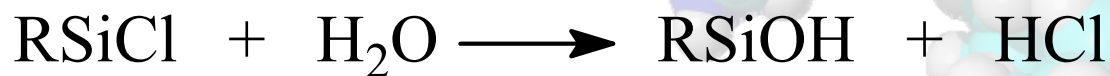
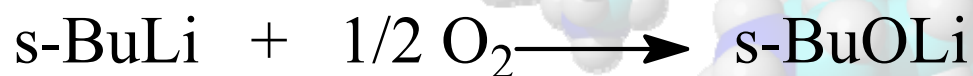


*Κινητική μελέτη της δημιουργίας στυρυλολιθίου (B) και ταυτόχρονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονομερούς (A)*

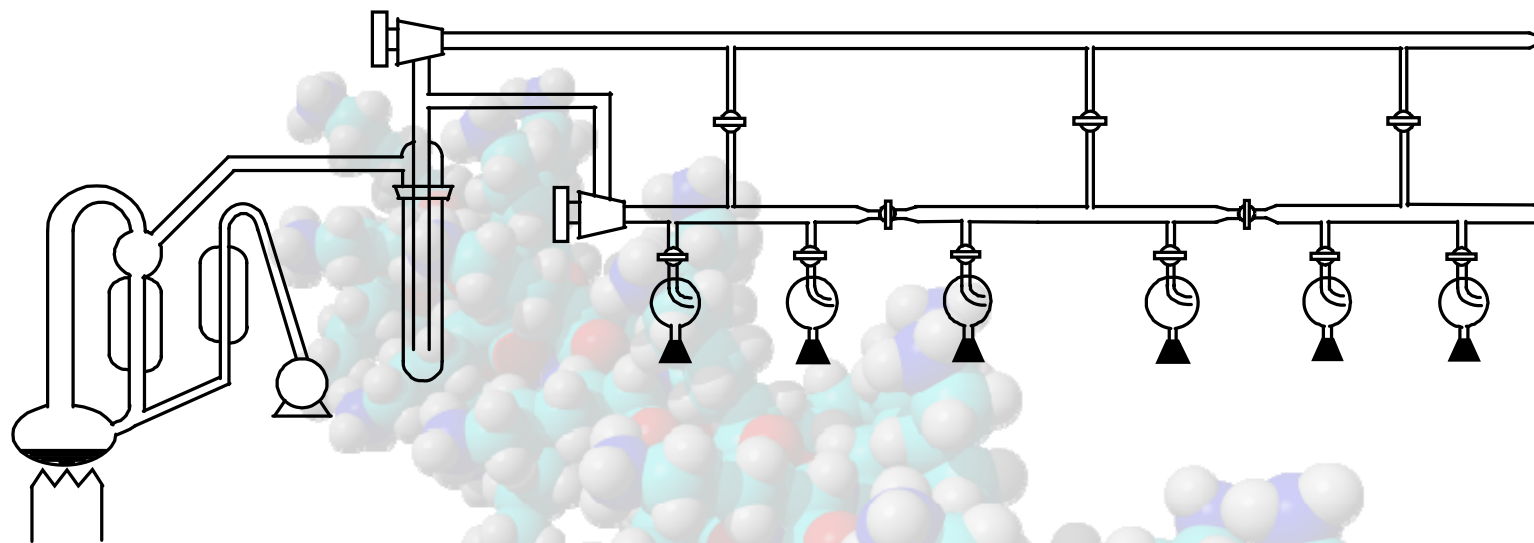


Ο ανιοντικός πολυμερισμός του στυρενίου με τη βοήθεια s-BuLi οδηγεί σε σχεδόν μονομοριακά δραστικά μακρομόρια.

Το s-BuLi όμως είναι πολύ ευαίσθητο στον ατμοσφαιρικό αέρα, γιατί αντιδρά με τους υδατμούς, το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



## Γραμμή υψηλού κενού.



**Αντλία ελαίου =>  $10^{-2}$  Torr,**

**Αντλία διαχύσεως ατμών υδραργύρου =>  $10^{-6}$  Torr.**

**Σωλήνες Pyrex και στρόφιγγες υψηλού κενού (Rotaflon HP 10mm,  $10^{-8}$  Torr)**

**Παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται**

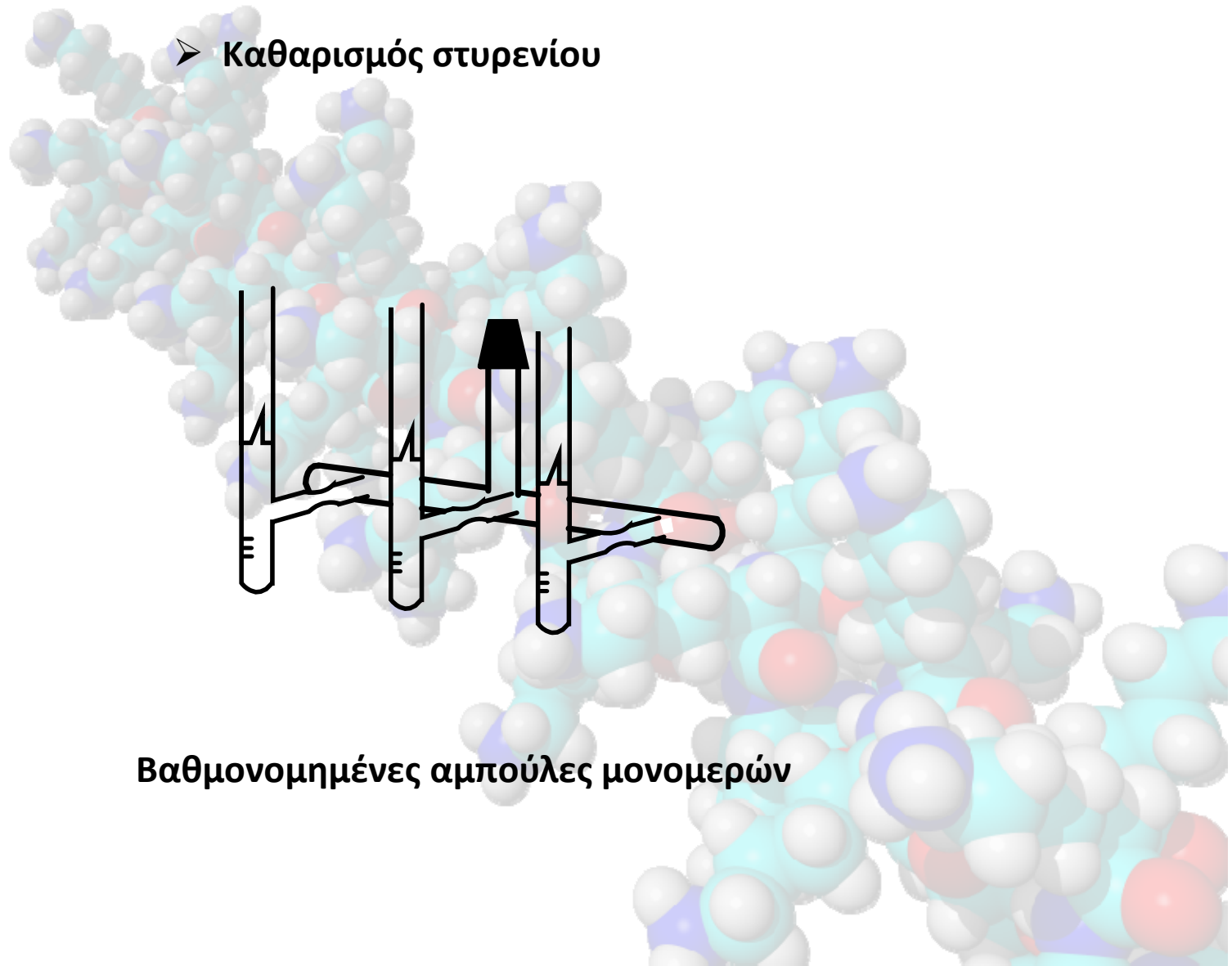
**Εσμυρίσματα.**

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

➤ Καθαρισμός βενζολίου

➤ Καθαρισμός μεθανόλης

➤ Καθαρισμός στυρενίου



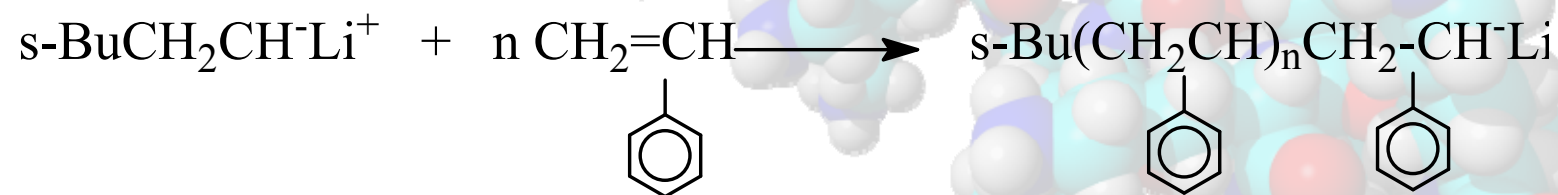
Βαθμονομημένες αμπούλες μονομερών

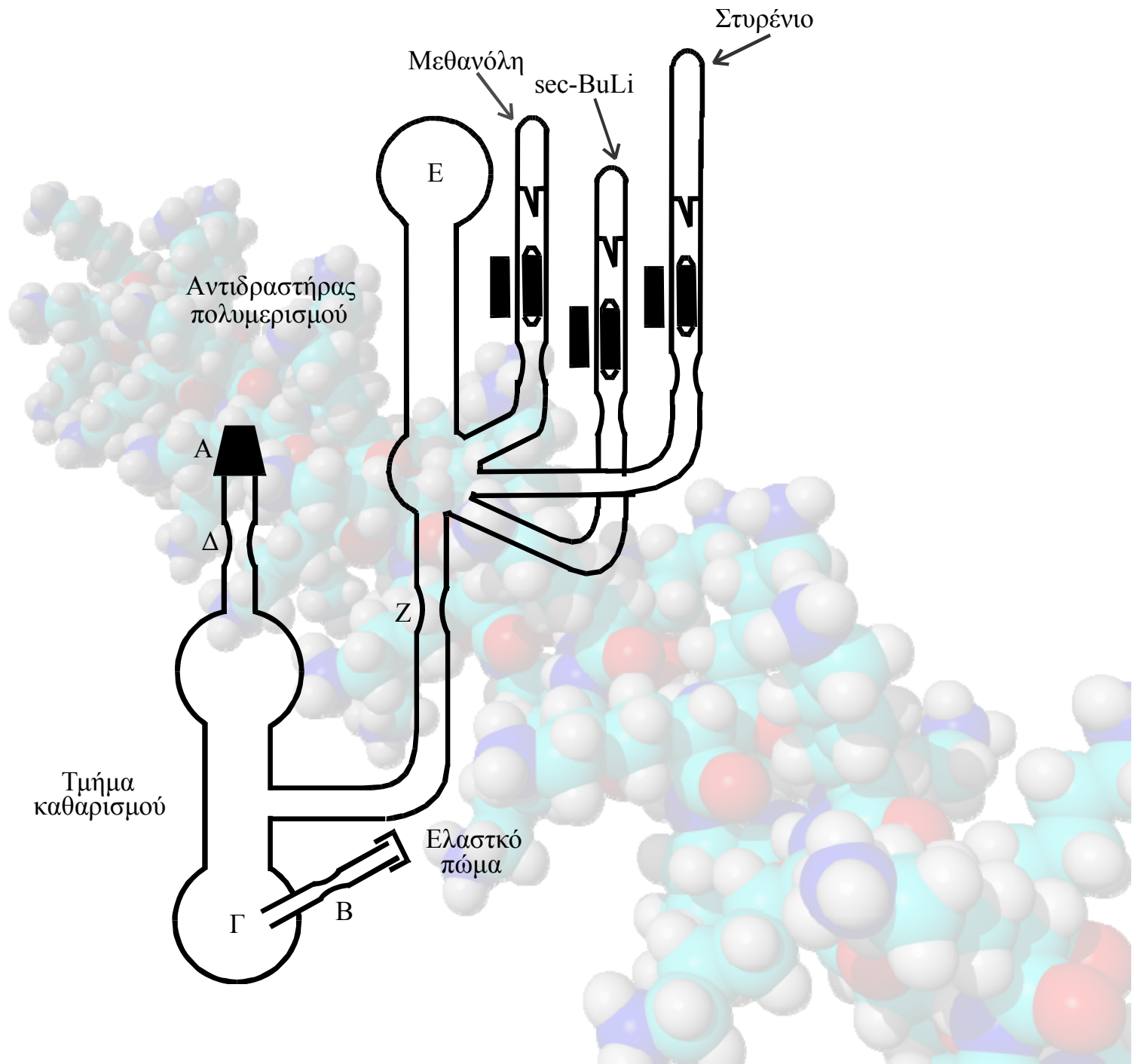
## Παρασκευή γραμμικού και αστεροειδούς πολυστυρενίου με ανιοντικό πολυμερισμό

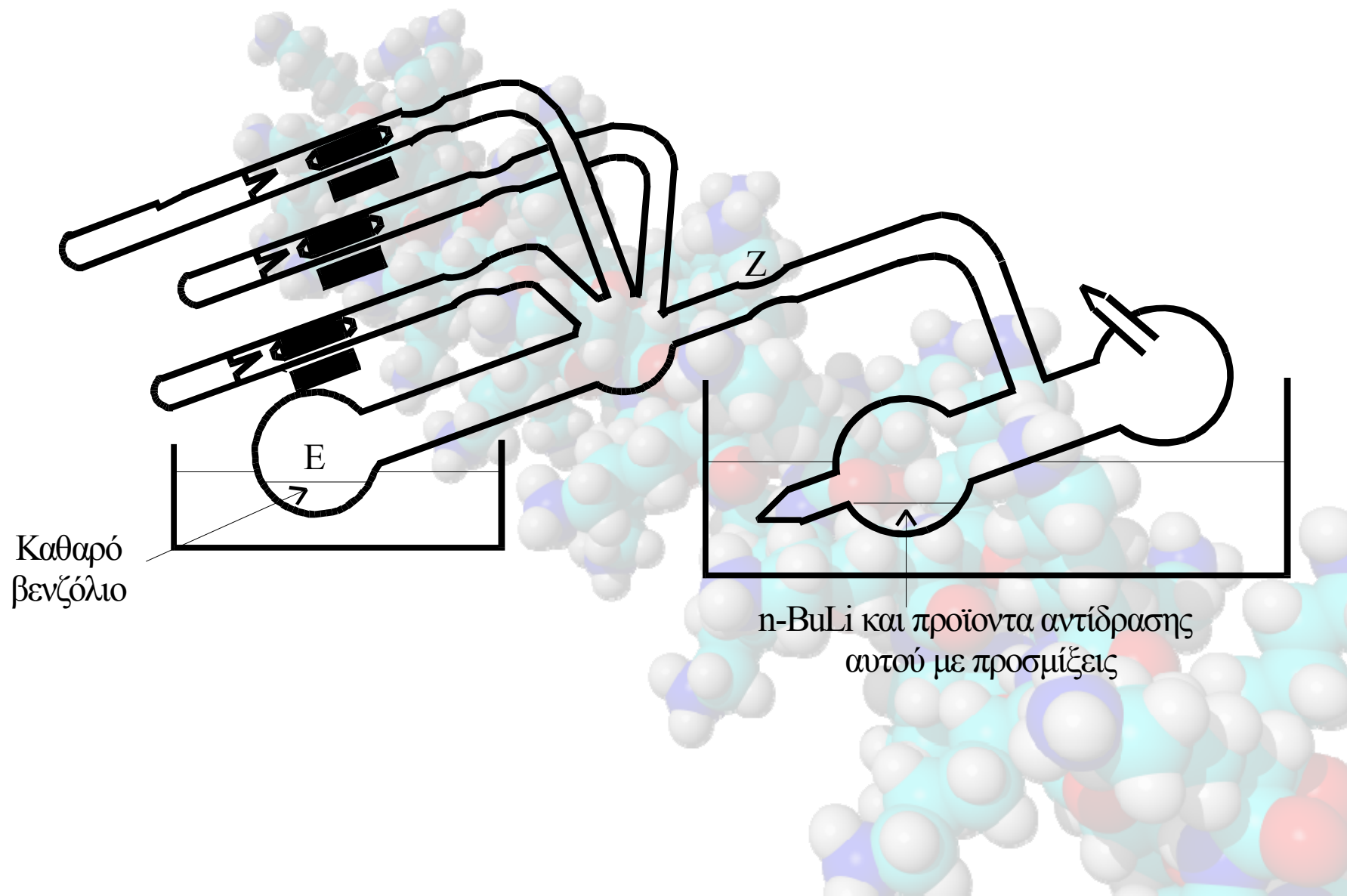
Έναρξη:



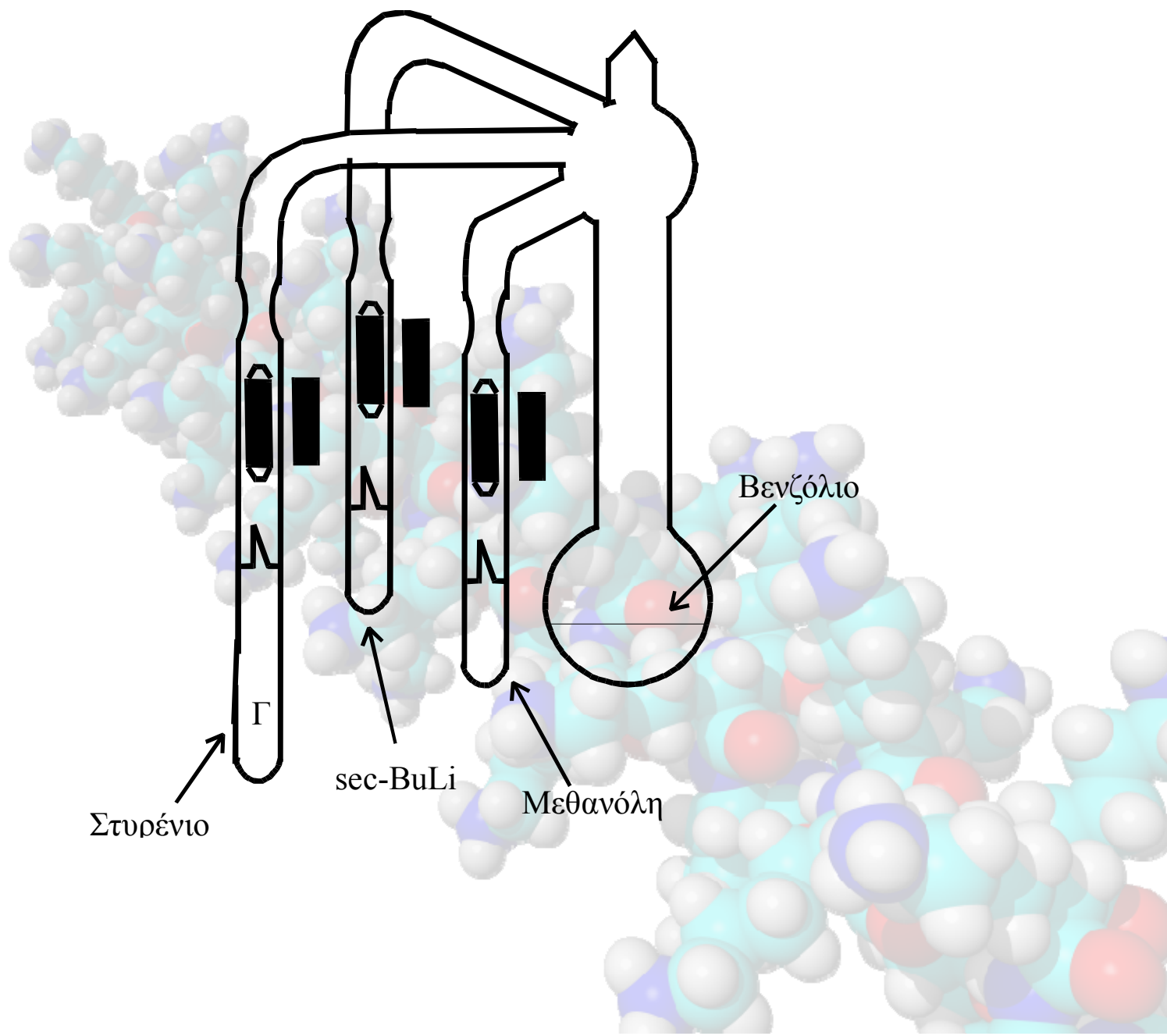
Διάδοση:

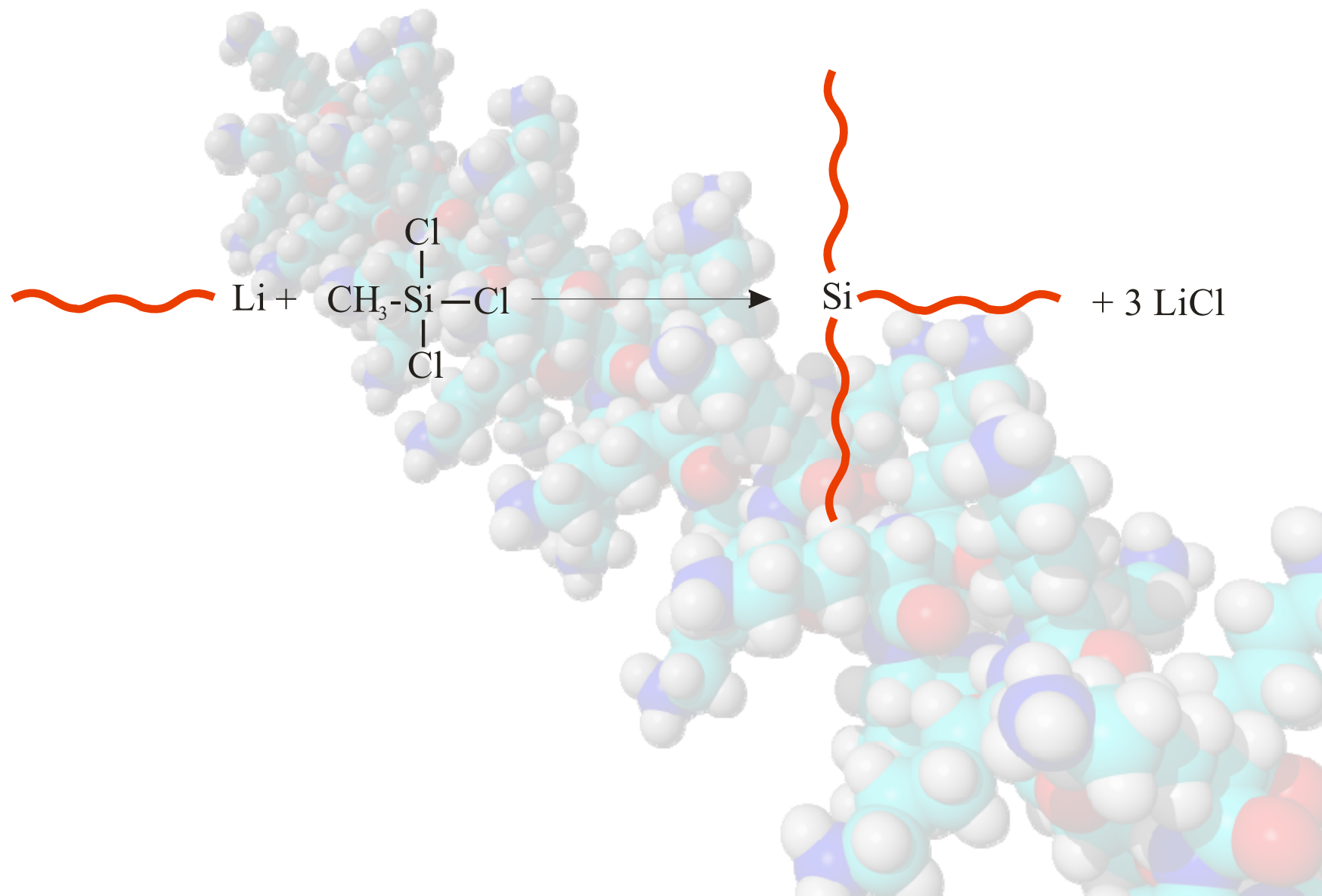






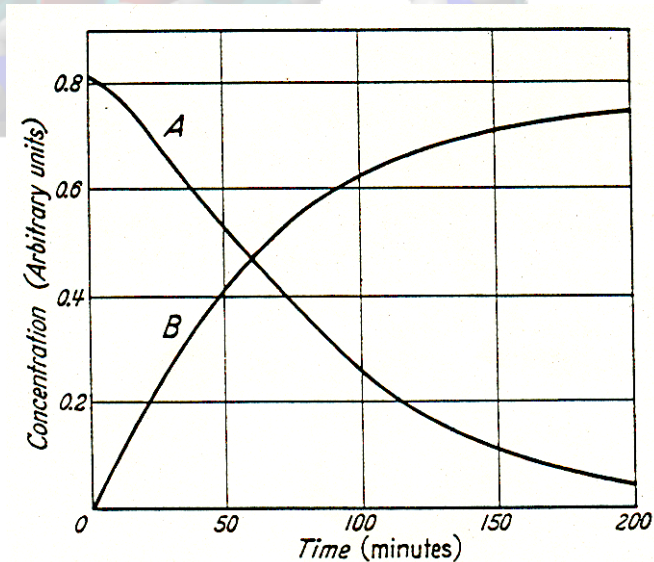




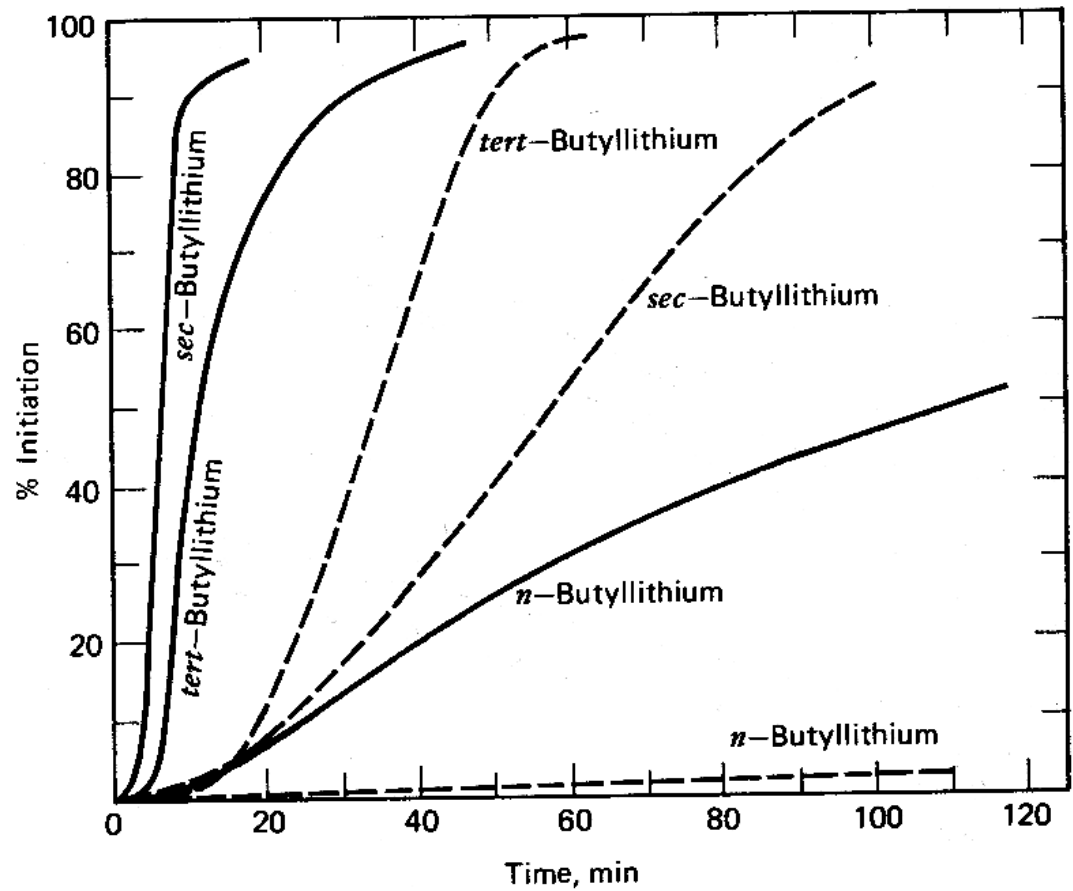


## Κινητική Ανιοντικού Πολυμερισμού: Πολυμερισμός Στυρενίου με *n*-Βουτυλολίθιο σε Βενζόλιο

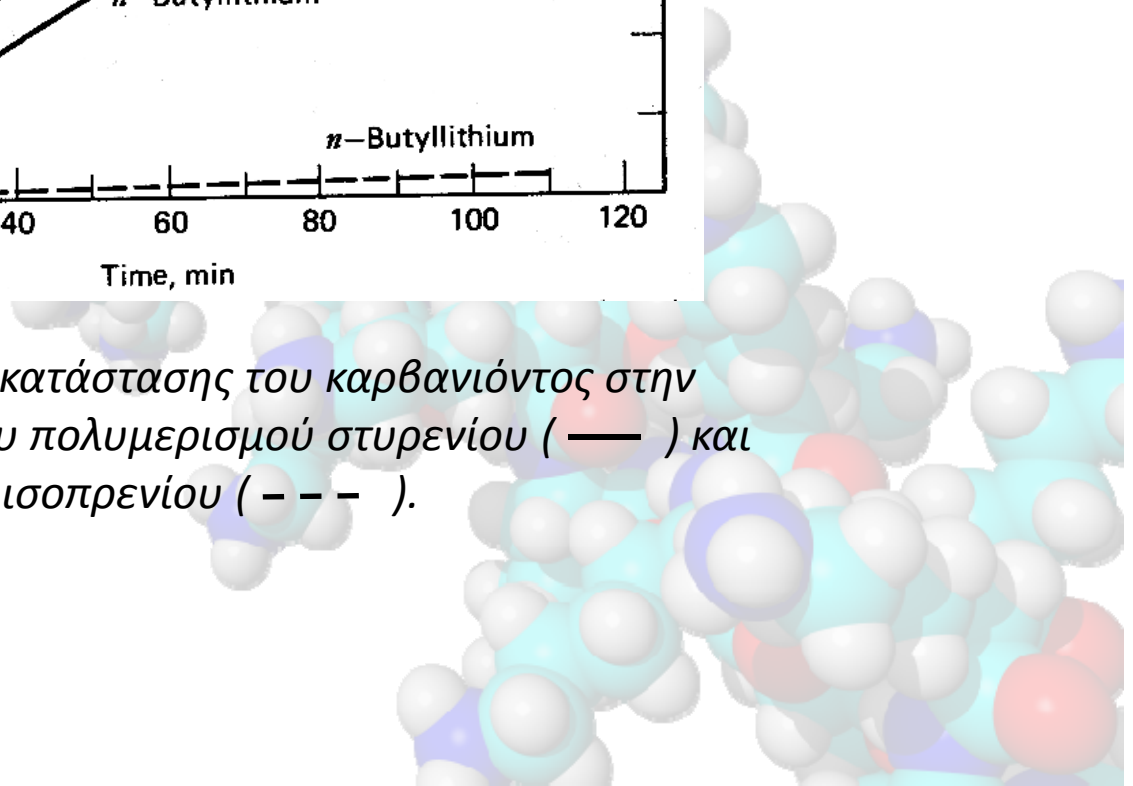
Η κινητική του πολυμερισμού στυρενίου παρακολουθήθηκε φασματοφωτομετρικά, αφού το ανιόν του στυρυλολιθίου απορροφάει στα 334 nm, ενώ το μονομερές απορροφάει στα 291 nm



*Κινητική μελέτη της δημιουργίας στυρυλολιθίου (B) και ταυτόχρονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονομερούς (A)*



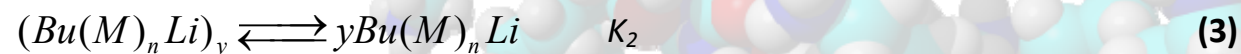
Επίδραση της υποκατάστασης του καρβανιόντος στην ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού στυρενίου ( — ) και του ισοπρενίου ( - - - ).



Η διαδικασία της έναρξης περιλαμβάνει δύο αντιδράσεις, μία η διάσπαση των συσσωματωμάτων του απαρχητή και μία της αντίδρασης με το μονομερές:



Η διαδικασία της διάδοσης περιλαμβάνει και αυτή δύο αντιδράσεις, μία της διάσπασης των συσσωματωμάτων του στυρυλολιθίου και μία της αντίδρασης διάδοσης:



Όπου BuLi το βουτυλολίθιο,  $K_1$  και  $K_2$  οι σταθερές διάσπασης των συσσωματωμάτων του απαρχητή και του στυρυλολιθίου, αντίστοιχα,  $x$ ,  $n$  οι βαθμοί συσσωμάτωσης του απαρχητή και των καρβανιόντων των μονομερών, αντίστοιχα, καθώς και  $k_i$  και  $k_p$  οι σταθερές έναρξης και διάδοσης, αντίστοιχα.

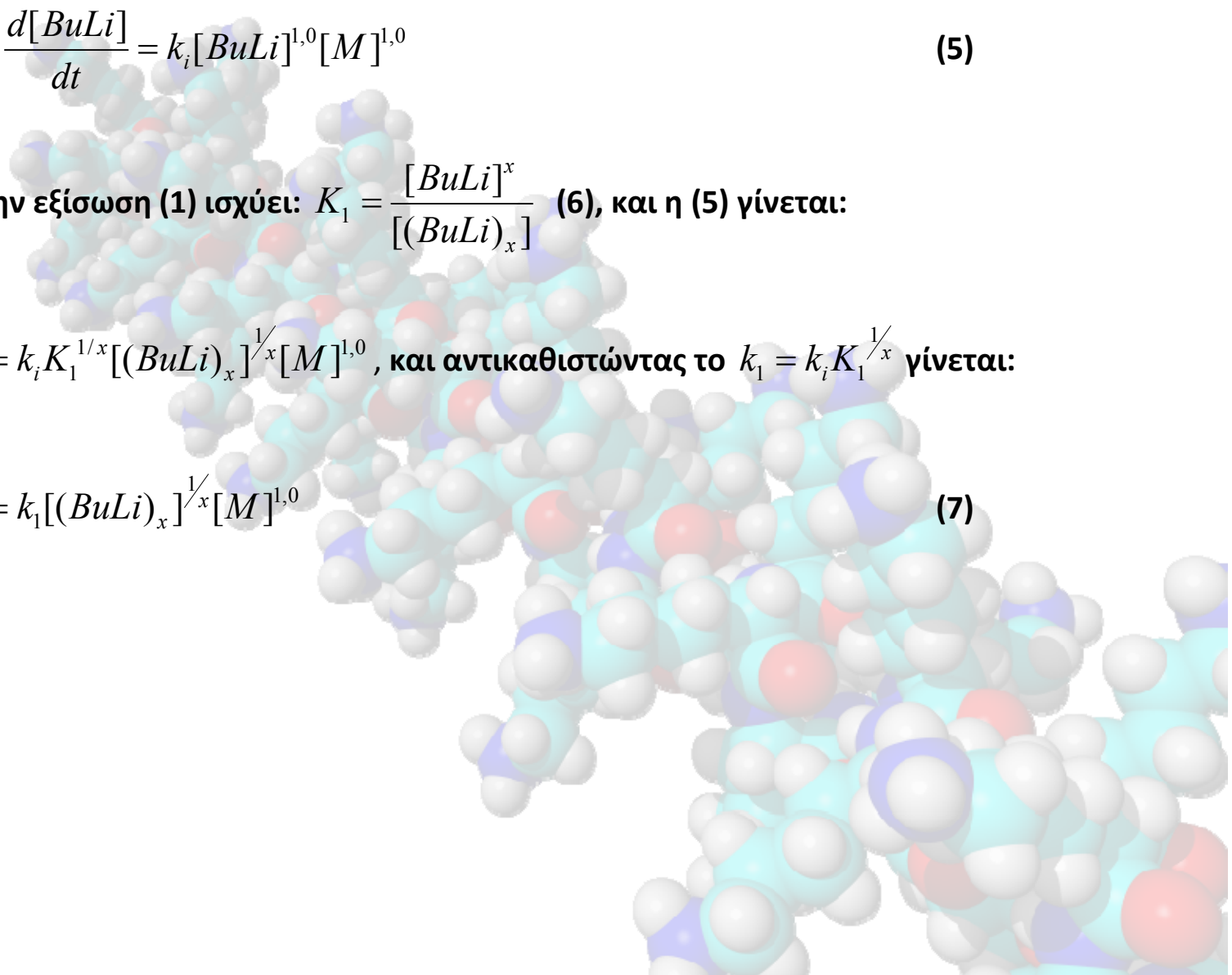
Οι εξισώσεις της κινητικής της έναρξης, από την εξίσωση (2) είναι:

Έναρξη: 
$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_i[BuLi]^{1,0}[M]^{1,0} \quad (5)$$

Όμως από την εξίσωση (1) ισχύει:  $K_1 = \frac{[BuLi]^x}{[(BuLi)_x]}$  (6), και η (5) γίνεται:

$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_i K_1^{1/x} [(BuLi)_x]^{1/x} [M]^{1,0}$$
, και αντικαθιστώντας το  $k_1 = k_i K_1^{1/x}$  γίνεται:

$$-\frac{d[BuLi]}{dt} = k_1 [(BuLi)_x]^{1/x} [M]^{1,0} \quad (7)$$





Κατά παρόμοιο τρόπο έχουμε και για την διάδοση:

$$\text{Διάδοση: } -\frac{d[M]}{dt} = k_p [Bu(M)_n Li]^{1,0} [M]^{1,0} \quad (8)$$

Όμως από την (3) ισχύει:  $K_2 = \frac{[Bu(M_n)Li]^y}{[(Bu(M_n)Li)_y]}$  (9), και έτσι η (8) γίνεται:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p K_2^{1/y} [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \quad (10)$$

Όπου  $[(Bu(M)_n Li)_y]$  είναι η συγκέντρωση του συνόλου των ενεργών κέντρων, που ισούται με την συγκέντρωση των ενεργών κέντρων του απαρχητή, αφού ο ανιοντικός πολυμερισμός δεν έχει το στάδιο του τερματισμού.

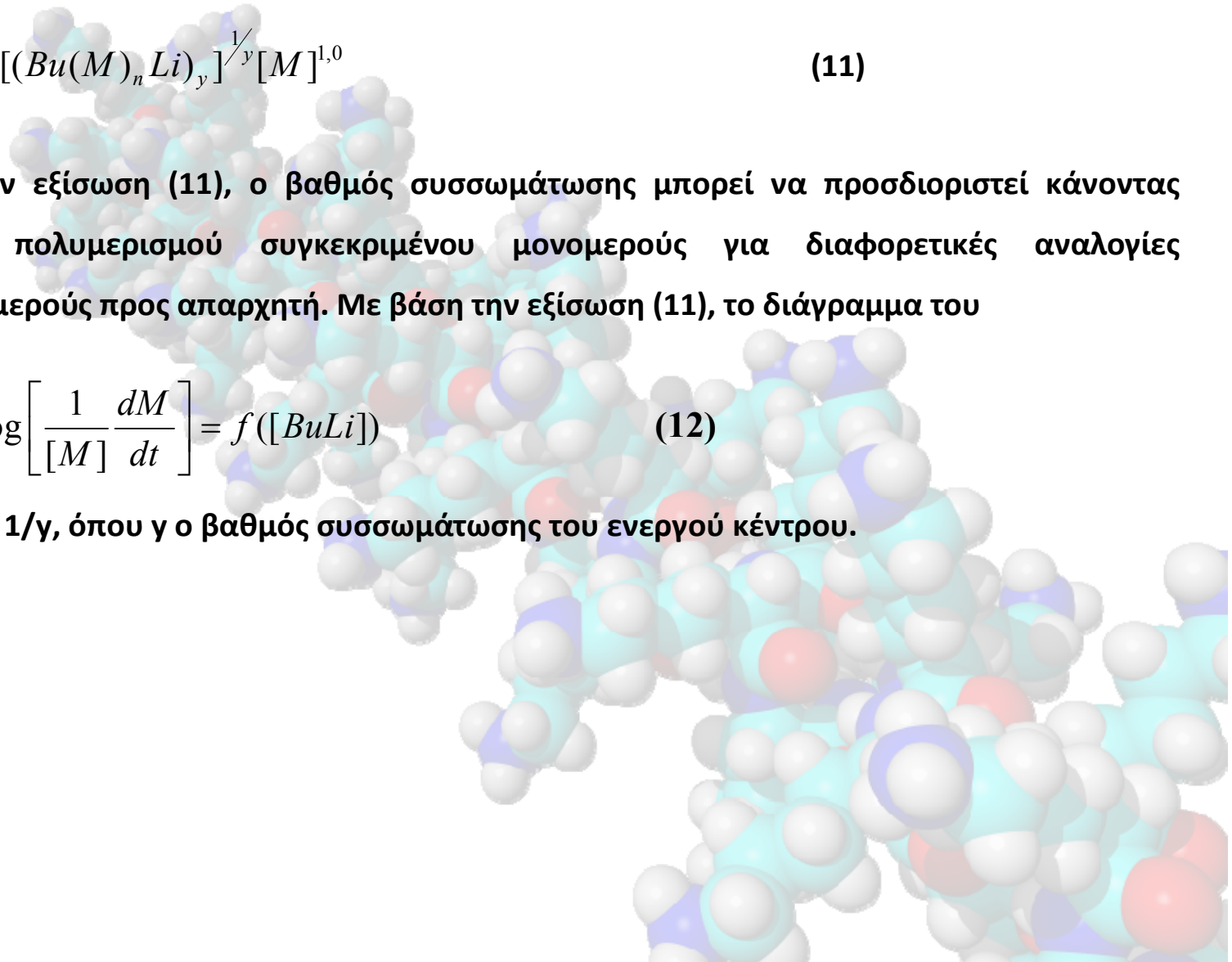
Στην (10), εάν αντικαταστήσουμε το  $k_2 = k_p K_2^{1/y}$  η (10) μετασχηματίζεται τελικά στην:

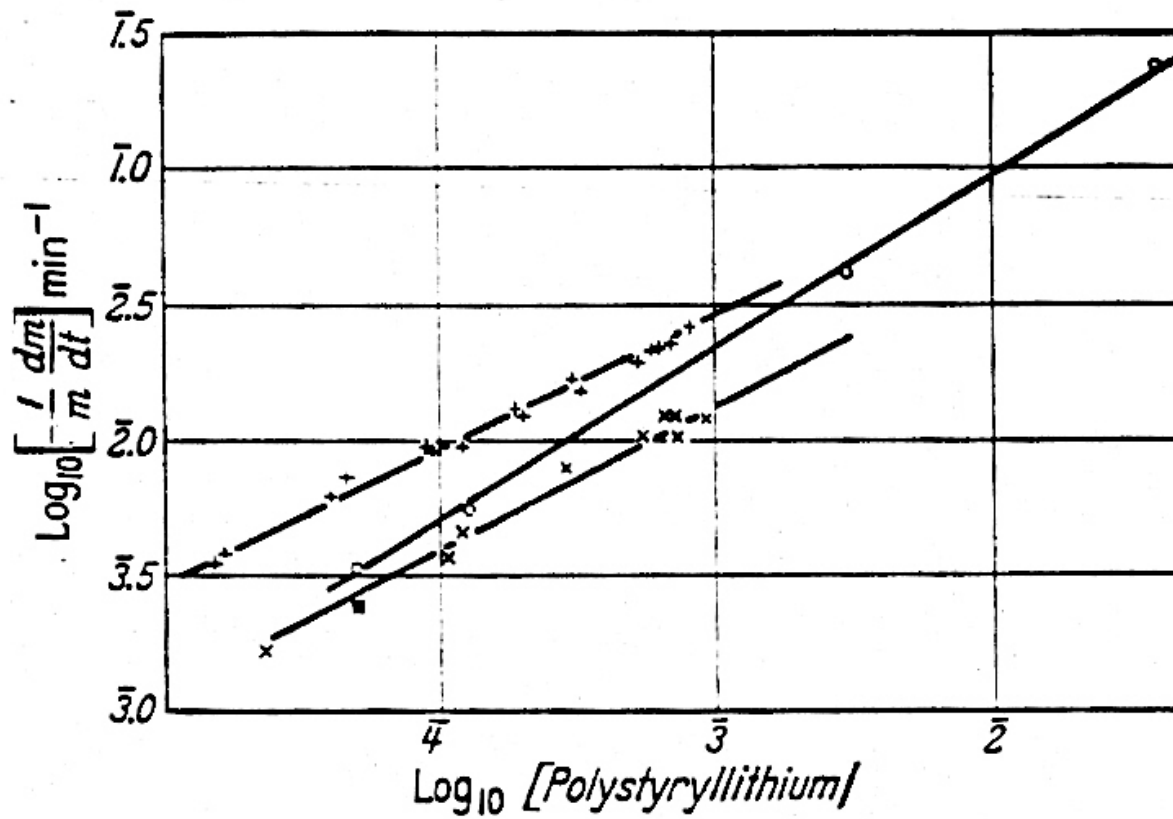
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \quad (11)$$

Με βάση την εξίσωση (11), ο βαθμός συσσωμάτωσης μπορεί να προσδιοριστεί κάνοντας κινητικές μελέτες πολυμερισμού συγκεκριμένου μονομερούς για διαφορετικές αναλογίες συγκέντρωσης μονομερούς προς απαρχητή. Με βάση την εξίσωση (11), το διάγραμμα του

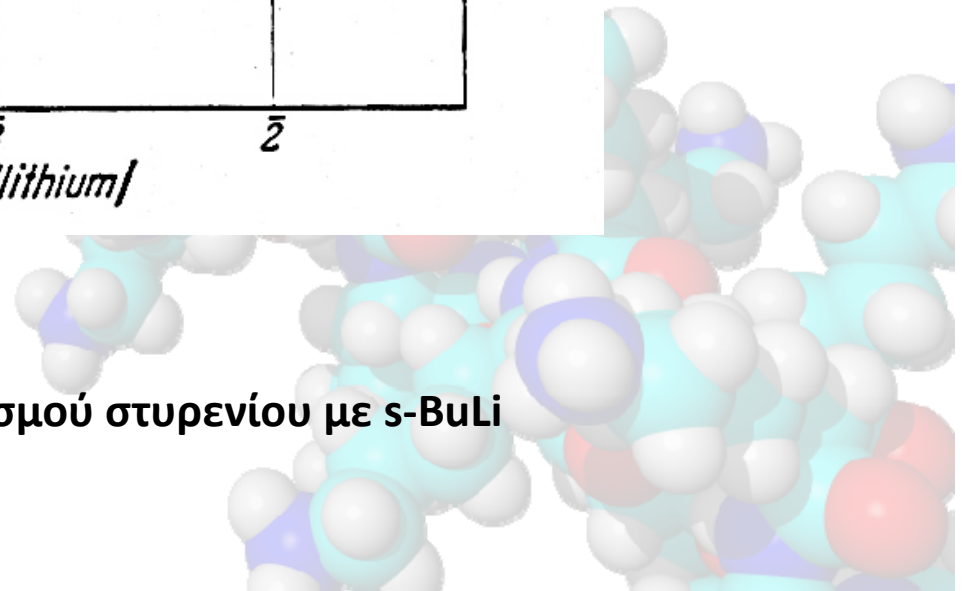
$$\log \left[ \frac{1}{[M]} \frac{dM}{dt} \right] = f([BuLi]) \quad (12)$$

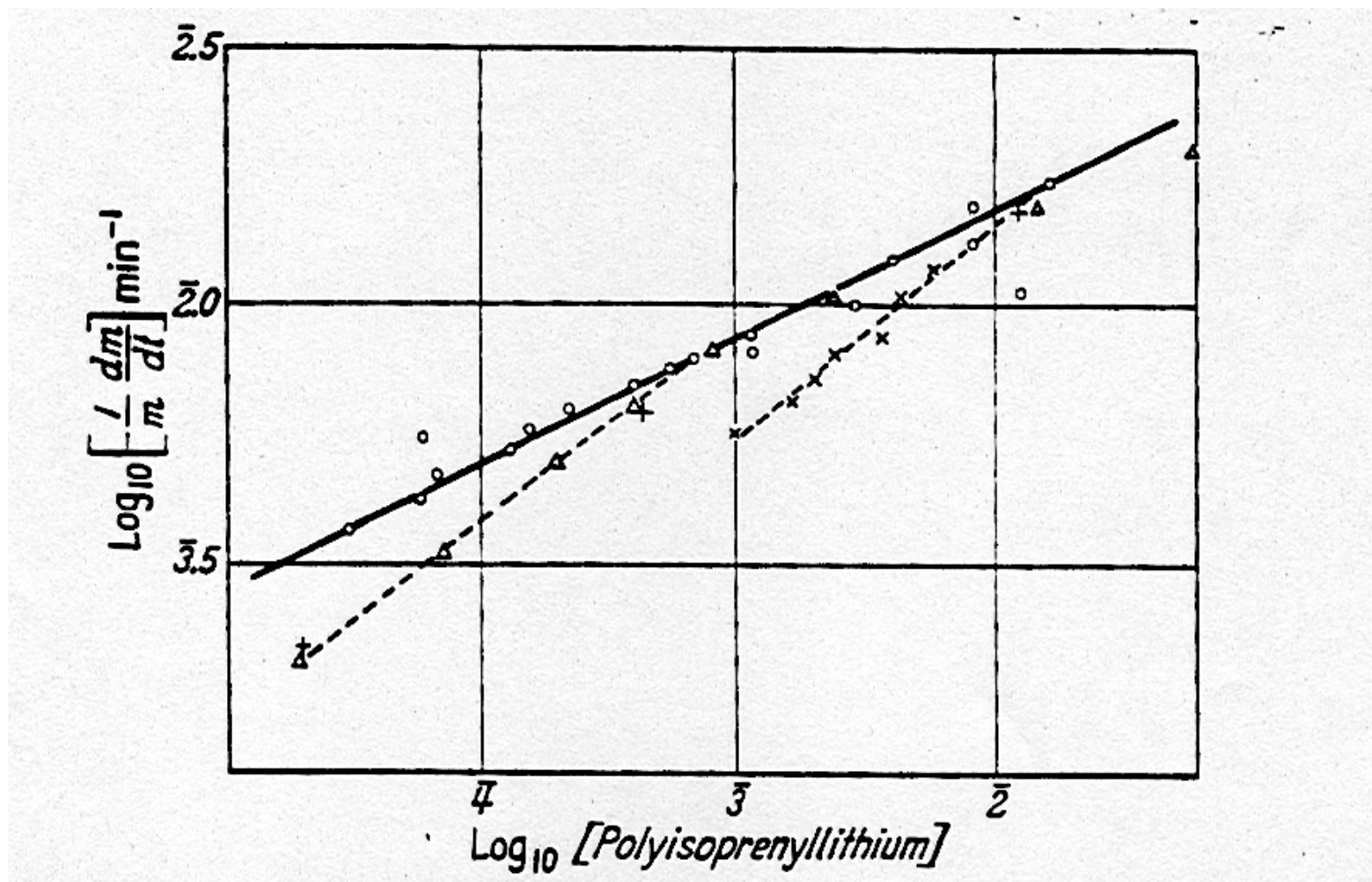
Θα έχει σαν κλίση το  $1/y$ , όπου  $y$  ο βαθμός συσσωμάτωσης του ενεργού κέντρου.



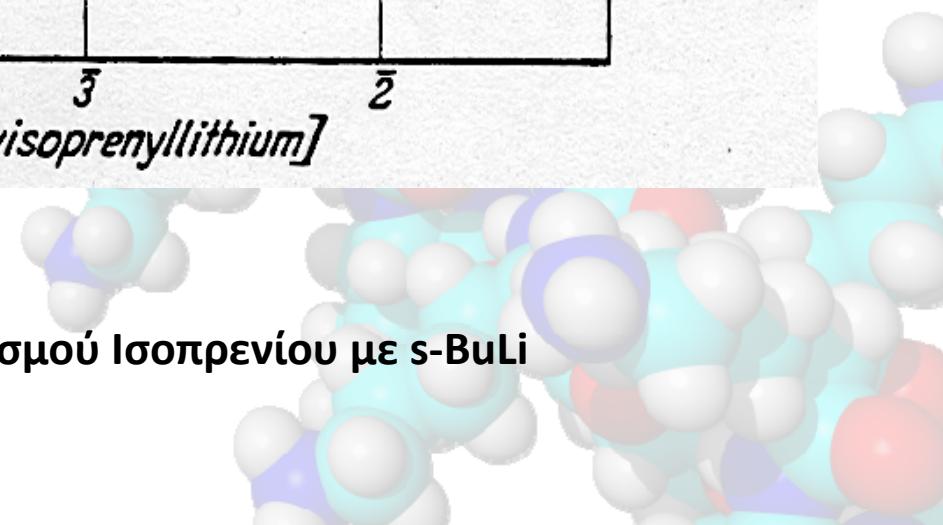


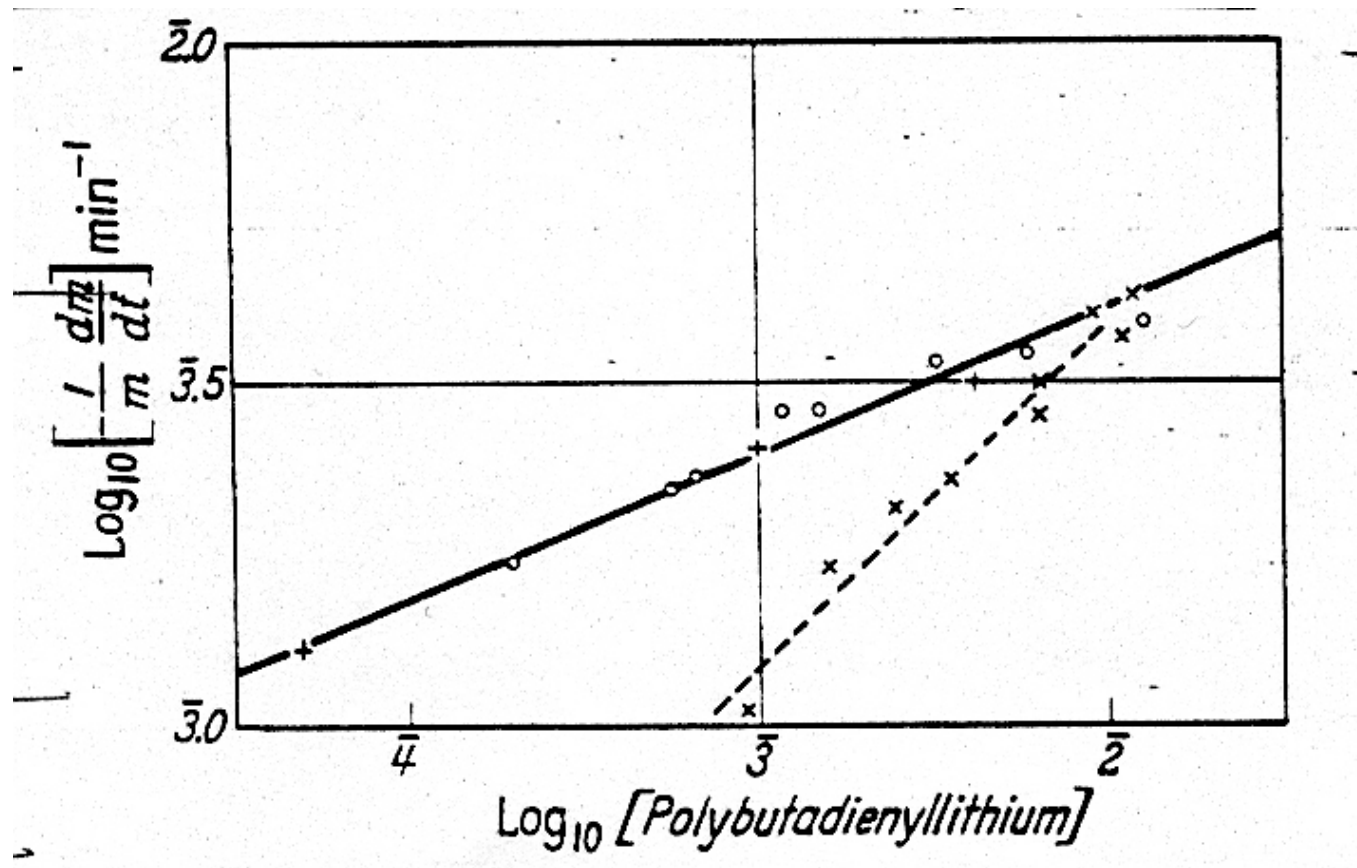
Κινητική Μελέτη πολυμερισμού στυρενίου με s-BuLi



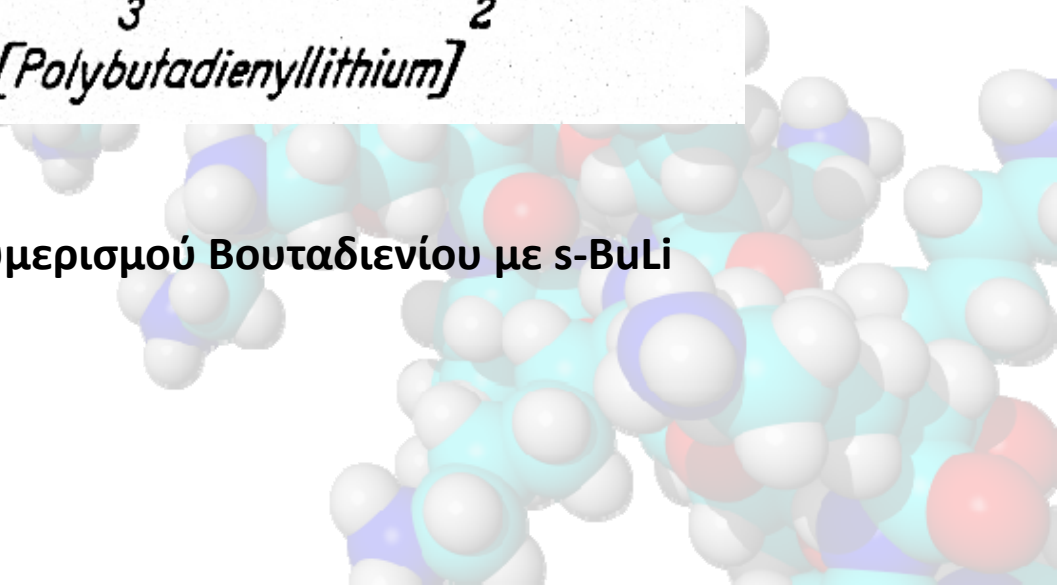


Κινητική Μελέτη πολυμερισμού Ισοπρενίου με s-BuLi





Κινητική Μελέτη πολυμερισμού Βουταδιενίου με s-BuLi





## Υπολογισμός Χρόνου Ημιζωής

Σαν χρόνος ημιζωής ορίζεται ο χρόνος ο οποίος απαιτείται να περάσει, έτσι ώστε η ποσότητα του αντιδρώντος συστατικού (μονομερούς) να μειωθεί στο μισό της αρχικής τιμής.

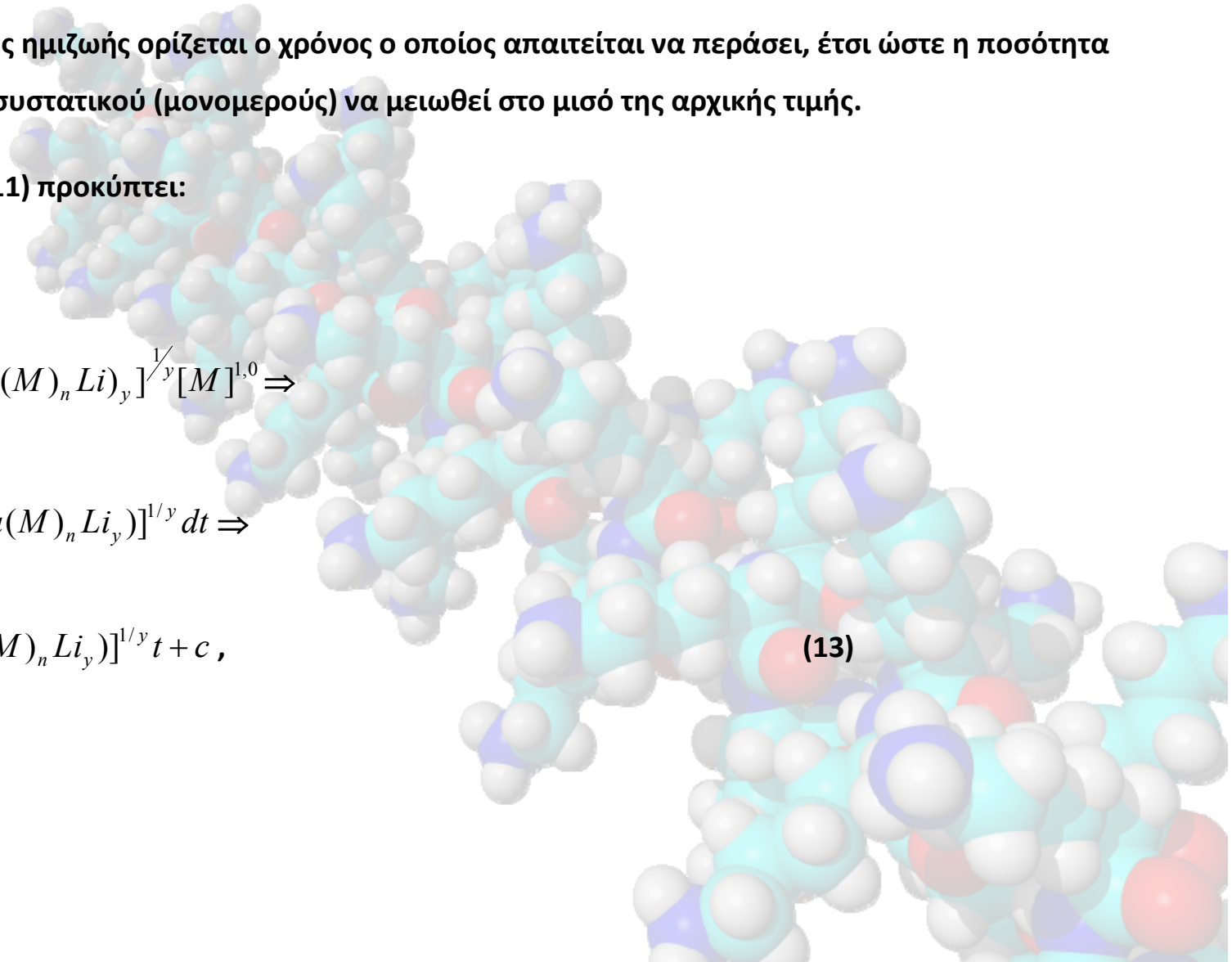
Από την (11) προκύπτει:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_2[(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} [M]^{1,0} \Rightarrow$$

$$-\frac{d[M]}{[M]} = k_2[(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} dt \Rightarrow$$

$$\ln[M] = k_2[(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} t + c ,$$

(13)





και για  $t=0$ ,  $[Li]=0 \Rightarrow c = \ln[M]_o$  (14)

(13), (14)  $\Rightarrow \ln[M] - \ln[M]_o = k_2 t [(Bu(M)_n Li_y)]^{1/y} \Rightarrow$

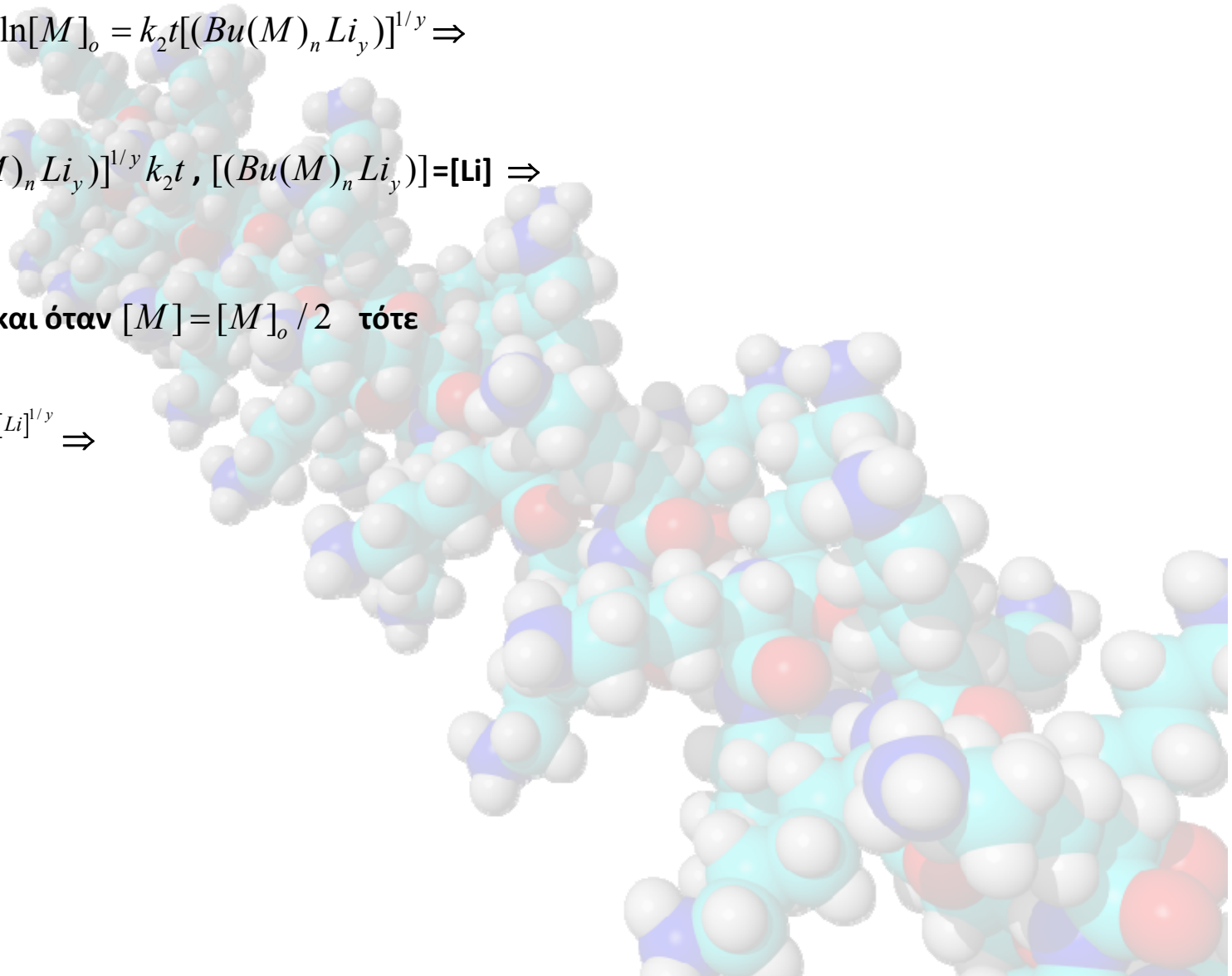
$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_o}\right) = [(Bu(M)_n Li_y)]^{1/y} k_2 t, [(Bu(M)_n Li_y)] = [Li] \Rightarrow$

$[M] = [M]_o e^{k_2 t [Li]^{1/y}}$  και όταν  $[M] = [M]_o / 2$  τότε

$[M]_o / 2 = [M]_o e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$

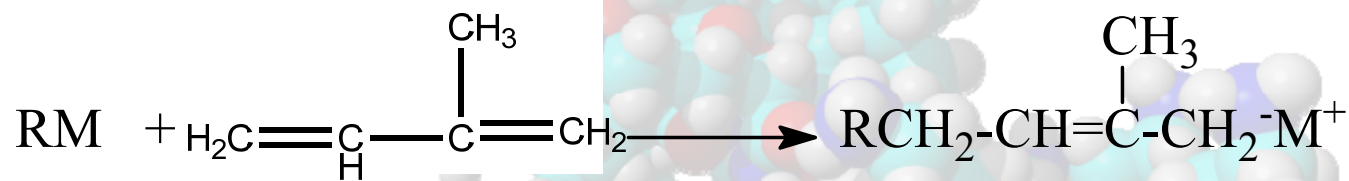
$1/2 = e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2 [Li]^{1/y}}$

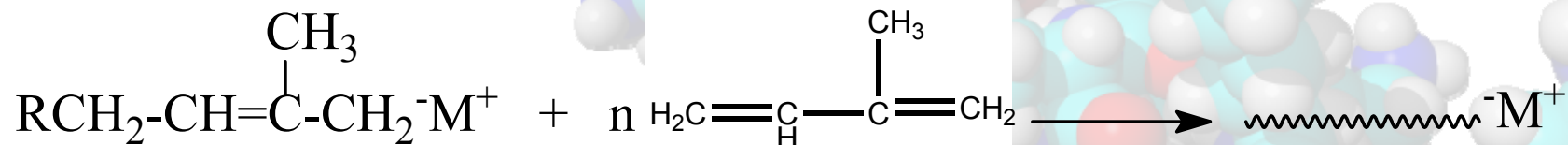


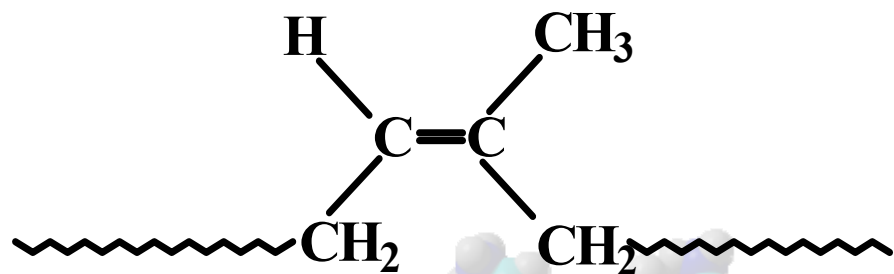
**Εκλογή συνθηκών ανιοντικού πολυμερισμού ισοπρενίου. Μικροδομή και πολυμοριακότητα.**

**Έναρξη:**

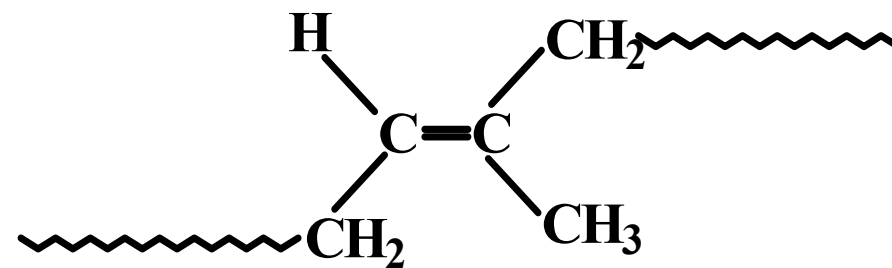


**Διάδοση:**

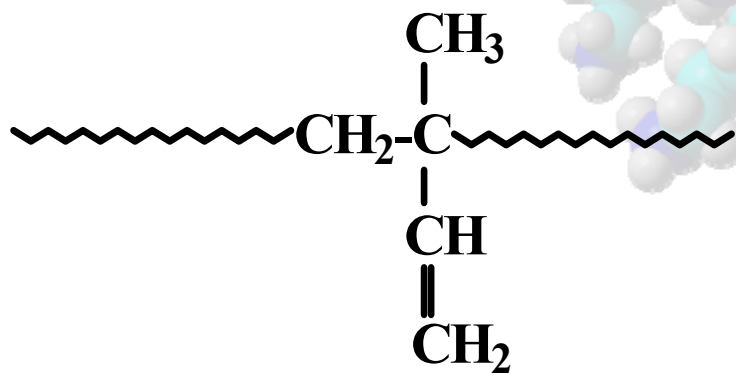




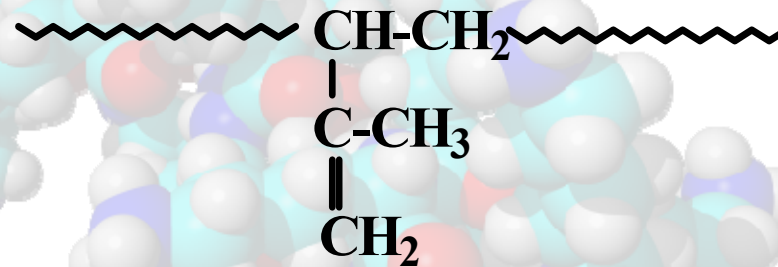
**(cis-1,4)**



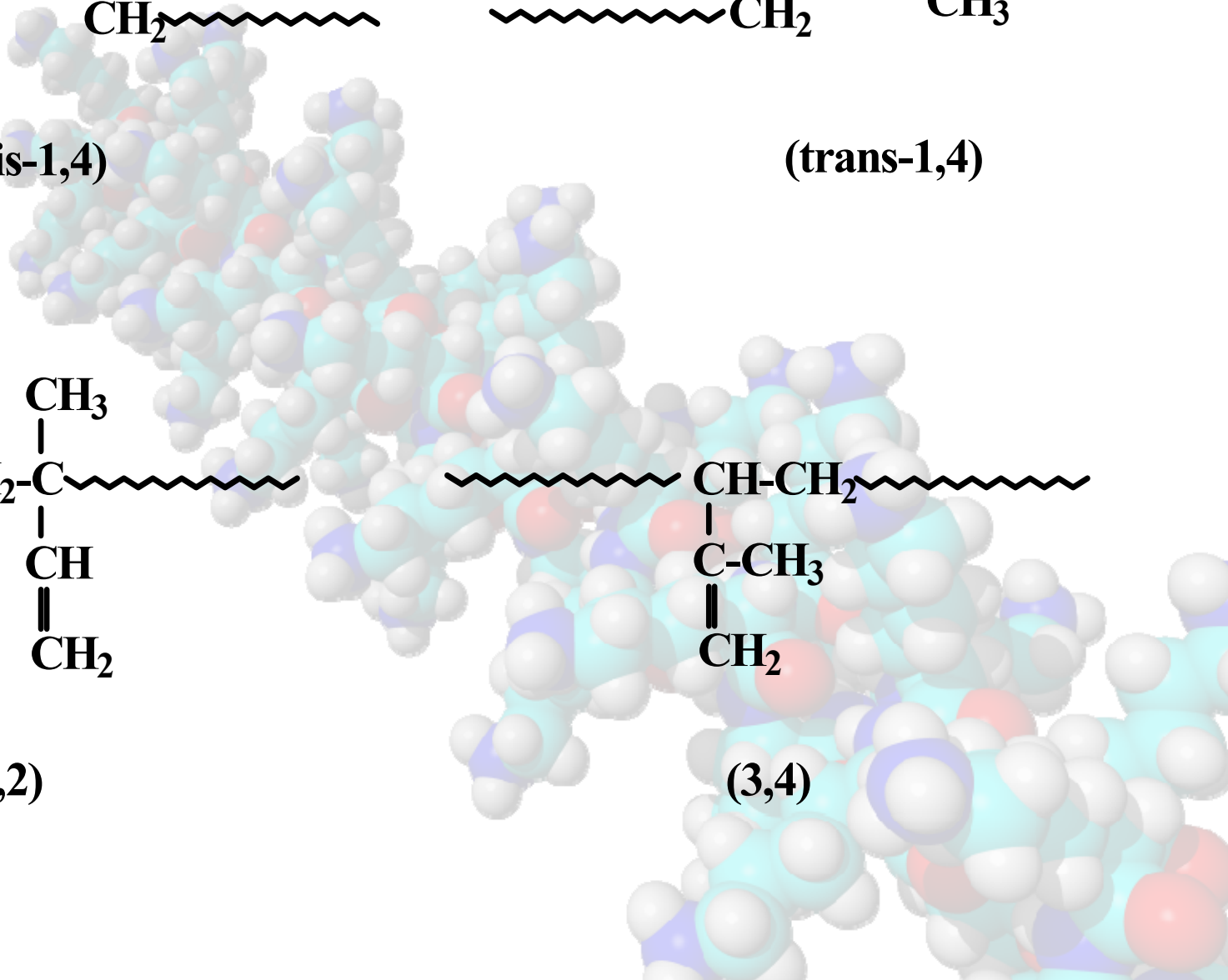
**(trans-1,4)**

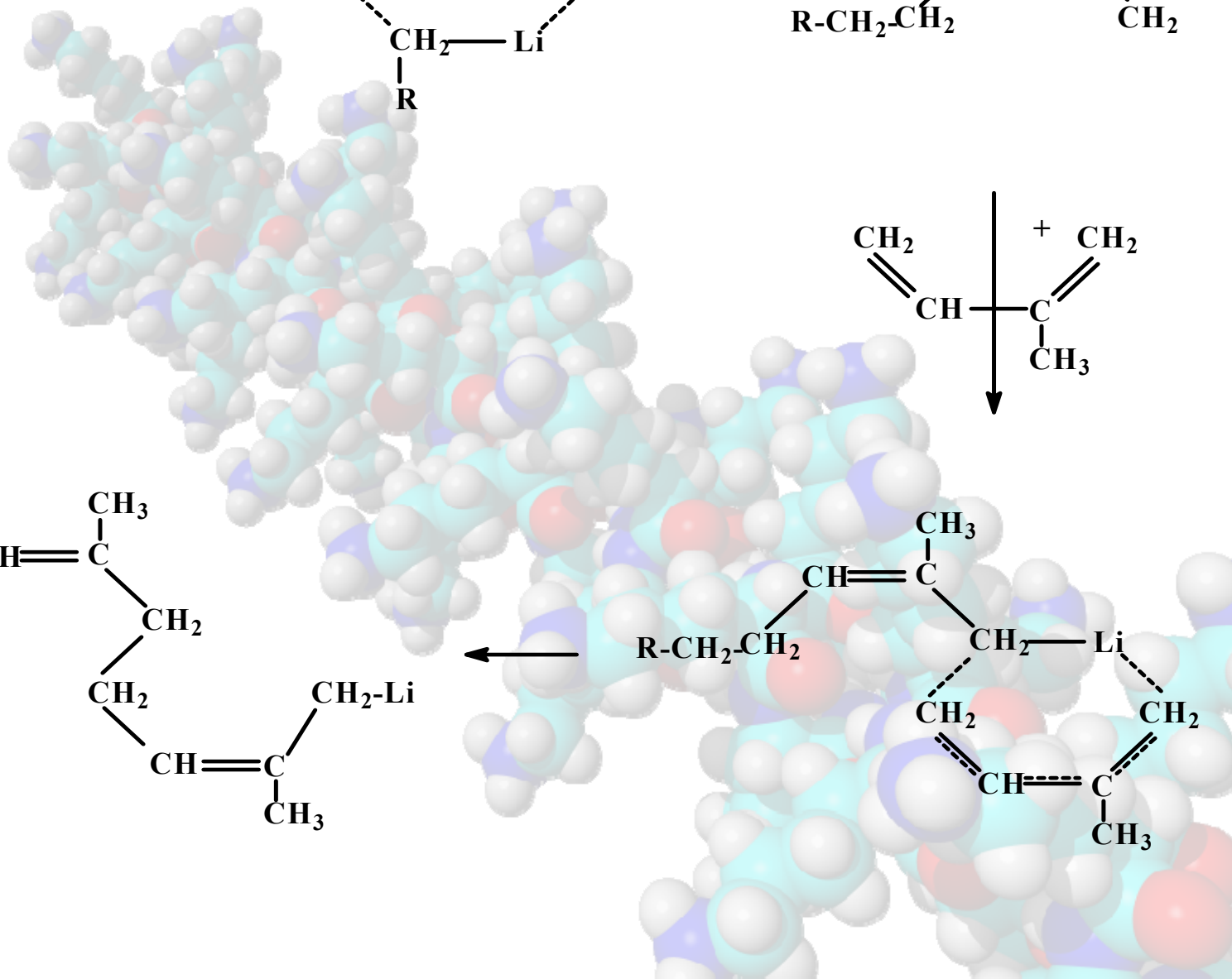
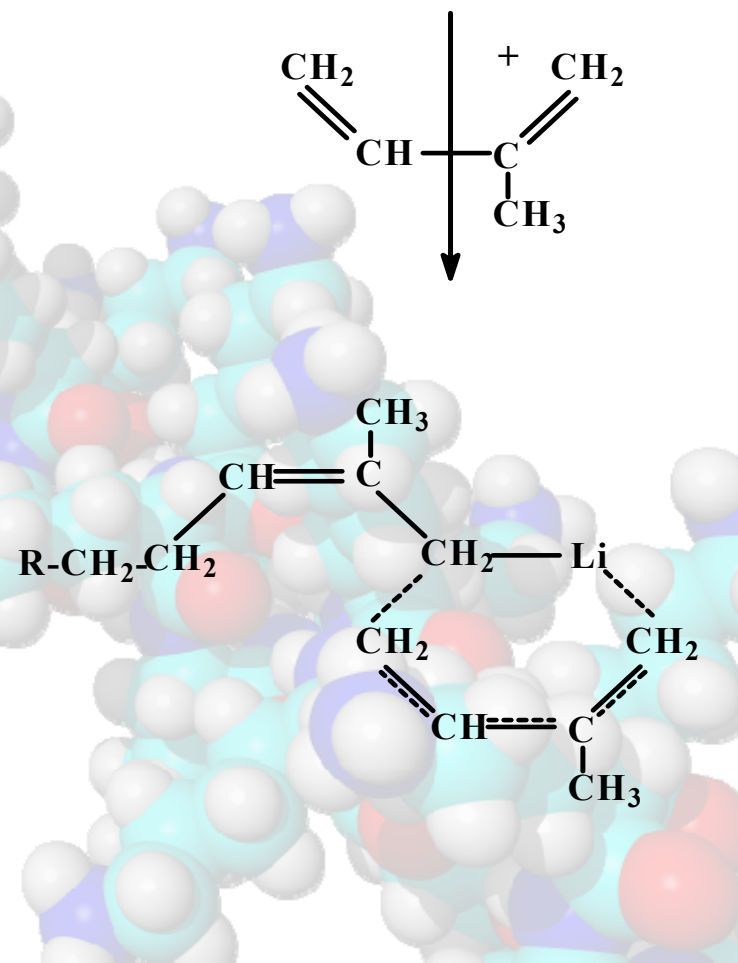
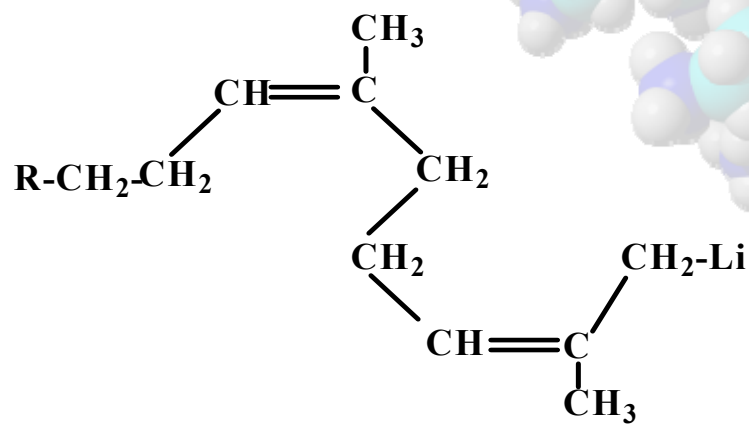
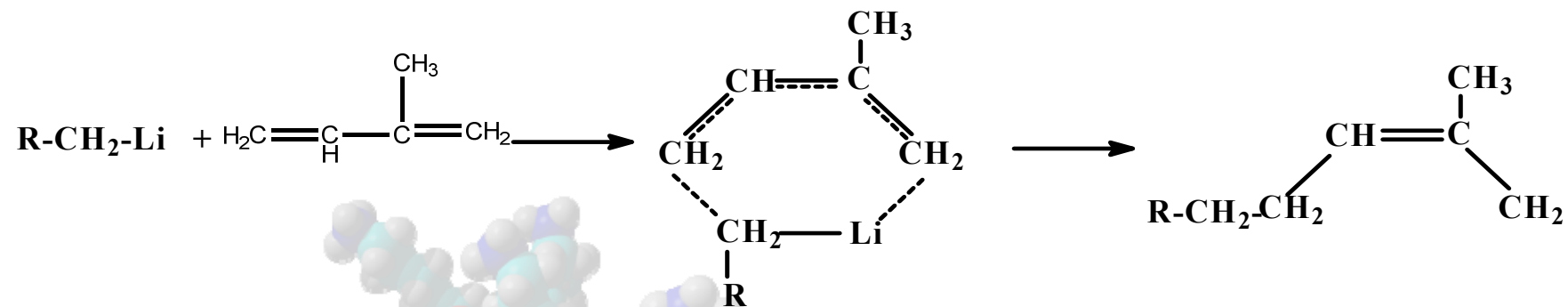


**(1,2)**

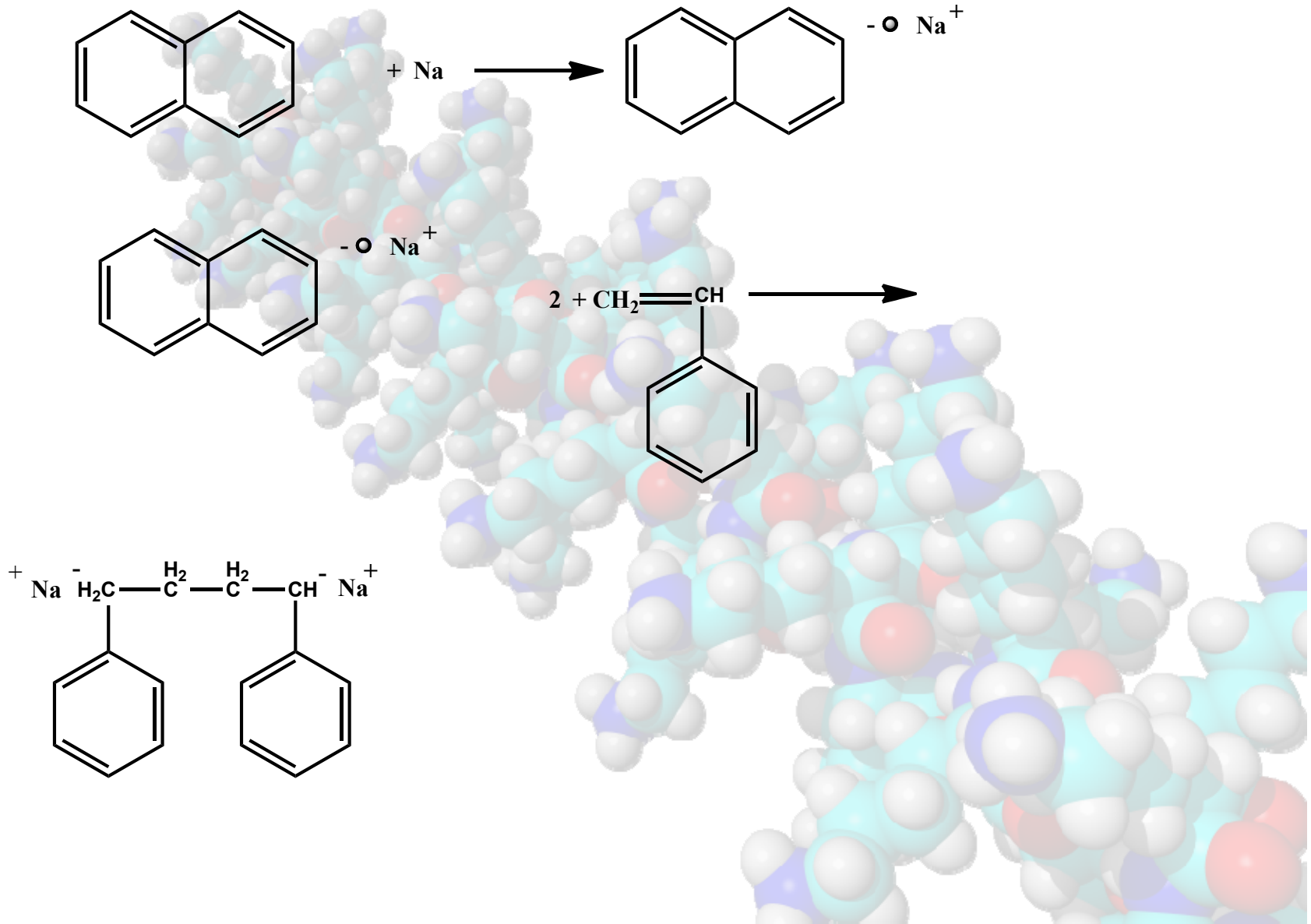


**(3,4)**

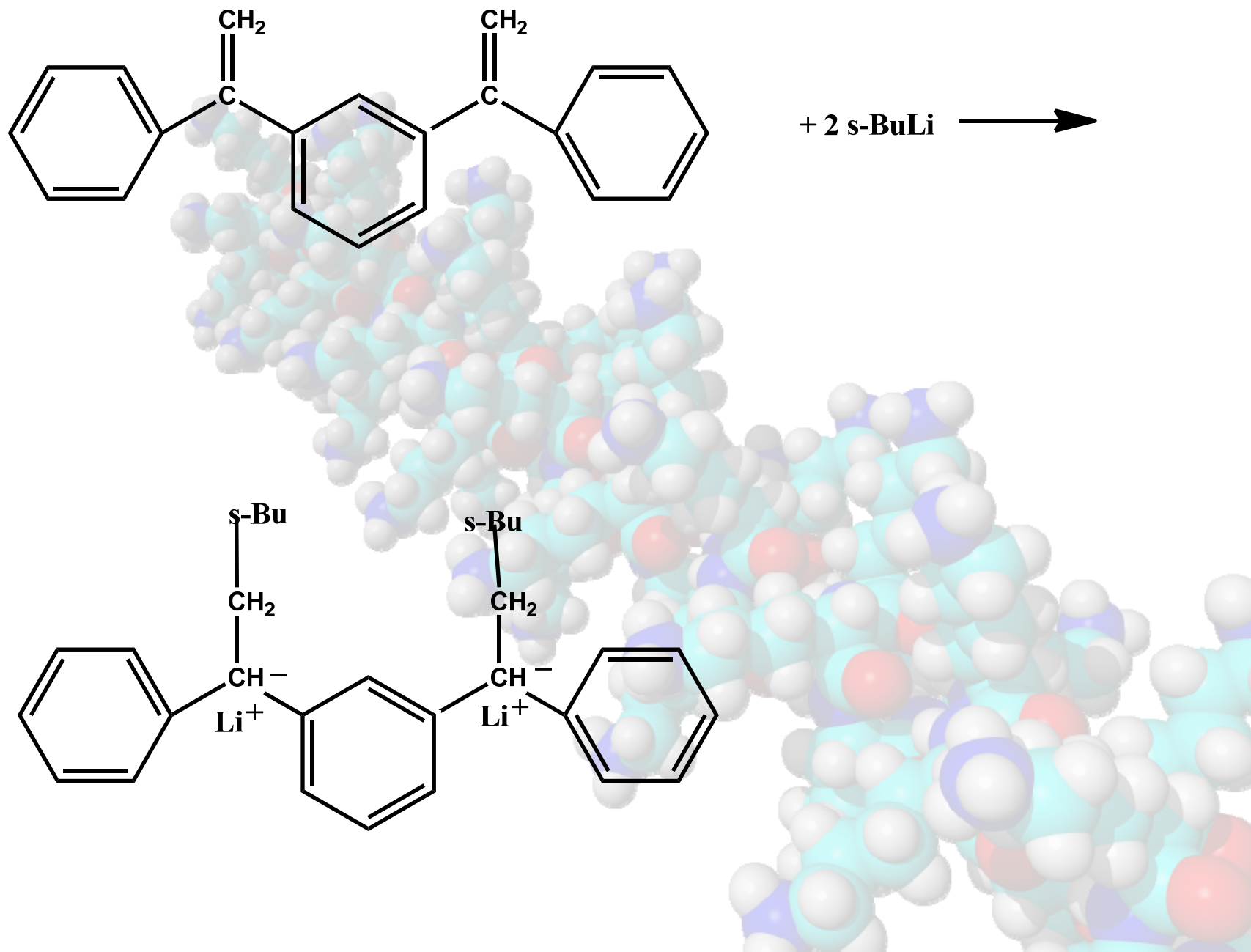




## Διδραστικοί Απαρχητές



## Διδραστικοί Απαρχητές





## Ασκήσεις

1. Σύνθεση 10 γρ. γραμμικού πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $10^5$ .
2. Σύνθεση αστεροειδούς ομοπολυμερούς πολυβουταδινίου με 4 κλάδους και συνολικό μοριακό βάρος  $4 \times 10^5$  gr/mol.
3. Σύνθεση μικτόκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς με δύο κλάδους πολυισοπρενίου με μοριακό βάρος  $20 \times 10^3$  gr/mol ο καθένας, και ενός κλάδου πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $10^4$  gr/mol (αντιδράσεις).
4. Σύνθεση του πολυ(αιθυλένιο-alt-προπυλένιο) κεφαλή-ουρά με μοριακό βάρος  $10^5$ .
5. Σύνθεση του πολύ(αιθυλένιο)-b- πολυ(αιθυλένιο-alt-προπυλένιο) με μοριακό βάρος πολυαιθυλενίου  $10^5$  και πολυ(αιθυλένιο-alt-προπυλένιο)  $20 \times 10^5$ .
6. Σύνθεση κατά συστάδες συμπολυμερούς πολυ(στυρενίου)-b-πολυ(ισοπρενίου) με Μοριακό βάρος της συστάδας PS  $10^4$  g/mol και της PI  $5 \times 10^4$  g/mol.
7. Σύνθεση κυκλικού πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $20 \times 10^4$  gr.mol.

8. Σύνθεση κατά συστάδες αστεροειδούς συμπολυμερούς με 4 κλάδους όπου κάθε κλάδος είναι ένα συμπολυμερές PS-b-PI με μοριακό βάρος  $10^4$  gr/mol για κάθε συστάδα και στον πυρήνα είναι το PI.

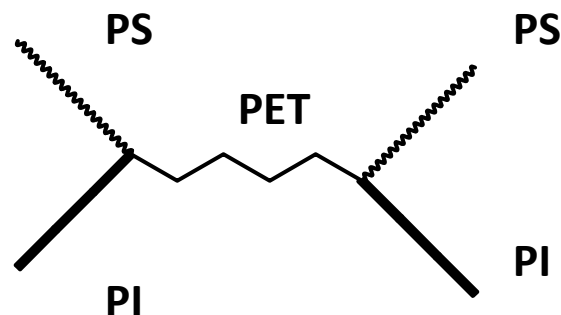
9. Σύνθεση κυκλικού συμπολυμερούς πολυβουταδιενίου και πολυστυρενίου με μοριακό βάρος  $10^4$  gr/mol για κάθε συστάδα.

10. Σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών πολυστυρενίου, πολυισοπρενίου, πολυβουταδιενίου με μοριακό βάρος κάθε συστάδας  $10^4$ .

11. Σύνθεση μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς με δύο κλάδους πολυστυρενίου και δύο κλάδους πολυβουταδιενίου, με μοριακό βάρος  $10^4$  για κάθε κλάδο.

12. Σύνθεση ασύμμετρου αστεροειδούς πολυισοπρενίου με 2 κλάδους  $10^4$  και ένα κλάδο  $2 \times 10^4$ .

13. Να παρασκευαστεί το παρακάτω συμπολυμερές:



$M_nPS = 10000, I < 1,1$

$M_nPI = 10000, I < 1,1$

$M_nPET = 1982, I = 2$

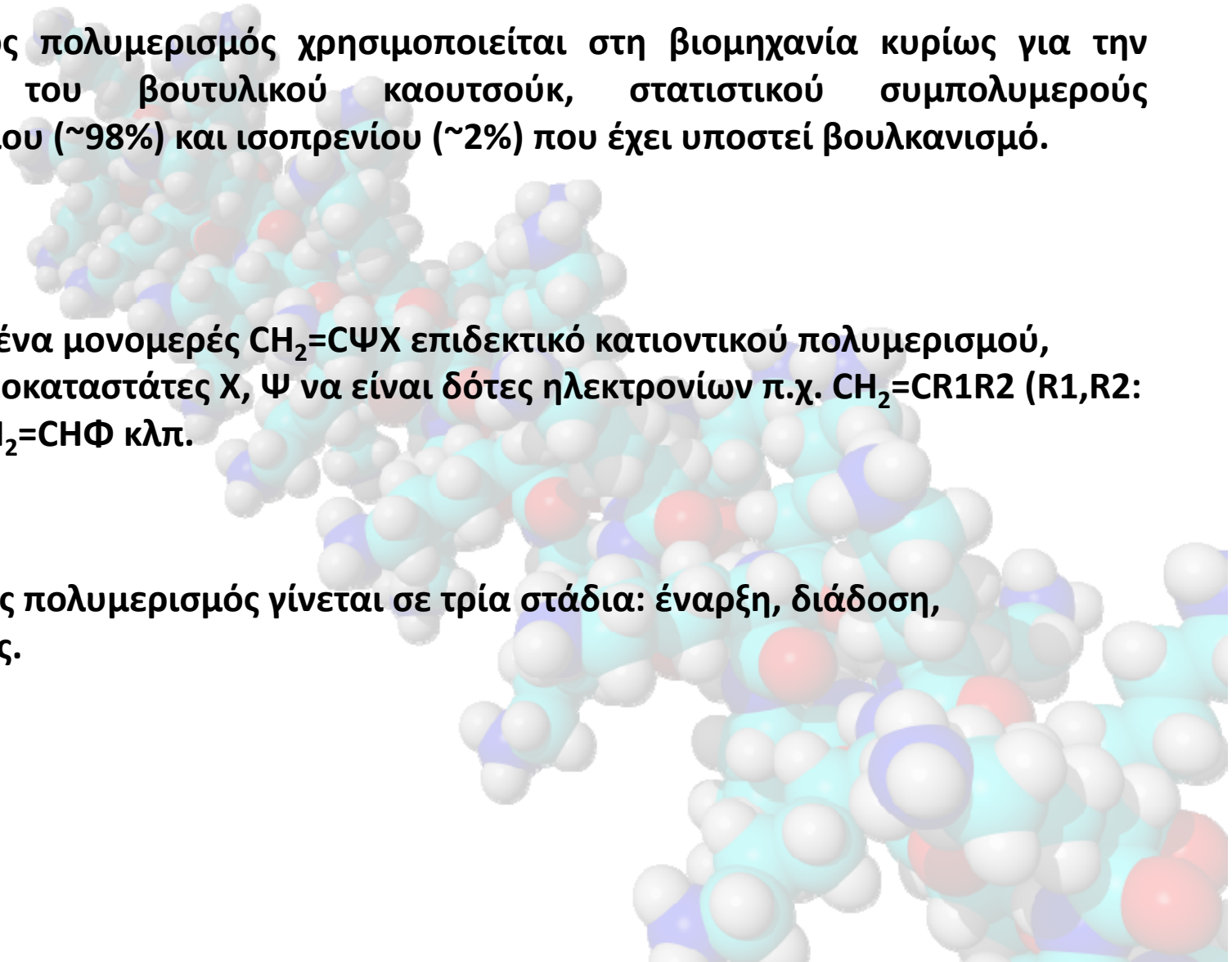
A 3D ball-and-stick model of a polymer chain, showing a long, flexible structure composed of repeating units. The atoms are represented by spheres of different colors: white for hydrogen, cyan for carbon, red for oxygen, and blue for nitrogen. The model is positioned behind a central text box.

# **ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ**

Ο κατιοντικός πολυμερισμός χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κυρίως για την παρασκευή του βουτυλικού καουτσούκ, στατιστικού συμπολυμερούς ισοβουτυλενίου (~98%) και ισοπρενίου (~2%) που έχει υποστεί βουλκανισμό.

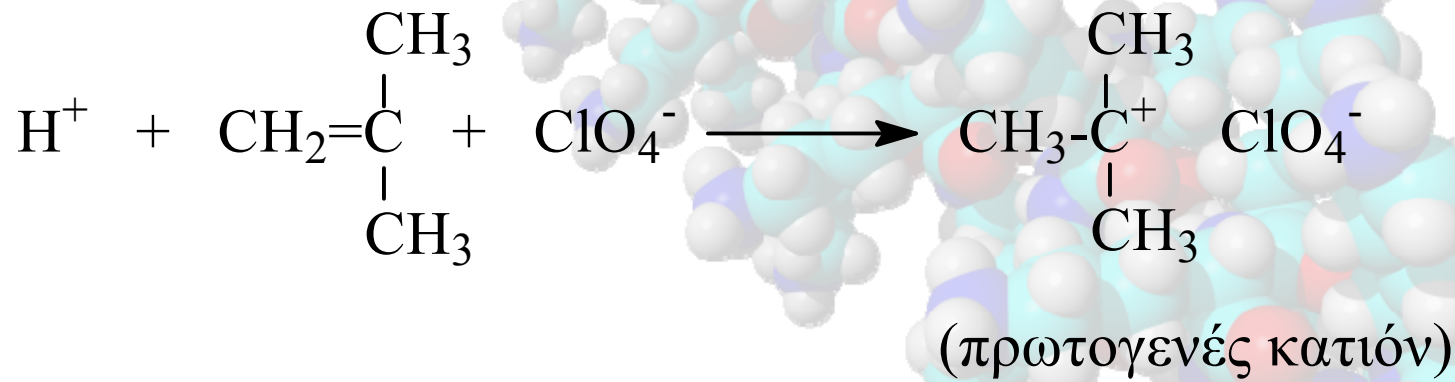
Για να είναι ένα μονομερές  $\text{CH}_2=\text{C}\Psi\text{X}$  επιδεκτικό κατιοντικού πολυμερισμού, πρέπει οι υποκαταστάτες  $\text{X}$ ,  $\Psi$  να είναι δότες ηλεκτρονίων π.χ.  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$  ( $\text{R}_1, \text{R}_2$ : αλκύλια),  $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$  κλπ.

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



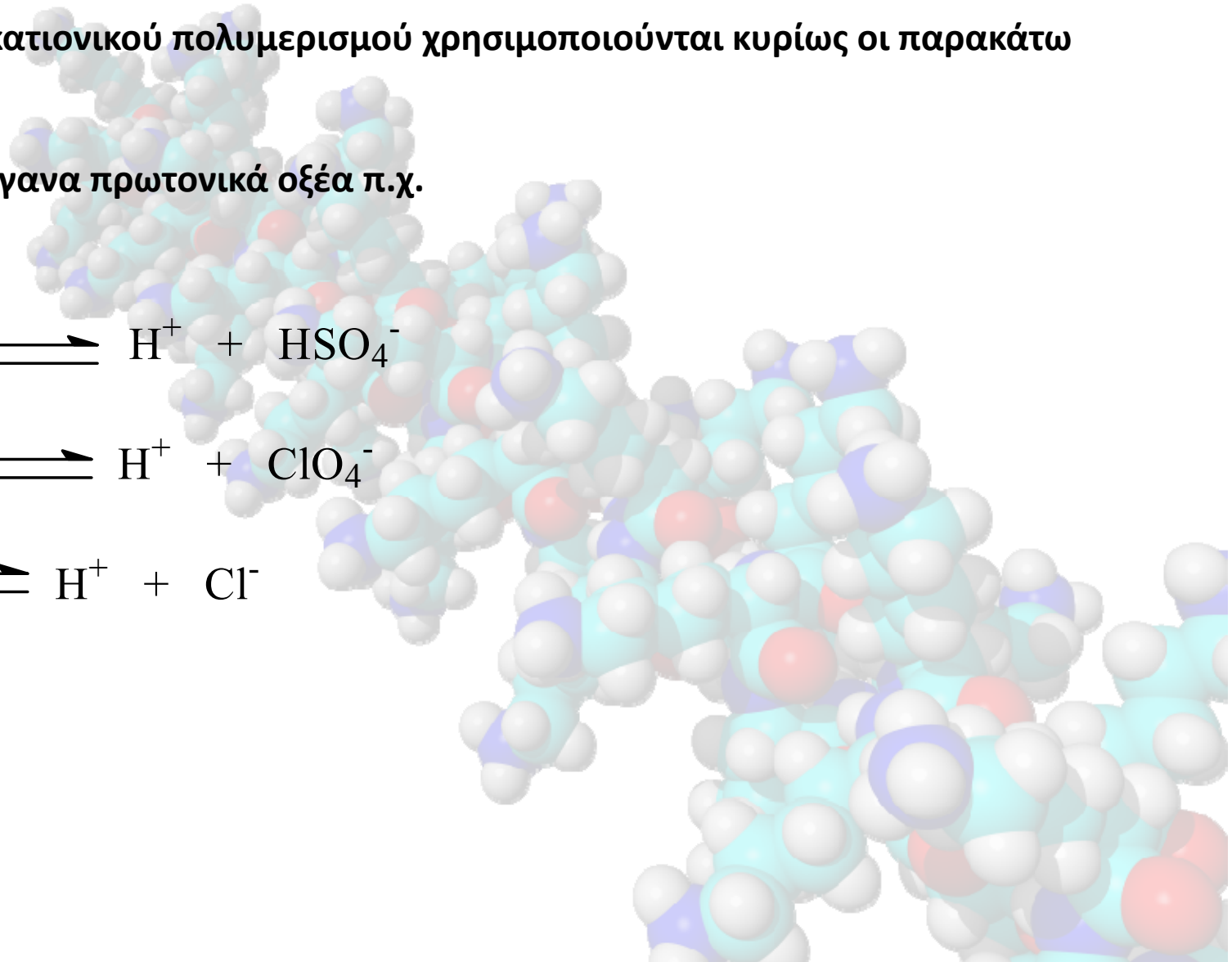
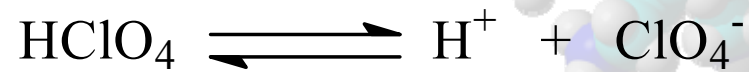
## Έναρξη

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



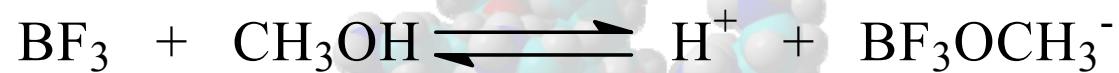
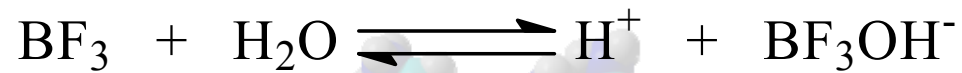
Ως απαρχητές κατιονικού πολυμερισμού χρησιμοποιούνται κυρίως οι παρακάτω ενώσεις:

α) Ισχυρά ανόργανα πρωτονικά οξέα π.χ.

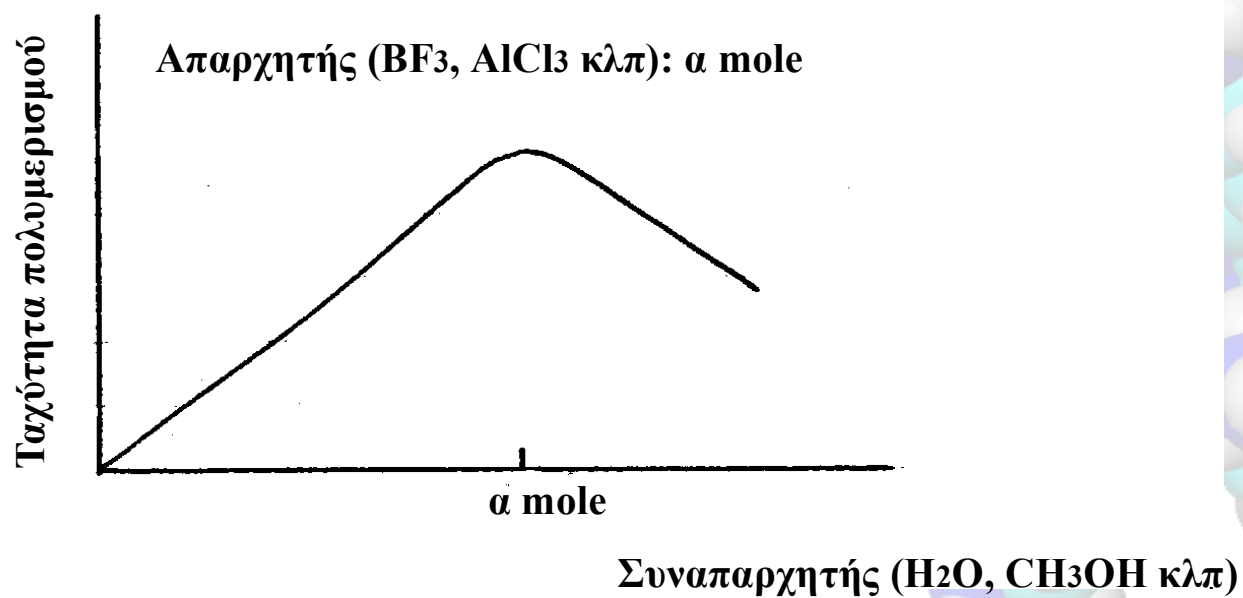




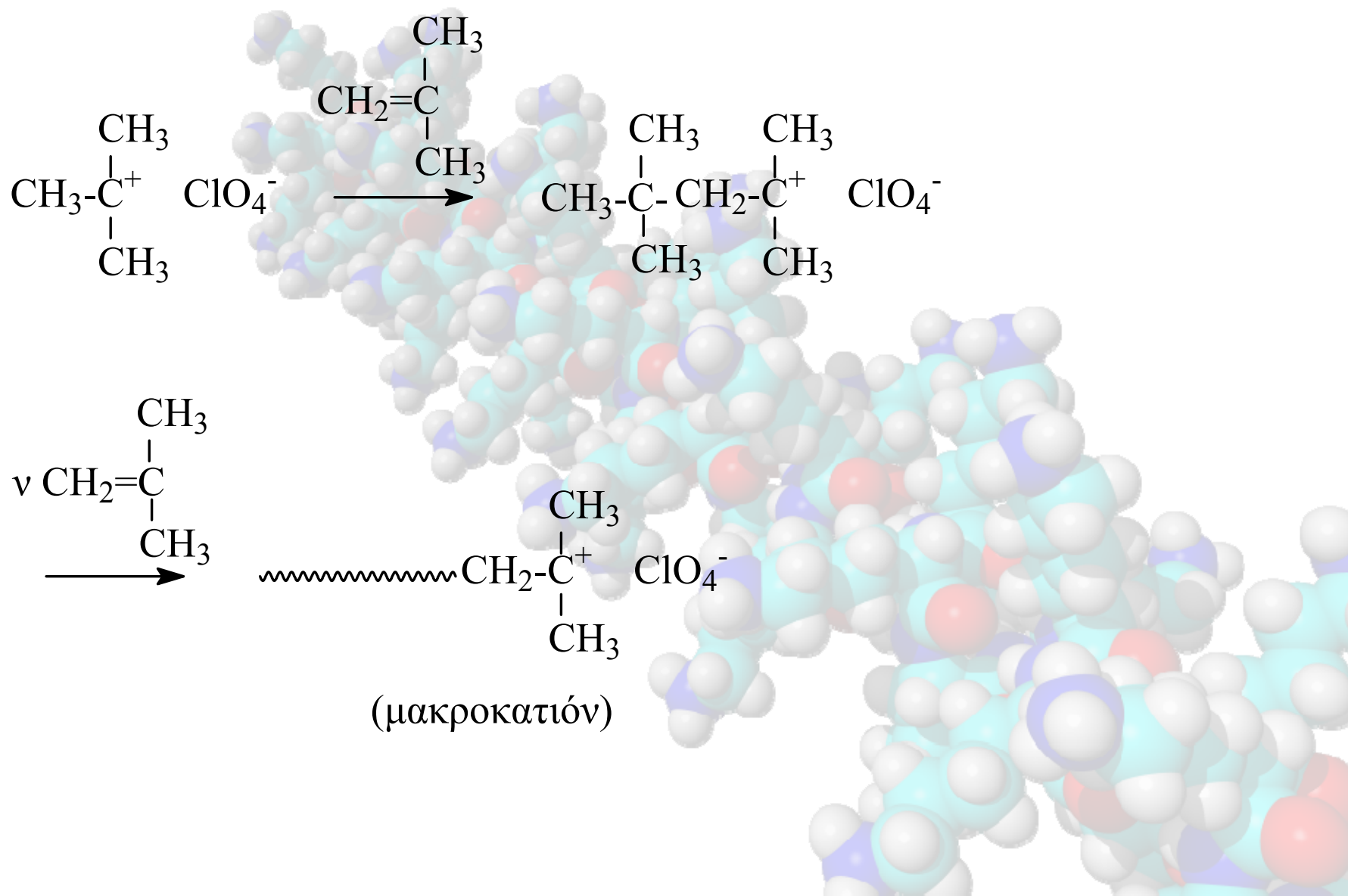
β) Σύμπλοκα οξέων Lewis π.χ.



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

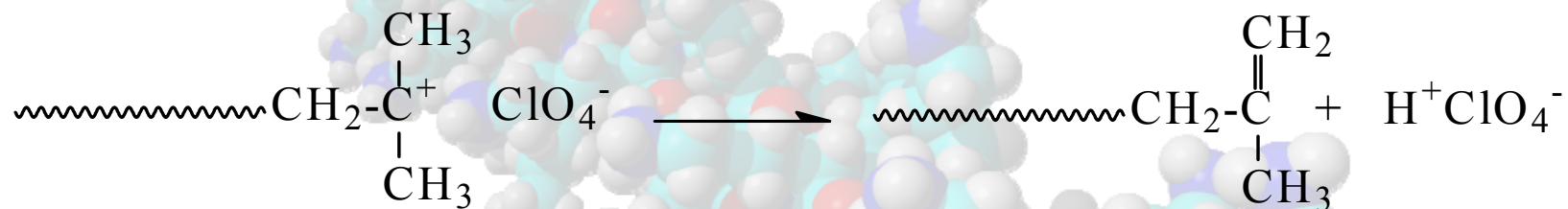


# Διάδοση

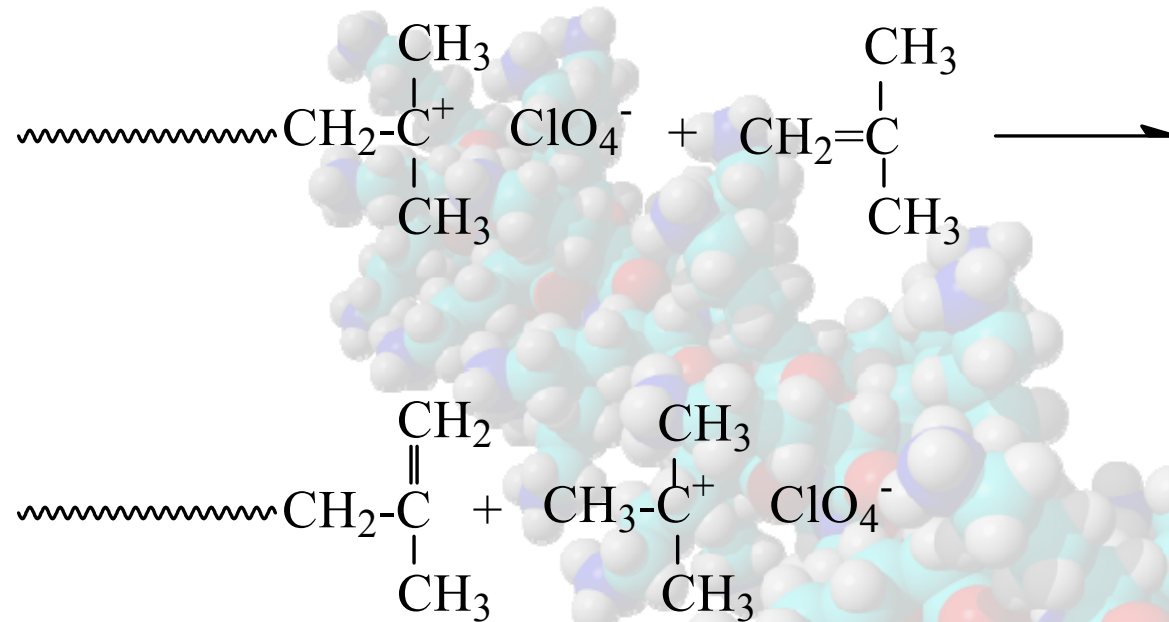


## Τερματισμός

Απόσπαση H<sup>(+)</sup>:



## Μεταφορά H<sup>(+)</sup> από το μακροκατιόν στο μονομερές

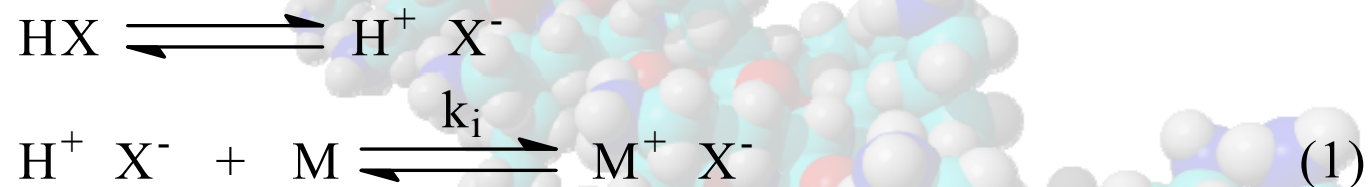


Οι αντιδράσεις μεταφοράς, που μειώνουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς και αυξάνουν την κατανομή μοριακών βαρών περιορίζονται κατά πολύ σε χαμηλές θερμοκρασίες (-80°C έως -100°C), γι' αυτό ο κατιοντικός πολυμερισμός γίνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες.

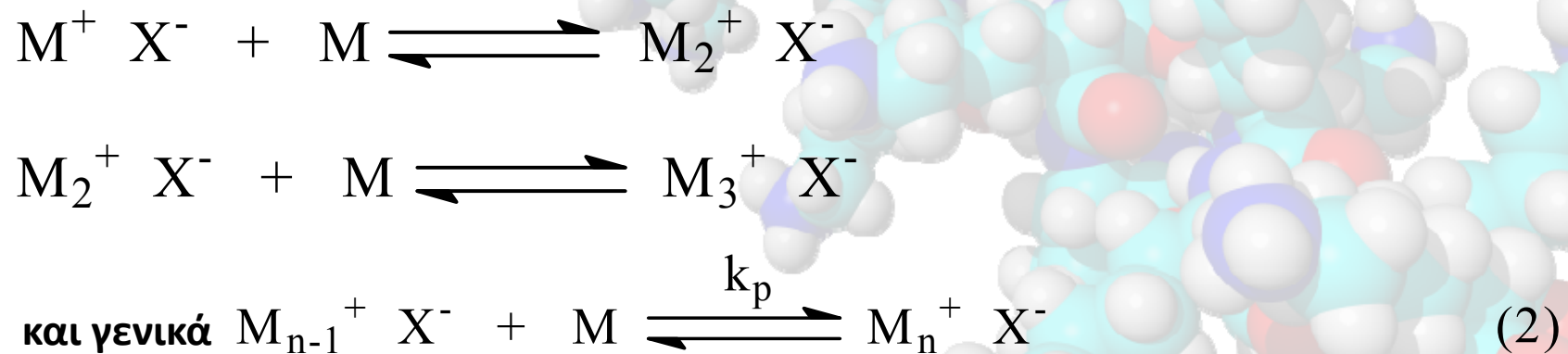
## Κινητική κατιοντικού πολυμερισμού

Η μεταφορά ενός μονομερούς  $M$  σε πολυμερές  $\Pi$  με τη βοήθεια ενός κατιοντικού απαρχητή  $HX$ , δίνεται από τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις:

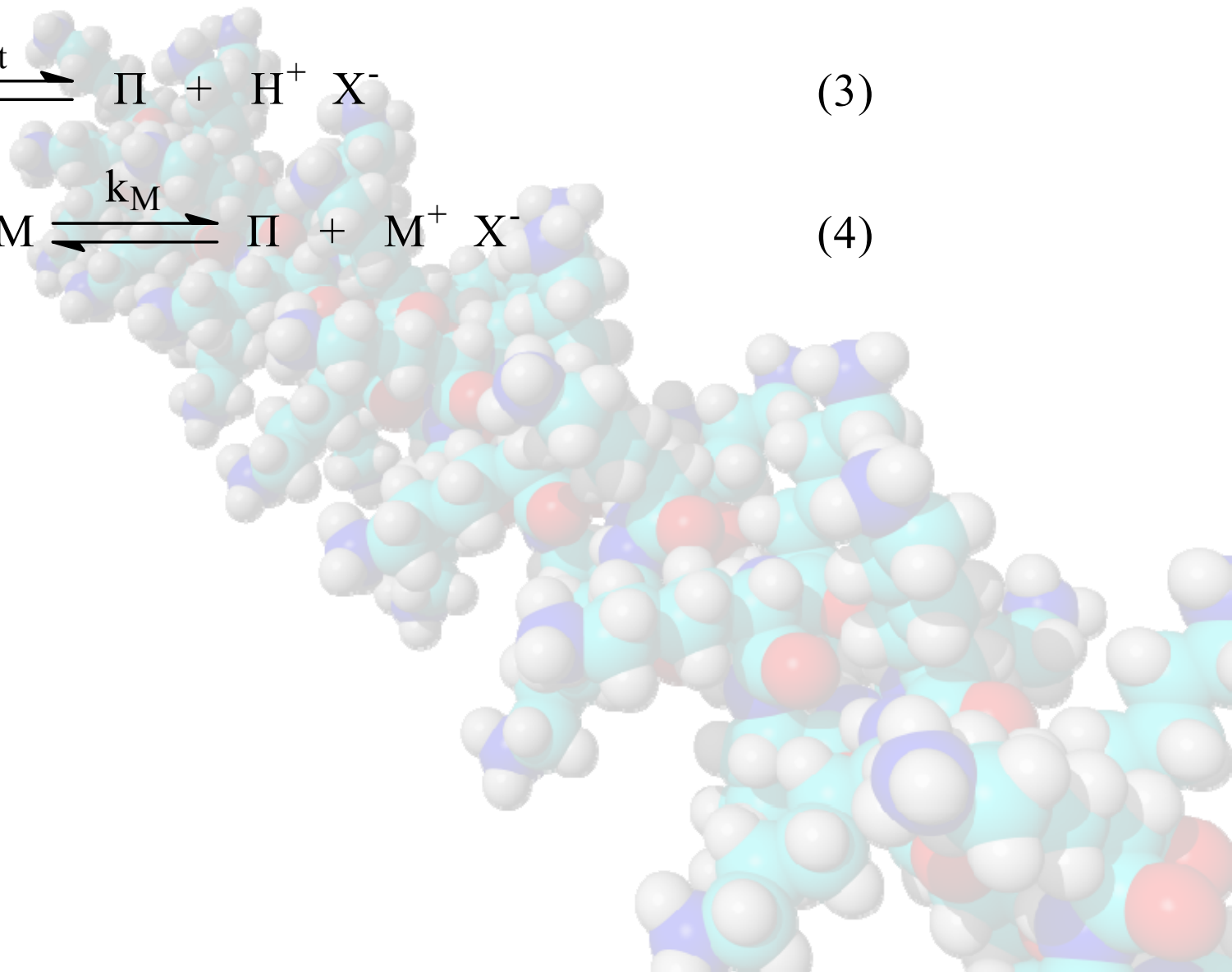
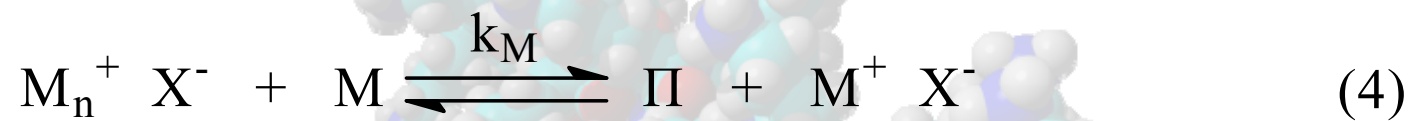
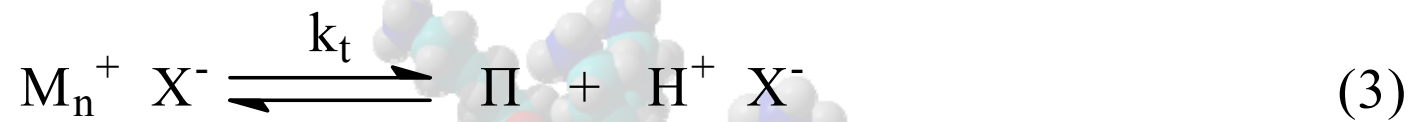
Έναρξη



Διάδοση



## Τερματισμός





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

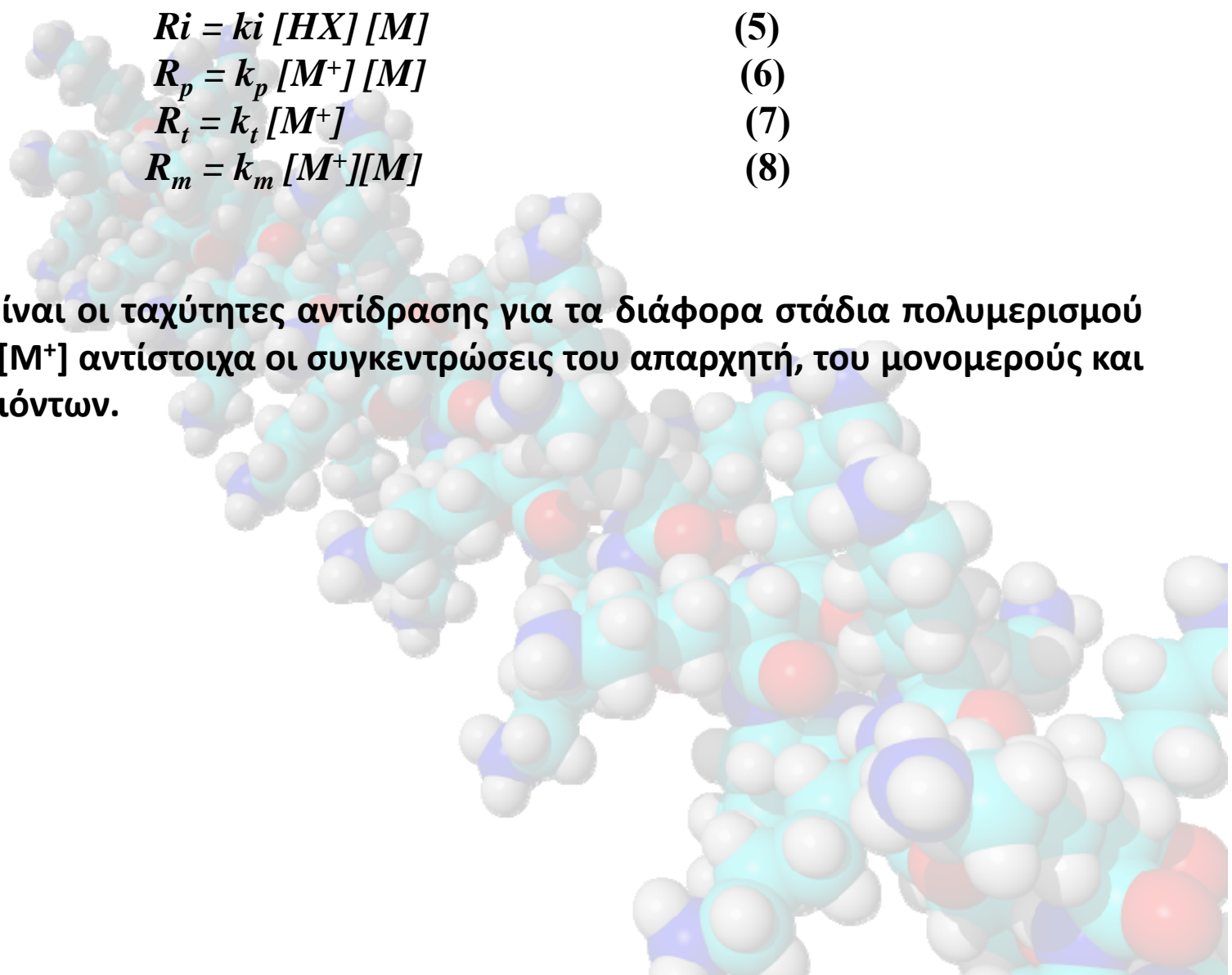
$$R_i = k_i [HX] [M] \quad (5)$$

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

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

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

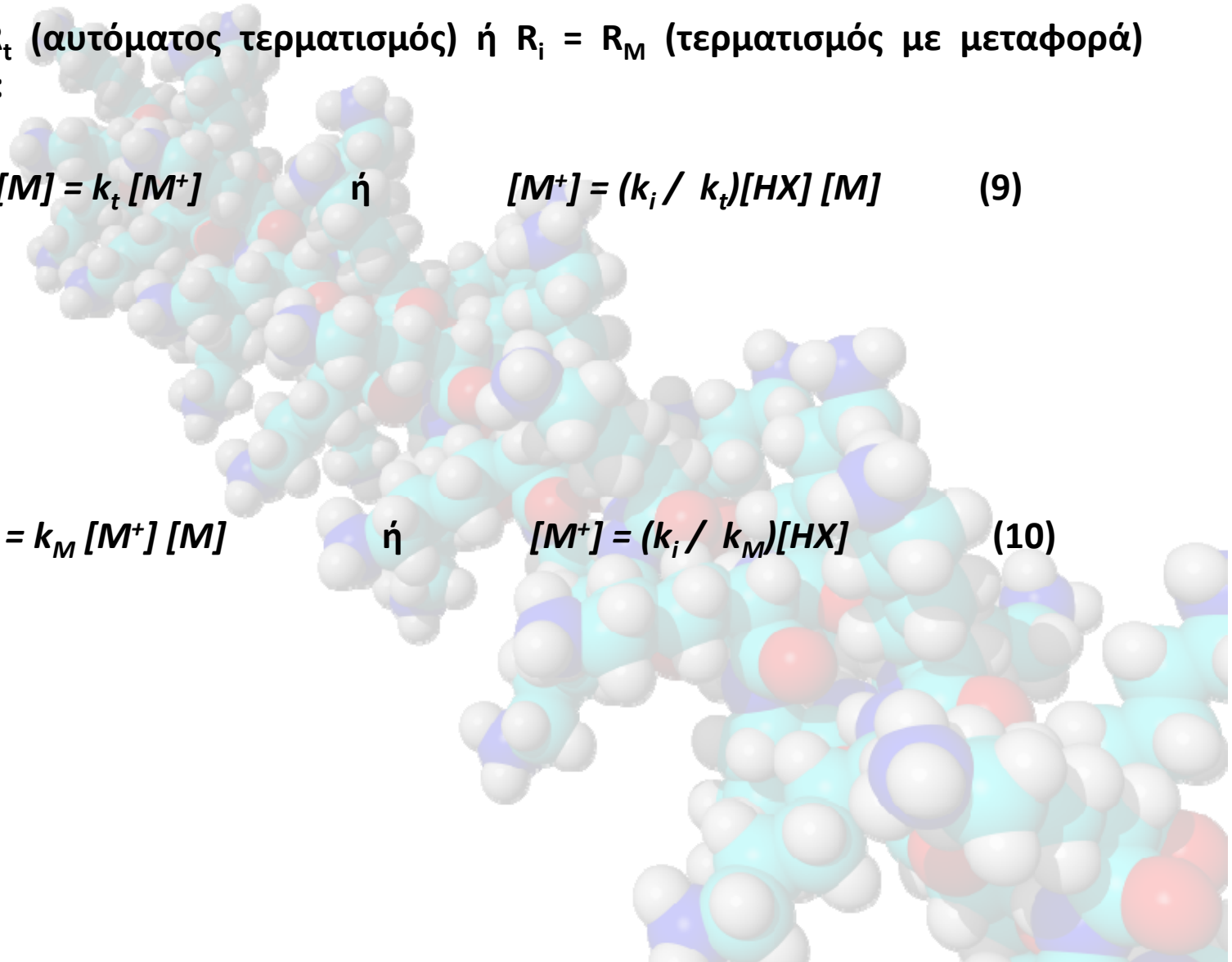
$R_i$ ,  $R_p$ ,  $R_t$ ,  $R_m$  είναι οι ταχύτητες αντίδρασης για τα διάφορα στάδια πολυμερισμού και  $[HX]$ ,  $[M]$ ,  $[M^+]$  αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις του απαρχητή, του μονομερούς και των μακροκατιόντων.



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

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

$$k_i [HX] [M] = k_M [M^+] [M] \quad \text{ή} \quad [M^+] = (k_i / k_M) [HX] \quad (10)$$





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

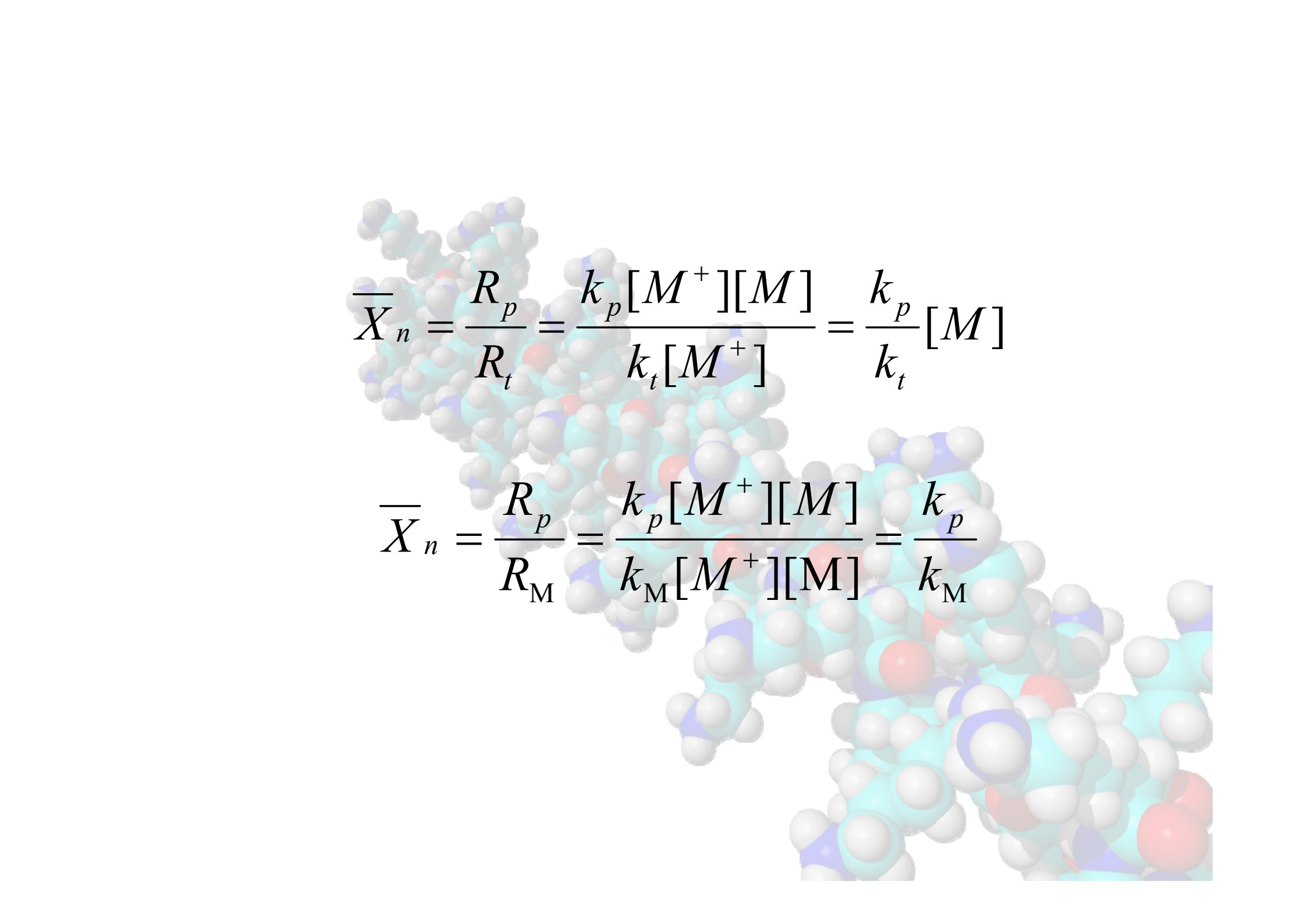
$$R_p = (k_i k_p / k_t) [HX][M]^2$$

(αυτόματος τερματισμός)

και

$$R_p = (k_i k_p / k_M) [HX][M]$$

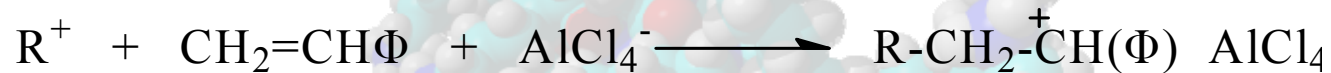
(τερματισμός με μεταφορά)


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

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

## Παράδειγμα πολυμερισμού με $\text{AlCl}_3 + \text{RCl}$

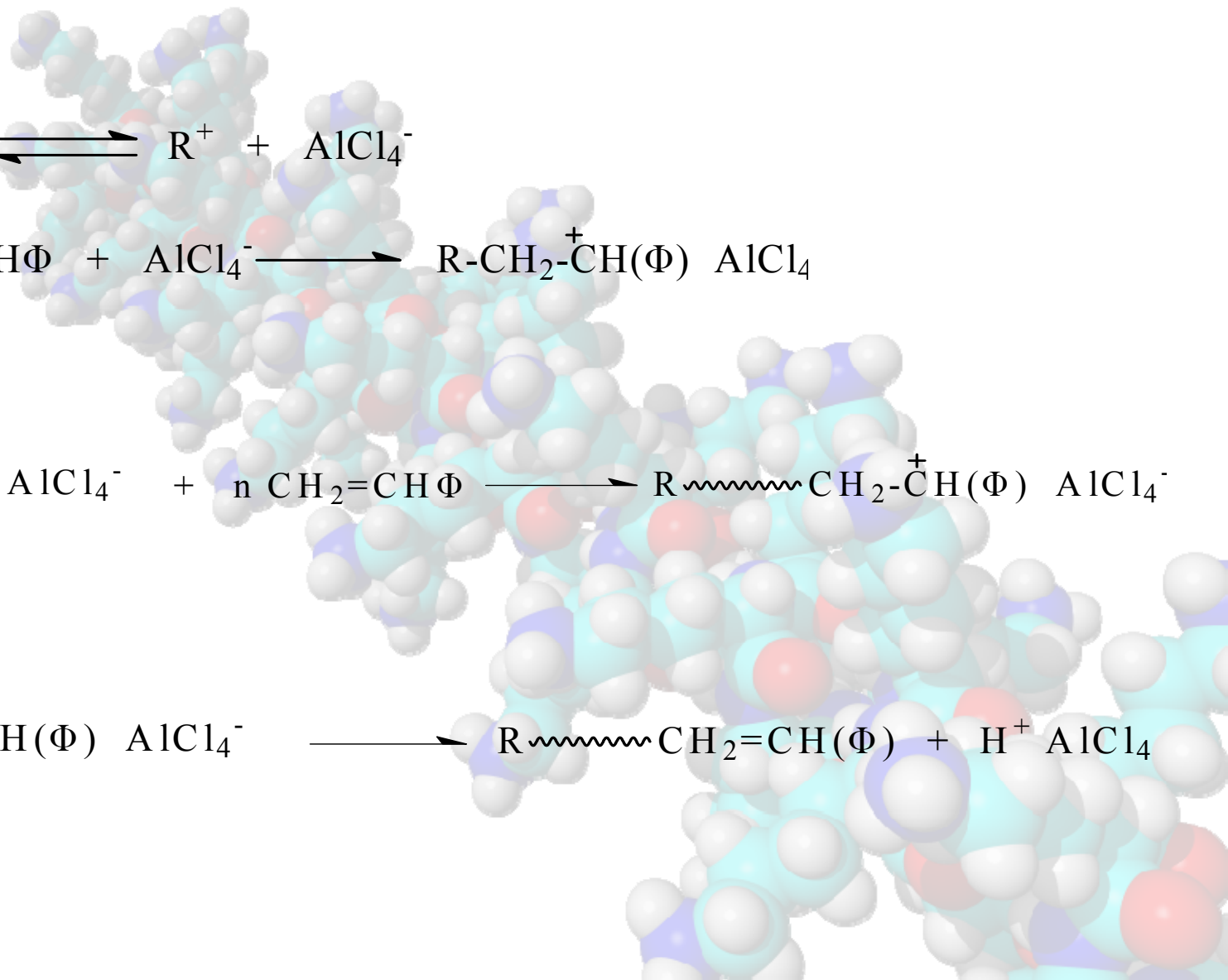
### Έναρξη



### Διάδοση



### Τερματισμός





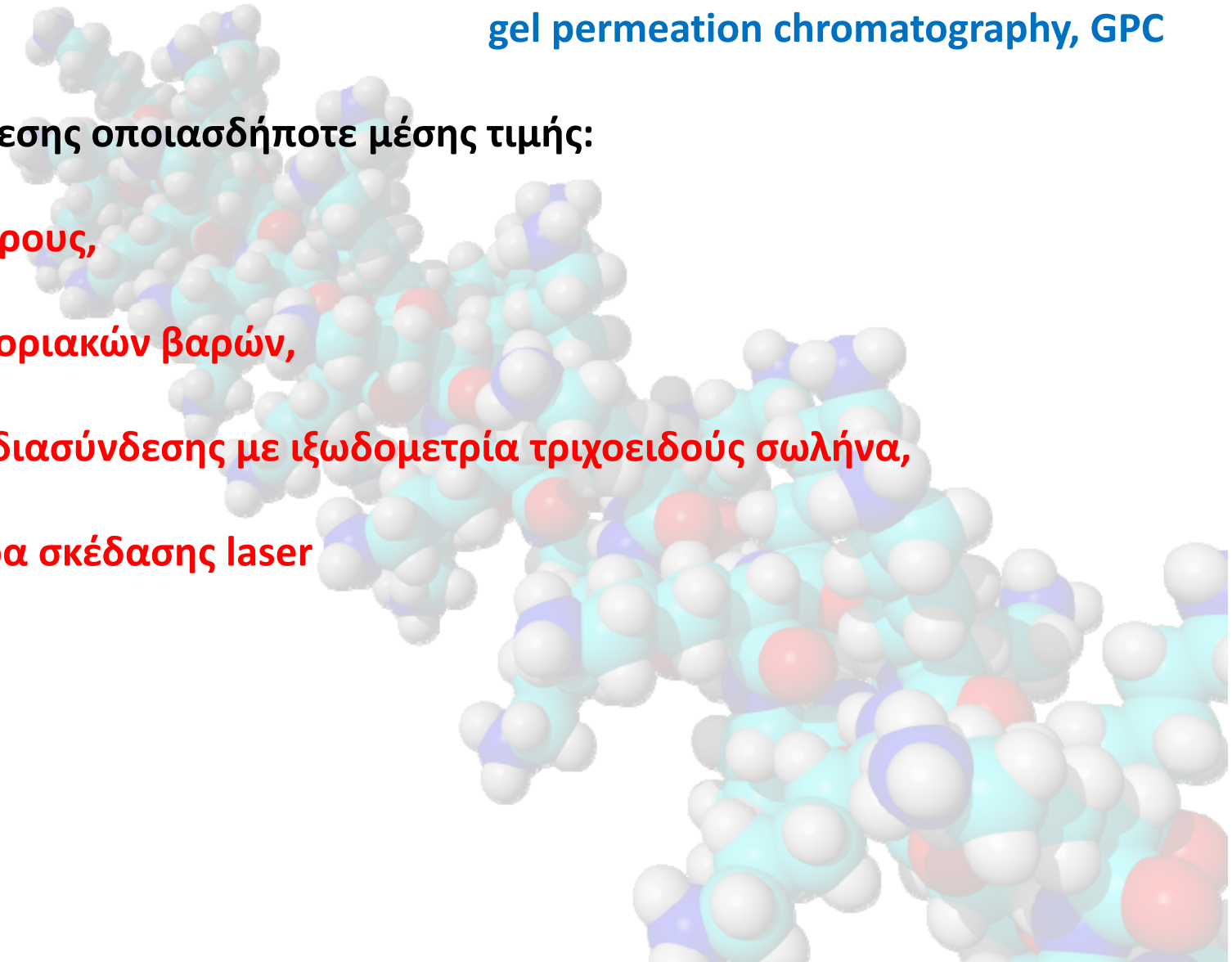
# **ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ**

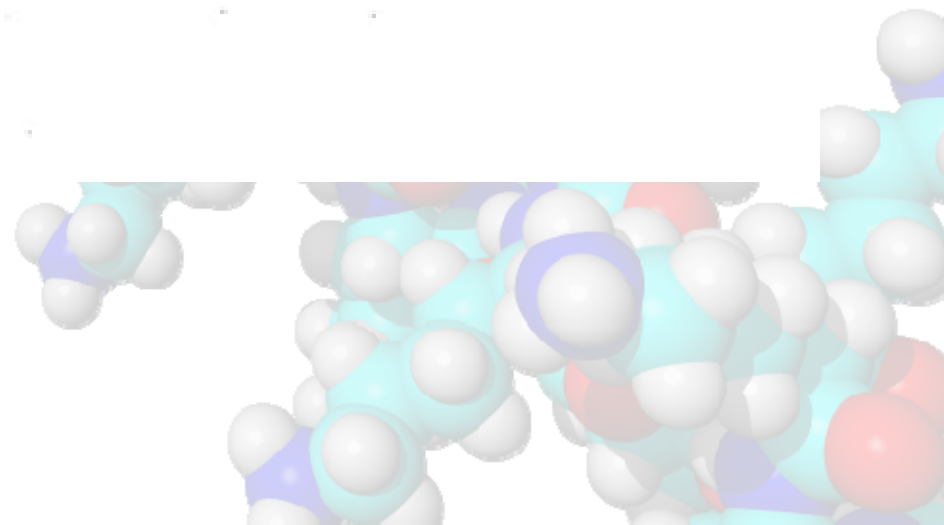
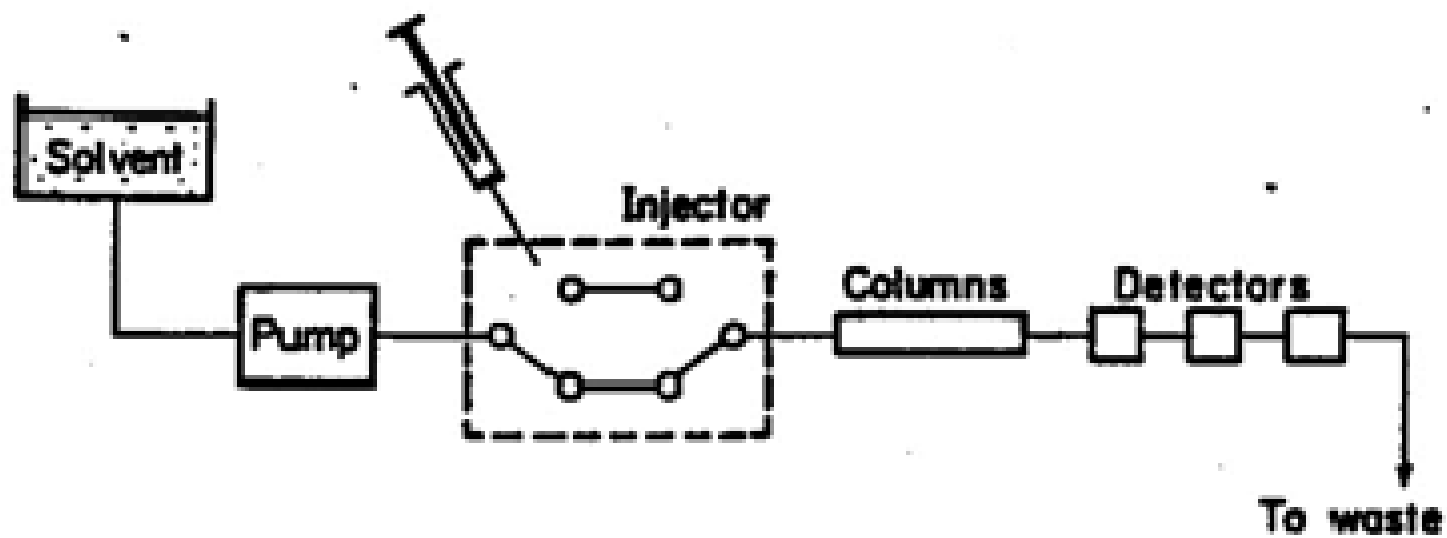


Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών: **size exclusion chromatography, SEC ή gel permeation chromatography, GPC**

δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής:

- ✓ **μοριακού βάρους,**
- ✓ **κατανομής μοριακών βαρών,**
- ✓ **δυνατότητα διασύνδεσης με ιξωδομετρία τριχοειδούς σωλήνα,**
- ✓ **με φωτόμετρα σκέδασης laser**





Ο συνολικός όγκος που περιέχεται σε ένα σύστημα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών,

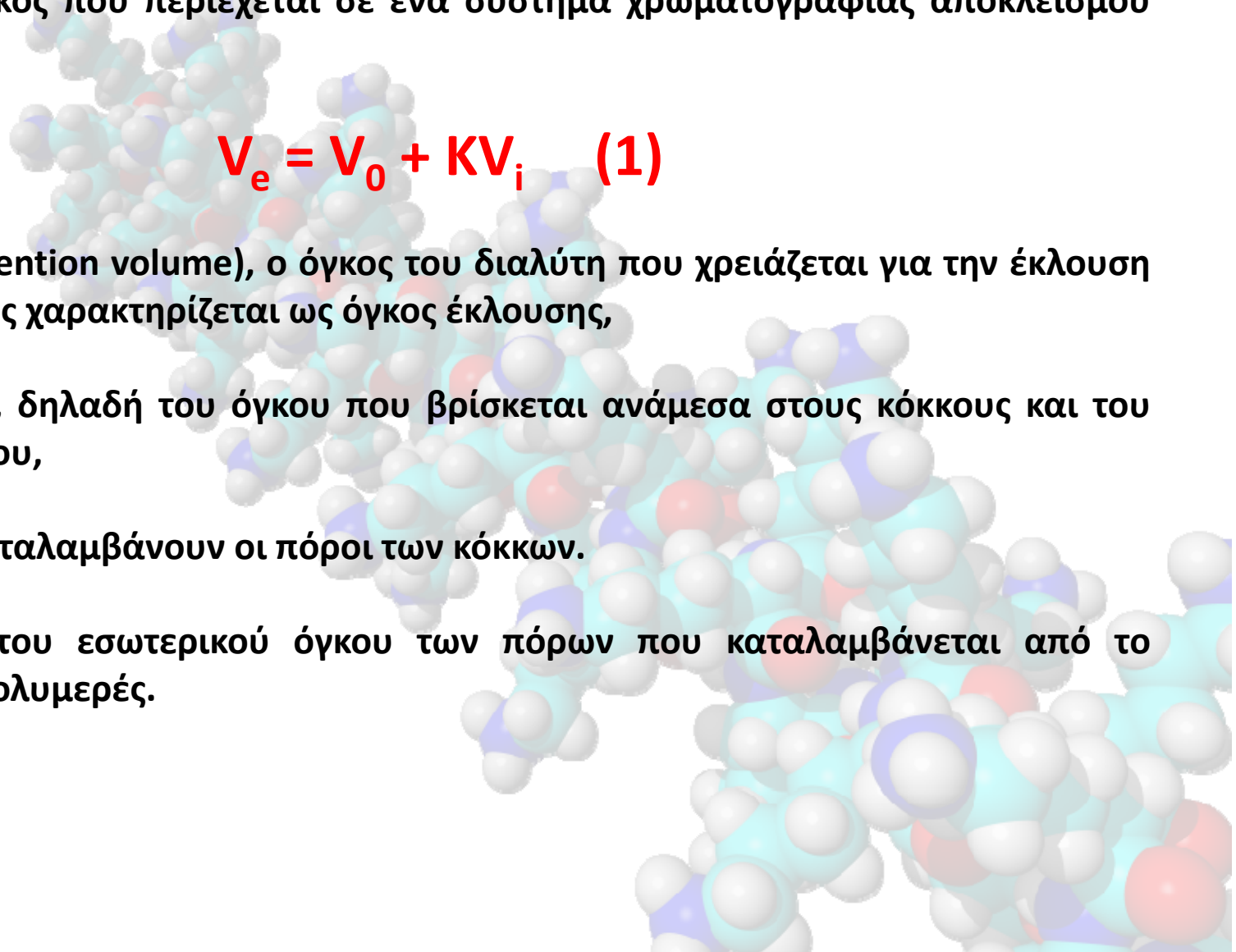
$$V_e = V_0 + KV_i \quad (1)$$

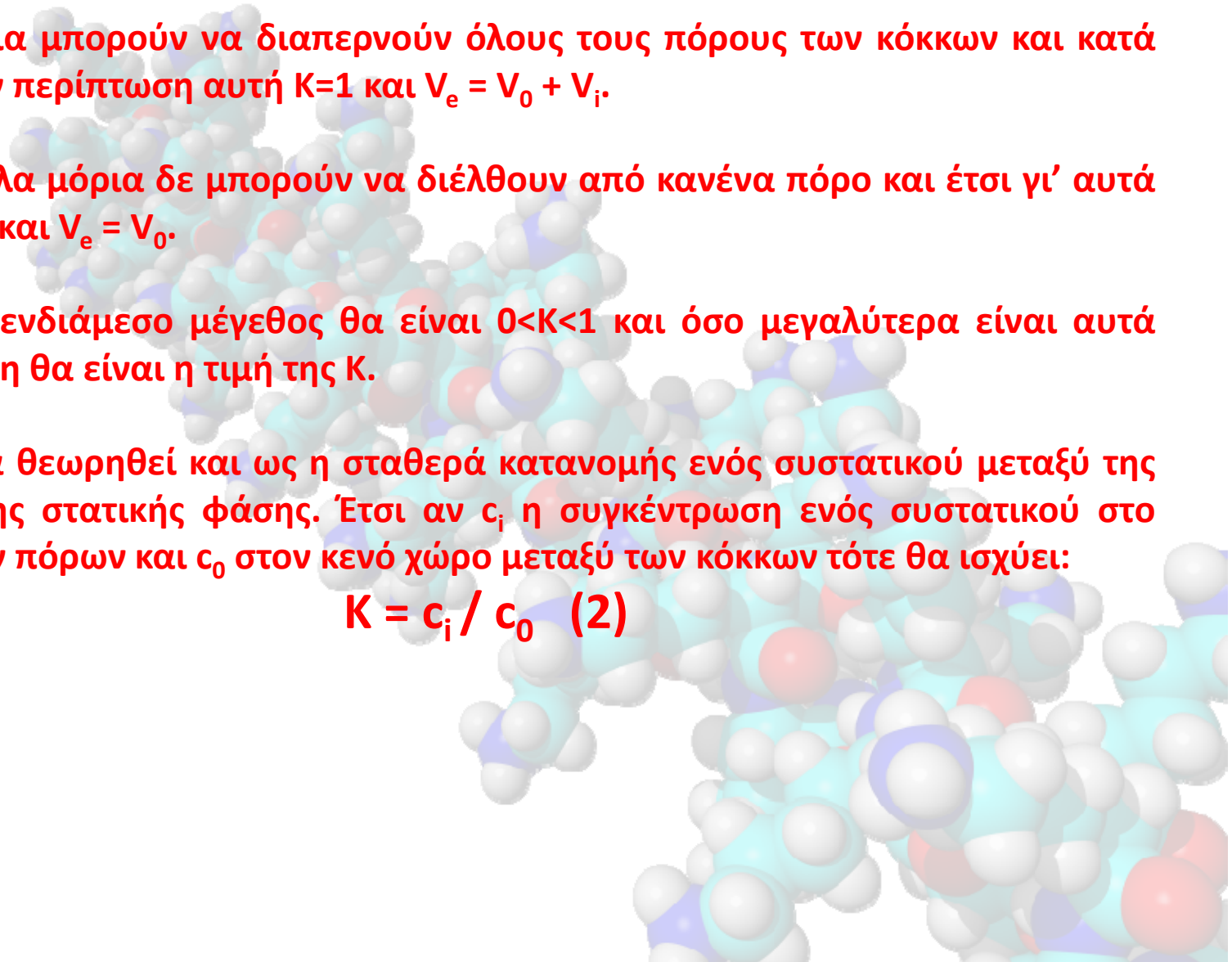
$V_e$  (elution ή retention volume), ο όγκος του διαλύτη που χρειάζεται για την έκλυση ενός πολυμερούς χαρακτηρίζεται ως όγκος έκλυσης,

$V_0$ , κενός όγκος, δηλαδή του όγκου που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους και του εσωτερικού όγκου,

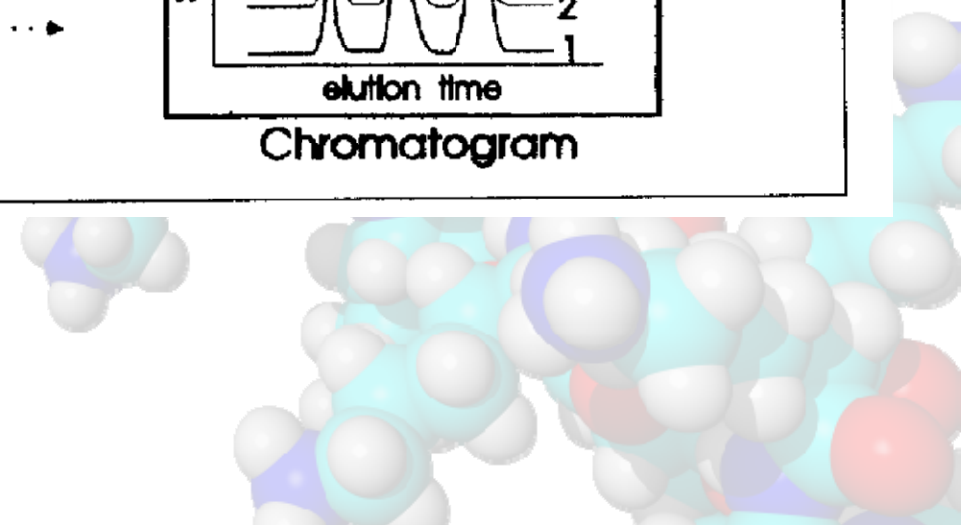
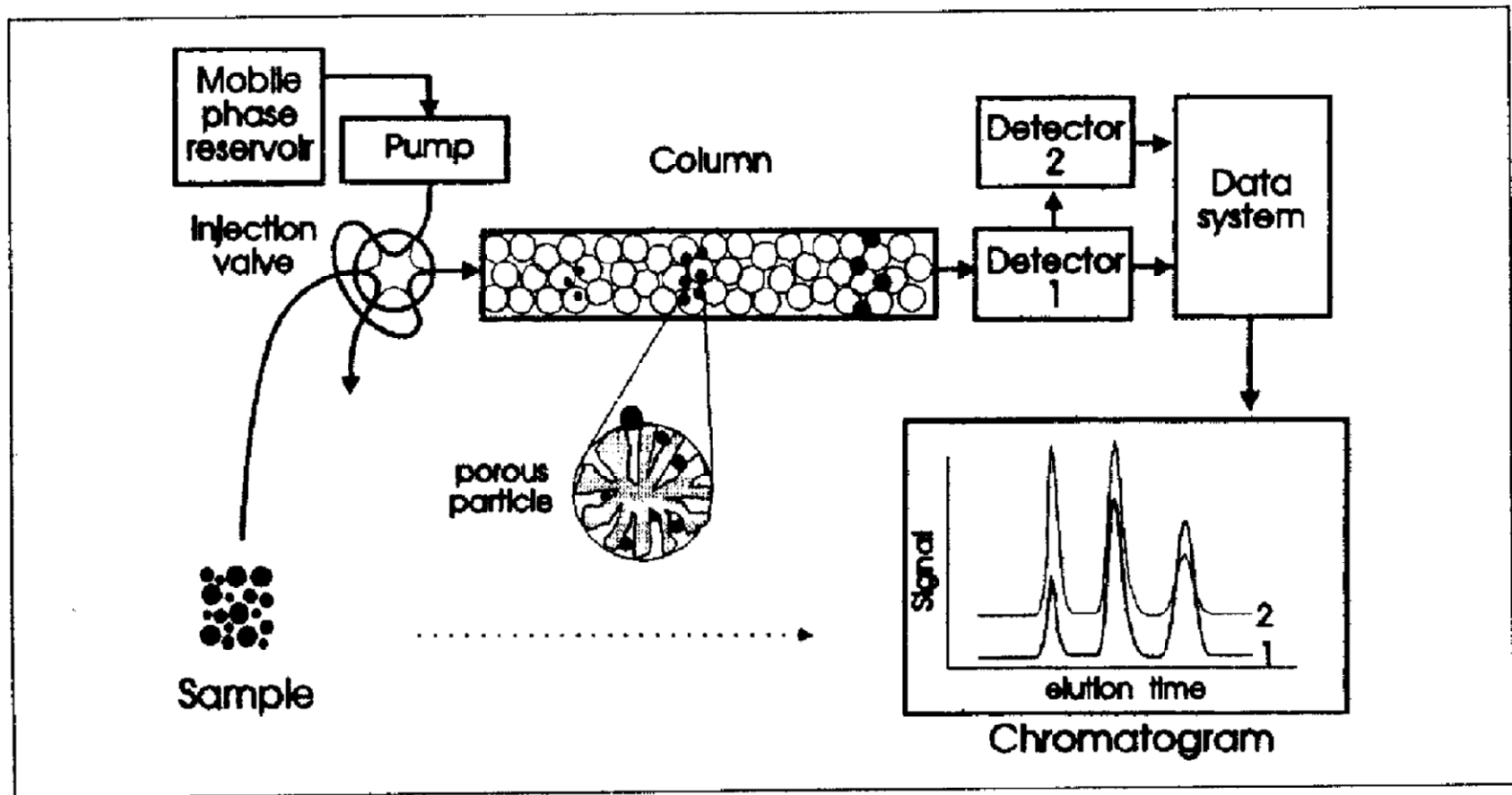
$V_i$ , όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι των κόκκων.

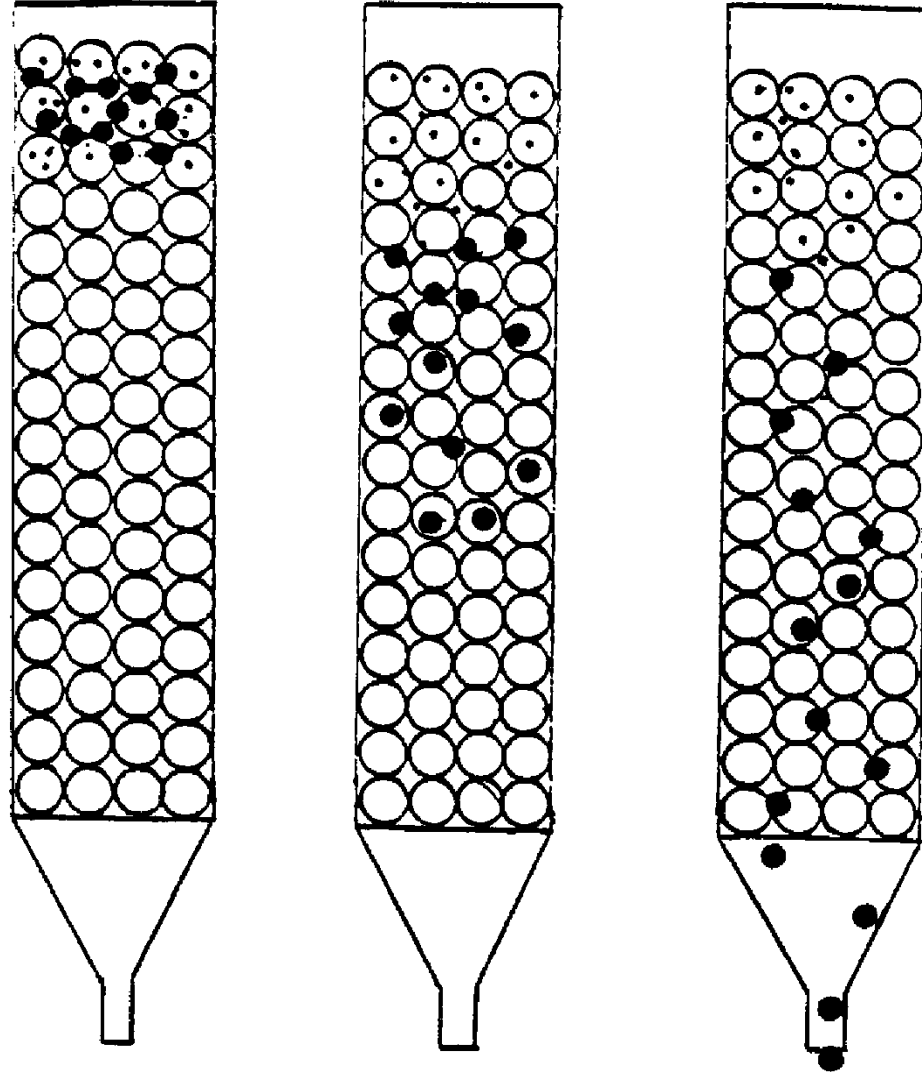
$K$ , το κλάσμα του εσωτερικού όγκου των πόρων που καταλαμβάνεται από το συγκεκριμένο πολυμερές.



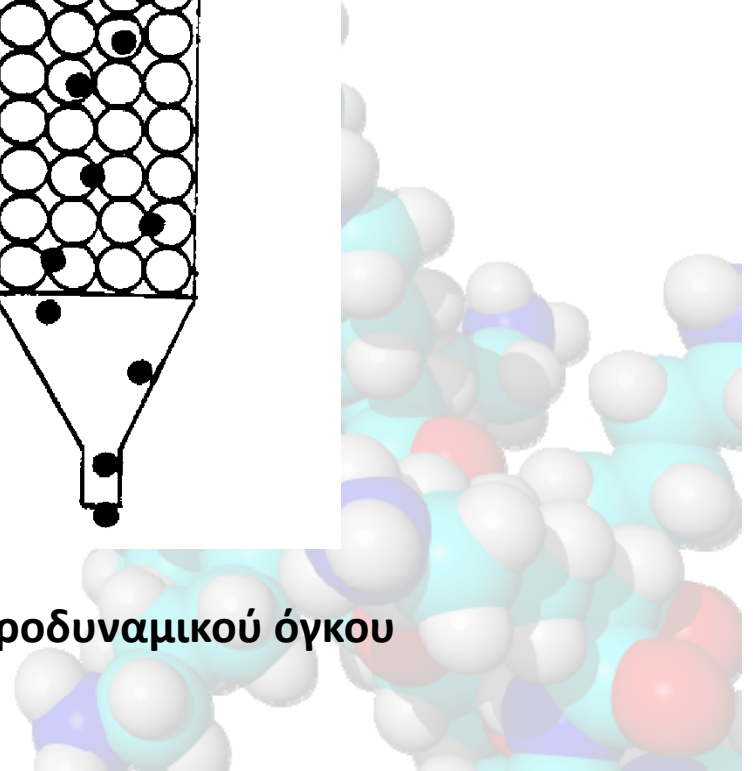
- 
- Τα μικρά μόρια μπορούν να διαπερνούν όλους τους πόρους των κόκκων και κατά συνέπεια στην περίπτωση αυτή  $K=1$  και  $V_e = V_0 + V_i$ .
  - Τα πολύ μεγάλα μόρια δε μπορούν να διέλθουν από κανένα πόρο και έτσι γι' αυτά θα ισχύει  $K=0$  και  $V_e = V_0$ .
  - Για μόρια με ενδιάμεσο μέγεθος θα είναι  $0 < K < 1$  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:

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

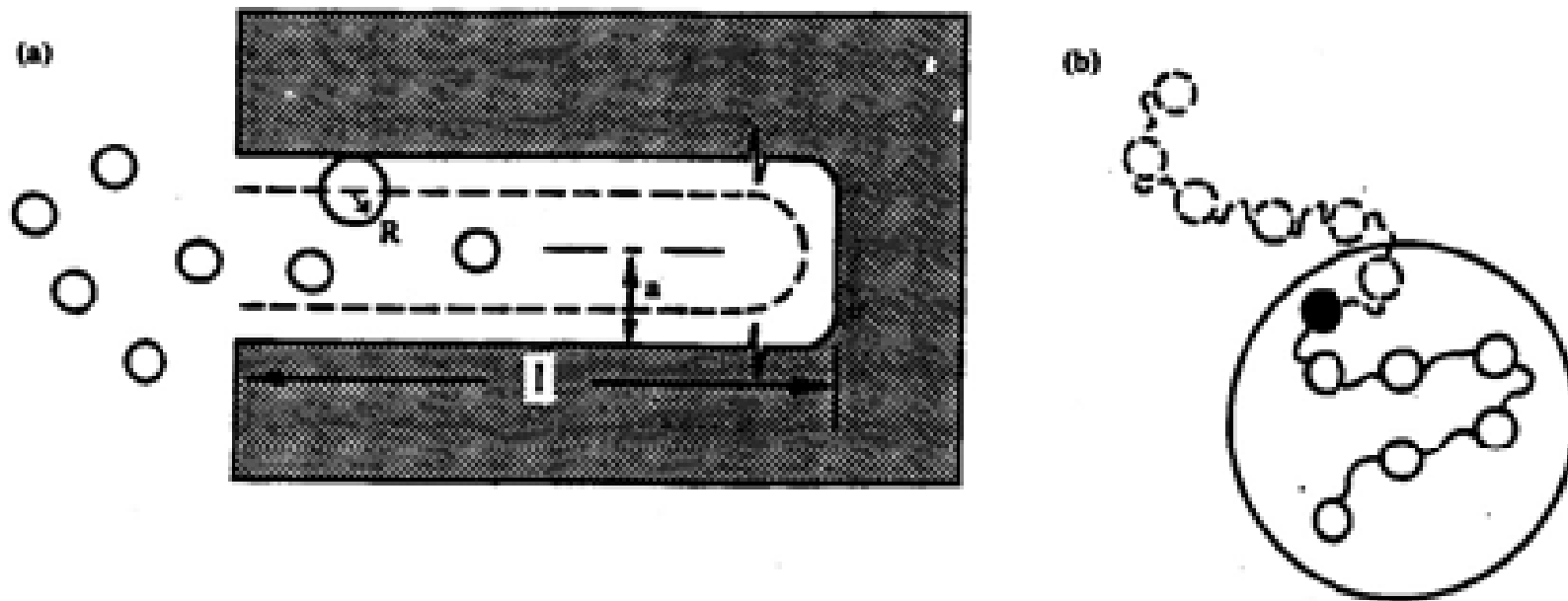




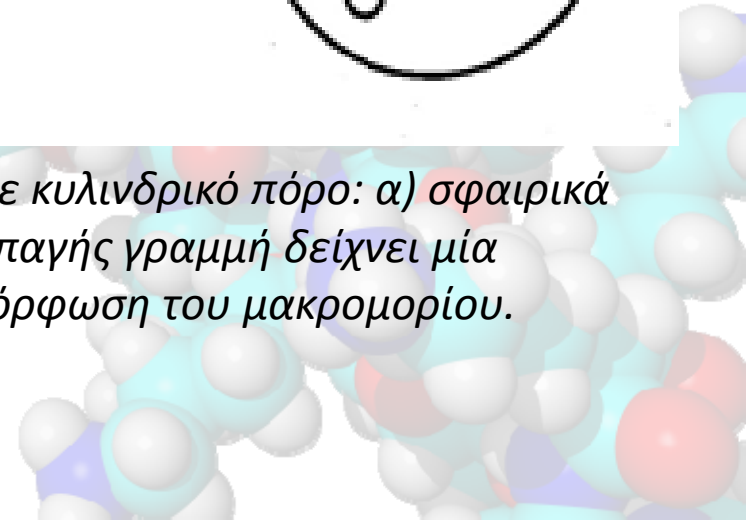
**Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου**







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 αποκλειόμενου 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 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:

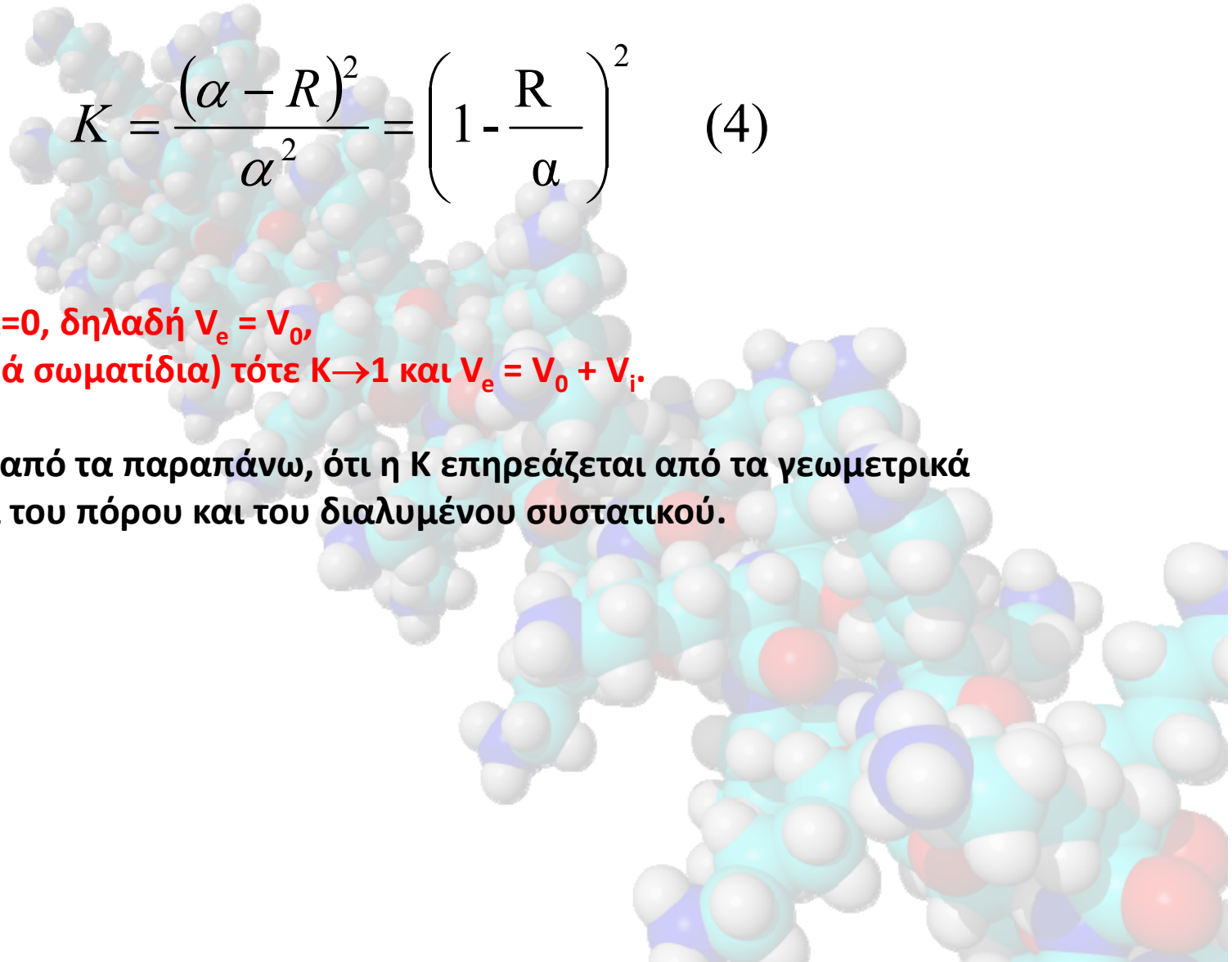
$$\frac{c_i}{c_0} = \frac{\pi(\alpha - R)^2 l}{\pi\alpha^2 l} \quad (3)$$

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  $V_e = V_0$ ,  
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.

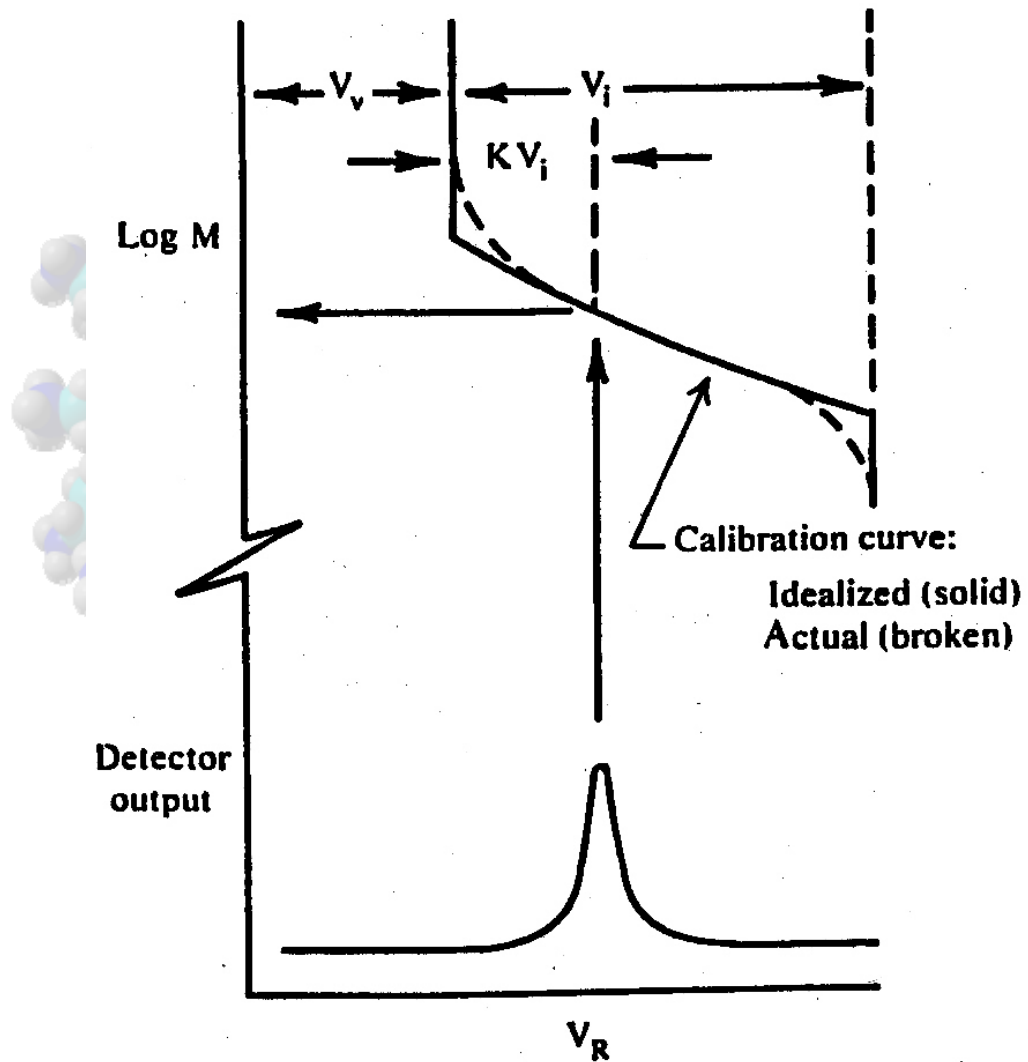




***Καμπύλη βαθμονόμησης-Προσδιορισμός μέσω των μοριακών βαρών και κατανομής μοριακών βαρών.***

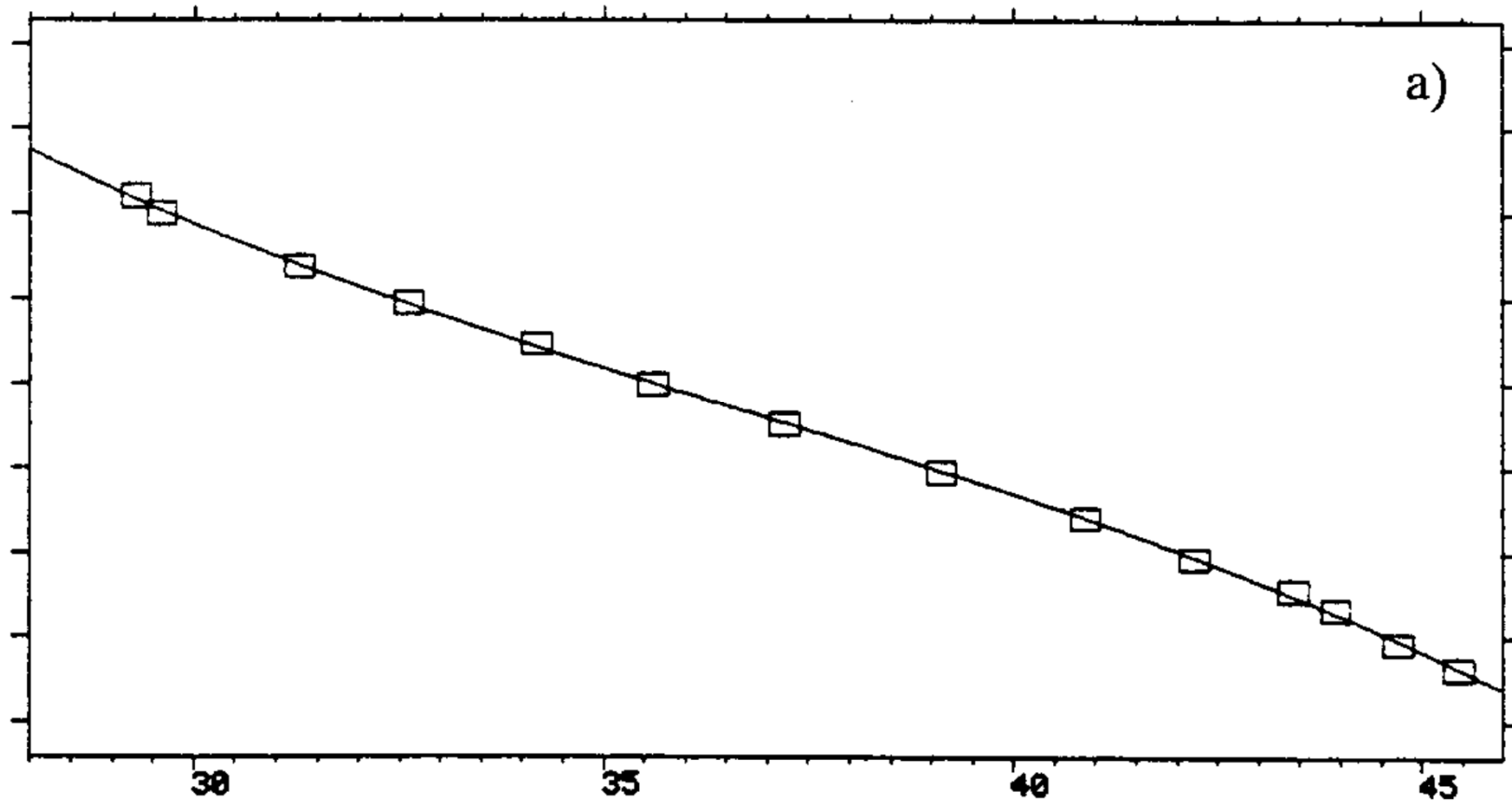
Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι η σχέση μεταξύ  $\log M$  και  $V_e$  είναι γραμμική.

Χρησιμοποιώντας πρότυπα 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.



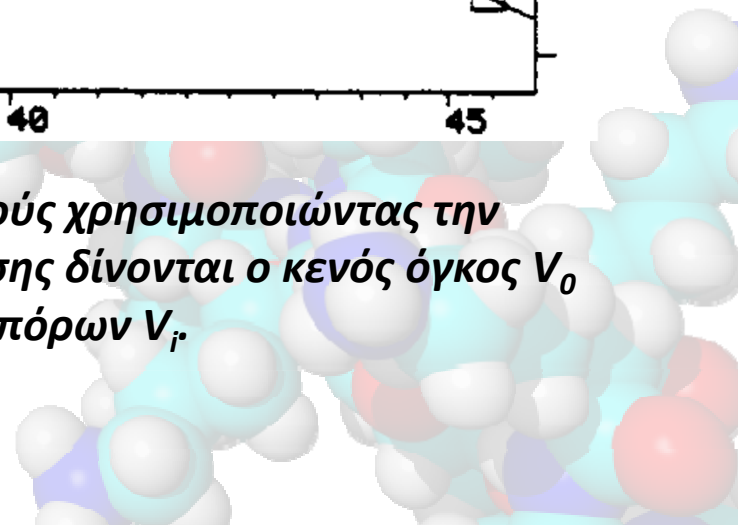
Προσδιορισμός μοριακού βάρους πολυμερούς χρησιμοποιώντας την κατάλληλη καμπύλη αναφοράς. Στο σχήμα επίσης δίνονται ο κενός όγκος  $V_0$  και ο εσωτερικός όγκος των πόρων  $V_i$ .

$$\log M = f(V_e)$$



Προσδιορισμός μοριακού βάρους πολυμερούς χρησιμοποιώντας την κατάλληλη καμπύλη αναφοράς. Στο σχήμα επίσης δίνονται ο κενός όγκος  $V_0$  και ο εσωτερικός όγκος των πόρων  $V_f$ .

$$\log M = f(V_e)$$

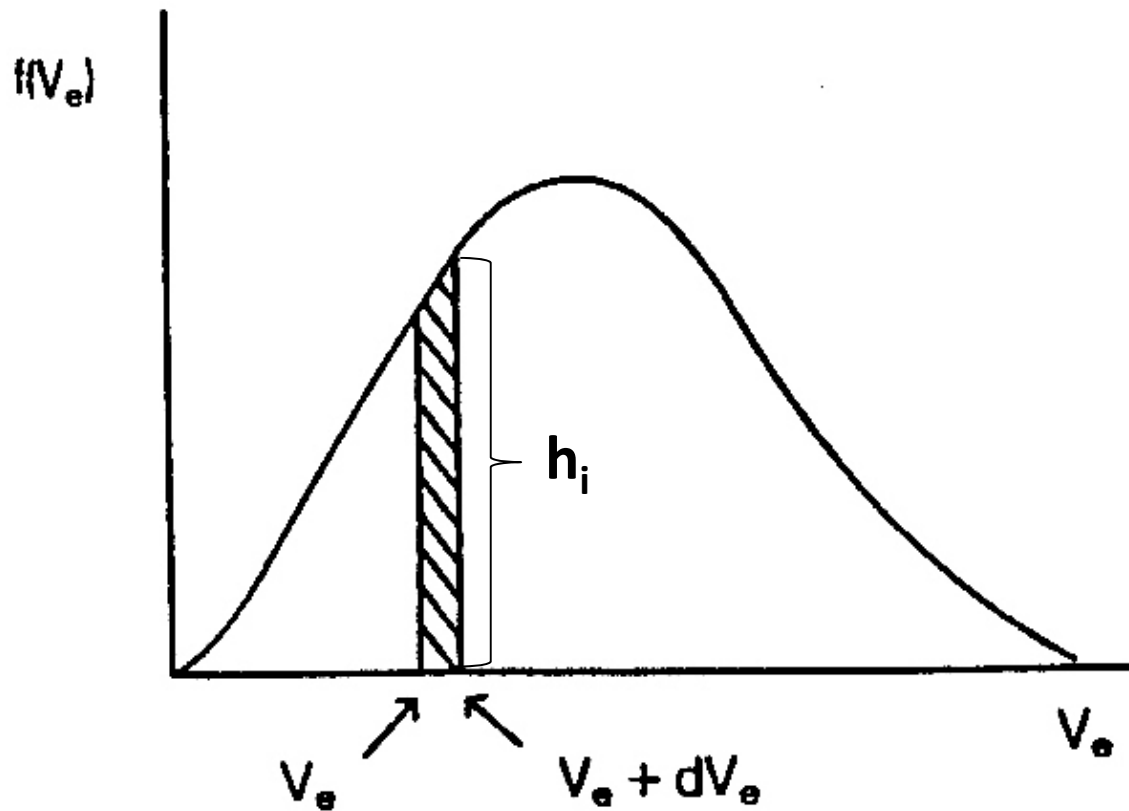




**Ο όγκος έκλυσης δεν εξαρτάται από το μοριακό βάρος, αλλά από το μέγεθος των μακρομορίων.**

**Για να προκύψει το πραγματικό μοριακό βάρος 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).**

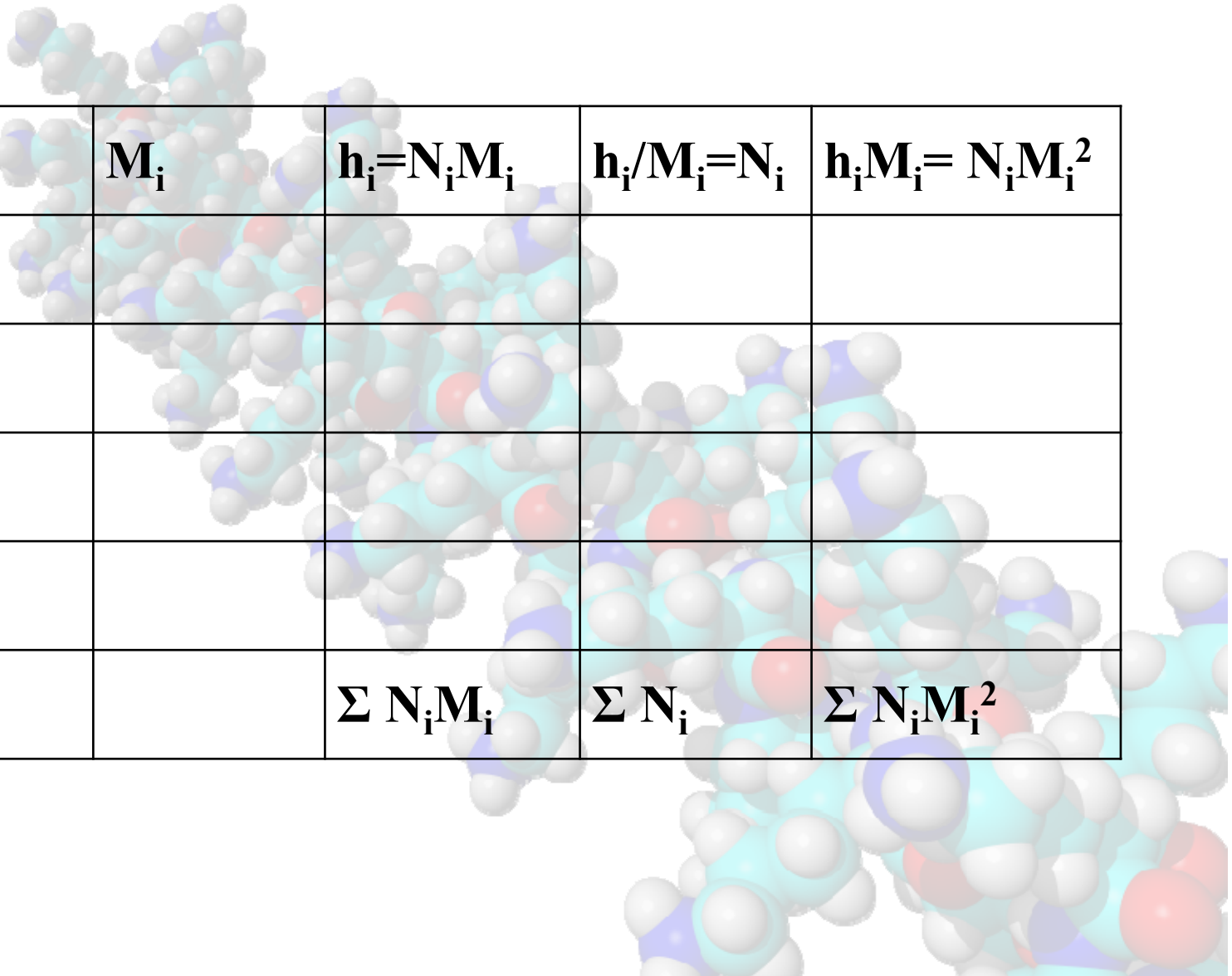




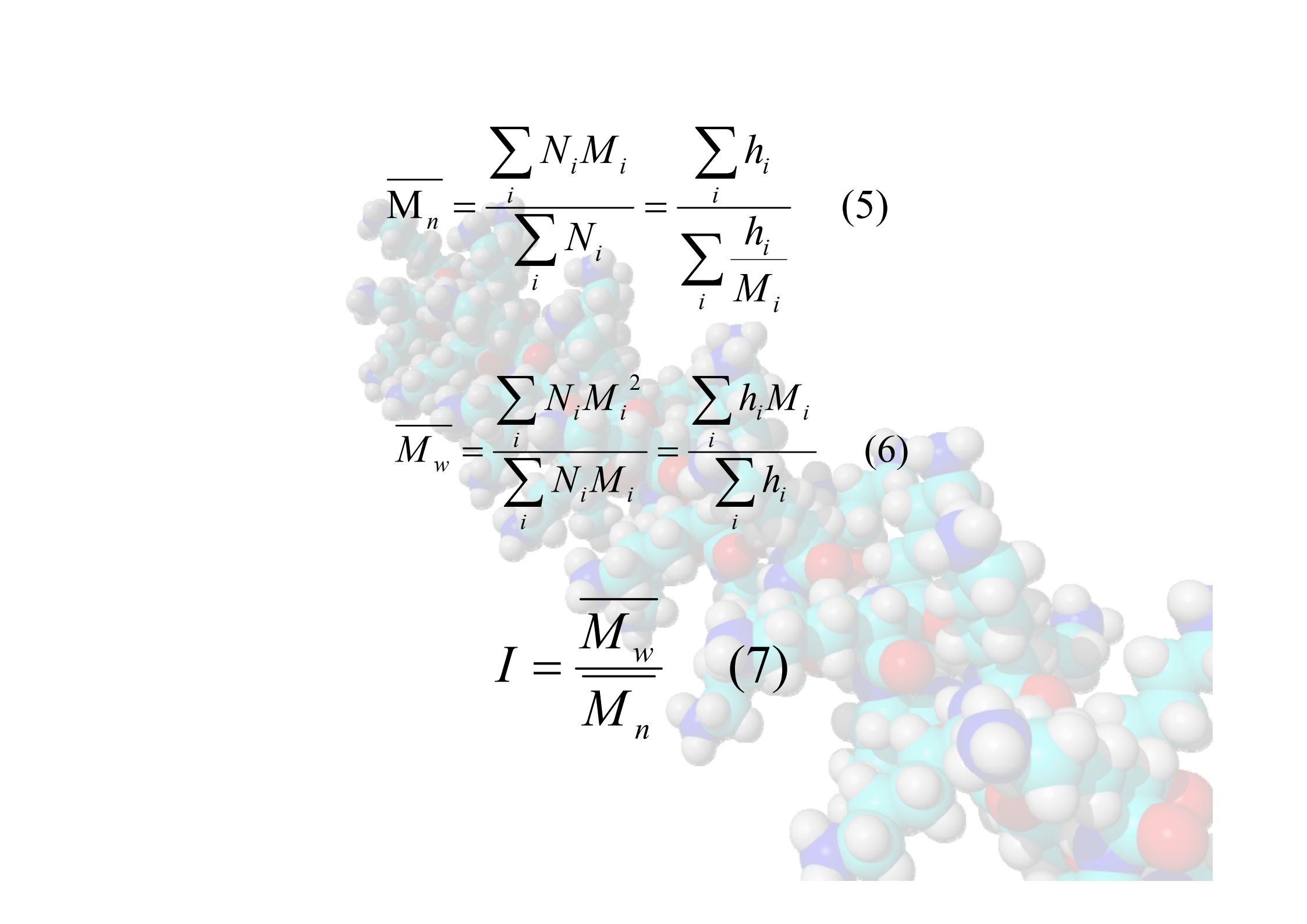
$$\log M = f(V_e)$$

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

$$h_i = w_i = N_i M_i$$



<b>i</b>	$V_{e,i}$	$M_i$	$h_i = N_i M_i$	$h_i / M_i = N_i$	$h_i M_i = N_i M_i^2$
<b>1</b>					
<b>2</b>					
<b>.</b>					
<b>.</b>					
$\Sigma_i$			$\Sigma N_i M_i$	$\Sigma N_i$	$\Sigma N_i M_i^2$


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

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

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

Η παραπάνω ανάλυση βρίσκει εφαρμογή όταν:

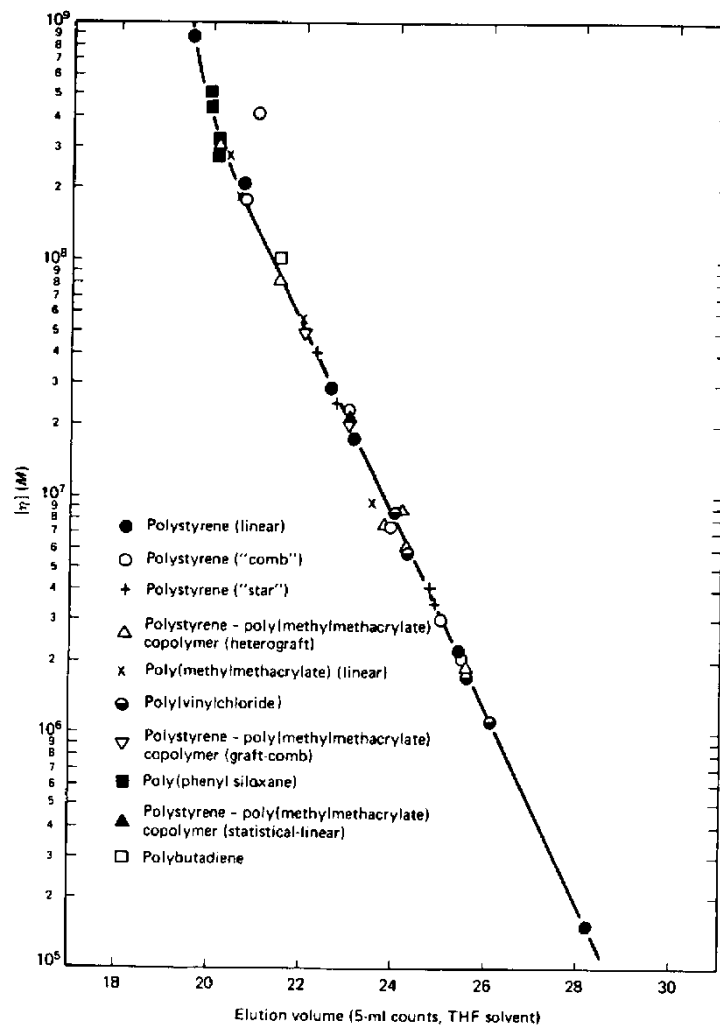
1. τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα προς ανάλυση πολυμερή έχουν ίδια σύσταση και δομή.
2. η καμπύλη αναφοράς πρέπει να κατασκευάζεται από πρότυπα πολυμερή, δηλαδή από δείγματα με μικρή κατανομή μοριακών βαρών.

**Παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς: ισχύει για όλα τα είδη πολυμερών, ανεξάρτητα χημικής δομής και αρχιτεκτονικής => γραφική παράσταση του μεγέθους των μακρομορίων ως προς τον όγκο έκλυσης.**

Εξίσωση Einstein

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

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.



**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.**

## Οργανολογία της SEC.

Τα βασικά κοινά χαρακτηριστικά όλων των συσκευών SEC είναι τα ακόλουθα:

α)δοχείο διαλύτη,

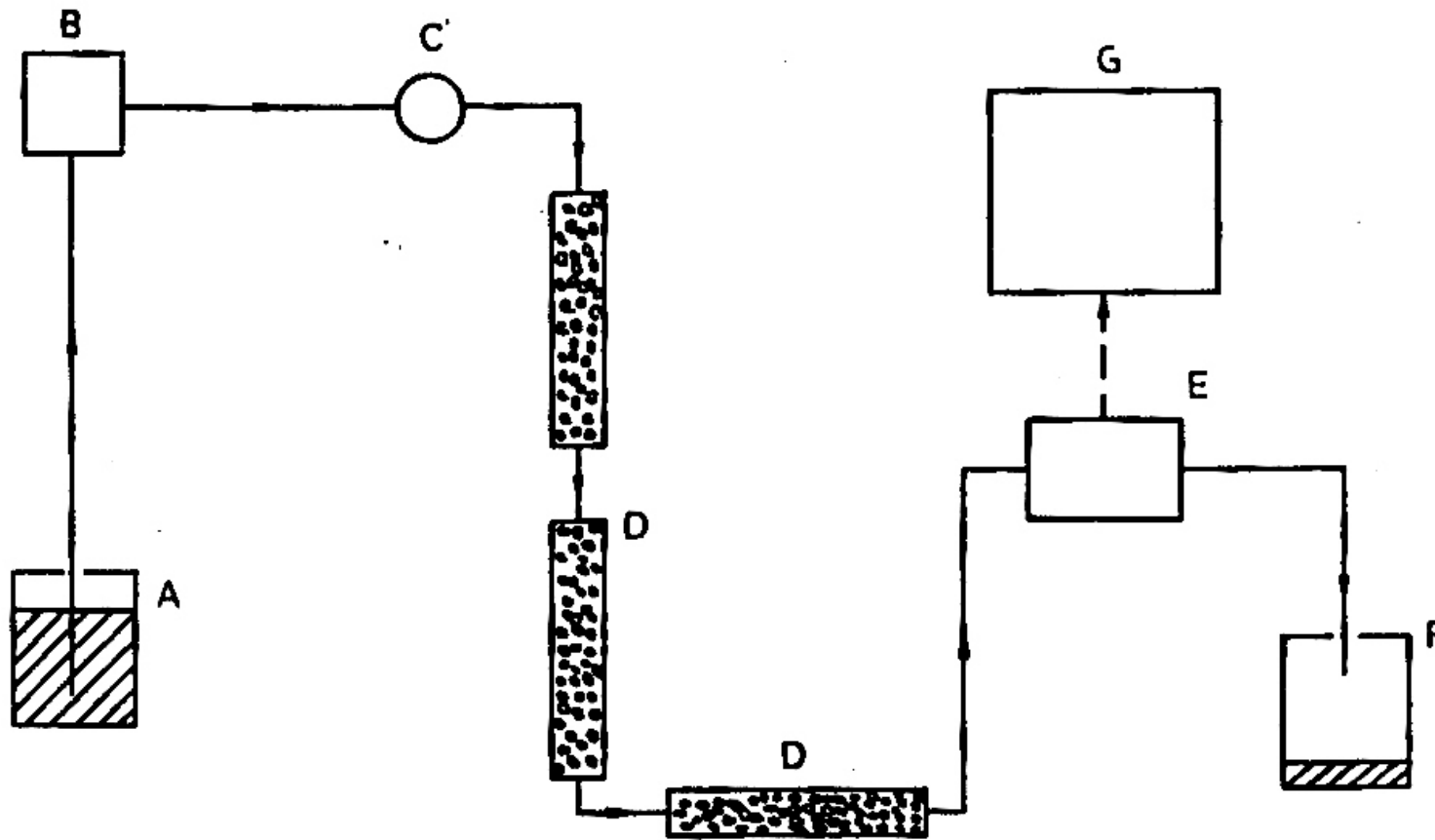
β)αντλία διαλύτη,

γ)σύστημα ένεσης δείγματος,

δ)στήλη ή σειρά στηλών με το πορώδες υλικό και

ε)ανιχνευτής.

- Ως διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν το τετραϋδροφουράνιο, το χλωροφόρμιο, το νερό (για υδατοδιαλυτά πολυμερή) κ.α. σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κατάλληλες για ανάλυση πολυολεφινών τα 1,2-διχλωροβενζόλιο και 2-χλωροφαινόλη.



**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 γ)ηλεκτρονικός υπολογιστής.**

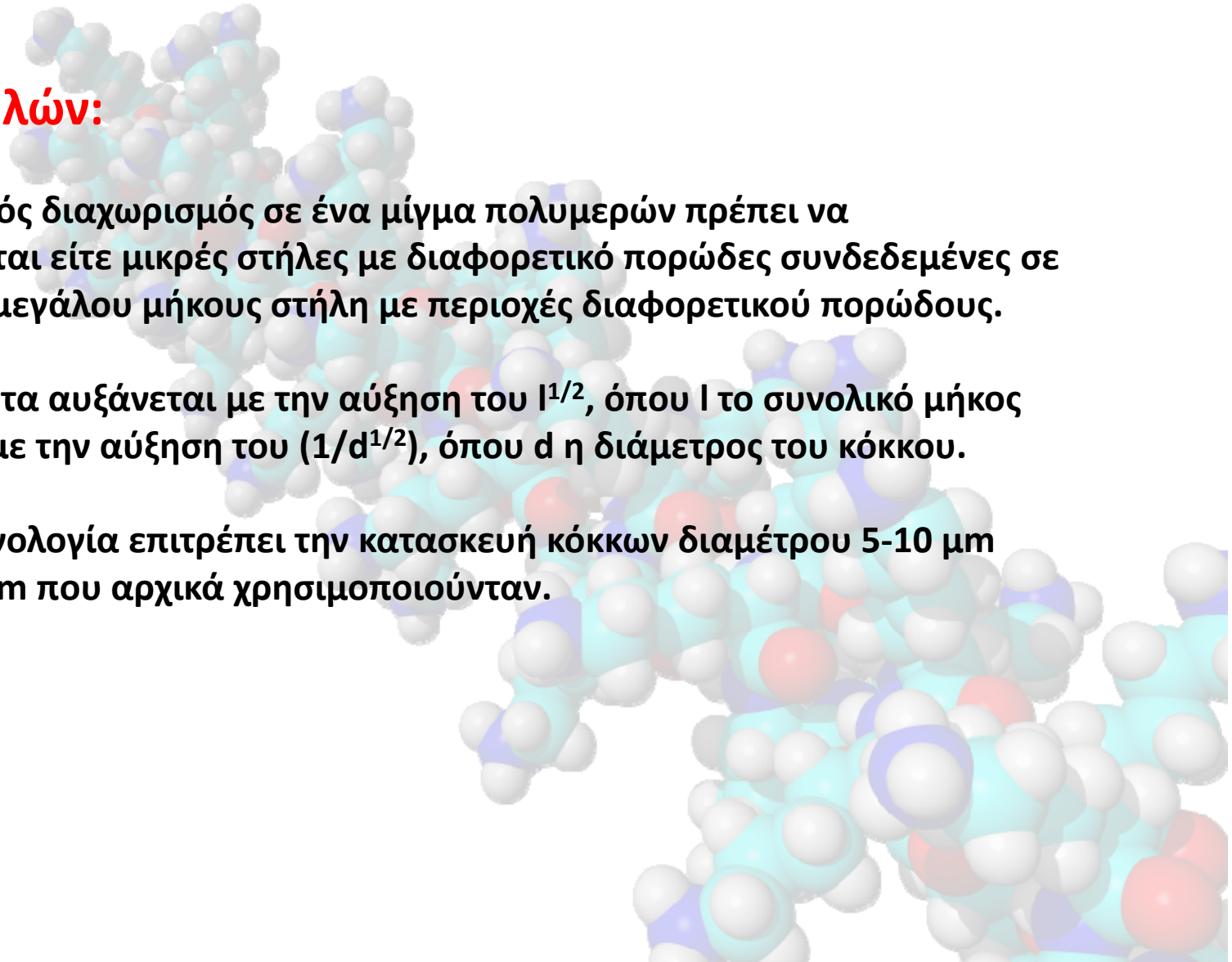


## **Επιλογή Στηλών:**

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.

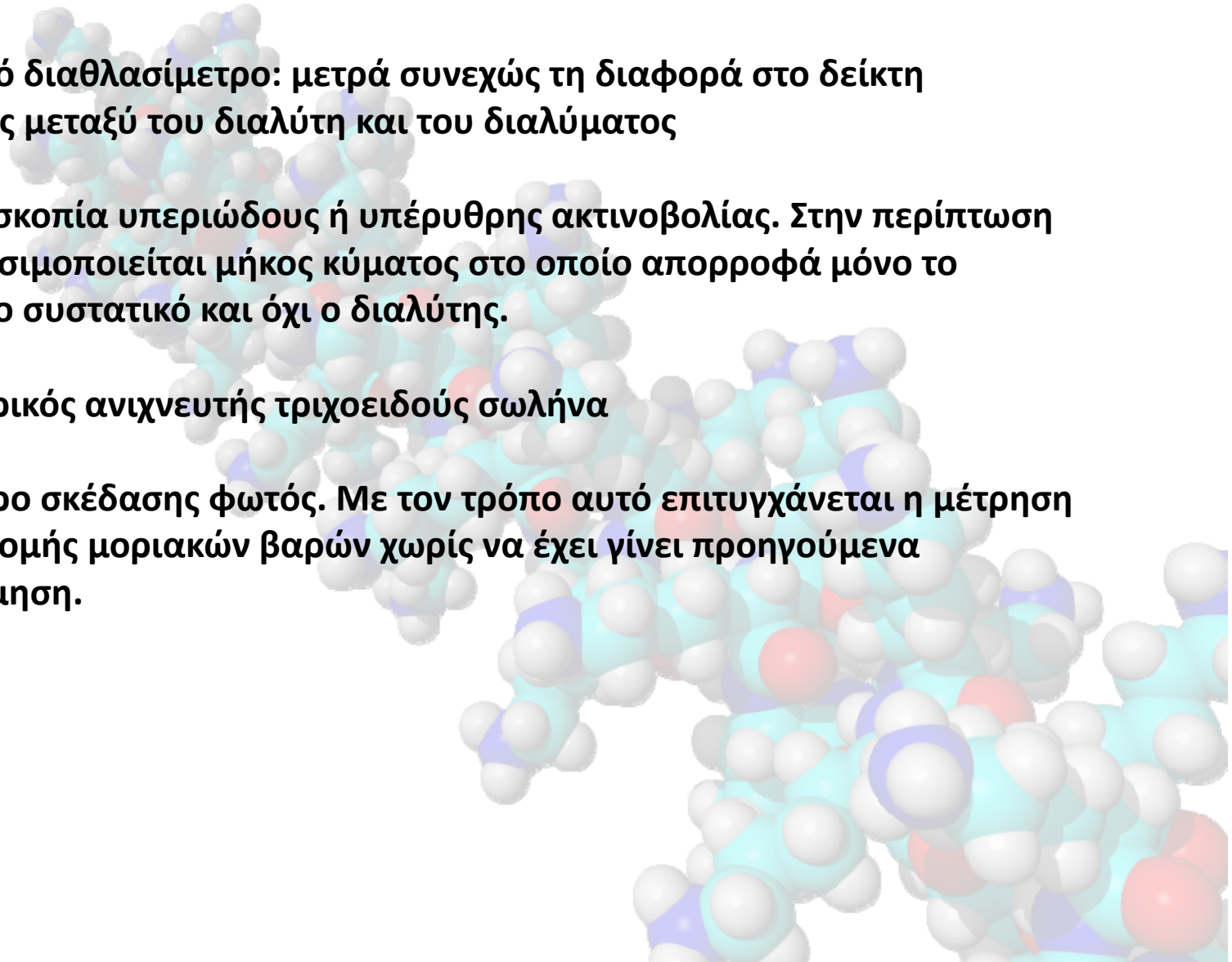
Η διαχωριστικότητα αυξάνεται με την αύξηση του  $l^{1/2}$ , όπου  $l$  το συνολικό μήκος της στήλης και με την αύξηση του  $(1/d^{1/2})$ , όπου  $d$  η διάμετρος του κόκκου.

Η σημερινή τεχνολογία επιτρέπει την κατασκευή κόκκων διαμέτρου 5-10  $\mu\text{m}$  έναντι των 50  $\mu\text{m}$  που αρχικά χρησιμοποιούνταν.



## **Ανιχνευτές:**

1. Διαφορικό διαθλασίμετρο: μετρά συνεχώς τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης μεταξύ του διαλύτη και του διαλύματος
2. φασματοσκοπία υπεριώδους ή υπέρυθρης ακτινοβολίας. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται μήκος κύματος στο οποίο απορροφά μόνο το διαλυμένο συστατικό και όχι ο διαλύτης.
3. Ιξωδομετρικός ανιχνευτής τριχοειδούς σωλήνα
4. Φωτόμετρο σκέδασης φωτός. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μέτρηση της κατανομής μοριακών βαρών χωρίς να έχει γίνει προηγουμένα βαθμονόμηση.

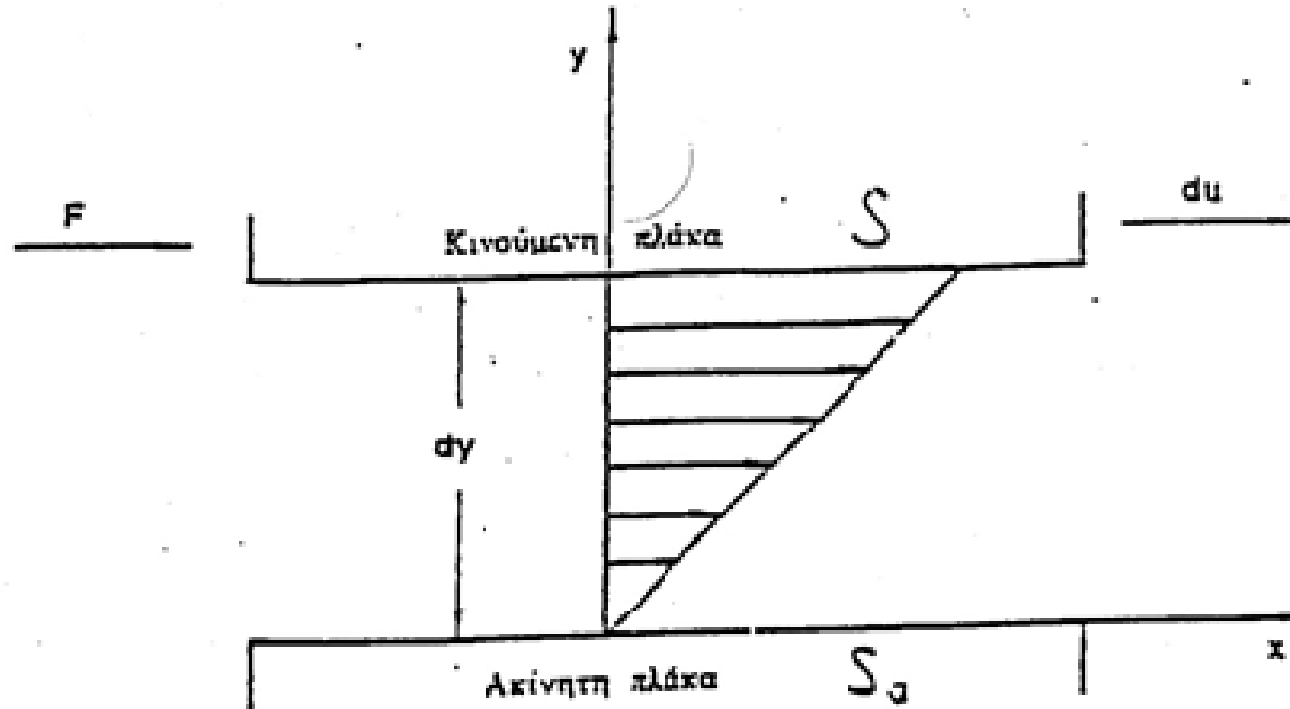




# **ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**

## 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  $dy$ .



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  $F$ .

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:

α) **Σχετικό ιξώδες**,  $\eta_r$ : είναι ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος ( $\eta$ ) προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη ( $\eta_0$ ).

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

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

β) **Ειδικό ιξώδες**,  $\eta_{sp}$ : ορίζεται από τη σχέση:

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

και κατά συνέπεια:

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

γ) **Ανηγμένο ιξώδες**,  $\eta_{red}$ : 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:

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

## Προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους.

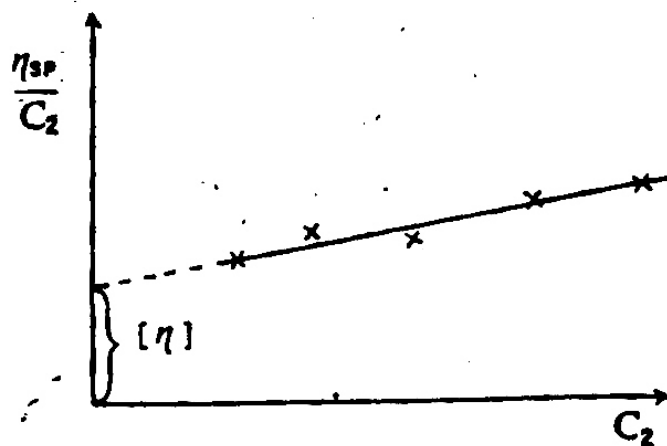
Η πιο γνωστή είναι η εξίσωση **Huggins**:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c + k_1[\eta]^3c^2 + \dots \quad (7)$$

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



Προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους με την εξίσωση του Huggins.

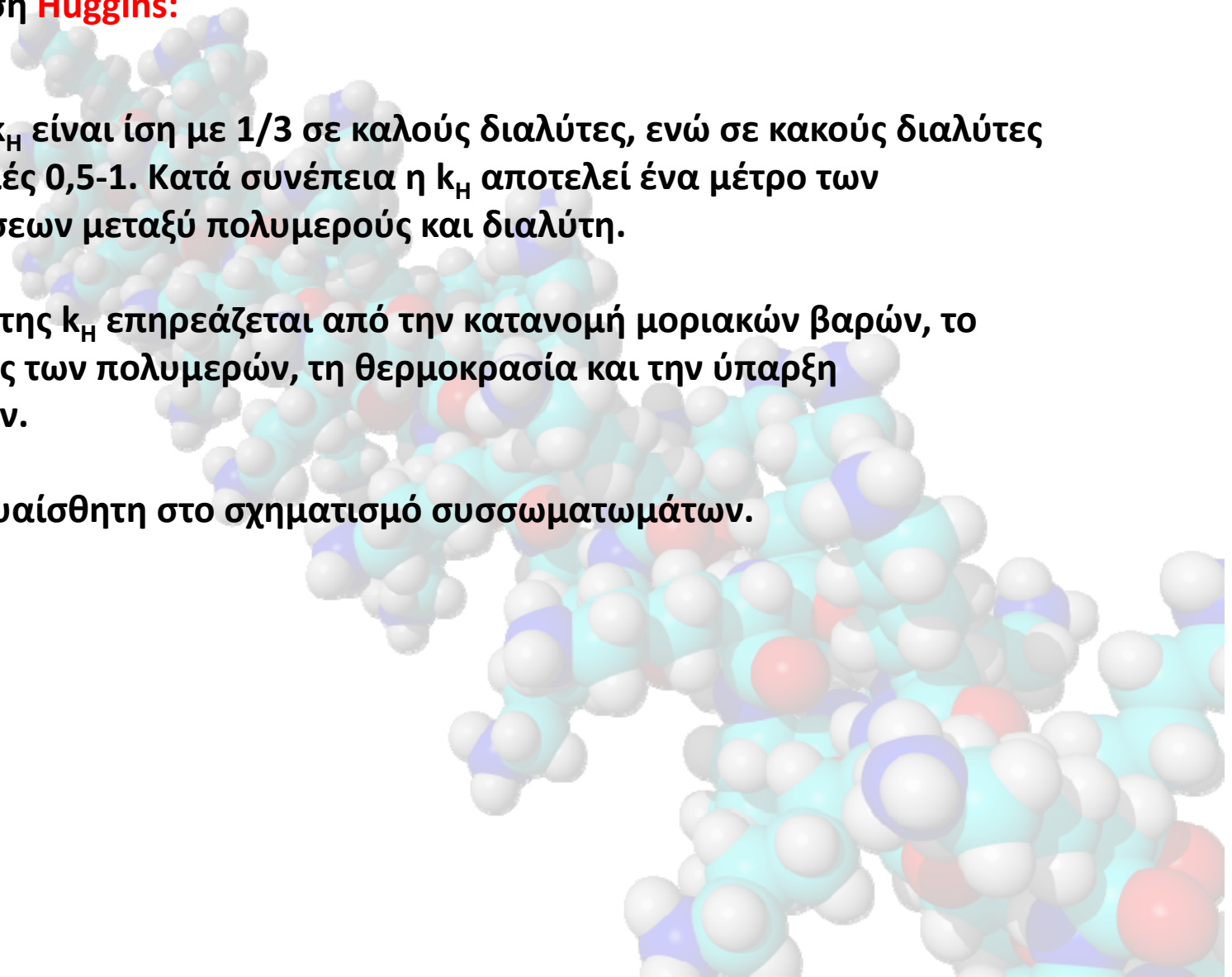


Για την εξίσωση **Huggins**:

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**:

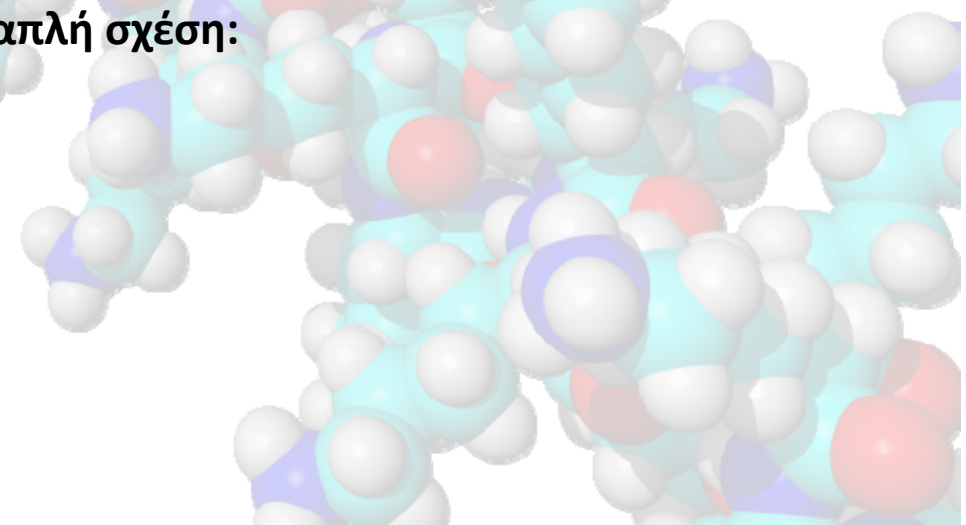
$$(\ln \eta_r)/c = [\eta] - k_K[\eta]^2c - k'_1[\eta]^3c^2 - \dots \quad (9)$$

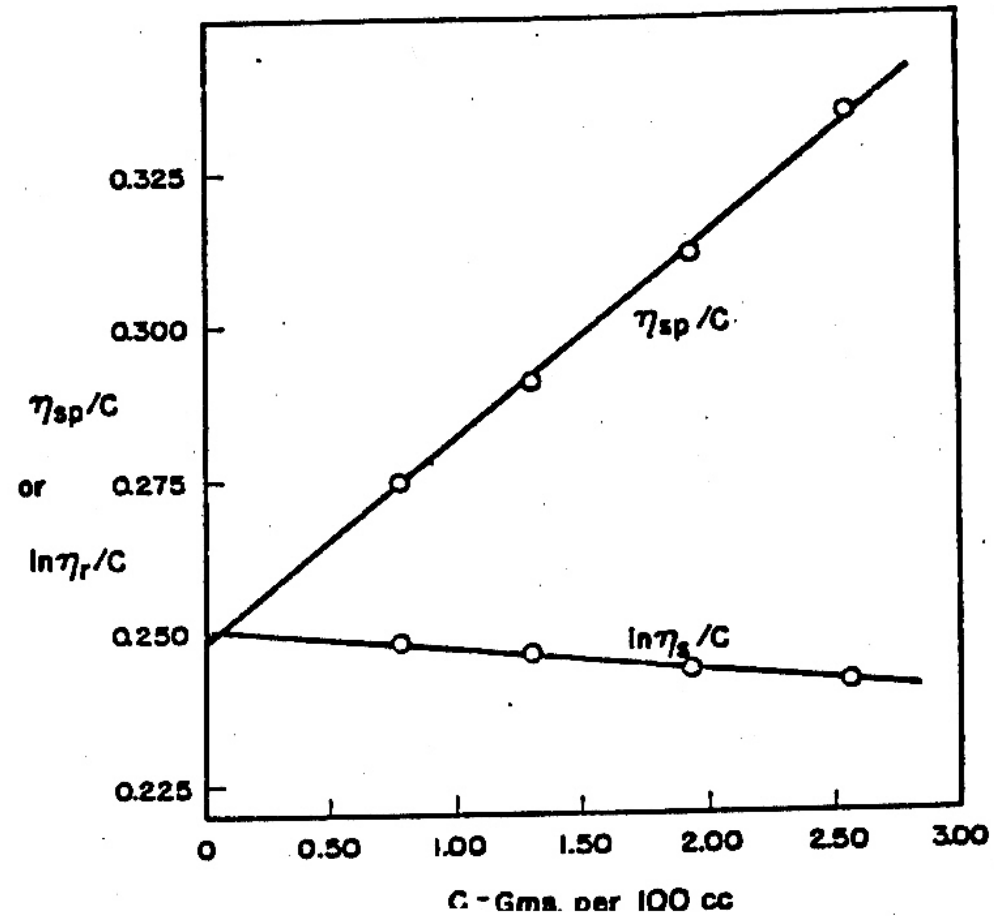
όπου  $k_K$  είναι η σταθερά Kraemer. Και στην περίπτωση αυτή, όταν χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα η εξίσωση (9) μπορεί να απλοποιηθεί:

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

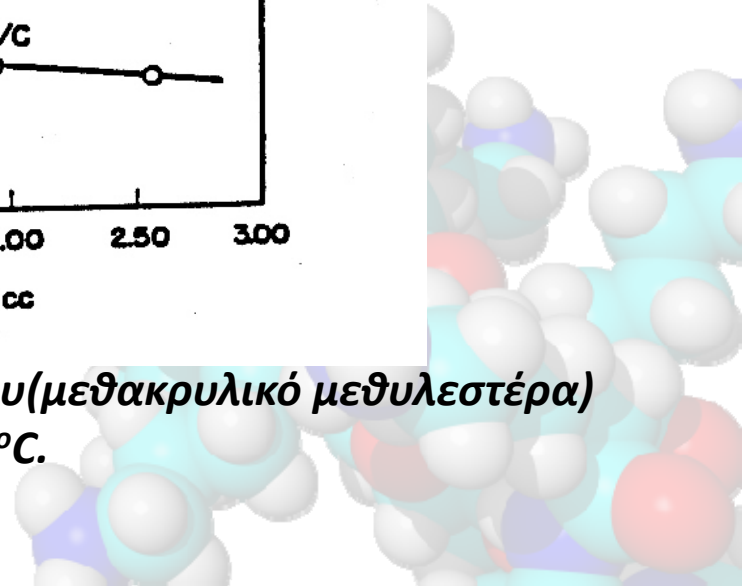
Η γραφική παράσταση  $(\ln \eta_r)/c = f(c)$  είναι ευθεία και παρέχει τις τιμές του εσωτερικού ιξώδους και της σταθεράς Kraemer. Αποδεικνύεται ότι οι σταθερές Huggins και Kraemer συνδέονται με την απλή σχέση:

$$k_H + k_K = \frac{1}{2} \quad (11)$$





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





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

**α) του Martin:**

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

**β) των Maron-Reznik:**

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

**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:

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

Χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτάθηκε από τους Mark-Houwink-Sakurada:

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

όπου  $K$  και  $\alpha$  είναι οι σταθερές Mark-Houwink.

Η τιμή του  $\alpha$  κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,5 και 1. Σε διαλύτες  $\theta$  η τιμή του  $\alpha$  είναι 0,5 ενώ αυξάνεται όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης. Σε άκαμπτα μακρομόρια η τιμή της σταθεράς  $\alpha$  τείνει στην τιμή 1.

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

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

Polymer	Solvent	T (°C)	k X 10 <sup>5</sup> (dl/g)	$\alpha$
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)	<i>m</i> -Cresol	25	0.77	0.95
Poly( $\epsilon$ -caprolactam)	<i>m</i> -Cresol	25	320	0.62

Ο Flory έδειξε ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta] = K \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} = KM_v^\alpha$$



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

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.

Οι διαστάσεις των μακρομορίων μπορούν να εκφραστούν:

- απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας,

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

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

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

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

Το σύμβολο  $\langle \rangle$  σημαίνει μέση τιμή, που οφείλεται στην κατανομή μοριακών βαρών, ενώ το σύμβολο  $\overline{\phantom{x}}$  δηλώνει τη μέση τιμή που οφείλεται στις διάφορες διαμορφώσεις και τα μεγέθη που υιοθετεί το πολυμερές στο διάλυμα.

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 :

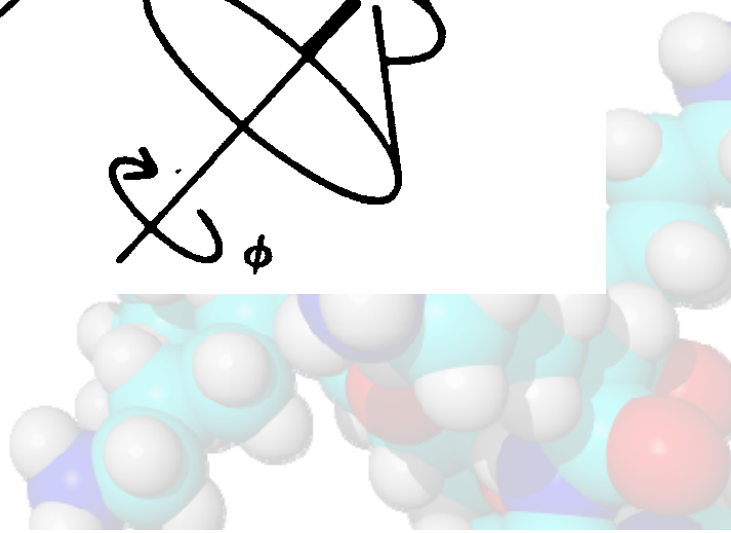
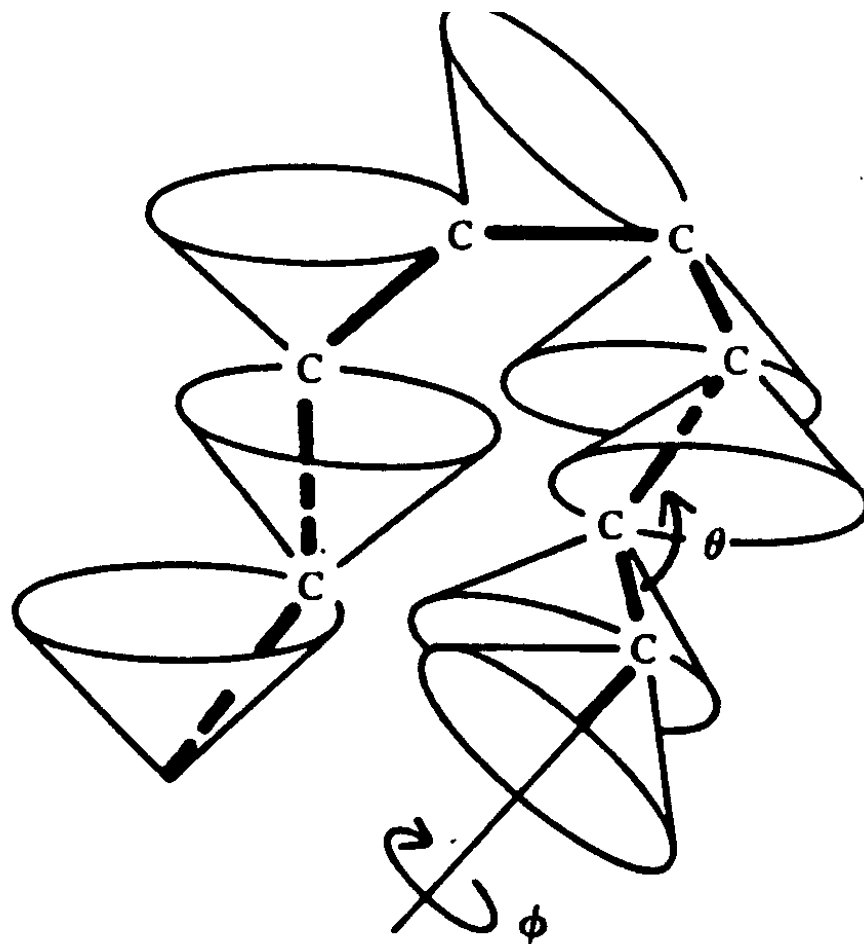
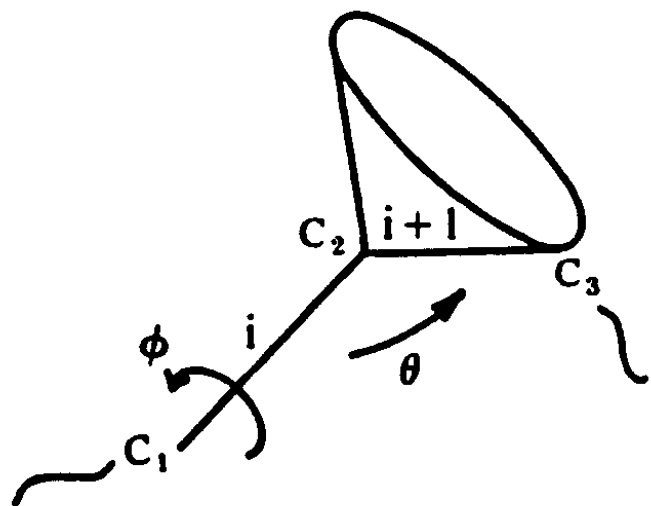
$$\left\langle \overline{r_f^2} \right\rangle^{\frac{1}{2}} = 15,4 \text{ nm}$$

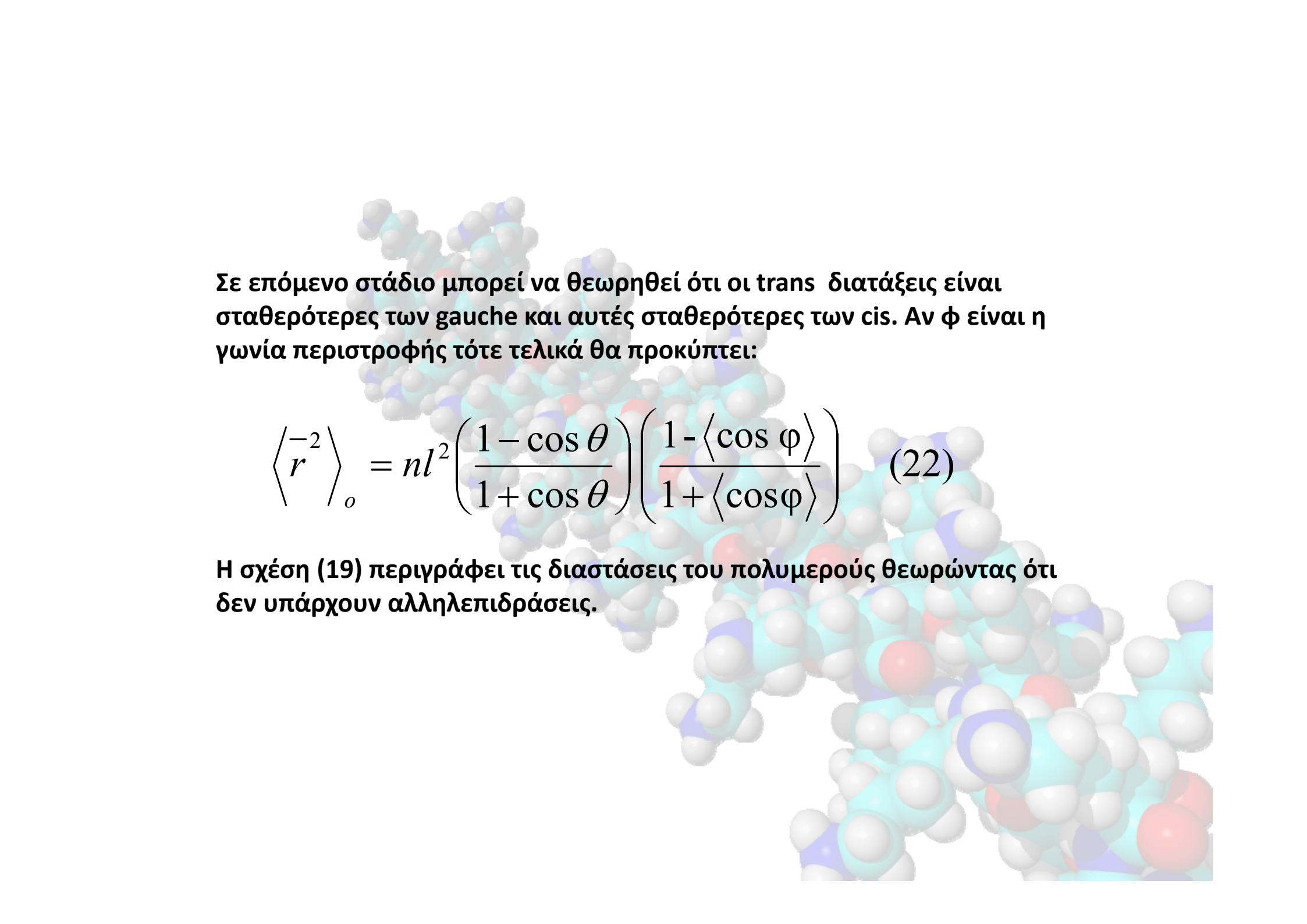
Πραγματική όμως αλυσίδα: γωνίες των δεσμών,  $\theta$ , μεταξύ των ατόμων της πολυμερικής αλυσίδας. Θεωρώντας τέτοιου τύπου αλληλεπιδράσεις προκύπτει η σχέση:

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

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

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

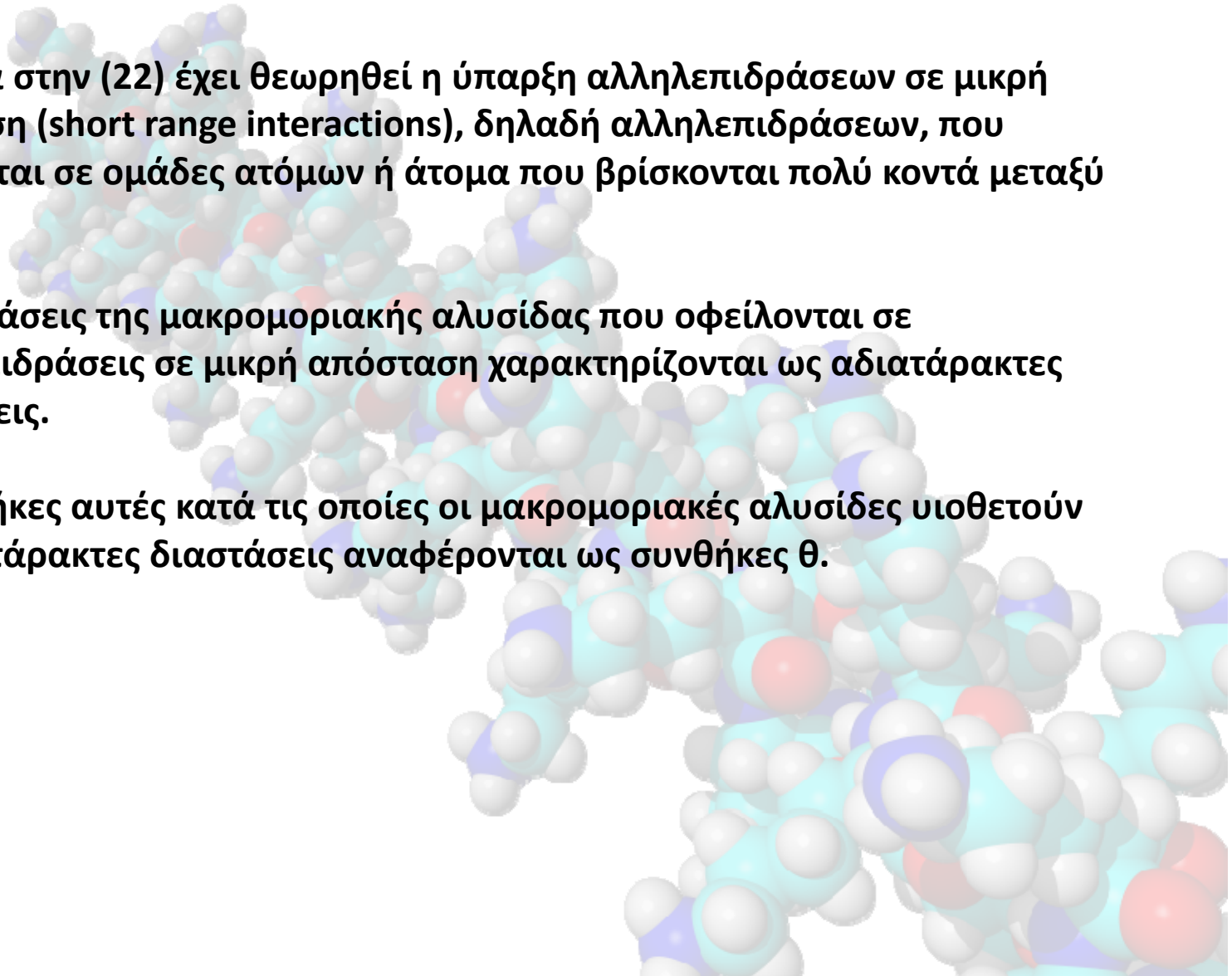




Σε επόμενο στάδιο μπορεί να θεωρηθεί ότι οι trans διατάξεις είναι σταθερότερες των gauche και αυτές σταθερότερες των cis. Αν  $\phi$  είναι η γωνία περιστροφής τότε τελικά θα προκύπτει:

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

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.

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

$$\alpha = \frac{\left\langle r^{-2} \right\rangle^{\frac{1}{2}}}{\left\langle r^{-2} \right\rangle_0^{\frac{1}{2}}} \quad (23)$$

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



### **Προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων.**

Η ακριβέστερη μέθοδος περιλαμβάνει την ιξωδομετρία σε συνθήκες  $\theta$ . Το εσωτερικό ιξώδες στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

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

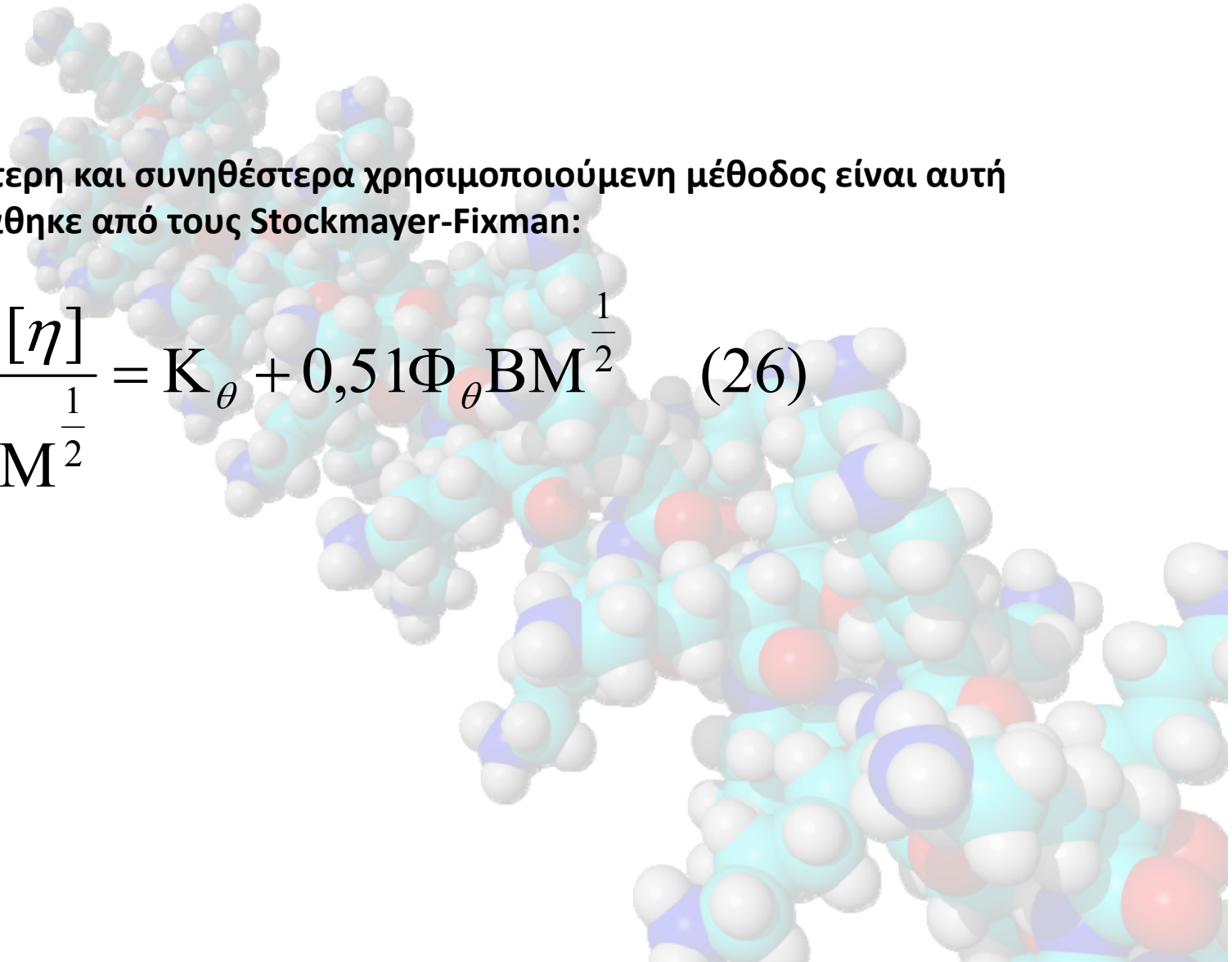
όπου η σταθερά  $K_{\theta}$  δίνεται από τη σχέση

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

Το  $\Phi_0$  είναι μία παγκόσμια σταθερά η οποία αποκαλείται σταθερά Flory. Μέσω των εξισώσεων (24) και (25) προσδιορίζεται πειραματικά η  $K_{\theta}$  και στη συνέχεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Η απλούστερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή που προτάθηκε από τους Stockmayer-Fixman:

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



### **Προσδιορισμός της ευκαμψίας μακρομορίων.**

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

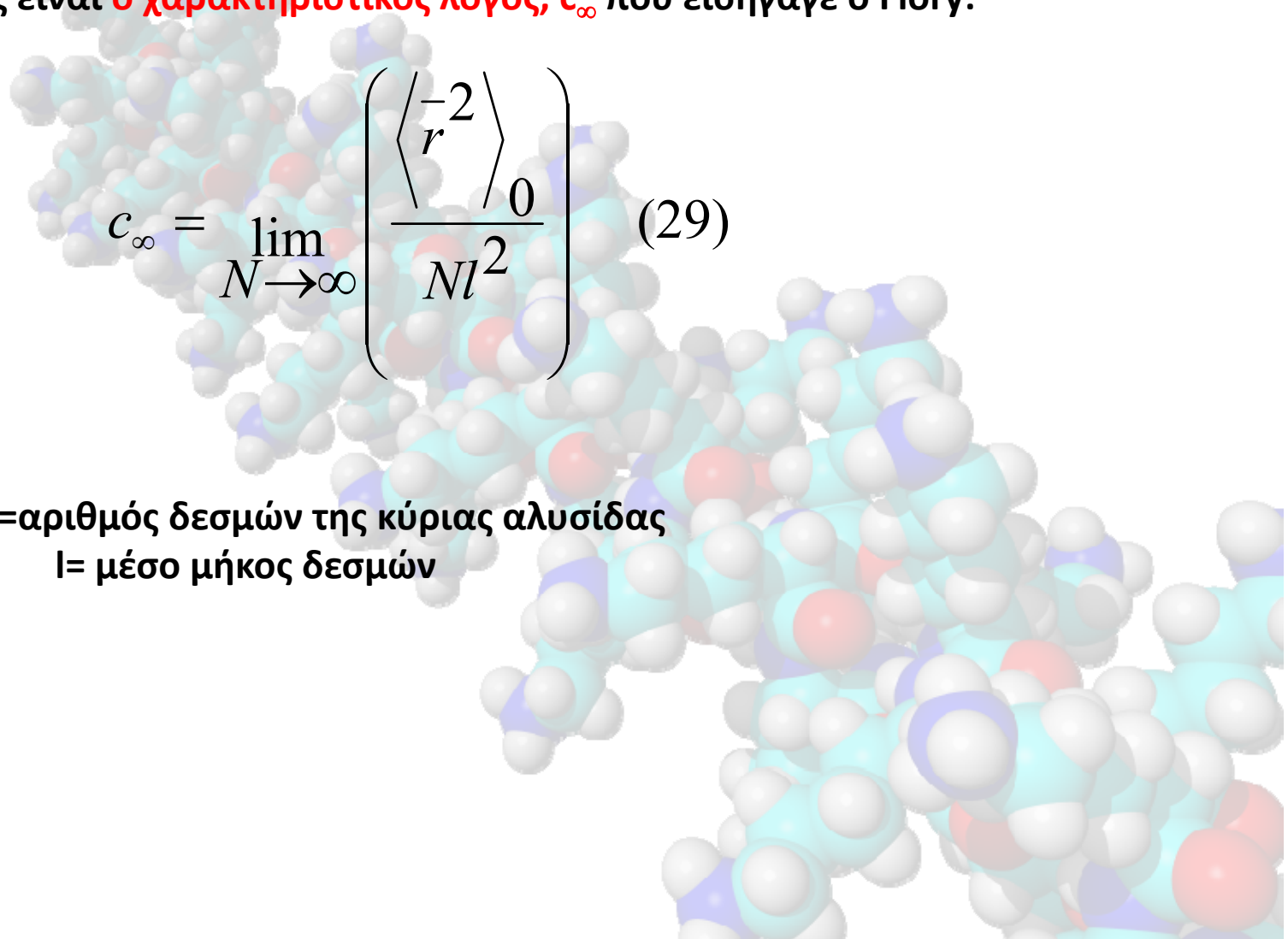
$$[\eta] = K_{\theta} M^{1/2} \alpha^3 \quad (27)$$

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

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

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

Μία άλλη παράμετρος που περιγράφει την ευκαμψία της μακρομοριακής αλυσίδας είναι ο **χαρακτηριστικός λόγος,  $c_{\infty}$**  που εισήγαγε ο Flory:


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

$N$ =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.

## Ασκήσεις

1. Πως μπορεί να βρεθεί ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών πολύ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) ο οποίος είναι αδιάλυτος ο οποίος είναι αδιάλυτος σε όλους τους διαλύτες;
2. Δίνεται το παρακάτω μίγμα πολυστυρενίων και πολυισοπρενίων:  
Γραμμικό ΠΣ,  $[\eta]=4,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=5.000$   
Αστεροειδές ΠΣ,  $[\eta]=2,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=10.000$   
Γραμμικό ΠΙ,  $[\eta]=4,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=30.000$   
Αστεροειδές ΠΣ,  $[\eta]=3,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=40.000$

Ποιο πολυμερές θα εκλουστεί πρώτο και ποιο τελευταίο;

3. Δώστε τα διαγράμματα  $\ln R = F(\ln[M])$  σε σταθερή θερμοκρασία στυρενίου που πολυμερίζεται με α) AIBN και β)  $\text{HClO}_4$  (αυτόματος τερματισμός) ( $R_p$ : ταχύτητα πολυμερισμού)  
Αποδείξεις σχέσεων
4. Σύνθεση των παρακάτω ομοπολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών ( $I \leq 1,1$ ):  
Α) Ασύμμετρο αστεροειδές πολυαιθυλένιο με 3 κλάδους, δύο με  $M_n=10.000$  και ένα με  $M_n=50.000$   
Β) Συμμετρικό αστεροειδές πολυπροπυλένιο κεφαλή-κεφαλή με 4 κλάδους και με  $M_n=20.000$  για κάθε κλάδο.



## Ασκήσεις

1. Πως μπορεί να βρεθεί ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών πολύ(μεθακρυλικού τριτυλεστέρα) ο οποίος είναι αδιάλυτος σε όλους τους διαλύτες;
2. Δίνεται το παρακάτω μίγμα πολυστυρενίων και πολυισοπρενίων:  
Γραμμικό ΠΣ,  $[\eta]=4,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=5.000$   
Αστεροειδές ΠΣ,  $[\eta]=2,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=10.000$   
Γραμμικό ΠΙ,  $[\eta]=4,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=30.000$   
Αστεροειδές ΠΙ,  $[\eta]=3,0 \text{ dl g}^{-1}$ ,  $M_w=40.000$

Ποιο πολυμερές θα εκλουστεί πρώτο και ποιο τελευταίο;

3. Δώστε τα διαγράμματα  $\ln R_p = F(\ln[M])$  σε σταθερή θερμοκρασία στυρενίου που πολυμερίζεται με α) AIBN και β)  $\text{HClO}_4$  (αυτόματος τερματισμός) ( $R_p$ : ταχύτητα πολυμερισμού)  
Αποδείξεις σχέσεων
4. Σύνθεση των παρακάτω ομοπολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών ( $I \leq 1,1$ ):
  - A) Ασύμμετρο αστεροειδές πολυαιθυλένιο με 3 κλάδους, δύο με  $M_n=10.000$  και ένα με  $M_n=50.000$
  - B) Συμμετρικό αστεροειδές πολυπροπυλένιο κεφαλή-κεφαλή με 4 κλάδους και με  $M_n=20.000$  για κάθε κλάδο.