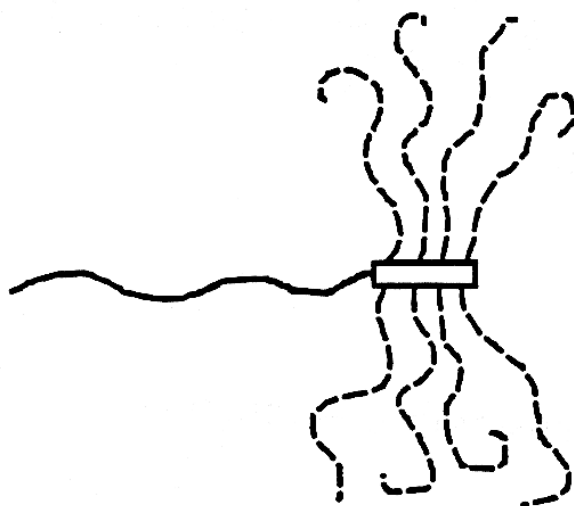




ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



**ΝΙΚΟΣ ΧΑΤΖΗΧΡΗΣΤΙΔΗΣ
ΕΡΜΟΛΑΟΣ ΙΑΤΡΟΥ
ΜΑΡΙΝΟΣ ΠΙΤΣΙΚΑΛΗΣ**

***ΕΡΓ. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ***

ΑΘΗΝΑ 2009

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Ανιοντικός Πολυμερισμός	4
1.1. Γενικά	4
1.2. Ιδιότητες Καρβανιόντων.	7
1.3. Κινητική Πολυμερισμού μη Πολικών Μονομερών σε Άπολους Διαλύτες, με Αλκυλολιθιακούς Απαρχητές	9
1.4. Κινητική Ανιοντικού Πολυμερισμού: Πολυμερισμός Στυρενίου με n-Βουτυλολίθιο σε Βενζόλιο.	11
1.5. Υπολογισμός Χρόνου Ημιζωής	13
1.6. Στερεοειδικότητα κατά τον Πολυμερισμό Διενίων.	14
2. Κατιοντικός πολυμερισμός.	17
2.1. Γενικά.	17
2.2. Βινυλαιθέρες	19
2.2.1. Συστήματα έναρξης με πυρηνόφιλα αντισταθμιστικά ιόντα	19
2.2.2. Συστήματα έναρξης που περιλαμβάνουν βάσεις Lewis	20
2.3. Ισοβουτυλένιο	22
2.3.1. Συστήματα με πυρηνόφιλα ανιόντα	22
2.3.2. Συστήματα με βάσεις Lewis	23
3. Ζωντανός Ριζικός Πολυμερισμός	24
3.1. Γενικά	24
3.2. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός με την χρήση νιτροξειδικών ριζών.	25
3.2. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ΡΠΜΑ).	30
3.2.1. Γενικά	30
3.2.2. Συστήματα με Cu	31
3.2.3. Μηχανισμός ΡΠΜΑ.	33
4. Καταλυτικός Πολυμερισμός	36
4.1. Πολυμερισμός Ziegler-Natta	36
4.1.1. Εισαγωγή	36
4.1.2. Καταλύτες Ziegler-Natta. Μηχανισμός του Πολυμερισμού	37
4.1.3. Μηχανισμός ισοτακτικής διάδοσης	40
4.1.4 Μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερισμού Ziegler-Natta	41
4.1.5. Μονομερή που πολυμερίζονται με καταλύτες Ziegler-Natta	42
4.2. Μεταλλοκενικοί Καταλύτες	43
4.2.1. Εισαγωγή-Ιστορική αναδρομή	43
4.2.2. Στερεοχημεία και χαρακτηριστικά των μεταλλοκενικών συμπλόκων	44
4.2.3. Ο ρόλος του συγκαταλύτη στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό	46
4.2.3.1 MAO - Γενικά Δομικά Χαρακτηριστικά & Διεργασίες Σχηματισμού Καταλυτικά Δραστικών Ειδών	47
4.2.3.2 Φθοριομένα Αρυλο-Βοράνια, FAB	49
4.2.3.3 Διεργασίες Ενεργοποίησης για τα Φθοριόμενα Αρυλοβοράνια	49
4.2.4. Πολυμερισμός αιθυλενίου	50
4.2.5. Πολυμερισμός προπυλενίου	52
5. Σύνθεση Προτύπων Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών με Καθορισμένη Αρχιτεκτονική και Μικροδομή	55
5.1. Εισαγωγή.	55
5.2. Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή	56
5.2.1. Ονοματολογία	56
5.2.2. Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών	57
5.2.2.1. Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων	57
5.2.2.2. Διαδοχική προσθήκη μονομερών	57
5.2.2.3. Διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης.	62

5.2.2.4. Χρήση διδραστικού απαρχητή και σταδιακή προσθήκη μονομερών σε δύο στάδια.	65
5.3. Αστεροειδή Πολυμερή	69
5.3.1. Αστεροειδή ομοπολυμερή	69
5.3.1.1. Αστεροειδή πολυμερή από πολυδραστικούς απαρχητές.	70
5.3.1.2. Αστεροειδή πολυμερή με χρήση αντιδραστηρίων σύζευξης	73
5.3.1.3. Αστεροειδή πολυμερή με χρήση διδραστικών μονομερών.	77
5.3.1.4. Ασύμμετρα αστεροειδή πολυμερή.	79
5.3.2. Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή.	80
5.3.3. Μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή	86
5.3.3.1. Μέθοδος των χλωροσιλανίων.	87
5.3.3.2. Η μέθοδος του διβινυλοβενζολίου (DVB).	93
5.3.3.3. Η μέθοδος του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου (DPE)	94
5.3.3.4. Η μέθοδος του ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού.	95
5.4. Εμβολιασμένα Πολυμερή	97
5.4.1. Εμβολιασμός «πάνω σε»	98
5.4.2. Εμβολιασμός “από”	100
5.4.3. Εμβολιασμός μέσω μακρομονομερών.	107
5.6. Άλλες αρχιτεκτονικές	116
6. Διαστάσεις και Ευκαμψία Μακρομοριακών Αλυσίδων	121
6.1. Μέσες διαστάσεις μακρομορίων	121
6.2. Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων	123
6.3. Ευκαμψία μακρομορίου	128
6.4. Πειραματικός προσδιορισμός της ευκαμψίας των μακρομορίων	132
7. Κρυστάλλωση Πολυμερών	135
7.1. Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών	135
7.1.1. Θερμοκρασία τήξης πολυμερών	135
7.1.2. Θερμοκρασία τήξης Συμπολυμερών	140
7.2. Κινητική της κρυστάλλωσης	145
7.3. Δομή και Μορφολογία Κρυσταλλικών Πολυμερών	148
7.3.1. Κρυστάλλωση πολυμερών από αραιά διαλύματα	150
7.3.2. Κρυστάλλωση πολυμερών από τήγμα	153
7.4. Προσδιορισμός του Βαθμού Κρυσταλλικότητας	157
8. Άμορφα Πολυμερή-Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης	160
8.1. Κινητικότητα πολυμερικών αλυσίδων	160
8.2. Άμορφα υλικά – Υαλώδης μετάπτωση	161
8.3. Θερμοδυναμική θεώρηση	164
8.4. Θεωρίες υαλώδους μετάπτωσης	170
8.4.1. Θεωρία ελεύθερου όγκου	170
8.4.2. Θερμοδυναμικές θεωρίες	174
8.4.3. Κινητικές θεωρίες	174
8.5. Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	175
8.5.1. Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας	175
8.5.2. Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων	179
8.5.3. Πίεση	181
8.5.4. Πλαστικοποιητές	182
8.5.5. Μοριακό βάρος	183
8.5.6. Βαθμός δικτύωσης	185
8.5.7. Κρυσταλλικότητα	185
8.5.8. Τακτικότητα	187

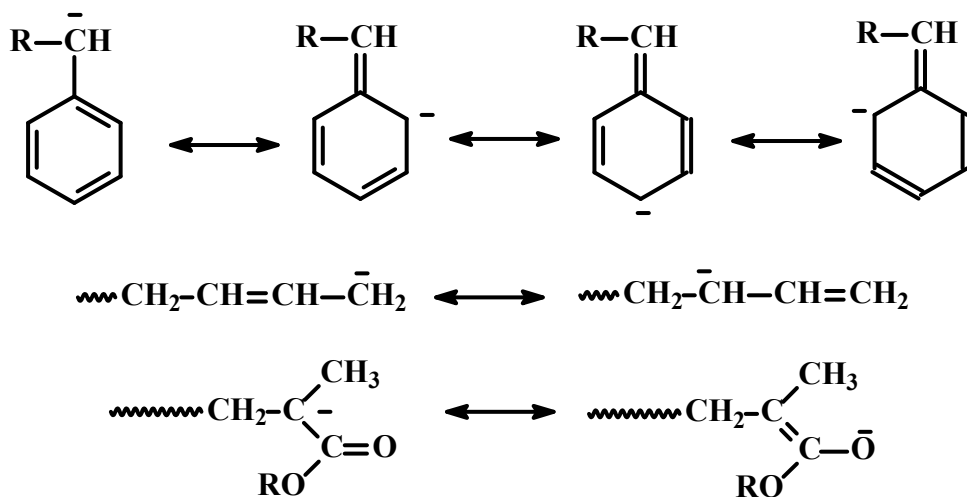
1. Ανιοντικός Πολυμερισμός

1.1. Γενικά

Ο έλεγχος της μακρομοριακής δομής έχει αποκτήσει εξαιρετικό ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Το ενδιαφέρον αυτό προέρχεται αφενός μεν από τη διερεύνηση των σχέσεων που συνδέουν τη μακρομοριακή δομή και τις ιδιότητες των πολυμερών σε διάλυμα και σε στερεή κατάσταση, αφετέρου δε από τη συνειδητοποίηση, ότι η αλλαγή της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με νέες φυσικοχημικές ή / και μηχανικές ιδιότητες.

Οι τεχνικές «ζωντανού» πολυμερισμού, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη αντιδράσεων τερματισμού οδηγούν στη σύνθεση προϊόντων με καλό έλεγχο της μακρομοριακής δομής, στενή κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλη ομοιογένεια σύστασης. Κυρίαρχη θέση στον τομέα αυτό κατέχει ο ανιοντικός πολυμερισμός με τη βοήθεια του οποίου έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση πρότυπων πολυμερών εξαιρετικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

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: Στην πρώτη είναι 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. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα κυκλικά μονομερή όπως το αιθυλενοξείδιο, οι κυκλοσιλοξάνες, λακτόνες και λακτάμες.



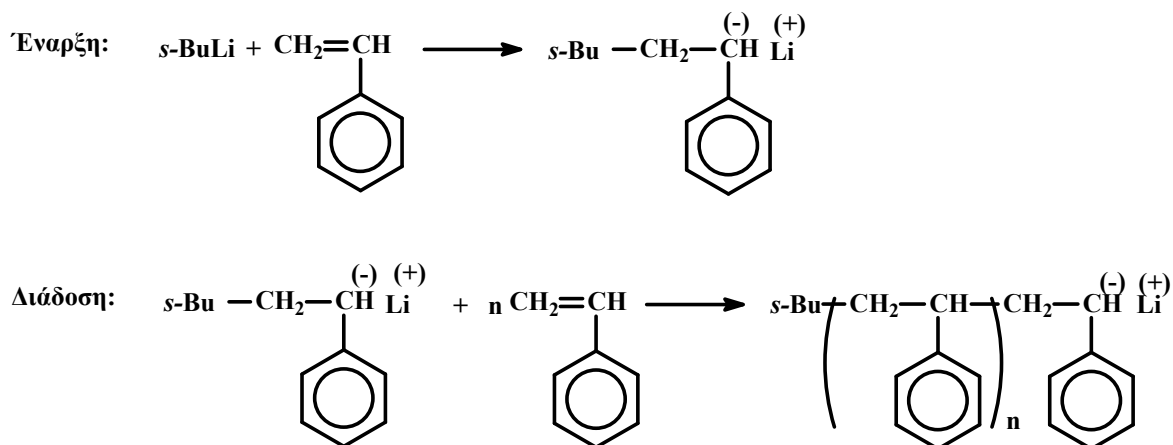
Σχήμα 1.1. Δομές συντονισμού στυρενικών, διενικών και μεθακρυλικών καρβανιόντων

Ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί ίσως τον πιο διαδεδομένο και περισσότερο μελετημένο τρόπο «ζωντανού» πολυμερισμού. Ανήκει στην κατηγορία των αλυσωτών αντιδράσεων πολυμερισμού και πραγματοποιείται με την προσθήκη μονομερών σε ενεργά κέντρα που φέρουν μερικό ή ολικό αρνητικό φορτίο. Ο ζωντανός του χαρακτήρας αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά από τον Ziegler το 1934 αλλά το όνομα «ζωντανός» προήρθε από τον Szwarc το 1954. Ο Szwarc απέδειξε ότι η προσθήκη στυρενίου στο μακρομόριο, που λαμβάνεται από πολυμερισμό στυρενίου με ναφθαλίλιο και νάτριο, αυξάνει το μοριακό του βάρος.

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

1. Πλήρης πολυμερισμός του μονομερούς,
2. Γραμμικότητα του μοριακού βάρους με την απόδοση του πολυμερισμού,
3. Στοιχειομετρικός έλεγχος του μοριακού βάρους
4. Μικρή κατανομή μοριακών βαρών
5. 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 απαρηγήτη δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) φαίνονται στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2. Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου με απαρχητή δευτεροταγές βουτυλλίθιο (*sec*-BuLi)

Στην περίπτωση που το στάδιο της έναρξης είναι πολύ γρηγορότερο από το στάδιο της διάδοσης, προκύπτουν ομοπολυμερή και συμπολυμερή 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 σχέση (1.1):

$$\overline{M}_n = \frac{g^r_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}} \quad (1.1)$$

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. 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-εξυλλοιθίου.

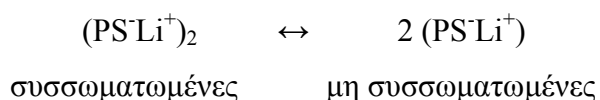
1.2. Ιδιότητες Καρβανιόντων.

Οι οργανολιθιακές ενώσεις αποτελούν μερικούς από τους πιο συνηθισμένους απαρχητές για τον πολυμερισμό στυρενίου και διενίων, λόγω κυρίως και της διαλυτότητάς τους στους υδρογονοανθρακικούς διαλύτες που είναι οι διαλύτες πολυμερισμού των περισσότερων μη πολικών μονομερών. Οι οργανολιθιακοί απαρχητές σχηματίζουν σε στερεά κατάσταση και σε διάλυμα συσσωματώματα. Όσο μικρότερος είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης του απαρχητή τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστηρότητά 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 δραστηρότητας οργανολιθιακών απαρχητών για τον πολυμερισμό διενίων σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες και σε παρένθεση ο βαθμός συσσωμάτωσής τους.

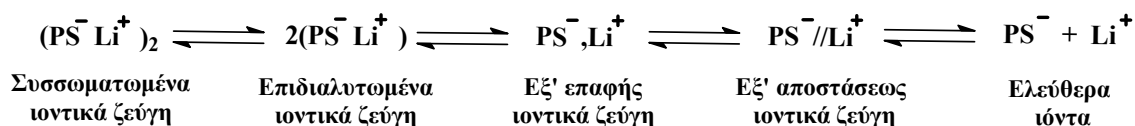
Μεθυλολίθιο (2) > δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) (4) > ισοπροπυλολίθιο (*i*-PrLi) (4-6) > τεταρτοταγές βουτυλολίθιο (*t*-BuLi) (4) > κανονικό βουτυλολίθιο (*n*-BuLi) (6)

Για τον πολυμερισμό στυρενίου σε υδρογονοανθρακικούς διαλύτες η σειρά δραστηρότητας είναι η ίδια, εκτός από μια εναλλαγή που παρατηρείται στη σειρά δραστηρότητας 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:



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. Όπως όμως προαναφέρθηκε, οι συσσωματωμένες πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται σε ισορροπία με τις μη συσσωματωμένες, σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες. Παρουσία όμως μικρής ποσότητας πολικών συστατικών η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα μη συσσωματωμένα (επιδιαλυτωμένα) ιοντικά ζεύγη (PS^-Li^+). 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 Σχήμα 1.3.



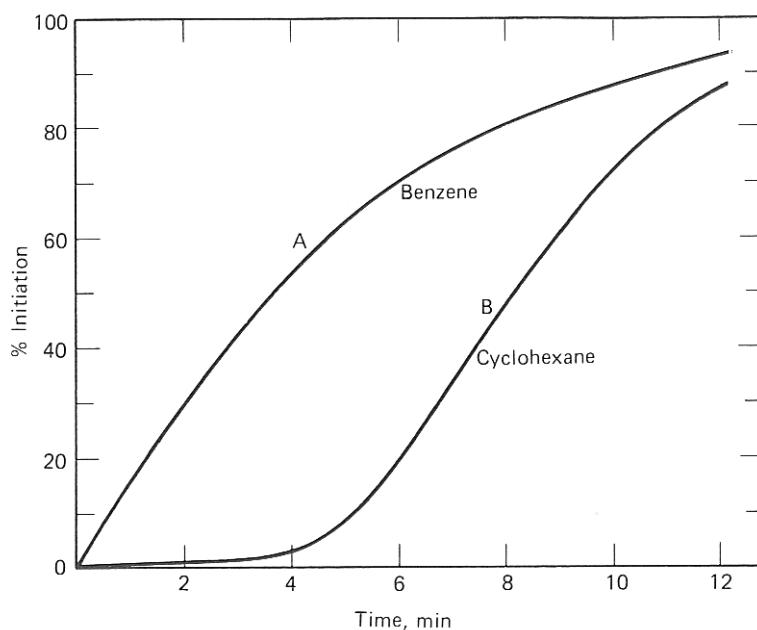
Σχήμα 1.3. Μορφές συσσωματωμένων και επιδιαλυτωμένων ιοντικών ζευγών πολυστυρενίου - λιθίου παρουσία πολικών συστατικών

Κάθε ένα από αυτά τα σωματίδια ανάλογα με τις συνθήκες θεωρείται ενεργό κέντρο και μπορεί να δώσει πολυμερισμό. Τα ελεύθερα ιόντα, ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις, είναι εξαιρετικά δραστικά, αυξάνοντας δραματικά την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού. 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

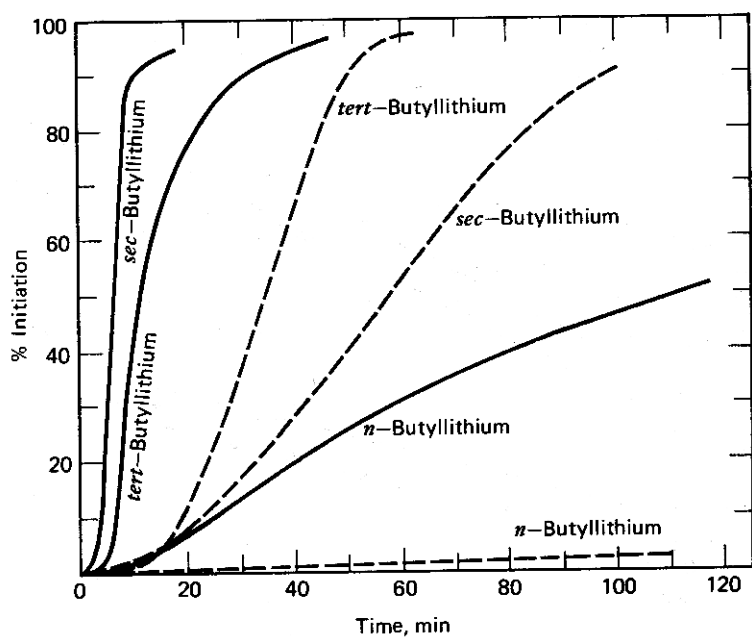
THF στους 25 °C, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι $65\ 000\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ενώ για τα ιοντικά ζεύγη είναι $200\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$. Για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου στις ίδιες συνθήκες, η σταθερά διάδοσης για τα ελεύθερα ιόντα είναι $28\ 000\ \text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 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.

1.3. 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. Στο σχήμα 1.4. φαίνεται η επίδραση του διαλύτη στην έναρξη πολυμερισμού του στυρενίου, ενώ στο σχήμα 1.5. φαίνεται η επίδραση του είδους του καρβανιόντος. Η διαφορετική συμπεριφορά αποδίδεται στον διαφορετικό βαθμό συσσωμάτωσης σε κάθε περίπτωση. Όσο λιγότερο πολικός ο διαλύτης (κυκλοεξάνιο) και λιγότερο υποκατεστημένο το άτομο του άνθρακα του καρβανιόντος, τόσο μεγαλύτερη η συσσωμάτωση, και κατά συνέπεια μικρότερη η ταχύτητα έναρξης.



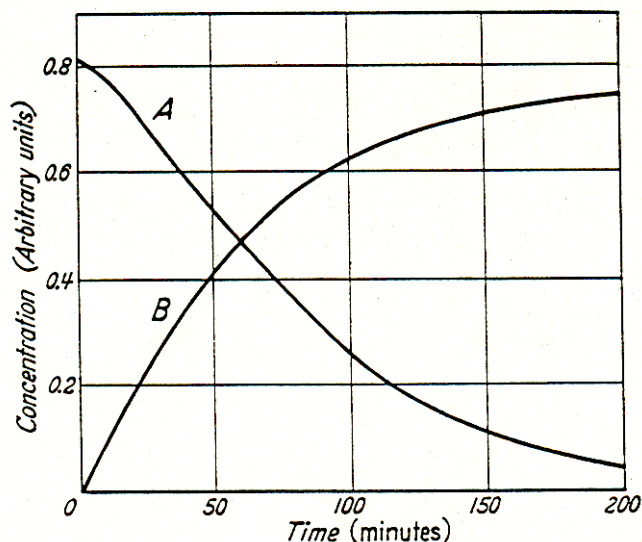
Σχήμα 1.4. Επίδραση του διαλύτη στην ταχύτητα έναρξης του στυρενίου με *n*-βουτυλλίθιο



Σχήμα 1.5. Επίδραση της υποκατάστασης του καρβανιόντος στην ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού στυρενίου (—) και του ισοπρενίου (- - -).

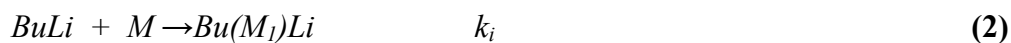
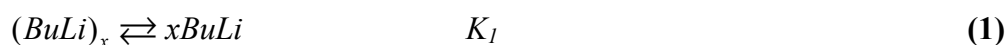
1.4. Κινητική Ανιοντικού Πολυμερισμού: Πολυμερισμός Στυρενίου με n-Βουτυλολίθιο σε Βενζόλιο.

Η κινητική του πολυμερισμού στυρενίου παρακολούθηθηκε φασματοφωτομετρικά, αφού το ανιόν του στυρυλολιθίου απορροφάει στα 334 nm, ενώ το μονομερές απορροφάει στα 291 nm. Ένα τυπικό παράδειγμα δίνεται στο σχήμα 1.6. όπου χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις απαρχητή. Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται η δημιουργία των ιόντων στυρυλολιθίου, που αυξάνεται συνέχεια, με την ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσης του μονομερούς. Πειράματα αυτού του τύπου θα πρέπει να γίνουν για διαφορετικές αναλογίες απαρχητή προς μονομερές, ούτως ώστε να προκύψουν οι βαθμοί των εξισώσεων και για τα δύο στάδια, την έναρξη και την διάδοση.

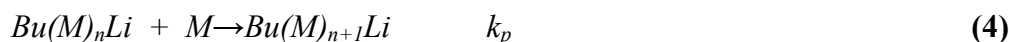
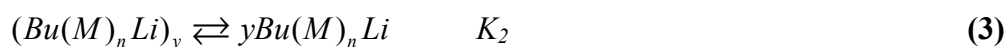


Σχήμα 1.6. Κινητική μελέτη της δημιουργίας στυρυλολιθίου (B) και ταυτόχρονης μείωσης της συγκέντρωσης του μονομερούς (A)

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:

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

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

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

γίνεται:

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

Κατά παρόμοιο τρόπο έχουμε και για την διάδοση:

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

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

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

Όπου $[(Bu(M)_nLi)_y]$ 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.

1.5. 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:

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

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

$$\ln[M] = k_2 [(Bu(M)_n Li)_y]^{1/y} t + c, \quad (13)$$

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

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

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

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

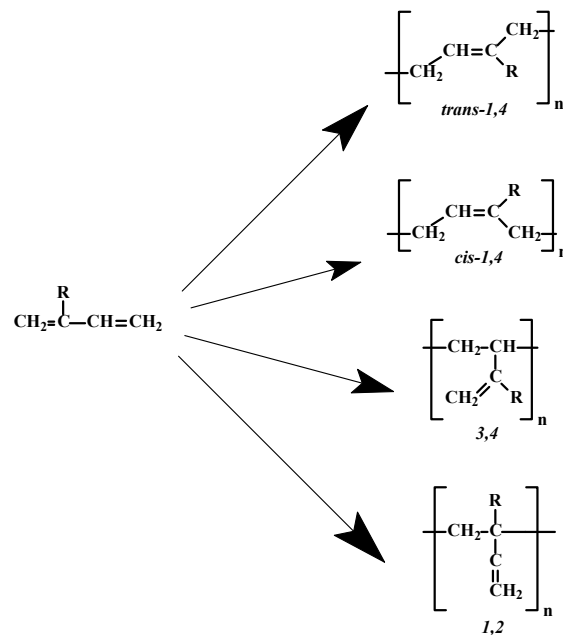
$$[M]_o / 2 = [M]_o e^{k_2 t_{1/2} [Li]^{1/y}} \Rightarrow$$

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

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

1.6. Στερεοειδικότητα κατά τον Πολυμερισμό Διενίων.

Το βιομηχανικό ενδιαφέρον για τον ανιοντικό πολυμερισμό ξεκίνησε όταν βρέθηκε ότι πολυισοπρένιο με υψηλό ποσοστό cis-1,4 που είναι το φυσικό καουτσούκ, μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας αλκυλολιθιακούς απαρχητές σε μη πολικούς διαλύτες. Ο πολυμερισμός διενίων μπορεί να δώσει τις παρακάτω 4 διαφορετικές δομές του σχήματος 1.7.:



Σχήμα 1.7. Πιθανές δομές από τον πολυμερισμό διενίων.

Στην περίπτωση του βουταδιενίου, το R είναι H και οι δομές 3,4 και 1,2 είναι ισοδύναμες. Όλα τα διένια όπως το βουταδιένιο, ισοπρένιο, το 2,3-διμεθυλοβουταδιένιο, και 1,3-πενταδιένιο δίνουν πολυμερή με μεγάλη περιεκτικότητα σε cis-1,4 δομές, όταν πολυμερίζονται σε άπολους διαλύτες με οργανολιθιακά σαν απαρχητές. Υπό τις ίδιες συνθήκες αλλά με άλλα μέταλλα των

αλκαλίων παράγουν πολυμερή με μεγάλο ποσοστό σε βινυλικές πλευρικές ομάδες. Όταν ο πολυμερισμός γίνει σε πολικούς διαλύτες όπως διοξάνιο και τετραυδροφουράνιο, τότε το ποσοστό των βινυλικών μονομερικών μονάδων είναι σημαντικά αυξημένο (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Μικροδομές διενικών πολυμερών σε διαφορετικές πειραματικές συνθήκες

Polymerization conditions Monomer, solvent, initiator	M_p/I_0^b	Microstructure			
		cis	trans	1,2	3,4
butadiene, hexane, Li ⁺ , at 20°C	5×10^4	0.68	0.28	0.04	NA ^c
butadiene, hexane, Li ⁺ , at 20°C	17	0.30	0.62	0.08	NA
butadiene, tetrahydrofuran ^d , Li ⁺ , at 0°C		0.06	0.06	0.88	NA
butadiene, tetrahydrofuran, Li ⁺ , at -78°C		~0	0.08	0.92	NA
butadiene, tetrahydrofuran, Na ⁺ , at 0°C		0.06	0.14	0.80	NA
butadiene, tetrahydrofuran, K ⁺ , at 0 or -78°C		0.05	0.28	0.67	NA
butadiene, diethyl ether, Li ⁺ , at 0°C		0.08	0.19	0.75	NA
butadiene, diethyl ether, K ⁺ , at 0°C		0.11	0.34	0.55	NA
isoprene, cyclohexane, Li ⁺ , at 30°C	$>5 \times 10^4$	0.94	0.01		0.05
isoprene, cyclohexane, Li ⁺ , at 30°C	15	0.76	0.19		0.05
isoprene, tetrahydrofuran, Li ⁺ , at 30°C			0.12	0.29	0.59
isoprene, diethyl ether, Li ⁺ , at 20°C		0.35		0.13	0.52
isoprene, diethyl ether, K ⁺ , at 20°C		0.38		0.20	0.42
isoprene, diethyl ether, Cs ⁺ , at 20°C		0.52		0.16	0.32

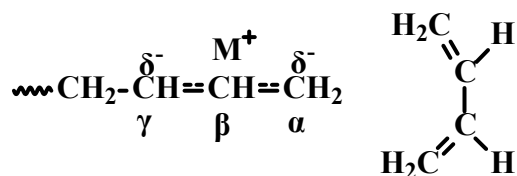
^a Refs. 9 and 53.

^b For Li⁺ initiation in nonpolar solvents, the microstructure depends on the monomer–initiator ratio (M_p/I_0).

^c NA = not applicable.

^d The tetrahydrofuran data refers to the ion pair only, ie, for systems in which the free anion contribution was suppressed by boride salt addition. The free anion in butadiene polymerization in tetrahydrofuran produces a polymer of microstructure close to that of the sodium ion pair. In isoprene polymerization in tetrahydrofuran at 30°C, the microstructure is 31% 1,2, 47% 3,4, and 22% trans under the same conditions.

Η προτίμηση των πολυμερισμών που γίνονται σε άπολο περιβάλλον με οργανολιθιακούς απαρχητές να δίνουν δομές 1,4, οφείλεται στον χαρακτήρα του δεσμού C-Li ο οποίος έχει ομοιοπολικά χαρακτηριστικά. Το λίθιο είναι ένα μέταλλο με μικρή διάμετρο, και η απόσταση του δεσμού είναι περίπου ίση με την απόσταση των ομοιοπολικών δεσμών, όχι των ετεροπολικών δεσμών όπως παρουσιάζεται στα μεγαλύτερα μέταλλα των αλκαλίων. Κατά συνέπεια είναι εντοπισμένο στον τελευταίο άνθρακα (α) της μακρομοριακής αλυσίδας. Είναι κοινά αποδεκτό ότι το μονομερές σε άπολο περιβάλλον, όταν πλησιάσει στο ενεργό κέντρο παίρνει την διαμόρφωση cis (σχήμα 1.8.), και κατά συνέπεια τα πολυμερή που παράγονται υπό αυτές τις συνθήκες είναι κυρίως cis-1,4.



Σχήμα 1.8. Εισαγωγή μονομερούς στην πολυμερική αλυσίδα.

Φάσματα NMR σε ζωντανά συστήματα έδειξε ότι σε πολικό περιβάλλον υπάρχει απεντοπισμός του αρνητικού φορτίου μεταξύ του άνθρακα α και γ. Ανάλογα με την δομή και την πολικότητα του πολικού συστατικού, το αρνητικό φορτίο είναι περισσότερο ή λιγότερο εντοπισμένο στον άνθρακα γ, και κατά συνέπεια προκύπτει και το αντίστοιχο ποσοστό βινυλικής δομής.

Η παρουσία των πολικών διαλυτών στο σύστημα πολυμερισμού δεν αυξάνει μόνο το ποσοστό των βινυλικών μονομερικών μονάδων, αλλά και το ποσοστό των trans ισομερών έναντι των cis στην μικροδομή 1,4. Έχει αποδειχτεί πειραματικά ότι το ενεργό κέντρο υπάρχει σε μορφή cis και trans. Όταν βρεθεί σε ισορροπία σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες, παίρνει κυρίως την μορφή trans, αφού αυτή ευνοείται ενεργειακά. Την στιγμή της αντίδρασης η εισαγωγή του μονομερούς γίνεται με μορφή cis. Μετά, εξαρτάται από τις ταχύτητες διάδοσης και ισομερίωσης από cis σε trans εάν θα παραμείνει το ενεργό κέντρο με την cis δομή ή θα μετατραπεί σε trans. Παρουσία των πολικών διαλυτών η ταχύτητα ισομερίωσης είναι μεγαλύτερη της ταχύτητας διάδοσης, με συνέπεια η μικροδομή που να κυριαρχεί να είναι η trans.

Στην περίπτωση υποκατεστημένων διενίων όπως το ισοπρένιο, το ενεργό κέντρο είναι με την δομή 4,1 και όχι με την μορφή 1,4 (σχήμα 1.9.). Αυτό αποδεικνύεται από το γεγονός κατά το οποίο παρουσία πολικών διαλυτών η μικροδομή που προκύπτει είναι η 3,4 και όχι η 1,2 η οποία θα αναμενόταν εάν το ενεργό κέντρο είχε την δομή 1,4.

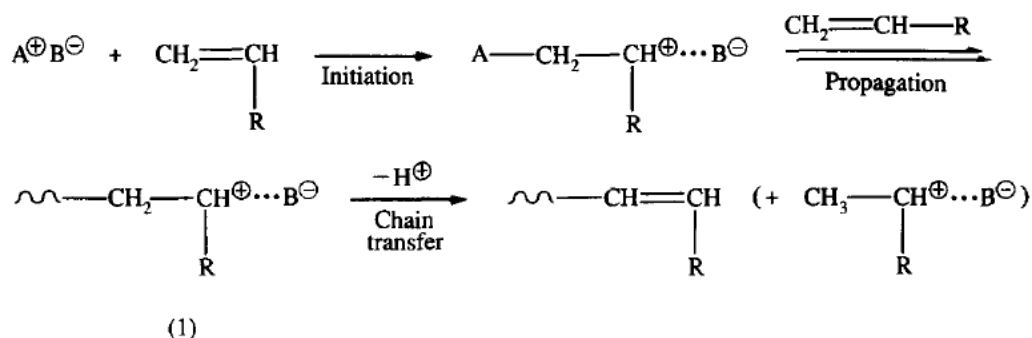


Σχήμα 1.9. Δομές 4,1 και 1,4 των ενεργών κέντρων διενικών μονομερών.

2. Κατιοντικός πολυμερισμός.

2.1. Γενικά.

Ο κατιοντικός πολυμερισμός είναι μία αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης όπου η διάδοση γίνεται μέσω ενός καρβανιόντος στην οποία συμμετέχουν ένα μονομερές και ένας απαρηχτής σύμφωνα με την αντίδραση:



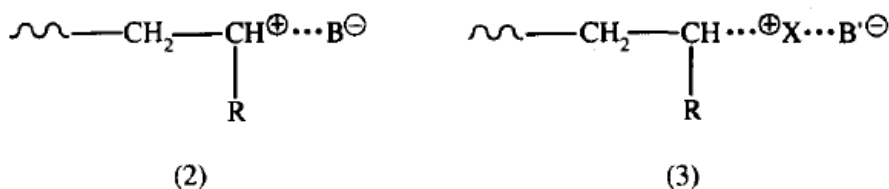
Σχήμα 2.1. Γενική αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού

Γενικά τα ενεργά καρβανιόντα είναι πολύ δραστικά με συνέπεια να είναι ασταθή και να υπόκεινται σε πλευρικές αντιδράσεις όπως αντιδράσεις μεταφοράς και τερματισμού. Η κυριότερη αντίδραση είναι η μεταφορά στο μονομερές. Εξαιτίας του θετικού φορτίου το β-άτομο H του (1) είναι όξινο. Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν κατιοντικά είναι βασικά ή πυρηνόφιλα, και κατά συνέπεια η απόσπαση H από το μονομερές είναι κατά κάποιον τρόπο μία αναπόφευκτη αντίδραση τερματισμού. Αυτό είχε σαν συνέπεια για πολλά χρόνια να θεωρείται αδύνατον να γίνει η σύνθεση πολυμερών με καλά καθορισμένα χαρακτηριστικά με κατιοντικό πολυμερισμό.

Στην δεκαετία του 80 ανακαλύφθηκε ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός. Πραγματικά ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός αρχικά αναφέρθηκε από τους Higashimura και Sawamoto για τον πολυμερισμό βινυλικών αλκυλαιθέρων, και λίγο αργότερα από τους Faust και Kennedy για το ισοβουτυλένιο. Έδειξαν ότι ο ζωντανός χαρακτήρας του πολυμερισμού μπορεί να επιτευχθεί μέσω της σταθεροποίησης του καρβοκατιοντικού ενδιάμεσου με πυρηνόφιλη αλληλεπίδραση με την χρήση:

(α) ενός κατάλληλου πυρηνόφιλου αντισταθμιστικού ιόντος (B^-) στο (2)

(β) μίας εξωτερικά προστιθέμενης βάσης Lewis (X) πριν την έναρξη του πολυμερισμού (3, όπου B^{'-} είναι ένα ασθενές πυρηνόφιλο αντισταθμιστικό ανιόν)



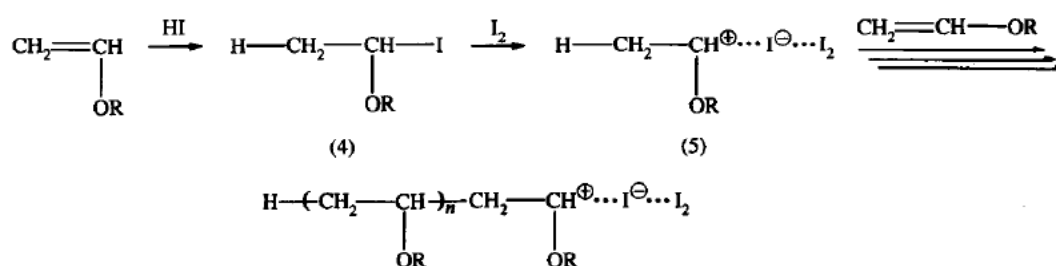
Σχήμα 2.2. Δομή ενεργού κέντρου κατιοντικού πολυμερισμού

Και οι δύο μέθοδοι μειώνουν το θετικό φορτίο στον α-C του (1) και επομένως την οξύτητα του β-H, με συνέπεια την καταστολή της αντίδρασης μεταφοράς που αναφέρθηκε παραπάνω. Ένα τυπικό παράδειγμα της μεθόδου (α) είναι το σύστημα έναρξης υδροϊωδίου/Ιωδίου (HI/I₂) όπου το πυρηνόφιλο αντισταθμιστικό ανιόν B⁻ είναι το ανιόν ιωδίου (I⁻...I₂) το οποίο ενεργοποιείται με το μοριακό ιώδιο και θεωρείται ότι σταθεροποιεί το καρβοκατιόν στην «ζωντανή» του μορφή. Από την άλλη, στην περίπτωση (β) ανήκουν συστήματα κατιοντογενών ουσιών συνήθως παρουσία αίθυλο-διγλωροαργίλιο (EtAlCl₂) τα οποία δημιουργούν ασθενές πυρηνόφιλο αντισταθμιστικά ανιόντα (B^{'-}). Οι βάσεις Lewis περιλαμβάνουν εστέρες, αιθέρες και κάποια παράγωγα πυριδίνης. Πρέπει να τονιστεί ότι η μορφή των καρβοκατιόντων -CH₂CHR⁺...B^{'-} η οποία δεν έχει σταθεροποιηθεί με βάση Lewis δεν δίνει ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό γιατί το ανιόν B^{'-} είναι πολύ ασθενές πυρηνόφιλο ώστε να σταθεροποιήσει το διαδιδόμενο καρβοκατιόν από μόνο του. Με αυτή τη θεώρησης οι μέθοδοι (α) και (β) μπορούν να θεωρηθούν συμπληρωματικές. Πάνω σε αυτές τις αρχές αναπτύχθηκαν μια σειρά συστημάτων έναρξης. Γενικά δεν υπάρχουν συστήματα έναρξης που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για όλα τα μονομερή. Γι' αυτό θα αναφερθούν συγκεκριμένα παραδείγματα συστημάτων έναρξης και μονομερή στα οποία αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

2.2. Βινυλαιθέρες

2.2.1. Συστήματα έναρξης με πυρηνόφιλα αντισταθμιστικά ιόντα

Το πρώτο σύστημα πραγματικά ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού με βινυλικά μονομερή παρουσιάστηκε το 1984 από τους Higashimura και συνεργάτες. Αφορούσε πολυμερισμό αλκυλοβινυλαιθέρων με ένα μίγμα HI/I₂. Αυτό το σύστημα έναρξης πολυμερίζει τον ισοβουτυλοβινυλαιθέρα σε n-εξάνιο και σε χαμηλές θερμοκρασίες για να δώσει πολυμερή που παρουσιάζουν τα τυπικά χαρακτηριστικά προτύπων πολυμερών από ζωντανό πολυμερισμό, όπως αναφέρονται στα γενικά του ανιοντικού πολυμερισμού. Και άλλοι αλκυλοβινυλαιθέρες (R=μεθυλο, αιθυλο, n-βουτυλο, i-οκτυλο κλπ) μπορούν να πολυμεριστούν με το σύστημα HI/I₂ δίνοντας καλά καθορισμένα πολυμερή. Οι πολυμερισμοί αυτοί είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασίες κάτω από 0 °C σε άπολους διαλύτες όπως το εξάνιο και τολουόλιο, αλλά και σε πολικούς όπως το μεθυλενοχλωρίδιο. Ο μηχανισμός της αντίδρασης όπως προκύπτει από πειραματικές μελέτες είναι ο παρακάτω:



Σχήμα 2.3. Μηχανισμός πολυμερισμού βινυλαιθέρων με το σύστημα απαρχητή HI/I₂.

Όταν αναμιγνύεται το HI με έναν αλκυλοβινυλαιθέρα, σχηματίζει γρήγορα και ποσοτικά ένα ενδιάμεσο (4) το οποίο είναι πολύ σταθερό και δεν συνεχίζει τον πολυμερισμό. Παραπέρα προσθήκη I₂ προκαλεί έναρξη του πολυμερισμού μέσω σχηματισμού του (5) στο οποίο ο δεσμός C⁺-I έχει ενεργοποιηθεί από το I₂. Επανεπιλημμένη προσθήκη μονομερούς σε αυτό το δεσμό οδηγεί σε ζωντανό πολυμερές που φέρει έναν ενεργοποιημένο δεσμό C⁺-I. Λαμβάνοντας υπόψη την συμμετρία των μοριακών τροχιακών στο ενεργό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας ο Matyjaszewski πρότεινε τον σχηματισμό ενός εξαμερούς δακτυλίου που περιλαμβάνει τον δεσμό C⁺-I, το I₂ και ένα εισερχόμενο μόριο μονομερούς. Από το Σχήμα 2 φαίνεται ότι το HI είναι ένας απαρχητής που δημιουργεί ένα ζωντανό ενεργό

κέντρο με αντισταθμιστικό ιόν το ανιόν Γ. έτσι η συγκέντρωση των ενεργών αλυσίδων ισούται με την συγκέντρωση του HI. Το ιώδιο δρα σαν ενεργοποιητής ή συναπαρχητής ο οποίος ξεκινά την διάδοση ενεργοποιώντας τον δεσμό C⁺-I⁻ μέσω μίας ηλεκτρονιόφιλης αλληλεπίδρασης. Όπως συμπεραίνεται από την αδράνεια του (4), το Γ από μόνο του είναι πολύ πυρηνόφιλο ώστε να οδηγήσει σε πολυμερισμό. Παρόλα αυτά η ηλεκτρονιόφιλη αλληλεπίδραση του μοριακού ιωδίου μειώνει την πυρηνοφιλία δημιουργώντας το σύμπλοκο Γ...I₂. Αυτό το αντισταθμιστικό ιόν επιτρέπει στο ενεργό κέντρο να πολυμερίσει το μονομερές, αλλά είναι αρκετά πυρηνόφιλο ώστε να σταθεροποιήσει το αναπτυσσόμενο καρβοκατιόν. Το I₂ δρα σαν οξύ κατά Lewis (δέκτης ηλεκτρονίων) που μεταβάλλει την πυρηνοφιλία του Γ.

Σαν ενεργοποιητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ZnX₂ και SnX₂ με X=I, Br, Cl. Ειδικότερα το σύστημα HI/ZnI₂ επιτρέπει τον πολυμερισμό αλκυλοβινυλαιθέρων σε θερμοκρασία δωματίου και πιο ψηλά.

Οι κινητικές μελέτες που έχουν γίνει υποστηρίζουν το προτεινόμενο μηχανισμό για τον πολυμερισμό βινυλαιθέρων με HI. Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση του [HI] και [I] ή [ZnI₂]:

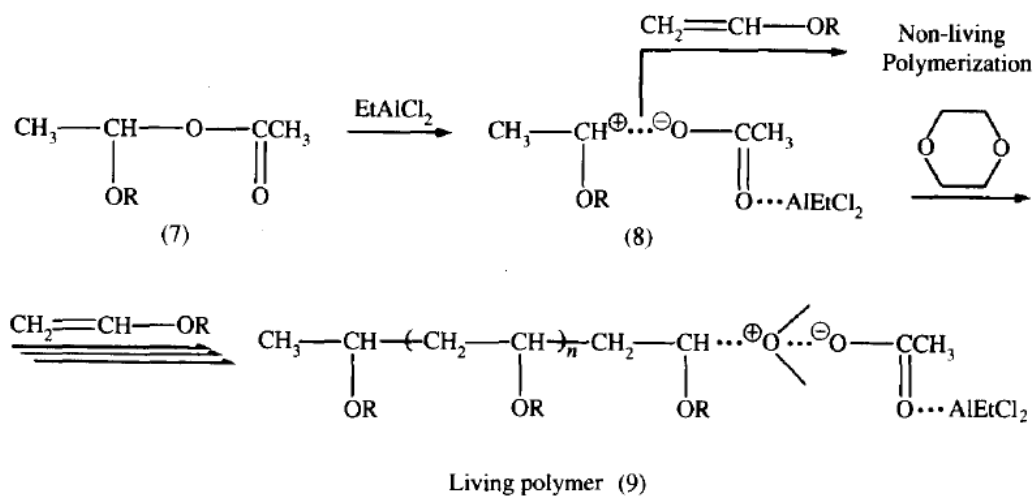
$$\frac{d[M]}{dt} = k[HI]_o[A]_o, A=I_2, ZnI_2 \quad (13)$$

Η κινητική τάξη της συγκέντρωσης του μονομερούς εξαρτάται από το σύστημα έναρξης και τις συνθήκες αντίδρασης, γίνεται δηλαδή ίση με το μηδέν για το σύστημα HI/I₂ σε μη πολικούς διαλύτες, αλλά πρώτης τάξης για το σύστημα HI/ZnI₂. Η κινητική των ζωντανών συστημάτων κατιοντικού πολυμερισμού είναι υπό μελέτη, αλλά γενικά ισχύει η εξίσωση (13).

2.2.2. Συστήματα έναρξης που περιλαμβάνουν βάσεις Lewis

Το EtAlCl₂ και άλλα αλογονίδια μετάλλων, σαν ισχυρά οξέα Lewis πολυμερίζουν γρήγορα τους βινυλαιθέρες, αλλά ο πολυμερισμός δεν είναι ζωντανός, πιθανώς λόγω του ότι τα οξέα αυτά σχηματίζουν αντισταθμιστικά ανιόντα τα οποία δεν είναι αρκετά πυρηνόφιλα για να σταθεροποιήσουν τα καρβοκατιόντα. Με την προσθήκη της κατάλληλης βάσης Lewis τα συστήματα αυτά μπορούν να δώσουν ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι το σύστημα που αποτελείται από CH₃CH(Oi-Bu)-OCOCH₃ (απαρχητής ή κατιοντογενής ουσία),

EtAlCl_2 (ενεργοποιητής) και 1,4-διοξάνιο (προστιθέμενη βάση) σύμφωνα με την αντίδραση:



Σχήμα 2.4. Πολυμερισμός βινυλαιθέρων με την χρήση συστημάτων έναρξης που περιλαμβάνουν βάσεις Lewis

Ο απαρηγής (7) σε συνδυασμό με το EtAlCl_2 σχηματίζει ένα καρβοκατιόν τύπου βινυλαιθέρα που πολυμερίζει τον ισοβουτύλοβινυλαιθέρα σε n-εξάνιο σε θερμοκρασίες από 0 έως + 70 °C. Ο πολυμερισμός όμως όπως έχει αναφερθεί δεν είναι ζωντανός. Με την προσθήκη 1,4-διοξανίου στο μίγμα της αντίδρασης, η ταχύτητα πολυμερισμού μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξανίου. Σε συγκέντρωση διοξανίου μεγαλύτερες του 10 % κατ' όγκο προκύπτουν «ζωντανά» πολυμερή με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Αυτό οφείλεται στον σχηματισμό του ενεργού κέντρου (9) όπου το καρβοκατιόν σταθεροποιείται από την προστιθέμενη βάση μέσω πυρηνόφιλης αλληλεπίδρασης. Το χαρακτηριστικό των συστημάτων αυτών είναι η συμμετοχή ενός ισχυρού οξέος Lewis σαν ενεργοποιητής. Κατά συνέπεια σχηματίζονται ασθενή πυρηνόφιλα αντισταθμιστικά ανιόντα που δεν μπορούν να πολυμερίσουν από μόνα τους. Οι πιο κατάλληλες βάσεις Lewis για ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό βινυλαιθέρων περιλαμβάνουν εστέρες, αιθέρες (γραμμικούς και κυκλικούς), αμίνες και σουλφίδια. Η καταλληλότητά τους εξαρτάται τόσο από την ολική πυρηνοφιλία τους (βασικότητα) όπως αυτή εκφράζεται από τις τιμές pK_a καθώς και από στερεοχημικούς παράγοντες. Το ίδιο ισχύει και για την βέλτιστη ποσότητα που είναι απαραίτητο να προστεθεί. Για παράδειγμα, το ελάχιστο ποσοστό αιθέρων μειώνεται με την τιμή του pK_a : THF (1.6) < 1,4 διοξάνιο (10)

διαιθυλαιθέρας (70). Έτσι, με εξαίρεση το THF οι προστιθέμενες βάσεις βρίσκονται πάντα σε περίσσεια ως προς το EtAlCl_2 .

2.3. Ισοβουτυλένιο

Ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός του ισοβουτυλενίου, ενός σημαντικού βιομηχανικά υδρογονανθρακικού μονομερούς, αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1986 από τους Faust και Kennedy με την χρήση τριτοταγών εστέρων του οξικού οξέος (απαρχητές) και BCl_3 (ενεργοποιητής). Από τότε αρκετά άλλα συστήματα έναρξης έχουν αναφερθεί για τον ζωντανό πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου. Τα ως τώρα γνωστά συστήματα μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

A) Σταθεροποίηση του καρβοκατιόντος με πυρηνόφιλα ανιόντα

Τριτοταγής εστέρας/ BCl_3

Τριτοταγής αιθέρας/ BCl_3

Τριτοταγής αλκοόλη/ BCl_3

B) Σταθεροποίηση καρβοκατιόντος με βάση Lewis

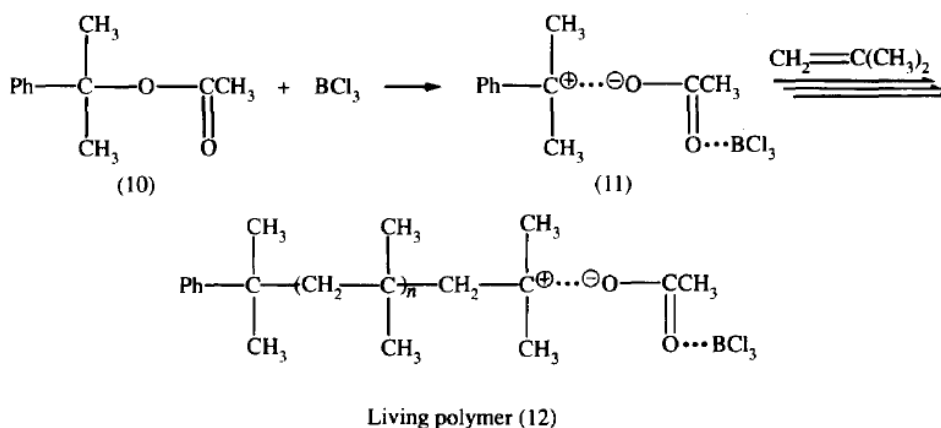
Κατιοντογενής ένωση/ BCl_3 /βάση

Κατιοντογενής ένωση/ TiCl_4 /βάση

Με κατιοντογενή ένωση τριτοταγή χλωρίδια, εστέρες και αλκοόλες

2.3.1. Συστήματα με πυρηνόφιλα ανιόντα

Οι τριτοταγείς καρβοξυλικοί εστέρες, αιθέρες και αλκοόλες όταν συνδυαστούν με περίσσεια BCl_3 ξεκινούν τον ζωντανό πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου. Ένα τυπικό παράδειγμα δίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί:

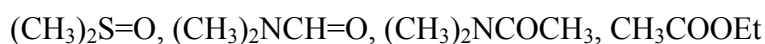


Σχήμα 2.3.1. Ζωντανός πολυμερισμός ισοβουτυλεστέρα με την χρήση του συστήματος οξικός κουμυλεστέρας/ BCl_3 .

Ο οξικός κουμυλεστέρας (10) και το BCl_3 σχηματίζουν το σύμπλοκο (11) το οποίο αρχίζει τον πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου ενώ τα ενεργά κέντρα περιλαμβάνουν ένα οξικό ανιόν συμπλεγμένο με BCl_3 . Το σύμπλοκο $\text{OCOCCH}_3 \cdots \text{BCl}_3$ είναι ανάλογο του $\text{I}^- \cdots \text{I}_2$ και μπορεί να σταθεροποιήσει το κατιόν ισοβουτυλενίου. Το παραπάνω σύστημα δίνει ζωντανό πολυμερισμό σε ελαφρώς πολικούς διαλύτες όπως το CH_2Cl_2 , σε θερμοκρασίες από -80 έως 0 °C. Η αντίδραση έναρξης είναι ποσοτική και οι κατανομές είναι λίγο μεγαλύτερες του 1,2.

2.3.2. Συστήματα με βάσεις Lewis

Σε αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούνται ενώσεις που είναι δότες ηλεκτρονίων, σε συνδυασμό με απαρχητές και ενεργοποιητές (οξέα Lewis) συνήθως BCl_3 ή TiCl_4 . Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται κυρίως περιλαμβάνουν τριτοταγή χλωρίδια, αιθέρες, εστέρες και αλκοόλες, όπως τα παρακάτω:



Στον πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου με βάσεις Lewis

A. Παρουσία BCl_3 τα τριτοταγή χλωρίδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν απαρχητές αλλά δίνουν εκτεταμένες αντιδράσεις τερματισμού και μεταφοράς. Η παρουσία βάσεων μετατρέπει αυτά τα συστήματα σε ζωντανά. Για τους τριτοταγείς εστέρες και αιθέρες η προσθήκη βάσεων δεν είναι απαραίτητη αλλά επιδρά θετικά

επιτρέποντας υψηλότερες θερμοκρασίες πολυμερισμού και μικρότερες κατανομές μοριακών βαρών.

Β. Το $TiCl_4$ είναι ισχυρό οξύ κατά Lewis το οποίο απουσία βάσης δεν οδηγεί σε ζωντανό πολυμερισμό γιατί υπάρχει η πιθανότητα έναρξης πολυμερισμού εξαιτίας παρουσίας H_2O . Πιστεύεται ότι στα συστήματα τριτοταγούς αιθέρα/ $TiCl_4$ σχηματίζονται in situ δότες ηλεκτρονίων του τύπου ($TiCl_3OCH_3$).

Γ. Οι βάσεις που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό του ισοβουτυλενίου είναι πιο βασικές από εκείνες για τους βινυλαιθέρες. Επίσης η συγκέντρωσή τους είναι της τάξης μεγέθους εκείνης του απαρχητή.

Δ. Σχεδόν μονομοριακό πολυισοβουτυλένιο ($M_w/M_n < 1.1$) σχηματίζεται μόνο παρουσία βάσεων Lewis στους $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

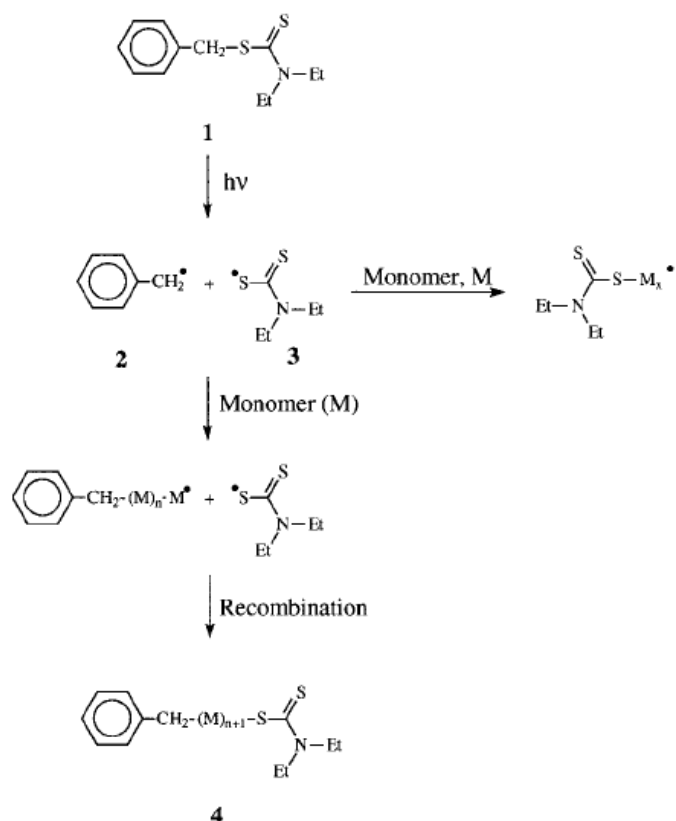
3. Ζωντανός Ριζικός Πολυμερισμός

3.1. Γενικά

Ο Ριζικός πολυμερισμός παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα έναντι των ιοντικών πολυμερισμών, όπως ο αριθμός των διαφορετικών μονομερών που μπορούν να πολυμεριστούν με ελεύθερες ρίζες, καθώς επίσης και οι συνθήκες πολυμερισμού δεν είναι τόσο απαιτητικές, και γι' αυτό μπορούν να επιτευχθούν σε βιομηχανικά συστήματα (αντιδραστήρες). Για παράδειγμα ριζικός πολυμερισμός μπορεί να λάβει χώρα παρουσία νερού (απαιτείται μόνο ο ολικός αποκλεισμός του οξυγόνου) και σε μία βολική περιοχή θερμοκρασιών ($0-120\text{ }^\circ\text{C}$).

Οι πρώτες προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν απαρχητές που να ελέγχουν τον ριζικό πολυμερισμό στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα είχε αναφερθεί από τους Werrington και Tobolsky το 1955. Δυστυχώς τα δισουλφίδια που είχαν χρησιμοποιήσει παρουσίαζαν μεγάλες σταθερές μεταφοράς, που είχε σαν συνέπεια να μειώνεται σημαντικά η ταχύτητα του πολυμερισμού. Το σημαντικότερο βήμα για την ανακάλυψη του «ζωντανού ριζικού πολυμερισμού» έγινε από τον Otsu το 1982, ο οποίος εισήγαγε τον όρο απαρχητής-μέσο μεταφοράς-τερματιστής, για κάποιες ενώσεις που οδηγούσαν σε ριζικό πολυμερισμό με στοιχεία «ζωντανού» πολυμερισμού. Ο μηχανισμός που πρότειναν δίνεται στο σχήμα 3.1. Το δισουλφίδιο (1) διασπάται στον δεσμό $-C-S-$ από το οποίο προκύπτει η διαδιδόμενη ρίζα (2), καθώς επίσης και η ρίζα μεταφορέας (3). Ενώ η διαδιδόμενη ρίζα (2) μπορεί να πολυμερίσει μονομερή, ταυτόχρονα ανασυνδυάζεται με την αρχική ρίζα μεταφορέα

(3), με συνέπεια να προκύπτουν αδρανή μόρια (4), αλλά ταυτόχρονα μπορεί να δώσει αντιδράσεις μεταφοράς με τον απαρχητή.

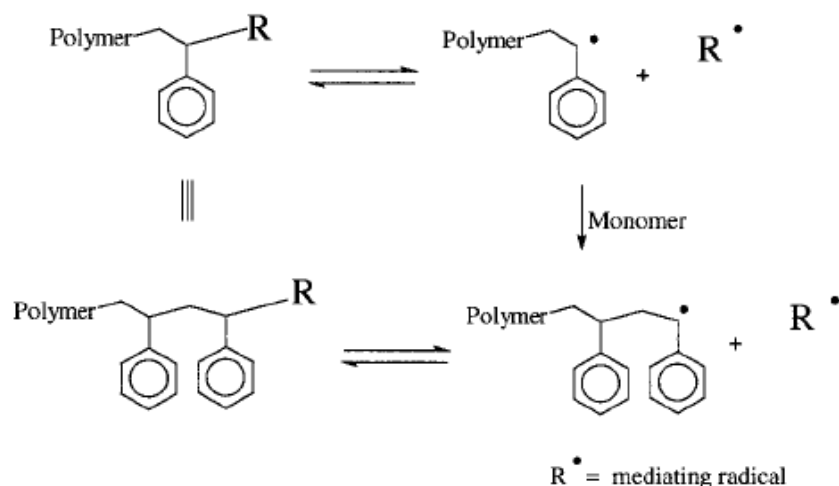


Σχήμα 3.1. Προτεινόμενος μηχανισμός ζωντανού ριζικού πολυμερισμού

Σε αντίθεση με τον κλασικό ριζικό πολυμερισμό που ακόμα και σε μικρές αποδόσεις μπορεί να δώσει αντιδράσεις τερματισμού, η τεχνική αυτή παρουσιάζει μερικά από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο του Ανιοντικού Πολυμερισμού για τις προϋποθέσεις του ζωντανού πολυμερισμού. Επειδή στο σύστημα που αναφέρθηκε η θειο-ρίζα (3) μπορεί να πολυμερίσει μονομερή, με συνέπεια να μην είναι δυνατός ο έλεγχος του μοριακού βάρους.

3.2. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός με την χρήση νιτροξειδικών ριζών.

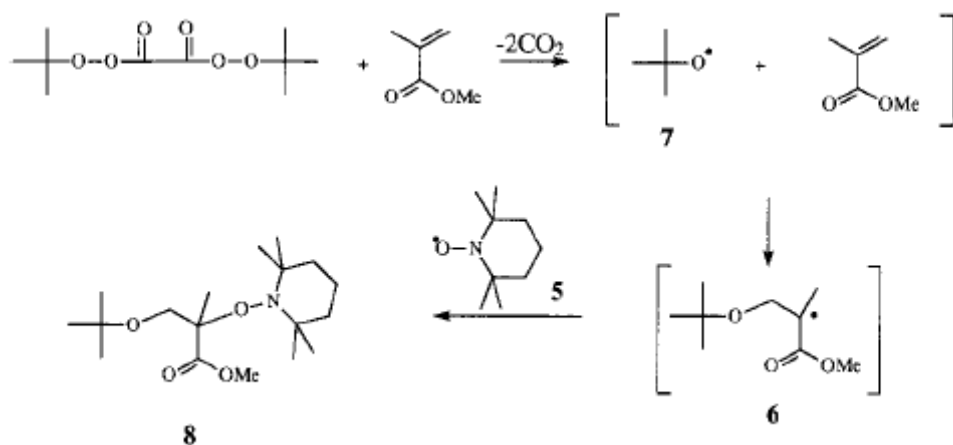
Στο σχήμα 3.2. δίνεται ο γενικός μηχανισμός για τον επιτυχή ζωντανό πολυμερισμό. Σε αυτό το γενικό μηχανισμό, ο αντιστρεπτός τερματισμός της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας είναι το κρίσιμο στάδιο για την μείωση της ολικής συγκέντρωσης των διαδιδόμενων ριζών στο άκρο των πολυμερικών αλυσίδων.



Σχήμα 3.2. Γενικός μηχανισμός ζωντανού ριζικού πολυμερισμού.

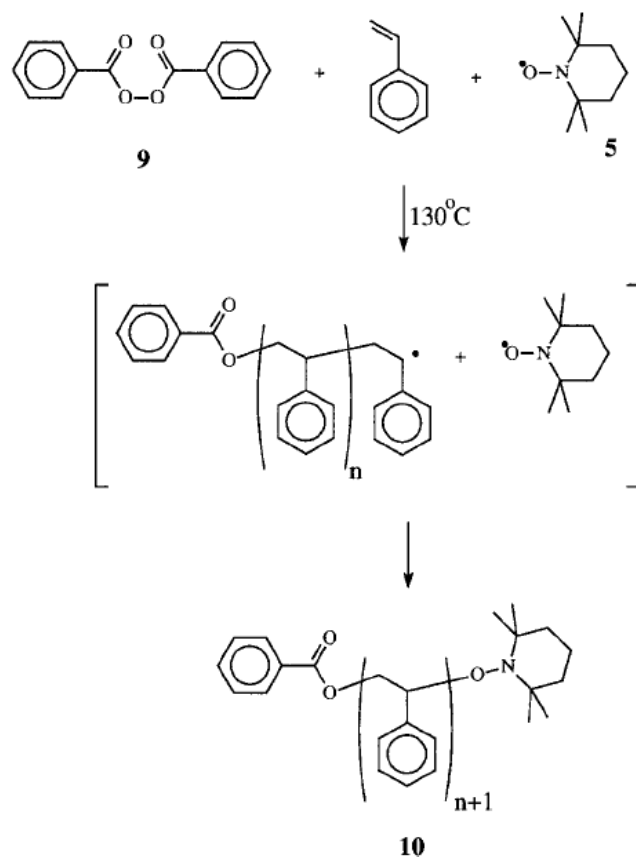
Απουσία άλλων αντιδράσεων που να οδηγούν σε έναρξη πολυμερισμού νέων πολυμερικών αλυσίδων, η συγκέντρωση των ενεργών κέντρων στο άκρο των αλυσίδων είναι πολύ μικρή, μειώνοντας τις μη αντιστρεπτές αντιδράσεις τερματισμού, όπως αντιδράσεις ανακατανομής και συνένωσης. Όλες οι πολυμερικές αλυσίδες θα εκκινούσαν μόνο από τα επιθυμητά ενεργά κέντρα και η διάδοση θα γινόταν με ζωντανό τρόπο, οδηγώντας σε μεγάλους βαθμούς πολυμερισμού για ολόκληρη την διαδικασία πολυμερισμού, δίνοντας καλά καθορισμένα πολυμερή.

Η φύση της ρίζας R^\bullet είναι κρίσιμη για την επίτευξη του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού. Η ανάπτυξη των νιτροξειδίων σαν μεταφορείς ριζών ξεκίνησε από μία εργασία που αναφερόταν στην αποτελεσματική παγίδευση ριζών που προέκυψαν από κλασσικούς απαρχητές ριζικού πολυμερισμού. Οι Rizzardo και συνεργάτες έδειξαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως 40-60 °C στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι συμβατικοί ριζικοί πολυμερισμοί, νιτροξειδία όπως το 2,2,6,6-τετραεθυλοπιπεριδινυλόξυ νιτροξείδιο (TEMPO) (5) αντέδρασε με ελεγχόμενο τρόπο με βινυλικά μονομερή. Τα αλκοξαμινο-παράγωγα που προέκυψαν ήταν σταθερά σε αυτές τις θερμοκρασίες και δεν συμμετείχαν σε περαιτέρω αντιδράσεις, δρώντας έτσι σαν παγίδες ριζών (σχήμα 3.3.). Η ίδια ομάδα στο ίδιο σύστημα, δουλεύοντας σε υψηλότερες θερμοκρασίες (80-100 °C) κατάφεραν να συνθέσουν ολιγομερή ακρυλικών μονομερών.



Σχήμα 3.3. Χρήση νιτροξειδίων για την παγίδευση ριζών.

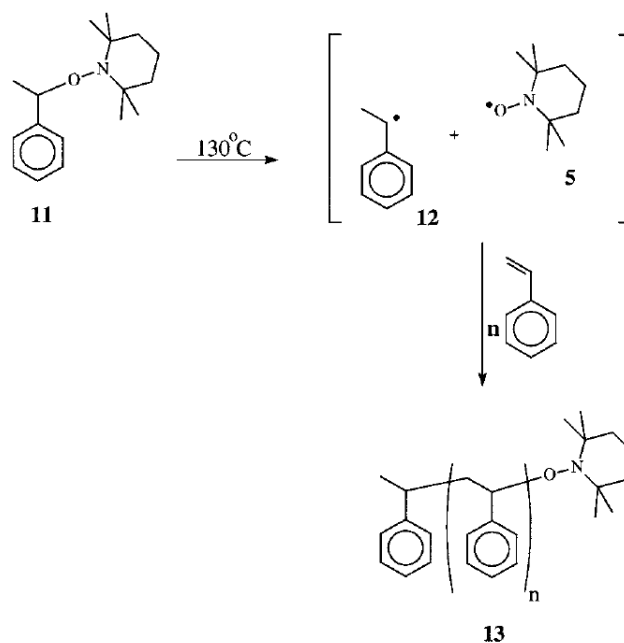
Το επόμενο σημαντικό βήμα ήταν η εργασία των Georges και συνεργατών, για την σύνθεση πολυμερικών υλικών με μεγάλο μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών (σχήμα 3.4.). Αυξάνοντας την θερμοκρασία στους 130 °C και κάνοντας τον πολυμερισμό απουσία διαλύτη, ένα σύστημα που αποτελείται από βενζοϋλοϋπεροξειδίο, ένα σταθερό νιτροξειδίο, TEMPO, σε μοριακές αναλογίες 1,3:1, έδωσε πολυστερένιο που έμοιαζε με ζωντανό πολυμερισμό, αφού το μοριακό βάρος αύξαινε γραμμικά με την απόδοση (σχήμα 3.4.). Εκτός αυτού οι κατανομές μοριακών βαρών του (10) ήταν πολύ χαμηλότερες από τις θεωρητικές τιμές των συμβατικών ριζικών πολυμερισμών, περίπου 2,0. Στις υψηλές αυτές θερμοκρασίες ο δεσμός C-ON γίνεται ασταθής, ελευθερώνοντας το νιτροξειδίο που δρα σαν τον μεταφορέα πολυμερισμού, και όχι σαν παρεμποδιστής, που είναι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, και κατά συνέπεια δρουν για παγίδευση των ενδιάμεσων ριζών κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.



Σχήμα 3.4. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός στυρενίου με την χρήση νιτροξειδίων *TEMPO*.

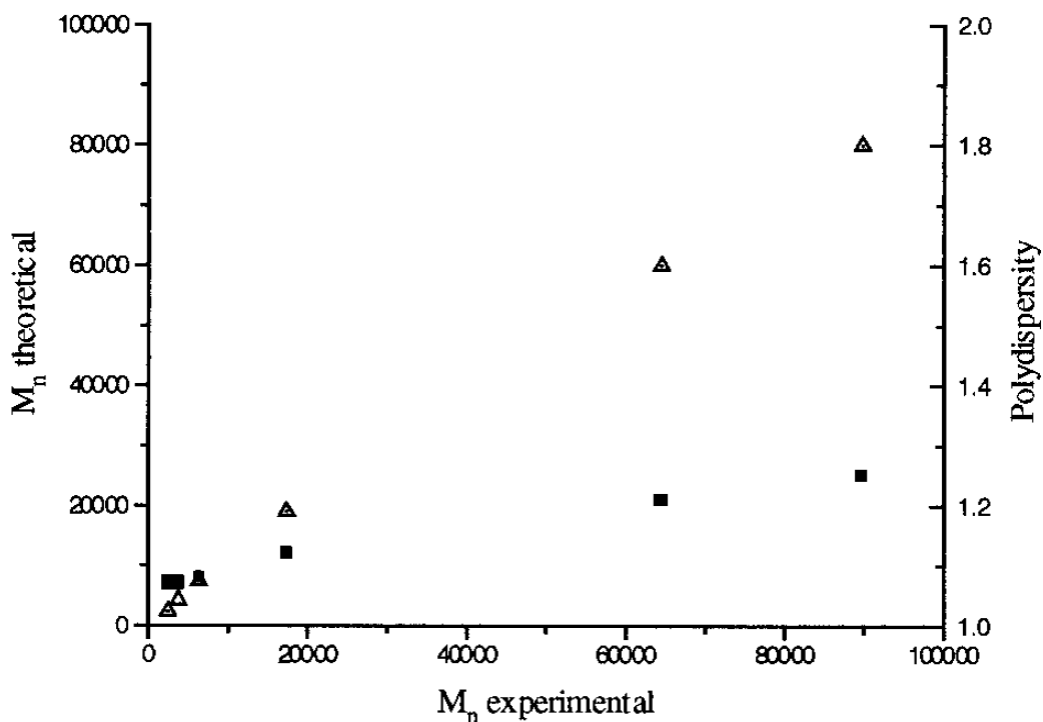
Αν και η συγκέντρωση και η δραστηκότητα των ριζών στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας έχει μειωθεί σημαντικά, δεν είναι μηδενική και κατά συνέπεια αντιδράσεις τερματισμού μπορούν να συμβούν. Κατά συνέπεια ο πολυμερισμός αυτός αν και δεν πληρεί όλα τα κριτήρια του ζωντανού πολυμερισμού, επειδή παρουσιάζει μερικά χαρακτηριστικά ζωντανών συστημάτων θεωρείται ζωντανός.

Λίγο αργότερα αναπτύχθηκαν μονομοριακοί απαρχητές για ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με χρήση *TEMPO* (σχήμα 3.5.). Ο δεσμός C-O του μικρού μορίου αλκοξυαμίνης (11) αναμένεται να είναι θερμοδυναμικά ασταθής και να αποικοδομείται δίνοντας ρίζες ικανές να ξεκινήσουν τον πολυμερισμό, δηλαδή να δίνει την ρίζα του α-μεθυλοστυρενίου και την ρίζα μεταφοράς του νιτροξειδίου.



Σχήμα 3.5. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός TEMPO με την χρήση μονοδραστικών απαρχητών.

Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό με την χρήση TEMPO είναι τα στυρενικά μονομερή. Ένας από τους βασικούς λόγους είναι ο θερμικός πολυμερισμός των μονομερών αυτών. Σε αντίθεση με τα ακρυλικά και άλλα βινυλικά μονομερή που δεν αυτοπολυμερίζονται εύκολα θερμικά δημιουργώντας ρίζες με την θέρμανση, έχει αποδειχτεί ότι η θερμική αυτοέναρξη του πολυμερισμού του στυρενίου παρέχει μία μικρή συγκέντρωση διαδιδόμενων ριζών. Αυτό έχει σαν συνέπεια να αυξηθεί η ταχύτητα πολυμερισμού με παρόμοιο τρόπο σαν να προστίθεται μία πηγή ριζών όπως είναι το AIBN, που πολλές φορές είναι απαραίτητο να προστεθεί παρουσία μονομοριακών απαρχητών για να παραμείνει ζωντανός ο πολυμερισμός. Κινητικές μελέτες πολυμερισμού στυρενίου έδειξαν ότι το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει γραμμικά με την απόδοση του πολυμερισμού, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών παραμένει σε μικρά επίπεδα.

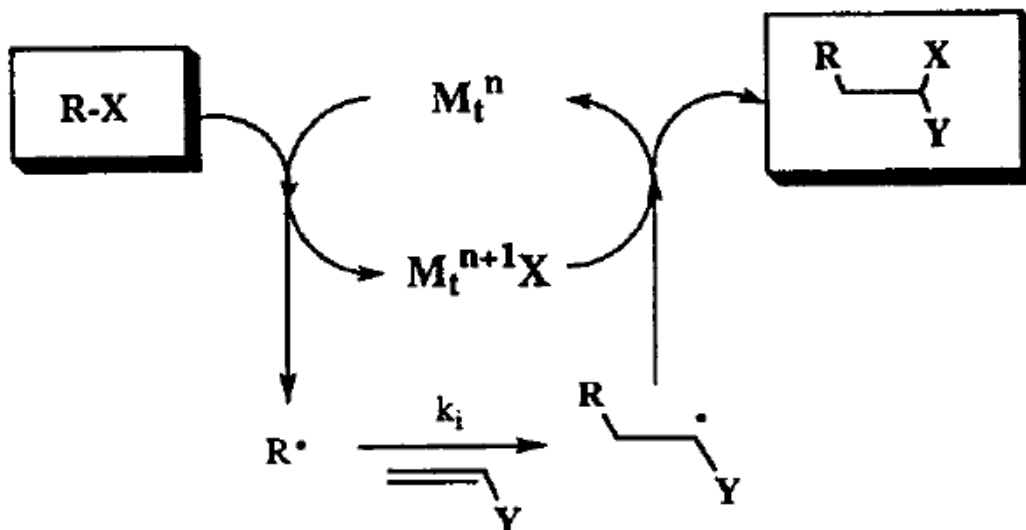


Σχήμα 3.6. Κινητική μελέτη ζωντανού ριζικού πολυμερισμού TEMPO.

3.2. Ζωντανός ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (PIPA).

3.2.1. Γενικά

Τα τελευταία χρόνια γίνεται σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη και κατανόηση συστημάτων ελεγχόμενου («ζωντανού») ριζικού πολυμερισμού. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των μεθόδων είναι η δημιουργία μίας δυναμικής ισορροπίας στο σύστημα πολυμερισμού μεταξύ μίας μικρής συγκέντρωσης ριζών και μίας μεγαλύτερης συγκέντρωσης αδρανών μορίων. Τα αδρανή αυτά μόρια στην μέθοδο ζωντανού ριζικού πολυμερισμού TEMPO είναι οι αλκοξαμίνες, ενώ στον ζωντανό ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου είναι τα αλκυλαλογονίδια. Σε αυτήν την αντίδραση μία ένωση μετάλλου μετάπτωσης δρα σαν φορέας ατόμου αλογόνου σε μία αντιστρεπτή διαδικασία όπως φαίνεται στην αντίδραση του σχήματος 3.7.

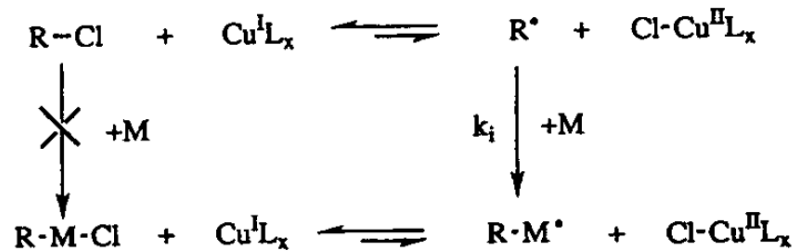


Σχήμα 3.7. Ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου.

Διαρκής εναλλαγή μεταξύ των M_t^n και M_t^{n+1} οδηγεί σε δημιουργία ελευθέρων ριζών οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με ένα αλκένιο για την σύνθεση της επιθυμητής ένωσης. Η υψηλή απόδοση της αντίδρασης (>90 %) οφείλεται στην μικρή συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών που οδηγεί στην μείωση των αντιδράσεων τερματισμού. Σαν καταλύτες χρησιμοποιούνται είτε αλογονίδια του χαλκού είτε αλογονίδια του ρουθινίου παρουσία αλκοξειδίων του αργιλίου.

3.2.2. Συστήματα με Cu

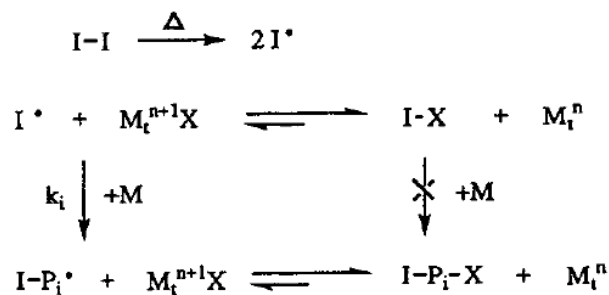
Στα συστήματα αυτά τα συστήματα απαρχητών περιλαμβάνουν είτε μονοσθενή χαλκό συμπλεγμένο με τους κατάλληλους υποκαταστάτες παρουσία κάποιου αλκυλαλογονιδίου ή δισθενή χαλκό συμπλεγμένο με κατάλληλους υποκαταστάτες παρουσία συμβατικών απαρχητών ριζικού πολυμερισμού. Ένα παράδειγμα για την πρώτη περίπτωση αποτελεί το σύστημα 1-φαινυλαιθυλοχλωριδίου/ $CuCl/2,2'$ -διπυριδίνη, και για την δεύτερη το σύστημα $CuCl_2/2,2'$ -διπυριδίνη/αζωισοβουτυρονιτρίλιο. Η μόνη διαφορά μεταξύ των δύο αναφερθέντων συστημάτων είναι η ακόλουθη. Στην περίπτωση των $RX/Cu^I/L_x$ ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (ΡΠΜΑ) αρχίζει με την ενεργοποίηση λανθανόντων ειδών (RX) με M^n (σχήμα 3.8). Αντίθετα με το σύστημα $I_2/Cu^{II}/L_x$ το οργανικό αλογονίδιο δημιουργείται με αντίδραση των ριζών $I\cdot$ ή $P-I^*$ με Cu^{II} όπως φαίνεται στο σχήμα 3.9.



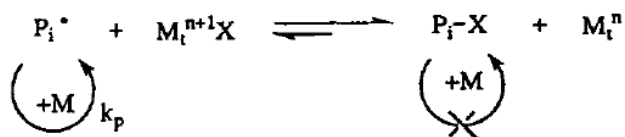
Propagation



Σχήμα 3.8. Σύστημα ΡΠΜΑ με Cu^{I} .



Propagation



Σχήμα 3.9. Σύστημα ΡΠΜΑ με Cu^{II} .

Ο ΡΠΜΑ προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα με άλλα συστήματα ζωντανού πολυμερισμού. Ελεγχόμενοι πολυμερισμοί μπορούν να διεξαχθούν είτε σε μάζα του μονομερούς είτε σε διάλυμα. Τα μοριακά βάρη των πολυμερών που προκύπτουν εξαρτώνται από τον λόγο συγκέντρωσης [μονομερές]/[απαρχητής] για M_n έως 100000. Τα συστατικά των συστημάτων έναρξης υπάρχουν στο εμπόριο. Το είδος αυτό του πολυμερισμού μπορεί να διεξαχθεί με μεθακρυλικά, ακρυλικά, στυρενικά

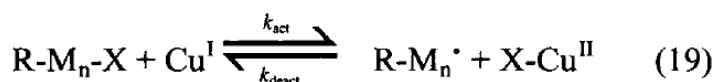
και διενικά μονομερή, σε αντίθεση με τον TEMPO πολυμερισμό που χρησιμοποιείται κυρίως σε στυρενικά μονομερή.

3.2.3. Μηχανισμός ΡΠΜΑ.

Τρεις πειραματικές παρατηρήσεις υποστηρίζουν ότι ο ΡΠΜΑ προχωράει μέσω ελευθέρων ριζών:

1. Τα πολυμερή που παράγονται έχουν την ίδια τακτικότητα με εκείνα που παράγονται από συμβατικούς απαρχητές ριζικού πολυμερισμού
2. Η προσθήκη παρεμποδιστών ριζικού πολυμερισμού καταστέλλει τον πολυμερισμό
3. Χρησιμοποίηση πολυδραστικών απαρχητών οδηγεί σε σχηματισμό δικτύων, όταν η συγκέντρωση των ριζών είναι πολύ μεγάλη.

Ο έλεγχος στα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών που λαμβάνονται με ΡΠΜΑ οφείλεται όπως είπαμε στην γρήγορη ισορροπία που δημιουργείται μεταξύ μιας ελεύθερης ρίζας που διαδίδεται και ενώσεων που βρίσκονται σε λανθάνουσα κατάσταση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10. Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, οπότε η συγκέντρωση των πρακτικά ελευθέρων δραστικών ριζών είναι μικρή σε σύγκριση με εκείνη των λανθανόντων ενώσεων. Η φαινόμενη σταθερά ταχύτητας πολυμερισμού είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων $[RX]_0$, $[Cu^I]_0$ και αντιστρόφως ανάλογη της $[Cu^{II}]_0$. Η αντίδραση του σχήματος 10 δείχνει ότι η στάσιμη συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών προέρχεται από μία σταθερή τιμή της $(k_{act}/k_{deact})[Cu^I]/[X-Cu^{II}]$. Το μέγεθος της τιμής αυτής εξαρτάται από τη χημική δομή των ομάδων αλκυλίου στο R-Mn-X, την αποχωρούσα ομάδα X, τη φύση του μετάλλου, των υποκαταστατών και την θερμοκρασία διεξαγωγής του πολυμερισμού.



$$K_{eq} = k_{act}/k_{deact} = ([R-M_n \cdot][X-Cu^{II}])/([R-M_n-X][Cu^I]),$$

$$[R-M_n-X] \approx [R-X]_0$$

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[R-M_n \cdot][M]$$

$$k_p^{app} = k_p[R-M_n \cdot] = k_p (k_{act}/k_{deact}) [R-X]_0 [Cu^I]/[X-Cu^{II}]$$

Σχήμα 3.10. Μηχανισμός ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου

Απαρχητές.

Σαν απαρχητές έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες αλογονούχες ενώσεις. Για παράδειγμα σαν απαρχητές μπορούν να δράσουν:

1. Πολυαλογονούχες ενώσεις (CCl_4 , HCCl_3)
2. Αλκυλαλογονίδια με υποκαταστάτες στον α -C όπως άρυλο, αλλυλο, καρβόνυλο ή σοθλφόνυλο ομάδες.
3. ενώσεις με ασθενείς δεσμούς αλογόνων όπως N-X, S-X, O-X.

Μεγαλομοριακές ενώσεις με ακραία ομάδα αλογόνο μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν απαρχητές δίνοντας συμπολυμερή κατά συστάδες ενώ αν χρησιμοποιηθούν πολυμερή με πλευρικές ομάδες αλογόνου λαμβάνονται εμβολιασμένα πολυμερή. Ο παράγοντας που καθορίζει την εκλογή του απαρχητή είναι ο λόγος της φαινόμενης σταθεράς ταχύτητας έναρξης προς τη φαινόμενη σταθερά ταχύτητας διάδοσης. Αν $k_i^{\text{app}} \ll k_p^{\text{app}}$, η έναρξη δεν είναι ποσοτική και δεν υπάρχει έλεγχος του μοριακού βάρους και της κατανομής του τελικού πολυμερούς.

Καταλύτες.

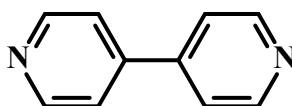
Υπάρχουν αρκετές προϋποθέσεις για την χρησιμοποίηση κάποιου μετάλλου σε ΡΠΜΑ.

1. Το μέταλλο θα πρέπει να συμμετέχει σε κύκλο μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου για να ευνοείται η μεταφορά ατόμου παρά η οξειδωτική προσθήκη/αναγωγική απόσπαση
2. Το μέταλλο πρέπει να έχει υψηλή εκλεκτικότητα για την ομάδα X και χαμηλή για την αλκυλική ρίζα. Στην αντίθετη περίπτωση συμβαίνουν αντιδράσεις μεταφοράς (απόσπαση β -H) και σχηματισμός οργανομεταλλικών ενώσεων.
3. Η εσωτερική σφαίρα σύνταξης του M_i^n πρέπει να έχει τη δυνατότητα να συμπεριλάβει έναν ακόμα υποκαταστάτη, τον X, ώστε να είναι δυνατή η μεταφορά ατόμου. Ο Cu και ο Fe φαίνεται να είναι τα πιο κατάλληλα μέταλλα.

Ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας είναι το είδος του υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται. Οι υποκαταστάτες αυξάνουν τη διαλυτότητα του μετάλλου και

επηρεάζουν άμεσα τη χημεία του συστήματος (οξειδοαναγωγική αντίδραση). Επίσης μεταβάλλουν την εκλεκτικότητα μέσω στερεοχημικών και ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων, επιδρώντας στην ισορροπία μεταξύ ενεργών και αδρανών ειδών. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιηθεί διπυριδίνη σαν υποκαταστάτης το σύμπλοκο του χαλκού που σχηματίζεται είναι ελάχιστα διαλυτό στο μέσο αντίδρασης. Ο πολυμερισμός είναι ετερογενής και οι κατανομές των πολυμερών μεταξύ των τιμών 1,15 και 1,5. Αν χρησιμοποιηθούν 4,4'-δι-tert-βουτυλο- ή 4,4'-δι-n-επτυλοδιπυριδίνες ο πολυμερισμός είναι ομογενής και είναι δυνατόν να επιτευχθούν κατανομές μικρότερες από 1,05. Οι υποκαταστάτες αυτοί αυξάνουν τη διαλυτότητα τόσο του Cu^{I} όσο και του Cu^{II} στο διάλυμα πολυμερισμού. Ο Cu^{II} δρα σαν απενεργοποιητής. Εφόσον η κατανομή του πολυμερούς εξαρτάται από τις σχετικές ταχύτητες ενεργοποίησης και απενεργοποίησης, η υψηλότερη συγκέντρωση του Cu^{II} οδηγεί σε υψηλότερη ταχύτητα απενεργοποίησης που βοηθάει στην επίτευξη μικρότερης κατανομής μοριακών βαρών.

Η ηλεκτρονική επίδραση των υποκαταστατών φαίνεται από το παρακάτω πειραματικό δεδομένο. Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι 100 φορές μικρότερη όταν χρησιμοποιηθούν σαν υποκαταστάτες, παράγωγα διπυριδίνης με ομάδες που έλκουν ηλεκτρόνια σε σχέση με την περίπτωση που χρησιμοποιείται διπυριδίνη. Αυτό οφείλεται στο ότι υποκαταστάτες με μειωμένη ηλεκτρονική πυκνότητα σταθεροποιούν τον Cu^{I} και αποσταθεροποιούν τον Cu^{II} , μειώνοντας έτσι τη σταθερά ισορροπίας. Οι 6,6'-διυποκατεστημένες διπυριδίνες είναι ανενεργές στον ΡΠΜΑ, γεγονός το οποίο αποδεικνύει την επίδραση του στερεοχημικού παράγοντα. Οι υποκαταστάτες στις θέσεις 6,6' πιθανώς καταλαμβάνουν τον χώρο όπου το άτομο αλογόνου αναμένεται να συνδεθεί με το μέταλλο για να σχηματίσει το δεσμό X-Cu^{II} , οπότε δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεταφορά ατόμου.



4,4' διπυριδίνη

Μονομερή.

Ο ΡΠΜΑ έχει χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό διαφόρων μονομερών όπως βινυλικά μονομερή, συμπεριλαμβανομένων των στυρενικών, μεθακρυλικών και ακρυλικών εστέρων καθώς και ακρυλονιτριλίου. Επιπρόσθετα άλλα μονομερή όπως

ισοβουτυλένιο, βινυλιδενοχλωρίδιο και οξείκος βινυλεστέρας έχουν συμπολυμεριστεί με ακρυλικούς εστέρες.

Η επίδραση της δομής του μονομερούς έχει επίσης μελετηθεί. Η μελέτη μιας σειράς υποκατεστημένων στυρενίων έχει δείξει ότι υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια αυξάνουν την ταχύτητα πολυμερισμού ενώ υποκαταστάτες που δίνουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα μειώνουν την ταχύτητα πολυμερισμού. Το φαινόμενο πρέπει να αποδοθεί στην ταυτόχρονη αλλαγή στην σταθερά ταχύτητας διάδοσης k_p και στην σταθερά ισορροπίας που προκαλείται από διαφορετικούς υποκαταστάτες. Υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια αυξάνουν τη δραστηριότητα του μονομερούς και μειώνουν τη σταθερότητα των λανθανόντων ενώσεων, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τους υποκαταστάτες που δίνουν ηλεκτρόνια. Μερικές φορές οι υποκαταστάτες μπορούν να αλλάξουν τον μηχανισμό αντίδρασης.

4. Καταλυτικός Πολυμερισμός

4.1. Πολυμερισμός Ziegler-Natta

4.1.1. Εισαγωγή

Το 1920 ο H. Staudiger διατύπωσε τη «θεωρία» περί της υπάρξεως μακρομορίων. Έκτοτε πέρασαν τριάντα χρόνια για την ανάπτυξη αποδοτικών μεθόδων πολυμερισμού με τη χρήση καταλυτικών συστημάτων. Η μεγάλη συμβολή των καταλυτικών αντιδράσεων πολυμερισμού συνίσταται στην παραγωγή πολυολεφινών, τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Η ποσότητα των πολυολεφινών, κυρίως πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου, καλύπτει το 60-70% της παγκόσμιας παραγωγής πολυμερών.

Ήδη από το 1898 πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του διαζωμεθανίου από τον von Pechmann για την παραγωγή πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας, HDPE. Ωστόσο η πρώτη βιομηχανική μέθοδος παραγωγής πολυαιθυλενίου αναφέρθηκε το 1933 από τους Fawcett και Gibson στην εταιρεία ICI. Σε θερμοκρασίες 200°C και πιέσεις μεγαλύτερες από 1000 bar πραγματοποιείται ριζικός πολυμερισμός του αιθυλενίου με ίχνη οξυγόνου ως απαρχητή. Το προϊόν είναι διακλαδισμένο και χαρακτηρίζεται ως πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, LDPE. Η πρώτη πιλοτική μονάδα παραγωγής LDPE λειτούργησε το 1939 στην Μ. Βρετανία για την

παραγωγή μονωτικών επικαλύψεων σε σύρματα μεταφοράς του ηλεκτρικού ρεύματος.

Η πρώτη επανάσταση στην παραγωγή πολυολεφινών καταγράφηκε τη δεκαετία του 1950 με την ανάπτυξη των καταλυτών Ziegler-Natta στο εργαστήριο του K. Ziegler στο Ινστιτούτο Max-Planck (Institute for coal research at Mülheim). Οι πρώτες επιτυχημένες απόπειρες έγιναν το 1953 χρησιμοποιώντας ενώσεις του τιτανίου και του ζirkονίου σε συνδυασμό με οργανοαργλικές ενώσεις. Τα καταλυτικά αυτά συστήματα ονομάστηκαν μικτοί καταλύτες (metallorganische mischkatalysatoren) ή καταλύτες Ziegler. Το 1954 αναφέρθηκε ο συμπολυμερισμός αιθυλενίου-προπυλενίου προς κομμώδη προϊόντα με καταλύτες του βαναδίου, ενώ στις 11 Μαρτίου του ίδιου έτους ο G. Natta ανακοίνωσε τον πολυμερισμό του προπυλενίου με παρόμοια καταλυτικά συστήματα. Γρήγορα ανακαλύφθηκε η δυνατότητα που παρέχει η μέθοδος αυτή του καταλυτικού πολυμερισμού στον έλεγχο της στερεοχημείας των παραγόμενων πολυμερών. Επιστέγασμα των προσπαθειών αυτών ήταν η απονομή του βραβείου Nobel στους Ziegler και Natta το 1963.

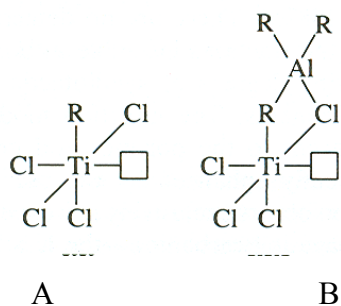
4.1.2. Καταλύτες Ziegler-Natta. Μηχανισμός του Πολυμερισμού

Οι καταλύτες Ziegler-Natta αποτελούνται από δύο συστατικά. Το πρώτο είναι χλωρίδιο, αλκοξειδίο ή άλλο παράγωγο μετάλλου μετάπτωσης των ομάδων IV-VIII του περιοδικού πίνακα, ενώ το δεύτερο είναι μία οργανομεταλλική ένωση ή υδρίδιο στοιχείου των ομάδων I-III του περιοδικού πίνακα. Η πρώτη ένωση χαρακτηρίζεται ως καταλύτης και η δεύτερη ως συγκαταλύτης. Κλασικοί καταλύτες είναι ενώσεις του τιτανίου (TiCl_4 , Cp_2TiCl_2 κλπ) ή του βαναδίου (VCl_4 , VOCl_3 κλπ). Ως συγκαταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως ενώσεις του αργιλίου, όπως AlEt_3 , AlClEt_2 κλπ. Τα περισσότερα μελετημένα συστήματα είναι τα $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ και $\text{TiCl}_3/\text{AlClEt}_2$. Το πρώτο σύστημα είναι αυτό που χρησιμοποίησε ο Ziegler για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου. Τα επιμέρους συστατικά είναι διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες. Ωστόσο το προϊόν της αλληλεπίδρασής τους είναι αδιάλυτο και συνεπώς η καταλυτική πορεία ετερογενής.

Ο Natta αναγνώρισε ότι το προϊόν αυτό είναι το $\beta\text{-TiCl}_3$, ένα στερεό με επίπεδη δομή και οκταεδρικά συμπλεγμένο τιτάνιο. Το TiCl_4 είναι συμπλεκτικά κορεσμένο και δεν έχει τη δυνατότητα να αλληλεπιδράσει με την ολεφίνη, ώστε να αρχίσει ο καταλυτικός κύκλος. Συνεπώς πρέπει ο καταλύτης να ενεργοποιηθεί

ελευθερώνοντας μία θέση στη σφαίρα σύνταξης του τιτανίου. Το ρόλο αυτό παίζει ο συγκαταλύτης ανάγοντας το $TiCl_4$ σε $TiCl_3$. Ωστόσο η συνεισφορά του συγκαταλύτη δεν περιορίζεται μόνο στη μετατροπή αυτή. Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ατέλειες και ακμές της επιφάνειας του $TiCl_3$. Συνεπώς υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών ενεργών κέντρων, τα οποία διαφέρουν ως προς τη δραστηριότητα και τη στερεοειδικότητα. Η φύση του ενεργού κέντρου, δηλαδή ο ακριβής μηχανισμός αλληλεπίδρασης καταλύτη/συγκαταλύτη για τη δημιουργία της δραστικής καταλυτικής δομής, υπήρξε το αντικείμενο εντατικής μελέτης. Ωστόσο, εξαιτίας του ετερογενούς χαρακτήρα του ενεργού καταλύτη και της ποικιλίας των πιθανών ενεργών κέντρων πολυμερισμού δεν υπάρχουν, ως σήμερα, σαφή και γενικά αποδεκτά συμπεράσματα.

Οι προτεινόμενες δομές ενεργών κέντρων μπορούν να διακριθούν σε δύο γενικές κατηγορίες τις μονομεταλλικές και τις διμεταλλικές (σχήμα 4.1). Στην πρώτη περίπτωση το ενεργό κέντρο περιλαμβάνει μόνο τιτάριο, ενώ στη δεύτερη το αργίλιο δημιουργεί γεφυρωμένες δομές με το τιτάριο. Το σύμβολο \square παριστάνει την κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης του τιτανίου. Οι αλκυλομάδες που καταλαμβάνουν θέση υποκαταστάτη στο τιτάριο προέρχονται από αντιδράσεις ανταλλαγής με την οργανομεταλλική ένωση του αργιλίου.



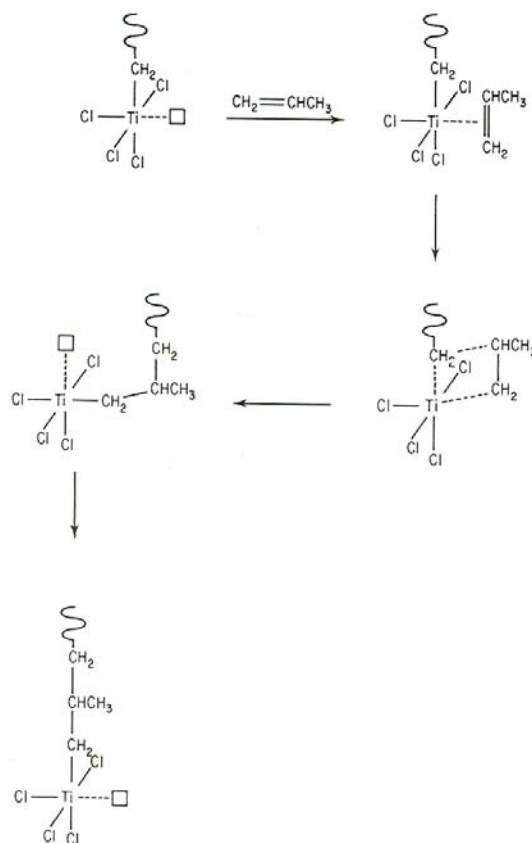
Σχήμα 4.1: Πιθανές δομές ενεργού κέντρου

Έχουν προταθεί πολλοί μηχανισμοί που αναφέρονται στη διαδικασία του πολυμερισμού των ολεφινών. Ο περισσότερο αποδεκτός είναι ο μηχανισμός που προτάθηκε από τους Cossee και Arlman και δίνεται στο σχήμα 4.2.

Αρχικά η ολεφίνη συμπλέκεται στην κενή θέση της σφαίρας σύνταξης του τιτανίου σχηματίζοντας ένα π-σύμπλοκο. Η ολεφίνη εκχωρεί ηλεκτρονική πυκνότητα στο μέταλλο από τα δεσμικά π-τροχιακά της και το μέταλλο επανεκχωρεί ηλεκτρονική πυκνότητα σε αντιδεσμικά τροχιακά της ολεφίνης (οπισθοεκχώρηση).

Μέσω της διαδικασίας αυτής εξασθενεί ο διπλός δεσμός της ολεφίνης και έτσι αυτή είναι επιρρεπής σε αντιδράσεις διάνοιξης του διπλού δεσμού (αντιδράσεις προσθήκης). Στη συνέχεια μέσω μίας μεταβατικής κατάστασης τεσσάρων κέντρων εισάγεται η ολεφίνη στο δεσμό Ti-R και το π-σύμπλοκο μετατρέπεται σε σ-σύμπλοκο, ελευθερώνοντας παράλληλα μία θέση στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου για την επανάληψη του καταλυτικού κύκλου. Αν η διάδοση γίνεται με εναλλαγή (μετανάστευση) της κενής θέσης στη σφαίρα σύνταξης προκύπτει συνδιοτακτικό πολυμερές, ενώ αν διατηρείται πάντα η ίδια θέση και άρα η ίδια απεικόνιση των δομικών μονάδων του πολυμερούς τότε το προϊόν είναι ισοτακτικό.

Ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως μονομεταλλικός μηχανισμός, εφόσον μόνο το τιτάνιο εμπλέκεται στην καταλυτική διαδικασία. Ωστόσο άλλοι ερευνητές, με πρώτο τον Natta, υποστηρίζουν την ύπαρξη ενός διμεταλλικού μηχανισμού, όπου συμμετέχει στην καταλυτική πορεία και το αργίλιο, μέσω δομών, όπως η β του σχήματος 4.1.

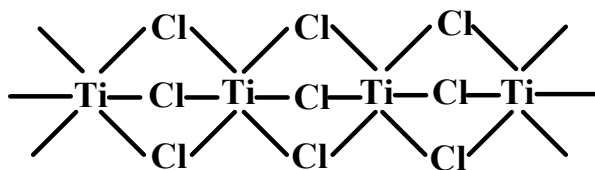


Σχήμα 4.2: Μηχανισμός των Cossee και Arlman για τον πολυμερισμό του προπυλενίου.

4.1.3. Μηχανισμός ισοτακτικής διάδοσης

Το κύριο χαρακτηριστικό του πολυμερισμού Ziegler-Natta είναι η στερεοειδικότητά του, δηλαδή η ικανότητα να παράγει στερεοκανονικά (ισοτακτικά ή συνδιοτακτικά) πολυμερή. Γενικά μπορεί να αναφερθεί ότι ισοτακτικά πολυμερή παρασκευάζονται από ετερογενή καταλυτικά συστήματα, ενώ συνδιοτακτικά πολυμερή από ομογενή καταλυτικά συστήματα. Η καθαρότητα της στερεοχημείας του παραγόμενου προϊόντος εξαρτάται από τη δομή της καταλυτικής επιφάνειας και τη φύση του ενεργού κέντρου.

Όπως αναφέρθηκε, η δραστική καταλυτική επιφάνεια είναι κρυσταλλικό πλέγμα TiCl_3 . Ο Natta μελέτησε την κρυσταλλική δομή του TiCl_3 για να κατανοήσει την επίδρασή του στη στερεοχημεία των πολυολεφινών. Διαπιστώθηκε ότι το TiCl_3 εμφανίζει το φαινόμενο της πολυμορφικότητας, δηλαδή μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διαφορετικά κρυσταλλικά συστήματα. Έτσι, υπάρχουν τέσσερις κρυσταλλικές δομές εκ των οποίων το $\beta\text{-TiCl}_3$ είναι σκούρο καφέ, ενώ τα α -, γ - και $\delta\text{-TiCl}_3$ έχουν βαθυκόκκινο χρώμα. Το $\beta\text{-TiCl}_3$ εμφανίζει μία αλυσωτή δομή (σχήμα 4.3) και δεν εμφανίζει υψηλή ισοτακτικότητα.

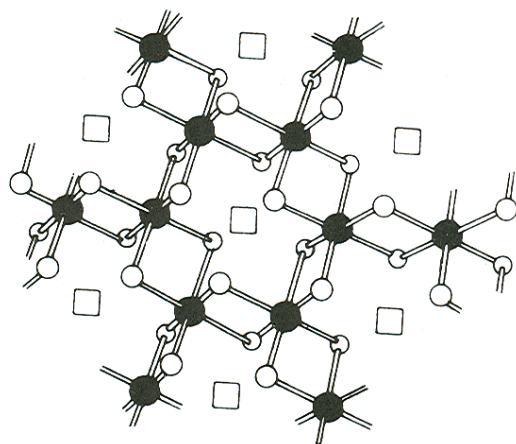


Σχήμα 4.3: Κρυσταλλική δομή $\beta\text{-TiCl}_3$

Το $\alpha\text{-TiCl}_3$ έχει κρυσταλλικό πλέγμα με διαδοχικά στρώματα τιτανίου και χλωρίων (σχήμα 4.4). Τα άτομα χλωρίου σχηματίζουν πλέγμα εξαγωνικής διάταξης πυκνής τάξης, ενώ κάθε τρίτο άτομο τιτανίου απουσιάζει από το κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργώντας κενό στη σφαίρα σύνταξης.

Ο πολυμερισμός παρατηρείται στις ακμές της επιφάνειας και όχι σε όλη τη μάζα του καταλύτη. Τα άτομα τιτανίου στην επιφάνεια συνδέονται με πέντε άτομα χλωρίου εκ των οποίων τα τέσσερα είναι περισσότερο σταθερά συνδεδεμένα, εφόσον δημιουργούν γέφυρες με τα άτομα τιτανίου. Το πέμπτο άτομο χλωρίου δεν είναι γεφυρωμένο με αποτέλεσμα να μπορεί ευκολότερα να αντικατασταθεί με μία αλκυλομάδα κατά την αλληλεπίδραση με τον συγκαταλύτη. Η κενή θέση στη σφαίρα σύνταξης δεν επηρεάζεται και παραμένει διαθέσιμη για τη σύμπλεξη της ολεφίνης. Οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του TiCl_3 μπορούν να έχουν δομή σαν αυτή που

δίνεται στο σχήμα 4.1. Στο σχήμα 4.4 η κρυσταλλική επιφάνεια παρουσιάζεται σύμφωνα με την εικόνα του μονομεταλλικού μηχανισμού, αλλά θα μπορούσε αντίστοιχη δομή επιφάνειας να σχηματιστεί και για την περίπτωση διμεταλλικού μηχανισμού.



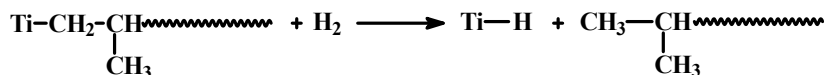
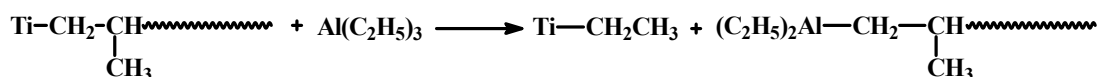
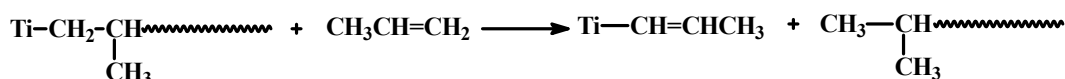
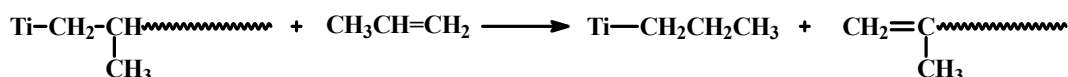
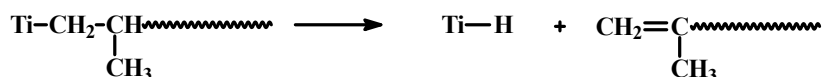
Σχήμα 4.4: Κρυσταλλική δομή α - TiCl_3 . Οι μαύρες σφαίρες παριστάνουν τα άτομα τιτανίου, ενώ οι λευκές τα άτομα του χλωρίου. Τα τετράγωνα παριστάνουν τα κενά στην οκταεδρική διάταξη των ατόμων τιτανίου.

Στερεοχημικοί παράγοντες και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην πλευρική ομάδα του μονομερούς και τους υποκαταστάτες του μεταλλικού κέντρου καθορίζουν την ισοτακτική διάδοση. Η παραγωγή ισοτακτικών πολυμερών δείχνει ότι τα μονομερή πλησιάζουν το ενεργό κέντρο πάντα από την ίδια επιφάνεια του διπλού δεσμού. Ο τρόπος αυτός προσέγγισης του μονομερούς καθορίζεται από τη δομή της επιφάνειας και τη φύση του ενεργού κέντρου του καταλύτη (catalytic site control ή enantiomorphic site control).

4.1.4 Μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερισμού Ziegler-Natta

Ο πολυμερισμός Ziegler-Natta δεν είναι ζωντανός πολυμερισμός, δηλαδή χαρακτηρίζεται από αντιδράσεις τερματισμού. Οι κυριότερες από αυτές δίνονται παρακάτω. Από αυτές η β -υδρογονική απόσπαση είναι η σημαντικότερη διαδικασία τερματισμού. Η προσθήκη αερίου υδρογόνου βοηθά στο στοιχειώδη έλεγχο του μοριακού βάρους των παραγόμενων πολυολεφινών. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή πολυμερισμού χαρακτηρίζεται από την απουσία ελέγχου των μοριακών χαρακτηριστικών. Κύριο μειονέκτημα αποτελεί το μεγάλο εύρος των κατανομών

μοριακού βάρους. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι $M_w/M_n=5-10$, αλλά μπορεί να φτάσει και τιμές ως 30. Το γεγονός αυτό είναι απόρροια των αντιδράσεων τερματισμού, αλλά και του μεγάλου αριθμού ενεργών κέντρων που παράγουν πολυμερή με διαφορετική ταχύτητα πολυμερισμού.



4.1.5. Μονομερή που πολυμερίζονται με καταλύτες Ziegler-Natta

Τα καταλυτικά συστήματα Ziegler-Natta είναι ικανά να πολυμερίσουν μεγάλη ποικιλία μονομερών. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το αιθυλένιο και οι α-ολεφίνες, όπως τα προπυλένιο, 1-βουτένιο, 4-μεθυλο-1-πεντένιο, βινυλοκυκλοεξένιο και στυρένιο. 1,1-Δισυποκατεστημένα αιθυλένια, όπως το ισοβουτυλένιο και το α-μεθυλοστυρένιο πολυμερίζονται, αλλά μέσω κατιοντικού πολυμερισμού και όχι πολυμερισμού σύμπλεξης. 1,2- Δισυποκατεστημένα αιθυλένια πολυμερίζονται, αλλά του πολυμερισμού προηγείται ισομερείωση του μονομερούς προς 1-υποκατεστημένο πολυαιθυλένιο. Έτσι το 2-βουτένιο δίνει πολυ(1-βουτένιο). Συζυγιακά διένια, κυκλοαλκένια και αλκίνια επίσης μπορούν να πολυμεριστούν με καταλυτικά συστήματα Ziegler-Natta.

Πολικά μονομερή, όπως ο οξικός βινυλεστέρας, το βινυλοχλωρίδιο, οι ακρυλικοί και οι μεθακρυλικοί εστέρες πολυμερίζονται γενικά με τους καταλύτες

αυτούς, αλλά μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών ή ιονικού πολυμερισμού. Σε πολλές περιπτώσεις, όταν περιέχονται άτομα δότες ηλεκτρονίων, όπως άζωτο ή οξυγόνο τότε δε μπορεί να γίνει πολυμερισμός με τους καταλύτες αυτούς, εφόσον απενεργοποιούνται οι καταλύτες συμπλοκοποιούμενοι με τα μονομερή.

4.2. Μεταλλοκενικοί Καταλύτες

4.2.1. Εισαγωγή-Ιστορική αναδρομή

Τα μεταλλοκένια αντιπροσωπεύουν μια σημαντική εξέλιξη στον καταλυτικό πολυμερισμό: είναι διαλυτά σε υδρογονάνθρακες, εμφανίζουν μόνο ενός είδους ενεργά κέντρα και η χημική τους δομή μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί. Οι παραπάνω ιδιότητες κάνουν επιτρεπτή την ακριβή πρόβλεψη των ιδιοτήτων των λαμβανομένων πολυολεφινών γνωρίζοντας απλά τη δομή και τη συμμετρία του χρησιμοποιούμενου για τη σύνθεσή τους καταλύτη και επιπλέον τον έλεγχο του μοριακού βάρους, της κατανομής μοριακών βαρών καθώς και της τακτικότητας, με προσεκτική ρύθμιση των συνθηκών αντίδρασης. Επιπρόσθετα, η καταλυτική δραστηριότητα των μεταλλοκενικών καταλυτών εμφανίζεται 10-1000 φορές μεγαλύτερη εκείνης των κλασικών *Ziegler-Natta* καταλυτικών συστημάτων.

Τα μεταλλοκενικά καταλυτικά συστήματα είναι κατά κύριο λόγο δισυστατικά και συνίστανται από σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως (*precursors/πρόδρομα*, συνήθως της IVA ομάδας του Π.Σ) σε συνδυασμό με οργανομεταλλικές ενώσεις στοιχείων της κυρίας ομάδας του Π.Σ (*cocatalysts/συγκαταλύτες*, παράγουν *in situ* την δραστική μορφή του καταλύτη). Τα μεταλλοκένια, ως οργανομεταλλικές ενώσεις, ήταν από καιρό γνωστά και είχαν χρησιμοποιηθεί ως συστατικά των καταλυτικών συστημάτων *Ziegler-Natta* στην προσπάθεια εξέλιξης των τελευταίων. Η δομή των μεταλλοκενικών συμπλόκων, γνωστών και ως ενώσεων «τύπου σάντουιτς» (*sandwich compounds*) εξαιτίας της χωρικής τους διευθέτησης, κατά την οποία το π-δεσμευμένο μεταλλικό κέντρο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο αρωματικούς δακτυλίους, αποσαφηνίστηκε ήδη το 1952 από τους *Ernst O. Fisher* και *Geoffrey Wilkinson* (Nobel Χημείας το 1973).

Η χρήση των μεταλλοκενικών συμπλόκων σε συνδυασμό με τους συμβατικούς άλκυλο-αργιλικούς συγκαταλύτες των συστημάτων *Ziegler-Natta* (όπως για παράδειγμα τα $AlEt_3$ και $AlEt_2Cl$), οδήγησαν πράγματι σε καταλυτικά συστήματα

ικανά να πολυμερίσουν το αιθυλένιο, αλλά με πολύ μικρές καταλυτικές δραστηριότητες. Αυτός ήταν και ο κύριος λόγος για τον οποίο συστήματα βασισμένα σε μεταλλοκενικά σύμπλοκα γνώρισαν αρχικά εφαρμογή μόνο σε εργαστηριακές μελέτες, οι οποίες αφορούσαν σε μηχανιστικές έρευνες πάνω στον ομογενή πολυμερισμό ολεφινικών υποστρωμάτων.

Το βήμα που έμελλε να αλλάξει δραματικά το ρόλο των μεταλλοκενικών συμπλόκων στον καταλυτικό πολυμερισμό (αύξηση της δραστηριότητας μέχρι και 1 εκατομμύριο φορές) συντελέστηκε το 1975 στο Πανεπιστήμιο του Αμβούργου, όπου αρχικά από πειραματική αστοχία προστέθηκε νερό σε σύστημα που περιείχε δικυκλοπενταδιένυλο-διμέθυλο-τιτάνιο (Cp_2TiMe_2), τριμεθυλοαλουμίνιο (Me_3Al) και αιθυλένιο, οπότε πραγματοποιήθηκε γρήγορος πολυμερισμός του αιθυλενίου από ένα σύστημα που μέχρι τότε είχε θεωρηθεί ανενεργό ως προς τον πολυμερισμό ολεφινικών υποστρωμάτων. Η ίδια ομάδα το 1977 χρησιμοποιεί το απομονωμένο προϊόν της μερικής υδρόλυσης του τριμεθυλοαλουμινίου (μεθυλοαλουμινοξάνιο, MAO) σε συνδυασμό με τιτανοκενικά και ζirkονοκενικά σύμπλοκα (Cp_2TiMe_2 , Cp_2ZrMe_2 και Cp_2ZrCl_2) ως καταλυτικά συστήματα για τον πολυμερισμό του αιθυλενίου. Με τον τρόπο αυτό τα μεταλλοκενικά συστήματα γίνονται για πρώτη φορά πιο δραστικά από τους εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες *Ziegler-Natta*.

Τις παραπάνω ανακαλύψεις θα ακολουθήσουν μέχρι τις ημέρες μας μια σειρά από εφαρμογές και εξελίξεις στο χώρο των μεταλλοκενικών καταλυτών, κυρίως σε ακαδημαϊκό, αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο. Μεταξύ αυτών αξίζει να σημειωθεί η επιτυχία στον πολυμερισμό πολικών ολεφινικών υποστρωμάτων (κυρίως ακρυλικών και μεθακρυλικών μονομερών) με συστήματα βασισμένα σε μεταλλοκενικά σύμπλοκα στις αρχές της προηγούμενης δεκαετίας (1992) από την ερευνητική ομάδα του *Collins*.

4.2.2. Στερεοχημεία και χαρακτηριστικά των μεταλλοκενικών συμπλόκων

Τα μεταλλοκενία ως καταλύτες εμφανίζουν ένα σύνολο από χαρακτηριστικά, τα οποία τους καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμους στη σύνθεση πολυμερικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα, τα μεταλλοκενικά σύμπλοκα είναι διαλυτά σε μια ευρεία ομάδα οργανικών διαλυτών. Αναλυτικότερα, παρουσιάζουν πολύ καλά χαρακτηριστικά όσο αφορά τη διαλυτότητα τους τόσο σε χλωριωμένους πολικούς διαλύτες, όπως τα CH_2Cl_2 και CHCl_3 , όσο και σε πολικούς κυκλικούς αιθέρες, όπως το THF, αλλά και

σε άπολους αρωματικούς διαλύτες, όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο, επεκτείνοντας με αυτό τον τρόπο σημαντικά τις δυνατότητες για έλεγχο στην σύνθεση των οργανικών προϊόντων.

Επιπλέον, είναι δυνατή η σημαντική ρύθμιση των χαρακτηριστικών του πολυμερισμού (ταχύτητα πολυμερισμού, M.B. λαμβανόμενου προϊόντος, κατανομή M.B. κ.α) με αλλαγή του μεταλλικού ατόμου (ακόμα και για στοιχεία της ίδιας ομάδας του Π.Σ, π.χ IVA). Ειδικότερα, για την IVA ομάδα του Π.Σ, τα στοιχεία της οποίας αποτελούν το μεταλλικό κέντρο για την μεγάλη πλειοψηφία των συμπλόκων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως δραστικοί καταλύτες για τον πολυμερισμό των ολεφινών, μπορούν να παρατηρηθούν τα εξής: Η ισχύς του δεσμού M-C (α -C πολυμερούς), αυξάνει σημαντικά κατά την σειρά: Hf > Zr > Ti (την ίδια σειρά ακολουθούν και οι ιοντικές ακτίνες των μεταλλικών ιόντων, M(IV)). Έτσι για παράδειγμα τα σύμπλοκα του Hf εμφανίζουν μόνο περιορισμένη δραστηριότητα για τον πολυμερισμό του προπυλενίου, σε σχέση με εκείνα του Zr. Παράλληλα όμως τα παραπάνω σύμπλοκα οδηγούν σε προϊόντα μεγαλύτερου M.B.

Ένα ακόμα εξαιρετικά ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των μεταλλοκενικών συμπλόκων τις IVA ομάδας του Π.Σ, πηγάζει από την ηλεκτρονική τους δομή. Το μεταλλικό κέντρο σε σύμπλοκα του τύπου: $[L_2MMe_2]$, όπου L \equiv π-υποκαταστάτης (π.χ κυκλοπενταδιενυλική ή ινδενυλική ομάδα) και M \equiv μεταλλικό άτομο, βρίσκεται προφανώς σε οξειδωτική κατάσταση M(IV), με άμεση συνέπεια την απουσία d-ηλεκτρονίων (δομή d^0) από αυτό και άρα την υιοθέτηση χαρακτηριστικής συμπεριφοράς από το ενεργό καταλυτικό είδος κατά την εξέλιξη του πολυμερισμού. Το είδος που προάγει τον πολυμερισμό για τα στοιχεία αυτής της ομάδας έχει δείχθει ότι είναι κατιοντικές δομές 14-ηλεκτρονίων του γενικού τύπου $[L_2MMe]^+$, οι οποίες εμφανίζουν χαμηλής ενέργειας, κενά ds και dp τροχιακά. Ως άμεση συνέπεια αυτών κατά τη σύμπλεξη της ολεφίνης δεν υπάρχει οπισθοεκχώρηση ηλεκτρονικής πυκνότητας από το μέταλλο στο υπόστρωμα παρά μόνο εκχώρηση σ -ηλεκτρονιακής πυκνότητας κατά την αντίθετη κατεύθυνση, γεγονός που καθιστά αφενός ασθενέστερο των δεσμού M-Ολεφίνη και αφετέρου προσδίδει σαφή ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα στο συμπλεγμένο υπόστρωμα (ολεφίνη). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή ακριβώς η ηλεκτρονιόφιλη φύση του μεταλλικού κέντρου φαίνεται να ευνοεί μια σειρά από χαρακτηριστικές αγωστικές αλληλεπιδράσεις, στις οποίες αποδίδονται από διάφορες ερευνητικές ομάδες κρίσιμα βήματα του πολυμερισμού.

Επιπλέον, ένα από τα πλέον σημαντικά χαρακτηριστικά των μεταλλοκενικών καταλυτών είναι ότι εμφανίζουν ενεργά κέντρα ενός είδους (*Single-Site Catalysts*) των οποίων η δραστηριότητα και τα «στεreoχημικά χαρακτηριστικά» (στερεοειδικότητα, στερεοεκλεκτικότητα) μπορούν να καθοριστούν με μεγάλη ακρίβεια (και από αυτά με την σειρά της και η στερεοχημεία του λαμβανόμενου πολυμερούς) μέσω της επιλογής των κατάλληλων υποκαταστατών που περιβάλλουν το μεταλλικό κέντρο.

4.2.3. Ο ρόλος του συγκαταλύτη στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό

Η σημασία και λειτουργία του συγκαταλύτη στις διεργασίες του καταλυόμενου, από σύμπλοκα των στοιχείων μεταπτώσεως, πολυμερισμού μπορεί τυπικά να εκτιμηθεί και να αναλυθεί στα ακόλουθα στάδια. Αρχικά και ως πρώτο βήμα καταγράφεται η δημιουργία των δραστικών καταλυτικών ειδών. Η πρόδρομη μορφή του καταλύτη πρέπει, ως πρώτο στάδιο της διαδικασίας πολυμερισμού, να μετατραπεί στο καταλυτικά ενεργό είδος (συμπλεκτικά ακόρεστη δομή) μέσω μιας αντίδρασης με τον κατάλληλο ενεργοποιητή (μόρια συγκαταλύτη). Κατά δεύτερο λόγο για να λάβει χώρα μια επιτυχής διαδικασία ενεργοποίησης απαιτείται ο συγκαταλύτης να παρουσιάζει ένα σύνολο χαρακτηριστικών τα οποία να ικανοποιούν αφενός μια ικανή ισορροπία καταλύτη-πρόδρομης δομής και αφετέρου τα ιδιαίτερα θερμοδυναμικά και κινητικά χαρακτηριστικά του θεωρούμενου συστήματος. Τέλος, δε, ο συγκαταλύτης μετά το πέρας της διαδικασίας ενεργοποίησης μεταπίπτει στο αντίστοιχο ανιόν, το οποίο με την σειρά του αποτελεί ζωτικό τμήμα του καταλυτικά ενεργού ιοντικού ζεύγους: μεταλλοκενικό κατιόν-ανιόν συγκαταλύτη, και με τον τρόπο αυτό ασκεί σημαντική επίδραση και στα μετέπειτα βήματα της διαδικασίας πολυμερισμού καθώς και στις ιδιότητες του τελικού πολυμερικού προϊόντος.

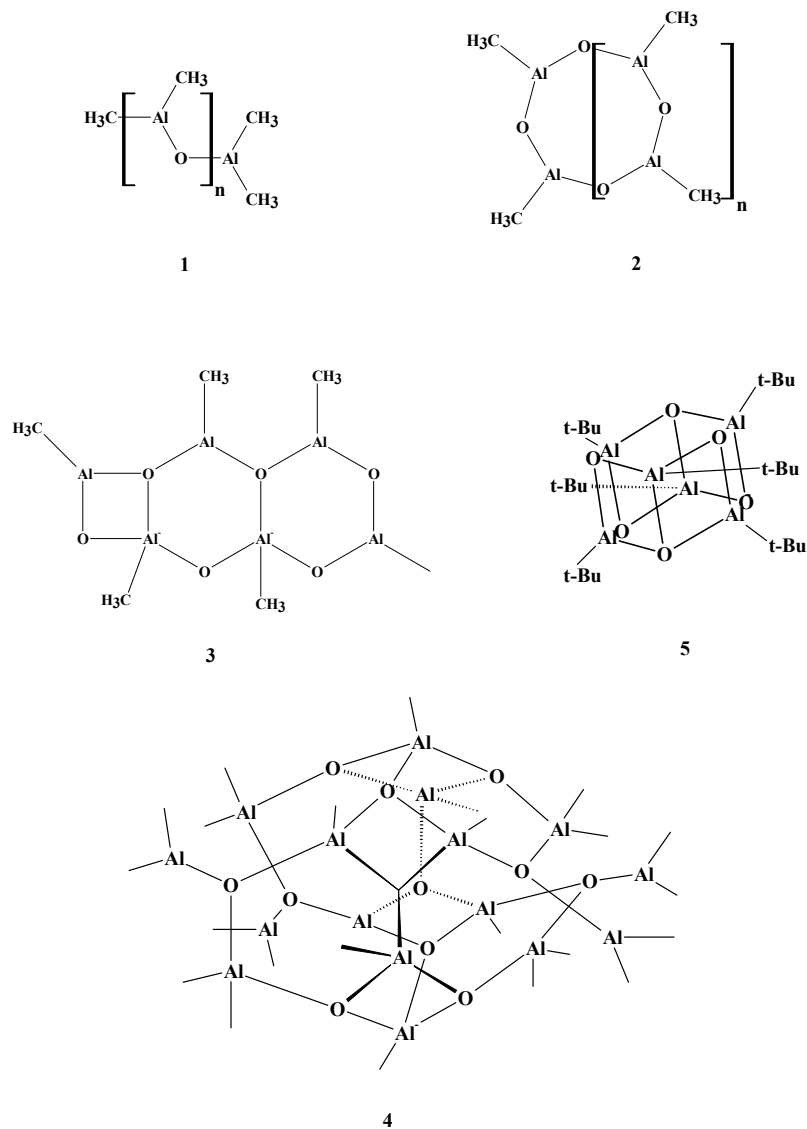
Ακολουθεί η παρουσίαση των δύο οικογενειών συγκαταλυτών που έχουν γνωρίσει το ευρύτερο φάσμα εφαρμογών και παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον μέχρι και σήμερα. Αρχικά αναφέρονται τα αλουμινοξάνια με ιδιαίτερη έμφαση στο μεθυλοαλουμινοξάνιο (*methylaluminumoxane*, MAO) και στη συνέχεια δίνονται στοιχεία για τα φθοριομένα αρυλοβοράνια.

4.2.3.1 MAO - Γενικά Δομικά Χαρακτηριστικά & Διεργασίες Σχηματισμού Καταλυτικά Δραστικών Ειδών

Τα αλκυλοαλουμινοξάνια, ολιγομερή τα οποία συνίστανται από δομικές μονάδες του γενικού τύπου: $-Al(R)-O-$, ήταν γνωστό ότι εμφάνιζαν δραστικότητα απέναντι στον πολυμερισμό μονομερών, όπως το αιθυλενοξειδίο, ΕΟ, ήδη από την δεκαετία του 1960. Το μεθυλοαλουμινοξάνιο, $[-Al(Me)-O-]_n$, το οποίο συντίθεται με ελεγχόμενη υδρόλυση του τριμεθυλοαλουμινίου, $AlMe_3$, (τυπικά $n \approx 5-20$), συνδυαζόμενο με μεταλλοκενικά σύμπλοκα της ΙVΑ ομάδας του Π.Σ. δίνει καταλυτικά συστήματα, τα οποία επιδεικνύουν υψηλή δραστικότητα στον πολυμερισμό του αιθυλενίου, προπυλενίου καθώς και άλλων α-ολεφινών. Η παραπάνω συμπεριφορά καθιέρωσε το MAO ως έναν από τους σημαντικότερους συγκαταλύτες στον μεταλλοκενικά καταλυόμενο πολυμερισμό. Παρόλο που από την στιγμή που χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό συστατικό του καταλυτικού πολυμερισμού μέχρι σήμερα έχουν μεσολαβήσει 30 περίπου χρόνια εντατικών ερευνών τόσο σε βιομηχανικό όσο και σε ακαδημαϊκό επίπεδο, η ακριβής σύσταση και δομή του MAO δεν είναι ακόμα απόλυτα ξεκάθαρη και κατανοητή.

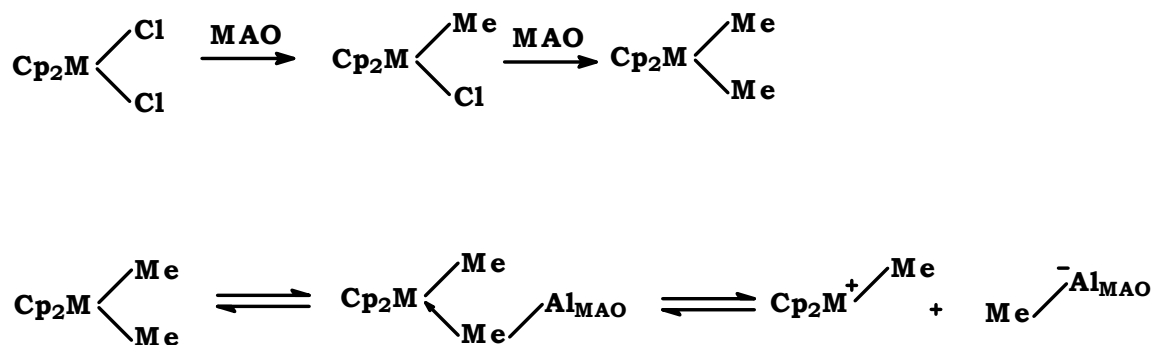
Η προτεινόμενη δομή για το MAO περιλαμβάνει μια μονοδιάστατη γραμμική αλυσίδα (Δομή 1, Σχήμα 4.5.) ή κυκλικές δομές (Δομή 2, Σχήμα 4.5.), οι οποίες περιλαμβάνουν τρισυποκατεστημένα άτομα Al, δισδιάστατες δομές (για παράδειγμα: Δομή 3, Σχήμα 4.5.) και τρισδιάστατα συγκροτήματα (για παράδειγμα: Δομή 4, Σχήμα 4.5.).

Ένα επιπρόσθετο πρόβλημα στις εφαρμογές του MAO είναι η διαλυτότητά του, μια και παρουσιάζει πολύ μικρές τιμές σε αλειφατικούς υδρογονανθρακικούς διαλύτες και επιπλέον τα διαλύματά του επιδεικνύουν περιορισμένη σταθερότητα. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα το σημαντικό περιορισμό των εφαρμογών του. Λύση στο πρόβλημα της διαλυτότητας έρχονται να δώσουν άλλα συχνά χρησιμοποιούμενα αλουμινοξάνια, όπως τα αιθυλοαλουμινοξάνιο και ισοβουτυλοαλουμινοξάνιο, τα οποία προκύπτουν ως προϊόντα μερικής υδρόλυσης των τριαιθυλοαλουμινίου (*triethylaluminum*, TEA) και τρισοβουτυλοαλουμινίου (*triisobutylaluminum*, TIBA), αντίστοιχα.



Σχήμα 4.5: Προτεινόμενες Δομές MAO & Παραγώγων του

Όσον αφορά στην δράση του MAO (και των αναλόγων του) κατά τη διαδικασία παραγωγής των ενεργών ειδών στο διάλυμα πολυμερισμού, αυτή φαίνεται να λειτουργεί σε τρία διαφορετικά επίπεδα: 1) Αρχικά, αντικαθιστά τα άτομα Cl από τον δίχλωρο πρόδρομό του καταλύτη, 2) αποσπά, στη συνέχεια, ένα CH_3^- από το σύμπλοκο του στοιχείου μεταπτώσεως, σχηματίζοντας ένα ασθενές αντισταθμιστικό ανιόν, και 3) λειτουργεί ως εσωτερικό καθαριστικό του συστήματος, απομακρύνοντας τυχόν υπάρχουσες προσμίξεις.



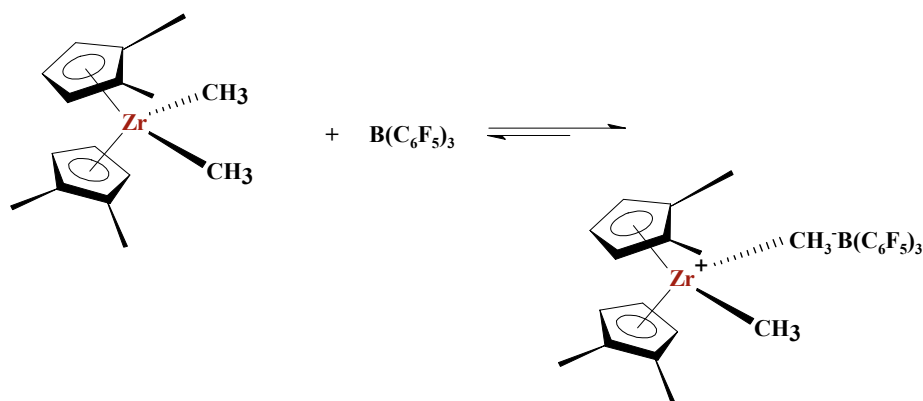
4.2.3.2 Φθοριομένα Άρυλο-Βοράνια, FAB

Η συνθετική πορεία για την παρασκευή του τρις(πενταφθοροφαινυλο)βορανίου, $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, αναφέρθηκε για πρώτη φορά από τους *Massey* και *Park* το 1964. Αρχικά οι ενώσεις αυτές βρήκαν περιορισμένες εφαρμογές. Η κατάσταση άλλαξε δραστικά στις αρχές της προηγούμενης δεκαετίας όταν, ανεξάρτητα η μια από την άλλη, οι ερευνητικές ομάδες των *Marks* και *Ewen* ανακάλυψαν ότι, σε συνδυασμό με μεταλλοκενικά αλκύλια στοιχείων της IVA ομάδας του Π.Σ., το ισχυρό οξύ κατά *Lewis* FAB εκκινεί τον πολυμερισμό ολεφινικών υποστρωμάτων με μεγάλη επάρκεια. Τα πλεονεκτήματα που έρχονται να εισάγουν στον καταλυτικό πολυμερισμό τα άρυλο-βοράνια είναι αφενός ότι προστίθενται στο αντιδρών μίγμα σε στοιχειομετρική αναλογία με τον καταλύτη (1:1) και όχι σε πολύ μεγάλη περίσσεια, όπως απαιτείται με το MAO και τα παράγωγά του (τυπικά 5000:1), και αφετέρου ότι τα παραγόμενα, κατά την αντίδραση σχηματισμού των ενεργών καταλυτικών ειδών, βορανικά ανιόντα είναι γενικά ασθενέστεροι συμπλεκτικοί παράγοντες από τα ανιόντα X-MAO^- (οδηγώντας με τον τρόπο αυτό στην ανάπτυξη δραστικότερων καταλυτικών συστημάτων), ενώ επιπρόσθετα τα στερεοχημικά και ηλεκτρονιακά χαρακτηριστικά των αρχικών βορανίων επιδέχονται σημαντικές ρυθμίσεις.

4.2.3.3 Διεργασίες Ενεργοποίησης για τα Φθοριόμένα Άρυλοβοράνια

Τυπικά παραδείγματα ενεργοποίησης των φθοριωμένων άρυλοβορανίων δίνονται στις επόμενες αντιδράσεις:





4.2.4. Πολυμερισμός αιθυλενίου

Οι ζirkονοκενικοί καταλύτες σε συνδυασμό με το MAO είναι μερικές δεκάδες ως και εκατοντάδες φορές πιο δραστικοί από τους καταλύτες Ziegler-Natta. Έτσι το κλασικό σύμπλοκο Cp_2ZrCl_2 παράγει περισσότερα από 60.000 kg PE ανά g Zr και ανά ώρα (πίνακας 1). Έχει βρεθεί ότι κάθε άτομο ζirkονίου παράγει περίπου 46.000 αλυσίδες πολυμερούς ανά ώρα και ότι ο χρόνος εισαγωγής ενός μορίου αιθυλενίου στην αναπτυσσόμενη μακρομοριακή αλυσίδα είναι περίπου 3×10^{-5} s. Τα δεδομένα αυτά είναι αντίστοιχα με την ταχύτητα δράσης των ενζύμων σε πολλές βιοχημικές πορείες.

Στον πίνακα 2 δίνονται αποτελέσματα πολυμερισμού αιθυλενίου με διάφορα καταλυτικά συστήματα. Γενικά οι καταλύτες του ζirkονίου είναι πιο δραστικοί από αυτούς του αφνίου και του τιτανίου. Ειδικότερα τα μερικώς υποκατεστημένα διινδενυλικά υποκατεστημένα συστήματα είναι ακόμα πιο δραστικά από το Cp_2ZrCl_2 . Ζirkονοκένια με ογκώδεις υποκαταστάτες έχουν σαφώς μικρότερη δραστικότητα. Αυτό δηλώνει ότι ομάδες δότες ηλεκτρονίων αυξάνουν τη δραστικότητα, ενώ η στερεοχημική παρεμπόδιση τη μειώνει. Σε συνδυασμό με το MAO οι καταλύτες διατηρούν μεγάλη δραστικότητα ακόμα και μετά 100 ώρες, ενώ η μέγιστη δραστικότητα εμφανίζεται στα 5 ως 10 λεπτά.

Πίνακας 1: Πολυμερισμός αιθυλενίου (θερμοκρασία 30°C, πίεση αιθυλενίου 2,5 bar, συγκέντρωση καταλύτη $6,25 \times 10^{-6}$ mol.Γ^l, [MAO]/[καταλύτης]=250, EAO=ethylaluminoxan, iBAO= triisobutylaluminoxan

a/a	Καταλύτης	Δραστικότητα kgPE/(molZr.h.[Et])	Μοριακό Βάρος
1	Cp_2ZrCl_2	60.900	620.000

2	Cp_2TiCl_2	34.200	400.000
3	Cp_2HfCl_2	4.200	700.000
4	Cp_2TiMeCl	27.000	440.000
5	Cp_2ZrMe_2	14.000	730.000
6	Cp_2TiMe_2	1.200	500.000
7	Cp_2HfMe_2	3.600	550.000
10	$\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$	1.300	1.500.000
11	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	45.000	600.000
12	$(\text{neomethylCp})_2\text{ZrCl}_2$	12.200	1.000.000
13	$[\text{Et}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$	18.800	800.000
14	$[\text{O}(\text{SiMe}_2\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$	57.800	930.000
15	$[\text{Et}(\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	41.100	140.000
16	$[\text{Et}(\text{Ind})_2]\text{HfCl}_2$	2.900	480.000
17	$[\text{Et}(2,4,7\text{Me}_3\text{Ind})_2]\text{ZrCl}_2$	78.000	190.000
18	$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2$	22.200	1.000.000
19	$[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{Me}4,5\text{benzoInd})_2]\text{ZrCl}_2$	7.600	450.000
20	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Ind})\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	3.330	18.000
21	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	1.550	25.000
22	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Ind})(3\text{MeCp})]\text{ZrCl}_2$	2.700	30.000
23	$[\text{Ph}_2\text{C}(\text{Flu})\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	2.890	630.000
24	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{Cp}]\text{ZrCl}_2$	2.000	500.000
25	$[\text{Me}_2\text{C}(\text{Flu})\text{Cp}]\text{HfCl}_2$	890	560.000

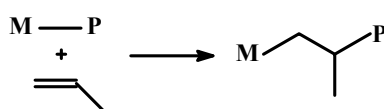
Το μοριακό βάρος μπορεί να ρυθμιστεί σε γενικές γραμμές με κάποιον από τους παρακάτω τρόπους:

- Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους. Έτσι στους 10°C παράγεται πολυαιθυλένιο με μοριακό βάρος 1.500.000, ενώ στους 50°C μειώνεται στην τιμή 180.000 και στους 90°C στις 90.000.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του καταλύτη οδηγεί σε μείωση του μοριακού βάρους με σχεδόν γραμμική εξάρτηση.
- Ίχνη υδρογόνου αρκούν για τη μείωση του μοριακού βάρους του παραγόμενου πολυαιθυλενίου. Έχει βρεθεί ότι 7,5% H₂ μειώνει το μοριακό βάρος στο μισό.

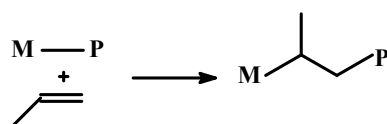
Εκτός από την παραγωγή ομοπολυμερών πολυαιθυλενίου είναι δυνατό οι μεταλλοκενικοί καταλύτες να χρησιμοποιηθούν και σε αντιδράσεις συμπολυμερισμού αιθυλενίου με άλλες α-ολεφίνες, όπως προπυλένιο, βουτένιο-1, πεντένιο-1, εξένιο-1 και οκτένιο-1 για την παραγωγή γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, LLDPE. Η φύση του καταλύτη και του συνμονομερούς καθώς και οι συνθήκες του συμπολυμερισμού επηρεάζουν τη δομή των παραγόμενων συμπολυμερών (σύσταση, κατανομή δομικών μονάδων κλπ).

4.2.5. Πολυμερισμός προπυλενίου

Η μικροδομή του πολυπροπυλενίου καθορίζεται από τη regio- και στερεοειδικότητα της εισαγωγής του μονομερούς στην αναπτυσσόμενη μακρομοριακή αλυσίδα. Ανάλογα με το σχετικό προσανατολισμό του μονομερούς στο στάδιο της εισαγωγής είναι δυνατό να προκύψει πρωτοταγής (1,2) ή δευτεροταγής (2,1) εισαγωγή. Regio-ειδική εισαγωγή οδηγεί σε αλληλουχίες κεφαλή-ουρά, ενώ σε αντίθετη περίπτωση προκύπτουν δομές κεφαλή-κεφαλή ή ουρά-ουρά.



1,2-εισαγωγή (πρωτοταγής)



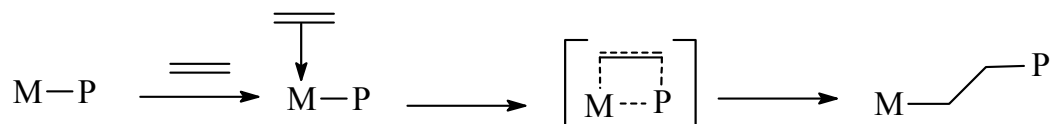
2,1-εισαγωγή (δευτεροταγής)

Σχήμα 4.6: Πρωτογενής και δευτερογενής εισαγωγή προπυλενίου

Γενικά τα μεταλλοκένια ευνοούν την πρωτοταγή εισαγωγή, λόγω της κεκαμένης δομής σάντουιτς που έχουν. Ανάλογα με τη δομή του καταλύτη είναι δυνατό να παρατηρείται και δευτεροταγής εισαγωγή. Οι δευτεροταγείς εισαγωγές οδηγούν σε σημαντική αύξηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης στο επόμενο στάδιο πρωτοταγούς εισαγωγής.

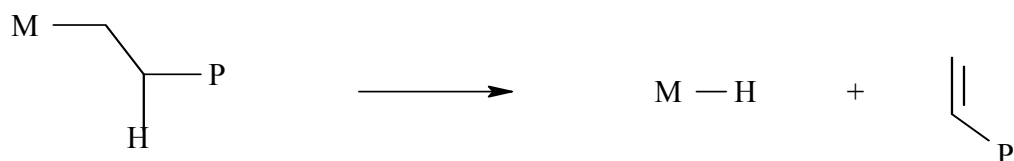
Ο μηχανισμός του πολυμερισμού είναι παρόμοιος με αυτόν που προτάθηκε από τους Cossee και Arlman το 1964 για τον πολυμερισμό Ziegler-Natta. Ο κύκλος διάδοσης του πολυμερισμού ξεκινά με την δημιουργία κενής θέσης στην σφαίρα σύνταξης του μεταλλοκενικού συμπλόκου και την ακόλουθη σύμπλεξη ενός ολεφινικού μορίου (Σχήμα 4.7). Η σύμπλεξη του υποστρώματος στο μεταλλικό

κέντρο ακολουθείται από μια αντίδραση εισαγωγής της ολεφίνης (π-συμπλεγμένη με το μεταλλικό άτομο) στον υπάρχοντα σ-δεσμό μεταξύ του μετάλλου και του α-άνθρακα της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό ακριβώς το στάδιο πιστεύεται ότι είναι και ο κύριος υπεύθυνος για την στέreo- και τοπο-ειδικότητα που εκδηλώνεται κατά τον πολυμερισμό των βινυλικών μονομερών.



Σχήμα 4.7: Σύμπλεξη ολεφίνης και εισαγωγή στο δεσμό M-C

Ο κυριότερος τρόπος τερματισμού των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι η β -υδρογονική απόσπαση, κατά την οποία μεταφέρεται ένα β -υδρογόνο (υπό την μορφή υδριδίου) στο μέταλλο, παράγοντας με αυτό τον τρόπο ένα πολυμερικό μόριο με ακραία βινυλική ομάδα και ένα μέταλλο-υδριδικό σύμπλοκο (Σχήμα 4.8). Το υδριδικό αυτό σύμπλοκο μπορεί, ωστόσο, να υποστεί εισαγωγή ενός ολεφινικού μορίου ξεκινώντας μια νέα σειρά από καταλυτικούς κύκλους που οδηγούν τελικά στην εκ νέου ανάπτυξη μιας πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 4.8 : β -Υδρογονική απόσπαση

Το προπυλένιο χαρακτηρίζεται ως προχειρόμορφο μόριο δημιουργώντας κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού ψευδοασύμμετρο άτομο άνθρακα. Εξαιτίας αυτού του ψευδοασύμμετρου ατόμου άνθρακα εμφανίζεται στο πολυμερές η τακτικότητα. Ο στερεοχημικός έλεγχος, όπως και στα συστήματα Ziegler-Natta μπορεί να οφείλεται, είτε στην ύπαρξη χειρόμορφου καταλυτικού κέντρου (catalytic ή enantiomorphous site control) είτε στην ύπαρξη χειρομορφικότητας στην τελευταία προστεθείσα δομική μονάδα του πολυμερούς (chain end control). Γρήγορα αποδείχτηκε ότι η συμμετρία του μεταλλοκενικού συμπλόκου καθορίζει τη στερεοχημεία των παραγόμενων πολυμερών.

Τα μεταλλοκένια που έχουν παρασκευαστεί και χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες, ανάλογα με την ομάδα σημείου στην οποία ανήκουν:

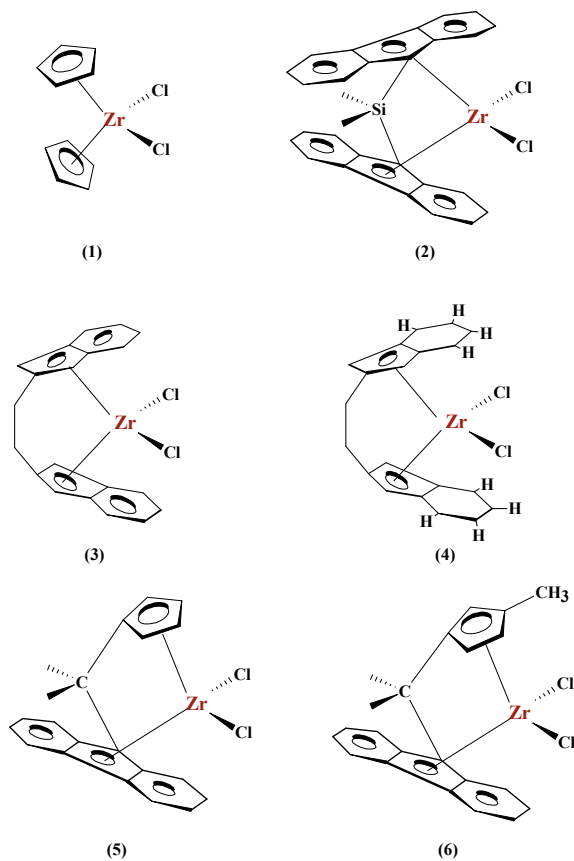
1) C_{2v} , Συμμετρίας Μεταλλοκένια (C_{2v} , Symmetric Metallocenes): Μεταλλοκένια αυτής της ομάδας συμμετρίας (π.χ Cp_2ZrCl_2 , $Me_2Si(Flu)_2ZrCl_2$, δομές 1, 2 σχήμα 4.9) είναι μη χειρόμορφα. Ο μόνος στερεοχημικός έλεγχος, ο οποίος εμφανίζεται κατά την ανάπτυξη μιας πολυμερικής αλυσίδας οφείλεται στο χειρόμορφο κέντρο που δημιουργείται στην άκρη της ίδιας της αλυσίδας (στερεοχημικός έλεγχος τύπου: *chain end control*, οφείλεται στον προ-χειρόμορφο χαρακτήρα του μονομερούς π.χ προπυλένιο). Αύξηση του στερεοχημικού ελέγχου παρατηρείται μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, και είναι πολύ πιο έντονη για το Zr και το Hf, λόγω του μικρότερου μήκους του δεσμού M-C_α, γεγονός το οποίο φέρνει πιο κοντά το β-(χειρόμορφο)C στο ενεργό κέντρο του καταλύτη.

2) C_2 , Συμμετρίας Μεταλλοκένια (C_2 , Symmetric Metallocenes, π.χ *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, *rac*-Et(H₄Ind)₂ZrCl₂, δομές 3, 4 σχήμα 4.9): Σε αυτού του τύπου τα μεταλλοκένια η ασυμμετρία (χειρομορφικότητα) οφείλεται στη χωρική διεύθυνση του αρωματικού υποκαταστάτη και τα δύο χλωρίδια (δηλ. οι θέσεις της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και του π-συνδεδεμένου μονομερούς κατά τον πολυμερισμό) είναι ομοτοπικά. Τελικά παράγονται ισοτακτικά πολυμερή.

3) C_s , Συμμετρίας Γεφυρωμένα Μεταλλοκένια (C_s , Symmetric Bridged Metallocenes, π.χ. $Me_2C(Flu)(Cp)ZrCl_2$, δομή 6 σχήμα 4.9): Προ-χειρόμορφα μεταλλοκένια, από τα οποία προκύπτουν μεταλλοκενικά κατιόντα (ενεργή μορφή καταλύτη) στα οποία το χειρόμορφο κέντρο εντοπίζεται στο μεταλλικό άτομο. Εξαιτίας της αλλαγής της θέσης της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας (εναλλαγή μεταξύ των «κέντρων αντίδρασης» στη σφαίρα σύνταξης του μετάλλου), σε κάθε βήμα εισαγωγής μιας μονομερικής μονάδας, το μεταλλοκενικό ενδιάμεσο εναλλάσσεται μεταξύ των δυο εναντιομερικών του μορφών, γεγονός που τελικά οδηγεί σε συνδιοτακτικές αλληλουχίες στο σχηματιζόμενο μακρομόριο (π.χ συνδιοτακτικό PP).

4) C_1 , Συμμετρίας Γεφυρωμένα Μεταλλοκένια (C_1 , Symmetric Bridged Metallocenes, π.χ $Me_2C(Flu)(3-MeCp)ZrCl_2$, δομή 5 σχήμα 4.9): Παραλλαγές στα C_s συμμετρίας μεταλλοκένια μπορούν να οδηγήσουν σε C_1 συμμετρίας μόρια. Έτσι, αν μια μεθυλική ομάδα προστεθεί στη θέση 3 του κυκλοπενταδιενυλικού δακτυλίου, η στερεοειδικότητα ενός από τα δύο «κέντρα αντίδρασης» (*Reaction Sites*)

διαταράσσεται με αποτέλεσμα κάθε δεύτερη εισαγωγή μονομερούς να λαμβάνει χώρα κατά τυχαίο τρόπο. Το πολυμερές που λαμβάνεται τελικά είναι ημι-ισοτακτικό (π.χ ημι-ισοτακτικό PP).



Σχήμα 4.9: Δομές μεταλλοκενικών καταλυτών

5. Σύνθεση Προτύπων Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών με Καθορισμένη Αρχιτεκτονική και Μικροδομή

5.1. Εισαγωγή.

Ο έλεγχος της μακρομοριακής δομής έχει αποκτήσει εξαιρετικό ακαδημαϊκό και βιομηχανικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες. Το ενδιαφέρον αυτό προέρχεται αφενός μεν από τη διερεύνηση των σχέσεων που συνδέουν τη μακρομοριακή δομή και τις ιδιότητες των πολυμερών σε διάλυμα και σε στερεή κατάσταση, αφετέρου δε από τη συνειδητοποίηση, ότι η αλλαγή της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής μπορεί να οδηγήσει σε προϊόντα με νέες φυσικοχημικές και/ή μηχανικές ιδιότητες.

Οι τεχνικές «ζωντανού» πολυμερισμού, με κύριο χαρακτηριστικό την έλλειψη αντιδράσεων τερματισμού οδηγούν στη σύνθεση προϊόντων με καλό έλεγχο της μακρομοριακής δομής, στενή κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλη ομοιογένεια σύστασης. Κυρίαρχη θέση στον τομέα αυτό κατέχει ο ανιοντικός πολυμερισμός με τη βοήθεια του οποίου έχει πραγματοποιηθεί η σύνθεση προτύπων πολυμερών εξαιρετικά πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

Ωστόσο οι πειραματικές δυσκολίες και ιδιαιτερότητες, που χαρακτηρίζουν την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού οδήγησαν στην ανάπτυξη και άλλων τεχνικών «ζωντανού» πολυμερισμού με στόχο την επέκταση σε μονομερή που δε μπορούν να πολυμερισθούν ανιοντικά και την απλοποίηση των πειραματικών τεχνικών, διευκολύνοντας ταυτόχρονα τη βιομηχανική παραγωγή πολύπλοκων αρχιτεκτονικών. Κατά συνέπεια τεχνικές, όπως αυτές του κατιοντικού πολυμερισμού, του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδων, του «ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού κλπ. ολοένα και περισσότερο χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση πολυμερών με καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική.

Συνοπτικά θα περιγραφούν παρακάτω οι μέθοδοι σύνθεσης πολυμερών καθορισμένης αρχιτεκτονικής χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές «ζωντανού» πολυμερισμού.

5.2. Γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή

5.2.1. Ονοματολογία

Ως συμπολυμερή κατά συστάδες χαρακτηρίζονται τα γραμμικά πολυμερή, που αποτελούνται από μακρομοριακές συστάδες ομοιοπολικά συνδεδεμένες και διαφορετικές μεταξύ τους, είτε ως προς τη χημική σύσταση, είτε ως προς τη στερεοχημεία. Αν τα μακρομόρια αποτελούνται από δύο συστάδες χαρακτηρίζονται ως συμπολυμερή, αν αποτελούνται από τρεις συστάδες τριπολυμερή κοκ. Αν ως Α, Β και Γ συμβολιστούν τρία διαφορετικά μονομερή τότε είναι δυνατό από το συνδυασμό τους να προκύψουν οι δομές, που φαίνονται στον Πίνακα 1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1

Συμβολισμός κατά συστάδων συμπολυμερών

Δομή πολυμερούς	Ονοματολογία	Συμβολισμός	Τύπος συμπολυμερούς
-AAA-BBB-	polyA-b-polyB	A-B	Συμπολυμερές
-AA...AA-BB...BB- AA...AA-	polyA-b-polyB-b- polyA	A-B-A	Τριπολυμερές
-AA...AA-BB...BB- ΓΓ...ΓΓ-	polyA-b-polyB-b- polyA	A-B-Γ	Τριπολυμερές
-A...A-BΓBBΓ...ΓΓBB- A...A-	polyA-b-poly(B-stat- Γ)-b-polyA	A-(BstatΓ)-A	Τριπολυμερές

Όπως γίνεται εύκολα κατανοητό το σύμβολο b χρησιμοποιείται για να διαχωρίσει τις συστάδες, ενώ η σειρά διευθέτησης των συστάδων είναι αντίστοιχη της διαδοχής αυτών στο μακρομόριο, όπως η αλυσίδα γράφεται από τα αριστερά προς τα δεξιά.

5.2.2. Σύνθεση κατά συστάδων συμπολυμερών

Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές των τεχνικών «ζωντανού» πολυμερισμού είναι η σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες. Πλήθος τέτοιων συμπολυμερών έχουν παρασκευασθεί και εξαιτίας των μοναδικών ιδιοτήτων τους έχουν βρει πολλές εφαρμογές και έχουν γίνει αντικείμενο ιδιαίτερα έντονης μελέτης. Η σύνθεσή τους μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους.

5.2.2.1. Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή κατά συστάδες συμπολυμερή είναι δυνατό να προκύψουν από την αντίδραση μεταξύ χαρακτηριστικών δραστικών ομάδων, που βρίσκονται στα άκρα δύο ανεξάρτητων πολυμερικών αλυσίδων.

5.2.2.2. Διαδοχική προσθήκη μονομερών

Πρόκειται για την απλούστερη και πιο άμεση μέθοδο σύνθεσης συμπολυμερών κατά συστάδες. Χρησιμοποιώντας ένα μονοδραστικό απαρχητή πολυμερίζεται το πρώτο μονομερές, A. Στη συνέχεια το ζωντανό αυτό μακρομόριο

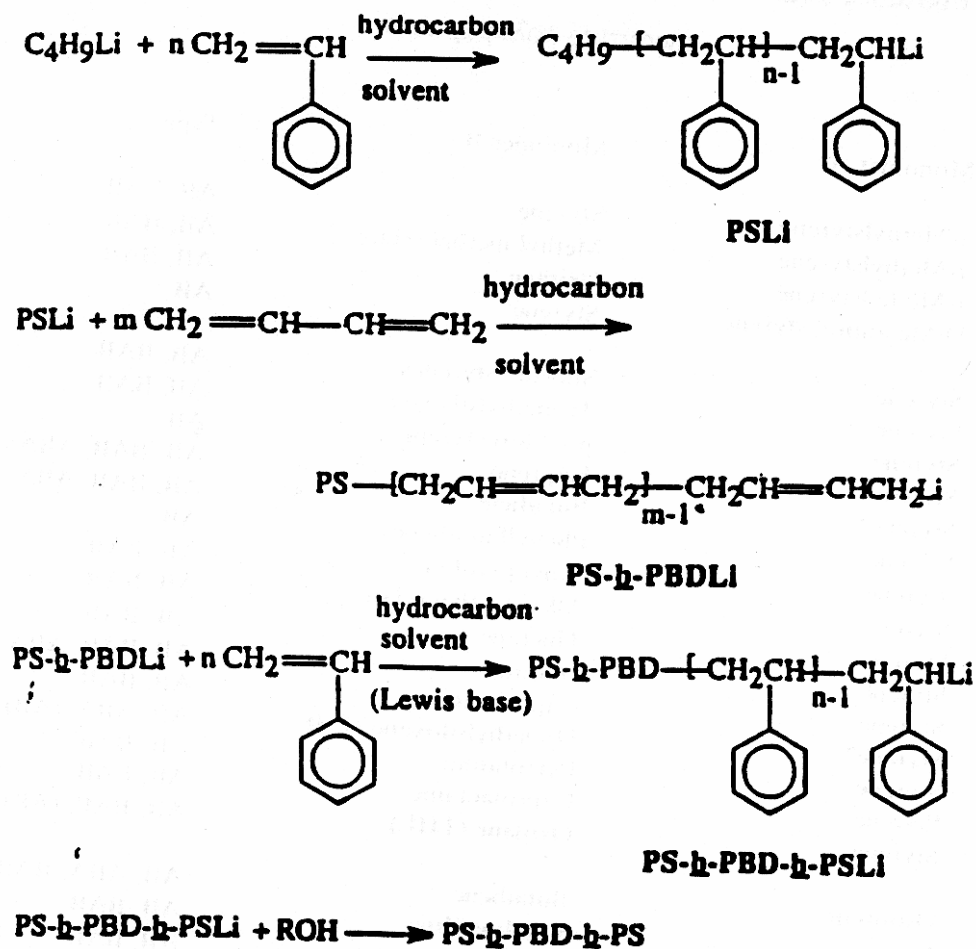
δρα ως απαραίτητης για τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς, Β. Απαραίτητες προϋποθέσεις, ώστε η παραπάνω πορεία να οδηγήσει σε καθαρά συμπολυμερή, είναι να μπορεί το ζωντανό πολυΑ μακρομόριο να εκκινήσει τον πολυμερισμό του Β και η ταχύτητα έναρξης να είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα της διάδοσης. Έτσι μπορούν να παρασκευασθούν συμπολυμερή με στενή κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλη ομοιογένεια σύστασης. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι έχει μεγάλη σημασία η σειρά προσθήκης των μονομερών.

Ιδιαίτερη εφαρμογή στη σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες έχει βρει ο ανιοντικός πολυμερισμός. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται στοιχεία που αφορούν τη σύνθεση συ- και τριπολυμερών κατά συστάδες με ανιοντικό πολυμερισμό.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Κατά συστάδες συμπολυμερή που έχουν παρασκευαστεί με ανιοντικό πολυμερισμό.

1 st Monomer	2 nd Monomer
Styrene	Isoprene
	Butadiene
	Cyclohexadiene
	Methylmethacrylate
	<i>tert</i> -Butyl methacrylate
	<i>tert</i> -Butyl acrylate
	2,3-glycidyl methacrylate
	Stearyl methacrylate
	2-Vinylpyridine
	4-Vinylpyridine
	Ethylene Oxide
	ϵ -Caprolactone
	Hexamethylcyclotrisiloxane
	Ferrocenyldimethylsilane
	Hexyl isocyanate
α -Methyl styrene	Butadiene
Isoprene	2-Vinyl pyridine
	Ethylene oxide
	Hexamethylcyclotrisiloxane
Butadiene	ϵ -Caprolactone
	Ethylene oxide
Methyl methacrylate	<i>tert</i> -Butyl methacrylate
	<i>tert</i> -Butyl methacrylate
2-Vinyl pyridine	ϵ -Caprolactone
	Ethylene oxide

Λόγω της δραστικότητας του πολυστυρυλλίου ως προς την ικανότητα εκκίνησης του πολυμερισμού των διενίων, του αιθυλενοξειδίου, της 2-βινυλοπυριδίνης, αλλά και των μεθακρυλικών εστέρων το στυρένιο χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτο μονομερές κατά την πορεία της σύνθεσης.

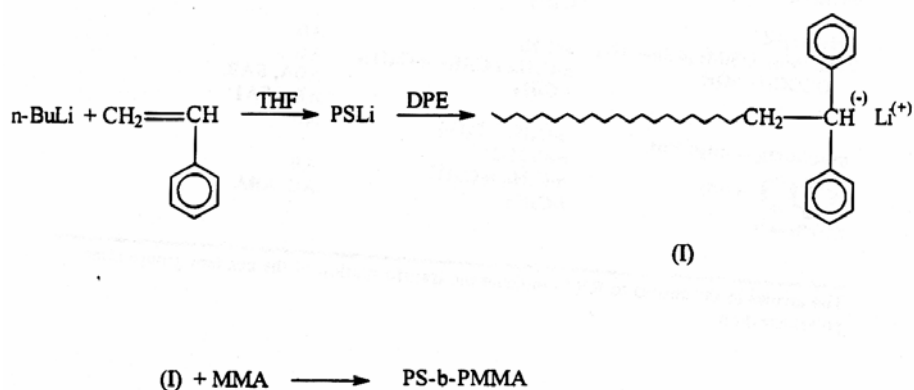


Σχήμα 5.1: Σύνθεση του PS-b-PBd-b-PS με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού.

Κατά τη σύνθεση ενός τριπολυμερούς κατά συστάδες του τύπου PS-b-PD-b-PS, όπου PS πολυστυρένιο και PD πολυδιένιο η αντίδραση μετάβασης από το ανιόν του PD σε αυτό του PS για τη δημιουργία της τρίτης συστάδας είναι εξαιρετικά αργή. Αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με τη μεγάλη ταχύτητα διάδοσης του στυρενίου οδηγεί σε προϊόντα με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών και μεγάλη ετερογένεια ως προς τη σύσταση. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπισθεί με την προσθήκη μίας βάσης Lewis (π.χ. αμίνη ή αιθέρας) πριν την προσθήκη του στυρενίου και

οπωσδήποτε μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του διενίου, ώστε να μην επηρεαστεί η μικροδομή του. Με τον τρόπο αυτό επιταχύνεται η αντίδραση έναρξης του πολυμερισμού του στυρενίου με αποτέλεσμα τη σύνθεση προτύπων κατά συστάδες τριπολυμερών.

Όταν η δεύτερη συστάδα του συμπολυμερούς είναι κάποιος μεθακρυλικός εστέρας τότε θα πρέπει το πολυστυρυλολιθιακό ανιόν να μετατραπεί σε ένα λιγότερο δραστικό ανιόν, για να αποφευχθούν οι παράπλευρες αντιδράσεις, που παρατηρούνται από την προσβολή του δραστικού μακροανιόντος στο καρβονύλιο του μεθακρυλικού μονομερούς. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντίδραση του ζωντανού πολυστυρενίου με 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο (DPE), οπότε και προστίθεται μία μόνο ομάδα στην άκρη της αλυσίδας του. Το στερεοχημικά παρεμποδισμένο και αρκετά σταθερό, λόγω συντονισμού, μακροανιόν δε μπορεί να προσβάλει το καρβονύλιο, αλλά μόνο το διπλό δεσμό του μεθακρυλικού μονομερούς.



Σχήμα 5.2: Σύνθεση του PS-b-PMMA με ανιοντικό πολυμερισμό.

Πρόσφατα επιτεύχθηκε ο ελεγχόμενος πολυμερισμός του ακρυλικού τριτοταγούς βουτυλεστέρα με τη χρήση LiCl σε THF στους -78°C . Το γεγονός αυτό οδήγησε σύντομα στη σύνθεση συμπολυμερών του τύπου πολυ(μεθακρυλικός αλκυλεστέρας)-b-πολυ(ακρυλικός τριτοταγής βουτυλεστέρας).

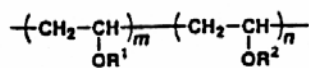
Αντίστοιχες δομές με συστάδες πολυμεθακρυλικών και πολυακρυλικών εστέρων έχουν επίσης παρασκευαστεί με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων ξεκινώντας από τον πολυμερισμό του λιγότερο δραστικού μονομερούς, δηλαδή του μεθακρυλικού εστέρα.

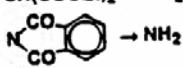
Ανάλογη εφαρμογή στη σύνθεση καλά καθορισμένων κατά συστάδες συμπολυμερών έχει βρει ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός. Στον πίνακα 3

δίνονται συμπολυμερή που έχουν ως συστάδες αλκυλοβινυλικούς αιθέρες με διαφορετικού τύπου αλκύλια.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3

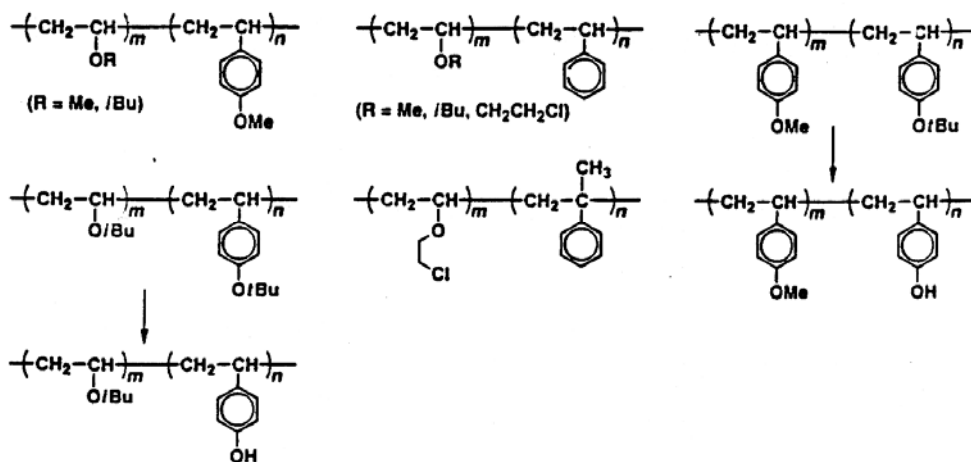
Κατά συστάδες συμπολυμερή βινυλικών αιθέρων από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.



R ¹ (A)	R ² (B)	Type
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃	CH ₃ C ₂ H ₅	AB, BA, BAB AB, BA
CH ₃ CH ₂ -Z Z: OSiMe ₃ , OSiMe ₂ - <i>t</i> -Bu → OH OCOCH ₃ → OH	<i>i</i> -C ₄ H ₉ <i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₄ H ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ <i>i</i> -C ₄ H ₉	AB AB ABA, BAB, ABA, BA AB
CH(COOEt) ₂ → CH ₂ COOH  → NH ₂ CH ₂ Ph → H	<i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>i</i> -C ₄ H ₁₇ , <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ <i>n</i> -C ₄ H ₉ , <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₃ <i>i</i> -C ₄ H ₉	AB AB, ABA

The arrows in the entries to R¹(A) indicate the transformation of the pendent groups after polymerization.

Κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν προκύψει και από μονομερή με διαφορετική δραστηριότητα, όπως μεταξύ *p*-αλκυλοστυρενίων και βινυλικών αιθέρων χρησιμοποιώντας το σύστημα HI/ZnI₂ ως απαρχητή. Μερικές από αυτές τις δομές δίνονται στο σχήμα 5.3.


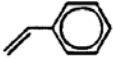

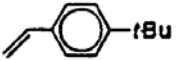
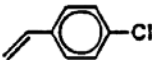
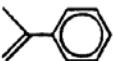
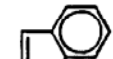
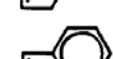
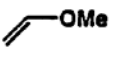
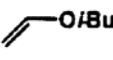
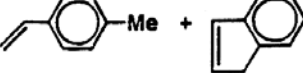
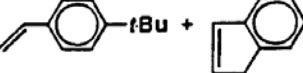


Σχήμα 5.3: Κατά συστάδες συμπολυμερή παραγώγων του στυρενίου με ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.

Αρκετά επίσης είναι τα συμπολυμερή που έχουν παρασκευαστεί με μία από τις συστάδες να είναι το πολυισοβουτυλένιο. Παραδείγματα τέτοιων συμπολυμερών δίνονται στον πίνακα 4.

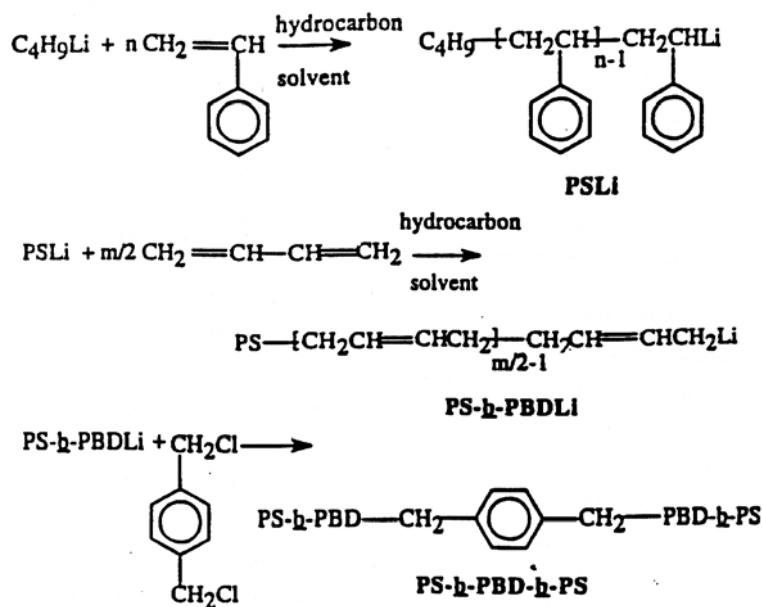
ΠΙΝΑΚΑΣ 4

Κατά συστάδες συμπολυμερή ισοβουτυλενίων (A) και άλλων μονομερών (B) από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.

Comonomer (B)	Type
	BAB
	AB, BAB, BA _B ^B
	AB, BAB
	BAB
	AB, BAB, BA _B ^B
	AB, BAB
	BAB
	AB, BAB
	AB
	AB
	BAB
	BAB

5.2.2.3. Διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης.

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τη σύνθεση τριπολυμερών κατά συστάδες του τύπου A-B-A και περιλαμβάνει τη σύνθεση ενός κατά συστάδες συμπολυμερούς και στη συνέχεια σύζευξη του ζωντανού συμπολυμερούς με ένα διδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης.



Σχήμα 5.4 Σύνθεση του τριπολυμερούς PS-b-PBd-b-PS με διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης.

Η μέθοδος αυτή είναι ευρύτατα διαδεδομένη στον ανιοντικό πολυμερισμό κυρίως λόγω της ύπαρξης πολλών αντιδραστηρίων σύζευξης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Μερικά από αυτά δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί μαζί την απόδοση της σύζευξης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5

Διδραστικά αντιδραστήρια σύζευξης για τη σύνθεση τριπολυμερών κατά συστάδες.

Αντιδραστήριο σύζευξης	Απόδοση σύζευξης (%)
α-α'-διβρωμο-p-ξυλένιο	94
α-α'-διχλωρο-p-ξυλένιο	94
δι(χλωρομεθυλο)αιθέρας	95
μεθυλενοϊωδίδιο	94
ιώδιο	93
1,4-διβρωμο-2-βουτένιο	91
1,4-διωδο-2-βουτένιο	90
τερεφθαλαλδεύδη	83
φωσγένιο	74
διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο	90
1,2-διβρωμοαιθάνιο	80

Τα πλεονεκτήματα που χαρακτηρίζουν αυτή τη μέθοδο σύνθεσης τριπολυμερών κατά συστάδες έναντι της κλασικής μεθόδου της διαδοχικής προσθήκης μονομερών είναι τα ακόλουθα:

α) Ο χρόνος πολυμερισμού μειώνεται στο μισό για δείγματα ίδιου μοριακού βάρους και σύστασης.

β) Πολλές φορές στη μέθοδο των τριών σταδίων (διαδοχική προσθήκη των μονομερών) για τριπολυμερή του τύπου A-B-A υπάρχει πρόβλημα στην ταχύτητα έναρξης του κλάδου A από το ζωντανό κλάδο B. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αποφευχθεί με τη μέθοδο σύνθεσης δύο σταδίων και τη χρήση κατάλληλου αντιδραστήριου σύζευξης.

Υπάρχουν μάλιστα περιπτώσεις κατά τις οποίες η μεσαία συστάδα είναι αδύνατο να εκκινήσει τον πολυμερισμό για τη δημιουργία της τρίτης συστάδας. Ως παράδειγμα το τριπολυμερές PS-b-PMMA-b-PS είναι αδύνατο να παρασκευαστεί με διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Αντίθετα μπορεί να παρασκευαστεί συνθέτοντας αρχικά το συμπολυμερές PS-b-PMMA, όπου ο κλάδος του MMA έχει μοριακό βάρος ίσο με το μισό του επιθυμητού μοριακού βάρους για τη συστάδα του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και στη συνέχεια με σύζευξη του ζωντανού συμπολυμερούς, χρησιμοποιώντας το α-α'-διβρωμο-p-ξυλένιο ως αντιδραστήριο σύζευξης.

γ) Η κατάργηση του τρίτου σταδίου προσθήκης μονομερούς μειώνει σημαντικά τις πιθανότητες εμφάνισης αντιδράσεων τερματισμού, εξαιτίας της πιθανής ύπαρξης ακαθαρσιών στην ποσότητα του μονομερούς αυτού.

Το μειονέκτημα της μεθόδου σύνθεσης τριπολυμερών σε δύο στάδια και με χρήση αντιδραστηρίων σύζευξης είναι ότι η αντίδραση σύζευξης δε μπορεί να ελεγχθεί απόλυτα χρησιμοποιώντας στοιχειομετρικές ποσότητες. Για την εξασφάλιση της σύνθεσης του επιθυμητού προϊόντος συνήθως χρησιμοποιείται μικρή περίσσεια του ζωντανού συμπολυμερούς ως προς το αντιδραστήριο σύζευξης με αποτέλεσμα να απαιτείται αργότερα κλασματοποίηση για την απομάκρυνση της περισσειας του συμπολυμερούς.

Χαρακτηριστικό της πορείας αυτής είναι ότι μόνο συμμετρικά κατά συστάδες τριπολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν, δηλαδή τριπολυμερή του τύπου ABA, όπου οι A συστάδες έχουν το ίδιο μοριακό βάρος.

5.2.2.4. Χρήση διδραστικού απαρχητή και σταδιακή προσθήκη μονομερών σε δύο στάδια.

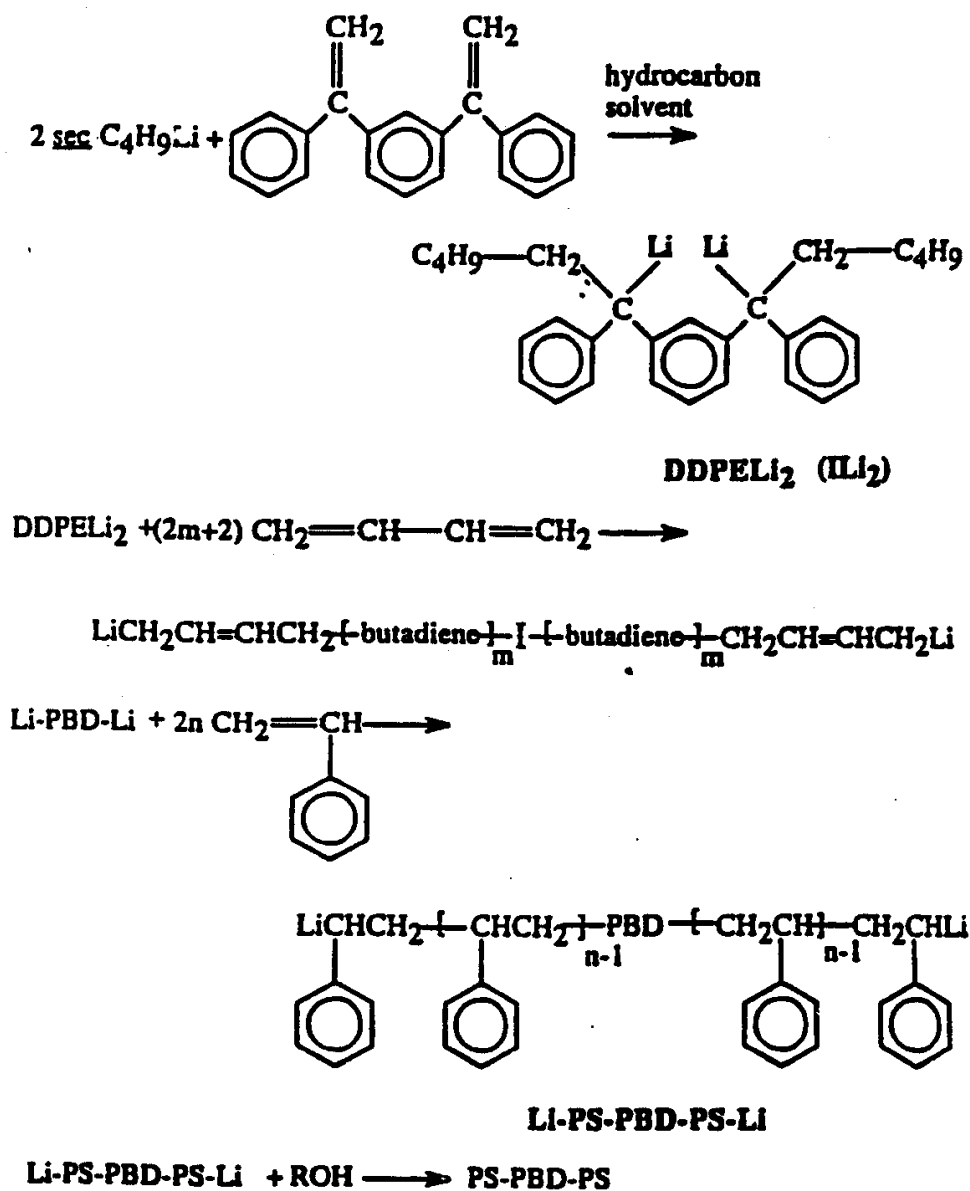
Η μέθοδος αυτή βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη σύνθεση τριπολυμερών του τύπου A-B-A. Σύμφωνα με αυτήν παρασκευάζεται αρχικά ο κλάδος B χρησιμοποιώντας κατάλληλο διδραστικό απαρχητή. Στη συνέχεια από τα δύο ζωντανά άκρα της συστάδας B ξεκινά ο πολυμερισμός για τη δημιουργία των συστάδων A σε ένα στάδιο. Κρίσιμες παράμετροι για την επιτυχία της μεθόδου αυτής είναι η επιλογή του κατάλληλου διδραστικού απαρχητή και η δυνατότητα του ζωντανού κλάδου B να ξεκινά γρήγορα τον πολυμερισμό για το σχηματισμό των συστάδων A.

Ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η μέθοδος αυτή στον ανιοντικό πολυμερισμό, κυρίως λόγω της ύπαρξης αρκετών διδραστικών απαρχητών. Στο παράδειγμα που ακολουθεί (σχήμα 5.5) αναφέρεται η σύνθεση του τριπολυμερούς PS-b-PBd-b-PS.

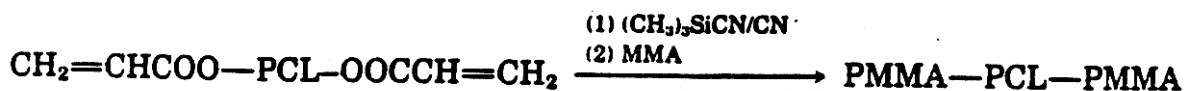
Ο διδραστικός απαρχητής που σχηματίζεται από την προσθήκη 2 moles sec-BuLi στο 1,3-δι(1-φαινυλαιθενυλ)βενζόλιο (DDPE). Ο απαρχητής αυτός είναι διαλυτός σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες με αποτέλεσμα να δίνει πολυδιένια με μικροδομή κυρίως 1,4.

Τριπολυμερή του τύπου A-B-A, όπου A=PMMA και B=πολυκαπρολακτόνη, PCL, έχουν συντεθεί με την αντίδραση του σχήματος 7, με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων.

Ο διδραστικός μακρομοριακός απαρχητής σχηματίζεται *in situ* με την αντίδραση της α,ω-διακρυλοπολυκαπρολακτόνης με δύο ισοδύναμα τριμεθυλοσιλυλοκυανιδίου. Προσθήκη του MMA οδηγεί στη σύνθεση του τριπολυμερούς.

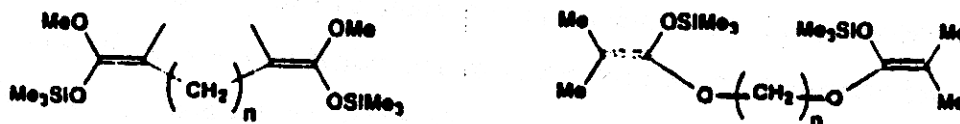


Σχήμα 5.5: Σύνθεση του τριπολυμερούς PS-b-PBd-b-PS χρησιμοποιώντας διδραστικό απαρχητή.



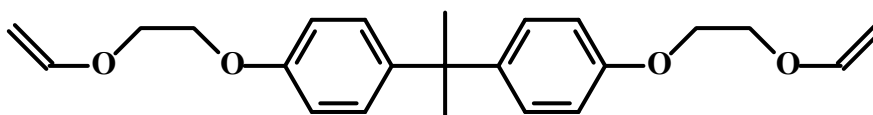
Σχήμα 5.6: Σύνθεση του τριπολυμερούς PMMA-b-PCL-b-PMMA με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων.

Κλασικοί μικρομοριακοί διδραστικοί απαρχητές έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στον πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων για τη σύνθεση τριπολυμερών του τύπου A-B-A, όπως αυτοί που δίνονται παρακάτω:



Δομές

Αντίστοιχοι διδραστικοί απαρχητές έχουν χρησιμοποιηθεί και στον κατιοντικό πολυμερισμό, όπως για παράδειγμα η δομή που ακολουθεί:

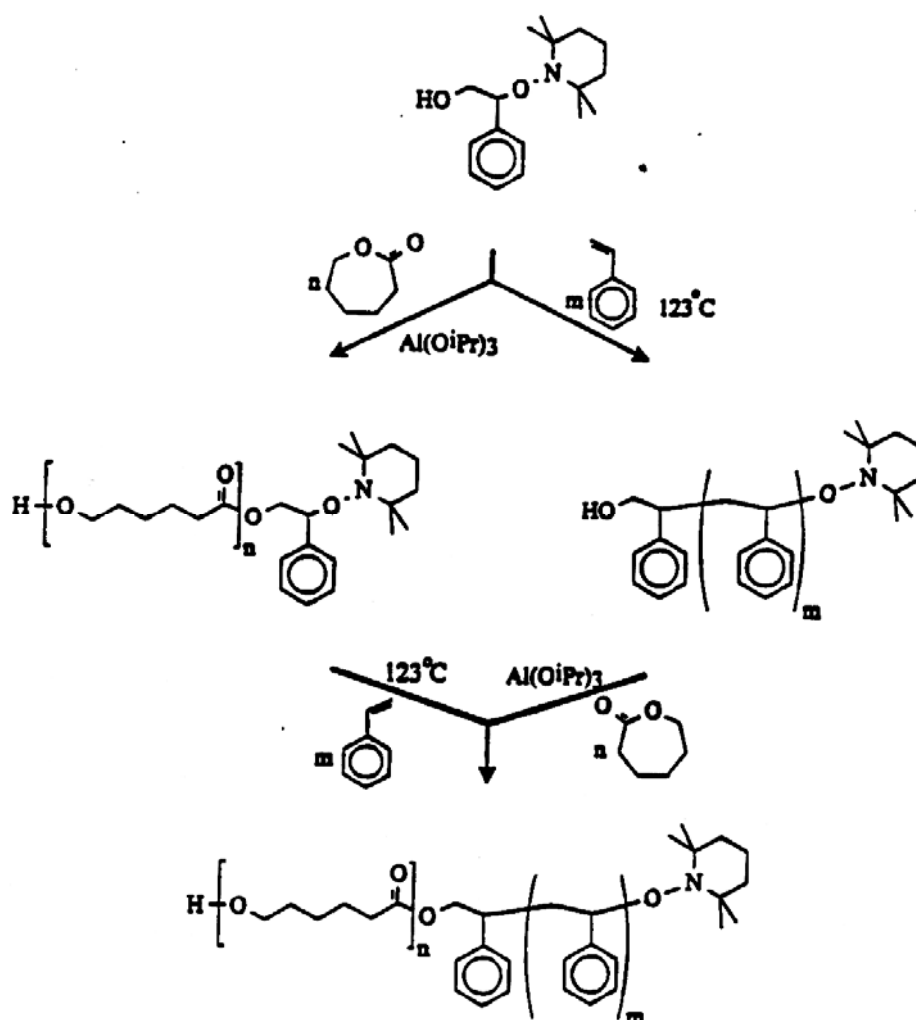


Η μέθοδος σύνθεσης συμπολυμερών με τη μέθοδο του διδραστικού απαρχητή έχει το πλεονέκτημα ότι περιορίζει τις αντιδράσεις τερματισμού από εισαγωγή ακαθαρσιών, λόγω διεξαγωγής του πολυμερισμού σε δύο στάδια. Επίσης σε περιπτώσεις που η πρώτη συστάδα δε μπορεί να εκκινήσει τον πολυμερισμό της δεύτερης είναι η μοναδική μέθοδος σύνθεσης τριπολυμερών κατά συστάδες. Παράδειγμα αποτελεί στον ανιοντικό πολυμερισμό το τριπολυμερές PMMA-b-PS-b-PMMA και γενικά τριπολυμερή με ακραίες πολικές συστάδες.

Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου έγκειται στη χρήση των διδραστικών απαρχητών. Τα συστήματα αυτά είναι γενικά πιο ευαίσθητα από τα αντίστοιχα συστήματα μονοδραστικών απαρχητών. Οι περισσότεροι από τους διδραστικούς απαρχητές δεν είναι διαλυτοί σε υδρογονάνθρακες και για τη διαλυτοποίησή τους απαιτείται η προσθήκη πολικών συστατικών (αιθέρες, αμίνες κλπ.). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά τον πολυμερισμό των διενίων να παράγονται πολυμερή με μεγάλο ποσοστό βινυλικών δομών και άρα φτωχές ελαστομερικές ιδιότητες. Ένα παράδειγμα διδραστικού απαρχητή διαλυτού σε υδρογονάνθρακες είναι αυτό που δόθηκε στο σχήμα 5.5.. Ένα άλλο μειονέκτημα των διδραστικών απαρχητών είναι η έντονη συσσωμάτωση που εμφανίζουν, λόγω της ύπαρξης δύο ενεργών κέντρων ανά

αλυσίδα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στη δημιουργία διαλυμάτων ζωντανών πολυμερών με πολύ μεγάλο ιξώδες.

Στη βιβλιογραφία έχει αναφερθεί και η περίπτωση μικτών απαρχητών για τη σύνθεση συμπολυμερών του τύπου A-B. Αυτοί είναι απαρχητές, που φέρουν δύο δραστικές ομάδες οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να ξεκινούν πολυμερισμούς διαφορετικού τύπου, χωρίς η μία ομάδα να παρεμποδίζει τη λειτουργία της άλλης. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να παρασκευαστούν συμπολυμερή από τελείως διαφορετικά μονομερή χωρίς τη χρήση ενδιάμεσων αντιδράσεων προστασίας ή εισαγωγής δραστικών ομάδων. Ένα τέτοιο παράδειγμα δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 5.7.: Σύνθεση του συμπολυμερούς PS-b-PCL με συνδυασμό πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου και ζωντανού ριζικού πολυμερισμού.

Στην περίπτωση αυτή η δραστική υδροξυλομάδα χρησιμοποιείται για την παρασκευή της συστάδας της πολυκαπρολακτόνης με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της ε-καπρολακτόνης, ενώ η ομάδα της αλκοξυαμίνης χρησιμοποιείται για το ζωντανό ριζικό πολυμερισμό του στυρενίου.

5.3. Αστεροειδή Πολυμερή

Τα αστεροειδή πολυμερή συνίστανται από τρεις ή περισσότερες αλυσίδες οι οποίες συνδέονται μέσω του ενός άκρου τους σε ένα κοινό σημείο, το οποίο αποτελεί το κέντρο του αστεροειδούς πολυμερούς. Όταν όλοι οι κλάδοι έχουν την ίδια χημική σύσταση και το ίδιο μοριακό βάρος τότε τα αστέρια χαρακτηρίζονται ως συμμετρικά, ενώ όταν έχουν διαφορετικό μοριακό βάρος τότε χαρακτηρίζονται ως ασύμμετρα.

Στην περίπτωση κατά την οποία κάθε κλάδος ενός αστεροειδούς πολυμερούς είναι ένα κατά συστάδες συμπολυμερές τότε η συνολική δομή αποκαλείται αστεροειδές κατά συστάδες συμπολυμερές (star block copolymer).

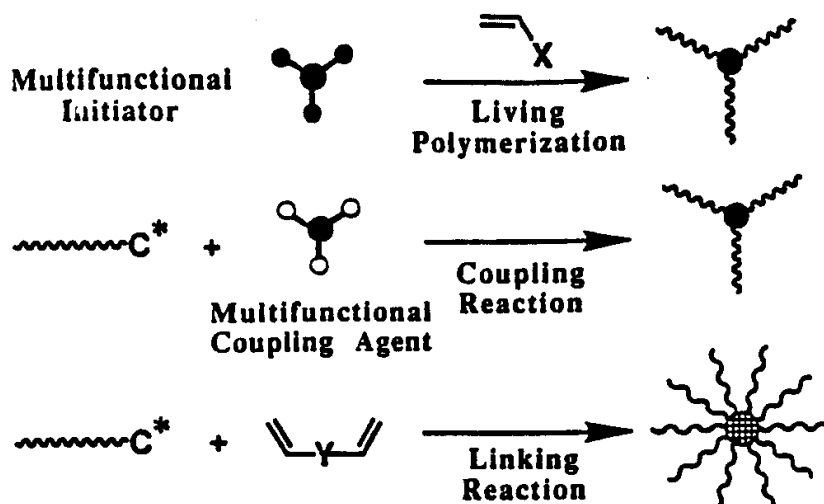
Μία ειδική κατηγορία αστεροειδών πολυμερών είναι τα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή (miktoarm star copolymers). Επίσης στη βιβλιογραφία αποκαλούνται και ετερόκλωνα αστεροειδή πολυμερή (heteroarm star copolymers). Τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από κλάδους με διαφορετική χημική σύσταση συνδεδεμένους στο κέντρο του αστεριού.

5.3.1. Αστεροειδή ομοπολυμερή

Τρεις γενικές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών:

- α) Χρήση πολυδραστικών απαρχητών, από τους οποίους ξεκινά ταυτόχρονα ο πολυμερισμός των κλάδων.
- β) Αντίδραση ζωντανών πολυμερών με πολυδραστικά αντιδραστήρια σύζευξης, τα οποία έτσι αποτελούν το κέντρο του αστεριού.
- γ) Συμπολυμερισμός ζωντανών πολυμερών με διδραστικά μονομερή.

Σχηματικά οι παραπάνω μέθοδοι παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.8.: Γενικές μέθοδοι σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών.

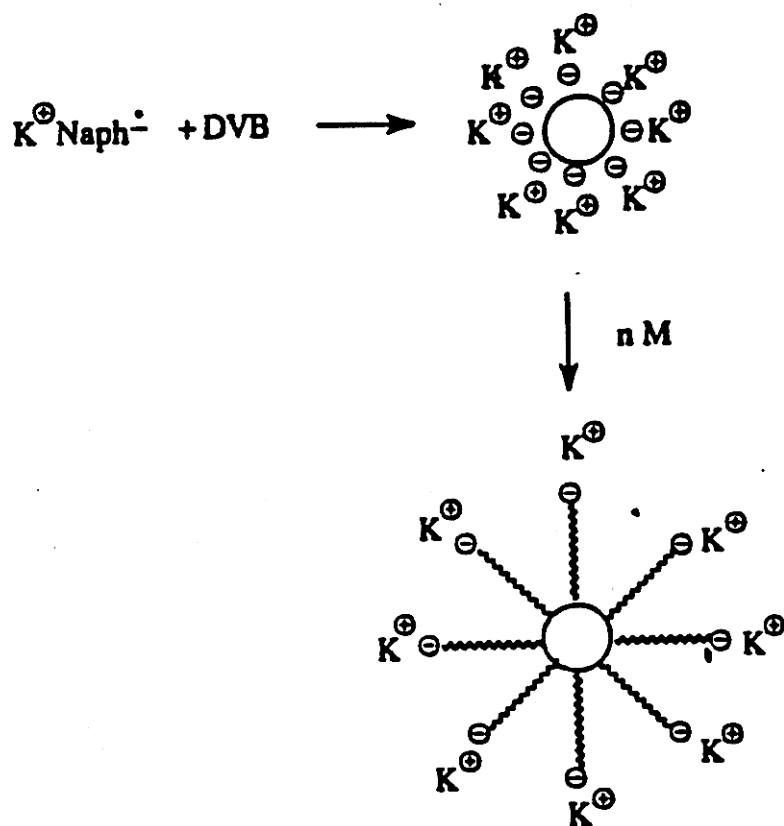
5.3.1.1. Αστεροειδή πολυμερή από πολυδραστικούς απαρχητές.

Η χρήση των πολυδραστικών απαρχητών δεν οδήγησε σε ιδιαίτερα επιτυχείς συνθέσεις αστεροειδών πολυμερών. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι δεν υπάρχει τρόπος ελέγχου της δραστηριότητας του απαρχητή, αλλά ούτε μπορεί να καθορισθεί αν οι σχηματιζόμενοι κλάδοι είναι ομοιόμορφοι σε μέγεθος, αφού δεν απομονώνονται για να χαρακτηρισθούν ανεξάρτητα. Έτσι τα παραγόμενα προϊόντα συνήθως χαρακτηρίζονται τόσο από μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών, όσο και από κατανομή ως προς τον αριθμό των κλάδων των αστεριών.

Πολυδραστικοί οργανομεταλλικοί απαρχητές έχουν συχνά χρησιμοποιηθεί στον ανιοντικό πολυμερισμό. Επίδραση n-BuLi σε διάλυμα διβινυλοβενζολίου (DVB) σε βενζόλιο οδηγεί στο σχηματισμό διαλυτών microgels πολυδιβινυλοβενζολίου, τα οποία έχουν ενεργά ανιοντικά κέντρα στην περιφέρειά τους. Τα microgels αυτά μπορούν να δράσουν ως πολυδραστικοί απαρχητές για τον ανιοντικό πολυμερισμό μονομερών, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.9..

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι είναι λιγότερο απαιτητική εργαστηριακά, σε σχέση με τις άλλες μεθόδους ανιοντικού πολυμερισμού και ότι οδηγεί σε σύνθεση αστεριών με μεγάλο αριθμό κλάδων. Ωστόσο παρουσιάζονται πολλά προβλήματα στη διαδικασία αυτή. Δεν είναι εύκολο να προκαθορισθεί ο αριθμός των κλάδων του παραγόμενου αστεριού, είτε γιατί η προστιθέμενη ποσότητα n-BuLi δε δημιουργεί αντίστοιχη ποσότητα ανιοντικών κέντρων, λόγω τυχαίας εξουδετέρωσης, είτε γιατί κάποια από τα παραχθέντα κέντρα παραμένουν ανενεργά,

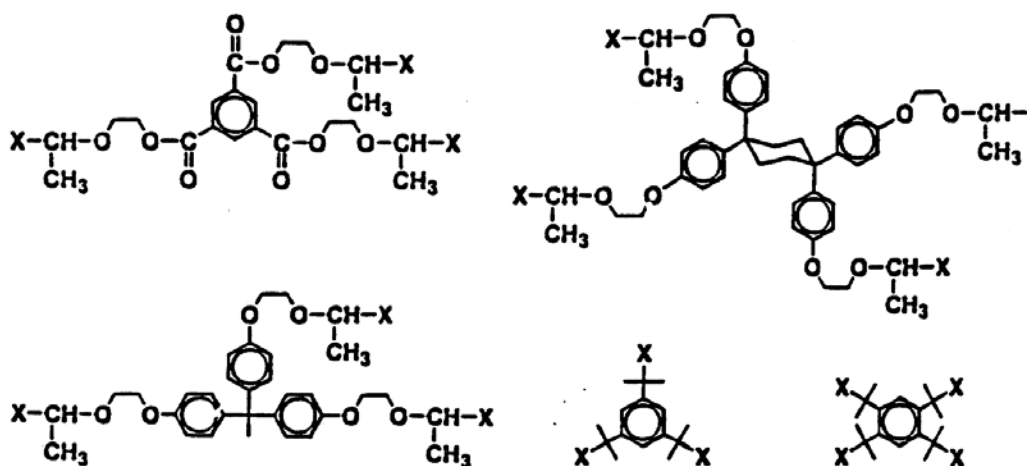
λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης ή εξουδετέρωσής τους από ακαθαρσίες με την προσθήκη του μονομερούς. Έτσι τα παραγόμενα προϊόντα χαρακτηρίζονται από ευρείες κατανομές μοριακών βαρών και αριθμού κλάδων.



Σχήμα 5.9.: Παρασκευή αστεροειδών πολυμερών από DVB

Πολυδραστικοί απαρχητές έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με τρεις ή τέσσερις κλάδους πολυ(βινυλαιθέρων), πολυ(p-αλκοξυστυρενίων) ή πολυισοβουτυλενίου. Χαρακτηριστικές δομές δίνονται στο σχήμα 5.10.

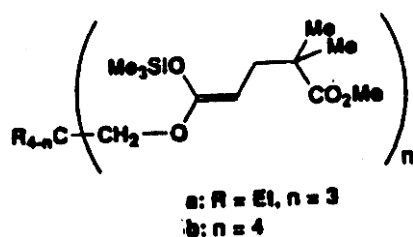
Σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή καλά καθορισμένων δομών είναι οι θέσεις εκκίνησης στον απαρχητή να απέχουν αρκετά μεταξύ τους, ώστε να μην παρουσιάζουν προβλήματα στερεοχημικής παρεμπόδισης και να αποφεύγονται πιθανές παράπλευρες ενδομοριακές αντιδράσεις.



Σχήμα 5.10.: Τρι- και τετραδραστικοί απαρχητές για ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό. X=-Cl, -I, -OCOCF₃, -OCOCH₃, -OCH₃, -OH.

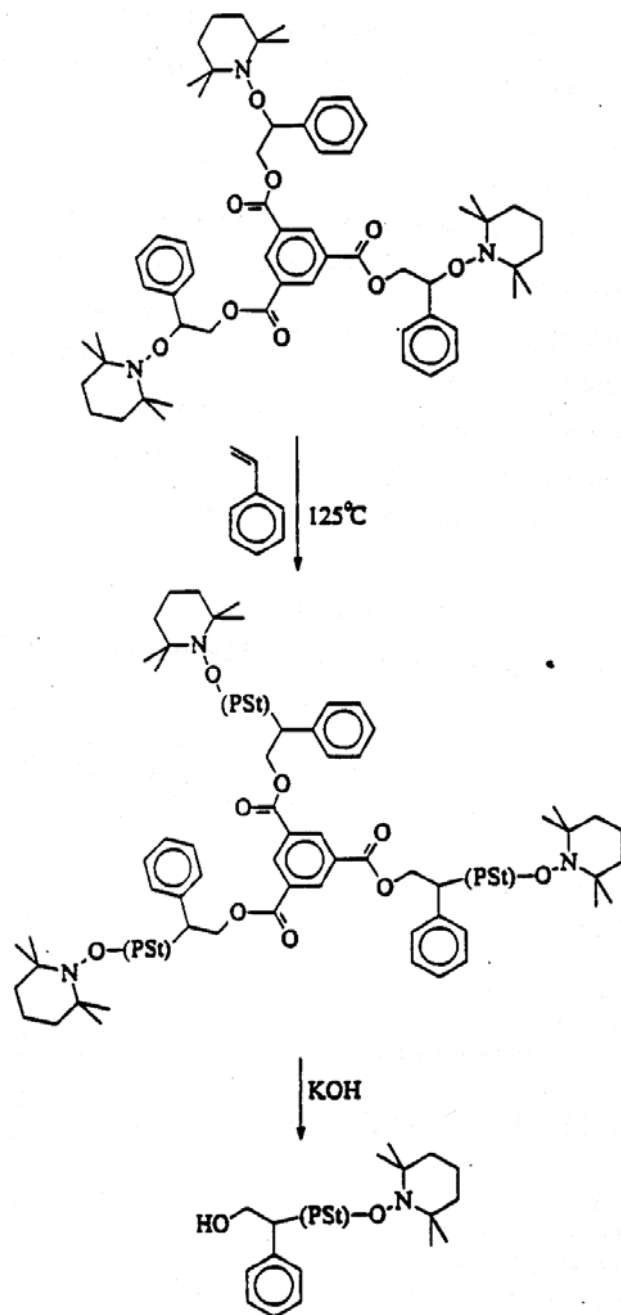
Πολυδραστικοί απαρχητές με δομή:

Δομές



έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολυμεθακρυλικών εστέρων από πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων.

Ανάλογες προσπάθειες έχουν γίνει και με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του σχήματος 5.11. Ιδιαίτερα γνωρίσματα της πορείας αυτής είναι ότι μπορεί να γίνει αποικοδόμηση του αστεριού στο κέντρο του. Έτσι προκύπτουν οι κλάδοι του αστεριού. Ο μοριακός χαρακτηρισμός των κλάδων και του αστεριού επιβεβαιώνει ότι προκύπτουν καλά καθορισμένες δομές από αυτόν τον απαρχητή.



Σχήμα 5.11.: Σύνθεση αστεροειδούς πολυστυρενίου με 3 κλάδους από ζωντανό ριζικό πολυμερισμό.

5.3.1.2. Αστεροειδή πολυμερή με χρήση αντιδραστηρίων σύζευξης

Αναμφισβήτητα η πιο πετυχημένη και αποδοτική μέθοδος σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών περιλαμβάνει τη χρήση αντιδραστηρίων σύζευξης. Κατά το πρώτο στάδιο παρασκευάζεται ένα ζωντανό μακρομόριο το οποίο αποτελεί τον κλάδο

του αστεριού και ακολουθεί στο δεύτερο στάδιο η αντίδραση με το κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι υπάρχει η δυνατότητα απομόνωσης και χαρακτηρισμού του κλάδου και του τελικού προϊόντος καθώς επίσης και ο προκαθορισμός του ακριβούς αριθμού των κλάδων του αστεριού από τη δομή του αντιδραστήριου σύζευξης. Έτσι από τη σύγκριση των μοριακών βαρών των κλάδων και του αστεριού και τη δραστικότητα του αντιδραστήριου σύζευξης μπορεί να καθορισθεί αν το παραγόμενο πολυμερές είναι καλά καθορισμένο ή όχι.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται τα κυριότερα αντιδραστήρια σύζευξης, που έχουν χρησιμοποιηθεί στον ανιοντικό πολυμερισμό για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών.

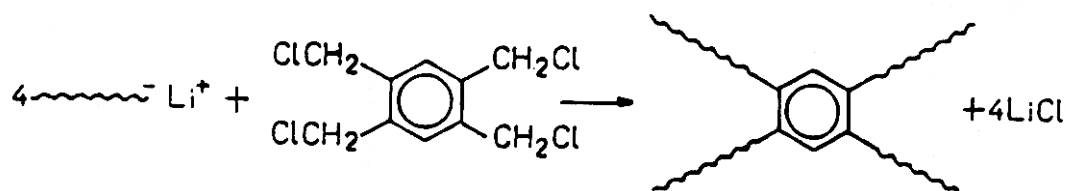
ΠΙΝΑΚΑΣ 6

Αντιδραστήρια σύζευξης για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών από ανιοντικό πολυμερισμό.

Linking Agent	Theoretical Functionality
Dimethyl phthalate	4
Phosphorous trichloride	3
Methyltrichlorosilane	3
Silicon tetrachloride	4
Hexachlorodisilane	6
<i>p</i> - and <i>m</i> -Divinylbenzene	variable (3–56)
Tetra(methyldichlorosilyl)ethane	8
$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2)_4$	12
$(\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2)_3$	18
$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3$	4
$\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2$	6
1,2,4-tris(Chloromethyl)benzene	3
Hexachlorocyclotriphosphazene	6
1,2,4,5-tetra(Chloromethyl)benzene	4
Hexa[<i>p</i> -(chloromethyl)phenyl]benzene	6
Tin tetrachloride	4
1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-bis-(diallyloxytriazine)butane	4
1-(Methyldichlorosilyl)-2-(trichlorosilyl)ethane	5
1,3-bis(1-Phenylethenyl)benzene	2,4 ^a
Tetrakis[(phenyl-1-vinyl)-4-phenyl]plumbane	4,8 ^a

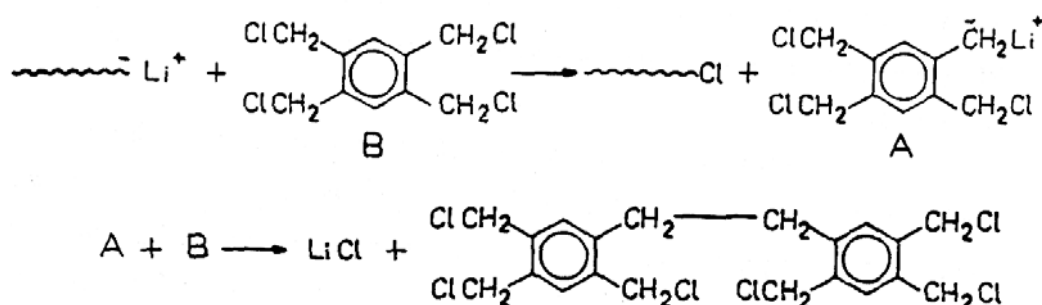
^aThe first number represents the linking functionality for preformed living carbanionic polymer chains. The second number represents the total number of arms formed by the living linking reaction followed by addition of monomer to form new growing arms.

Μεγαλύτερη εφαρμογή από τις παραπάνω δομές έχουν βρει τα αλογονομεθυλιωμένα παράγωγα του βενζολίου και τα χλωροσιλάνια. Κατά την αντίδραση ζωντανού PSLi με το 1,2,4,5-τετρα (χλωρομεθυλο) βενζόλιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πέραν του επιθυμητού αστεροειδούς προϊόντος με 4 κλάδους (σχήμα 5.12.)



Σχήμα 5.12: Σχηματισμός αστεροειδούς PS με 4 κλάδους χρησιμοποιώντας το 1,2,4,5-τετρα (χλωρομεθυλο) βενζόλιο ως αντιδραστήριο σύζευξης.

εμφανίζονται και αστέρια με περισσότερους από 4, ως και 10 κλάδους τα οποία δύσκολα διαχωρίζονται από το επιθυμητό προϊόν. Τα παραπροϊόντα αυτά εμφανίζονται εξαιτίας των αντιδράσεων ανταλλαγής του χλωρίου του αντιδραστήριου σύζευξης με το λίθιο του ζωντανού πολυμερούς.



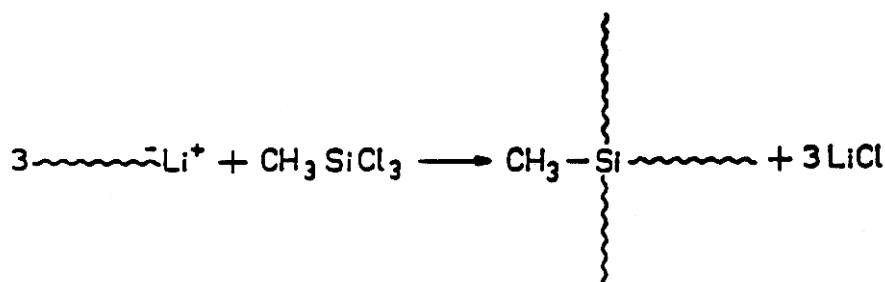
Σχήμα 5.13.: Αντιδράσεις ανταλλαγής Cl-Li κατά τη χρήση των χλωρομεθυλιωμένων παραγώγων του βενζολίου ως αντιδραστήρια σύζευξης.

Με παρόμοιες διαδικασίες είναι δυνατό σε μικρότερη βέβαια απόδοση να σχηματιστούν αντιδραστήρια σύζευξης με δραστηριότητα μεγαλύτερη από 6.

Μείωση των παράπλευρων αυτών αντιδράσεων έχει επιτευχθεί με τη χρήση χαμηλών θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια της σύζευξης (-78°C) και τη χρήση βρωμομεθυλιωμένων παραγώγων του βενζολίου. Τα αντιδραστήρια αυτά έχουν

χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με 3 και 4 κλάδους πολυ(2-βινυλο πυριδίνης) και πολυμεθακρυλικών εστέρων.

Η περισσότερο πετυχημένη και πιο γενική μέθοδος σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών περιλαμβάνει τη χρήση χλωροσιλανίων ως αντιδραστήρια σύζευξης. Πρώτος ο Morton το 1962 χρησιμοποίησε το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο και το τετραχλωροσιλάνιο για τη σύνθεση αστεριών με 3 και 4 κλάδους αντίστοιχα.



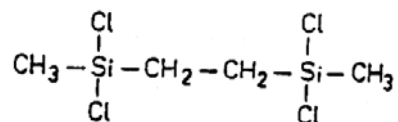
Σχήμα 5.14.: Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με 3 κλάδους χρησιμοποιώντας CH_3SiCl_3 ως αντιδραστήριο σύζευξης.

Οι παραπάνω αντιδράσεις ανταλλαγής λιθίου-αλογόνου δεν παρατηρούνται στην περίπτωση αυτή, αλλά κυρίαρχο ρόλο στις αντιδράσεις σύζευξης παίζει η στερεοχημική παρεμπόδιση, που αφορά στην προσέγγιση του ζωντανού ανιόντος στο αντιδραστήριο σύζευξης.

Γενικά η δραστηκότητα ως προς την ταχύτητα αντίδρασης με το δεσμό Si-Cl μειώνεται κατά τη σειρά $\text{PBdLi} > \text{PILi} > \text{PSLi}$. Η διαφοροποίηση αυτή προκύπτει από λόγους στερεοχημικής παρεμπόδισης του ενεργού κέντρου. Έτσι στο PSLi υπάρχει η παρουσία της φαινυλομάδας, στο PILi μεθυλομάδα, ενώ στο PBdLi υδρογόνο. Έχει παρατηρηθεί ότι η σύζευξη του PSLi στο SiCl_4 δεν είναι πλήρης, αλλά τελικά παράγεται μίγμα αστεροειδών πολυμερών με 4 κλάδους (26%) και 3 κλάδους (74%). Αντίθετα η αντίδραση είναι πλήρης στην περίπτωση του PBdLi, όπου παράγεται το καθαρό αστέρι με 4 κλάδους.

Η αύξηση της απόδοσης της αντίδρασης σύζευξης με χλωροσιλάνια μπορεί γενικά να αυξηθεί χρησιμοποιώντας τις παρακάτω μεθόδους: α) προσθήκη μερικών μονομερικών μονάδων βουταδιενίου στο άκρο του ζωντανού PSLi ή PILi. Με την προσθήκη αυτή δεν επηρεάζονται οι ιδιότητες της κυρίας αλυσίδας πολυστυρενίου ή πολυισοπρενίου, αλλά μειώνεται η στερεοχημική παρεμπόδιση του ενεργού κέντρου, διευκολύνοντας έτσι την αντίδραση σύζευξης. β) Χρησιμοποίηση χλωροσιλανίων στα

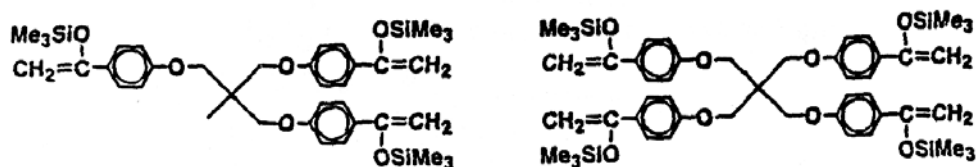
οποία οι ομάδες Si-Cl είναι σχετικά απομακρυσμένες, για να μειωθούν οι στερεοχημικές απώσεις των συζευγμένων αλυσίδων. Ως παράδειγμα αντί του SiCl₄ μπορεί να χρησιμοποιηθεί το 1,2-δι(μεθυλο διχλωροσιλυλο)αιθάνιο:



Με τη βοήθεια αυτού του αντιδραστηρίου είναι δυνατό να παρασκευαστεί αστέρι πολυστυρενίου με 4 κλάδους, κάτι που όπως αναφέρθηκε δε μπορεί να γίνει χρησιμοποιώντας το SiCl₄.

Με τη χημεία των χλωροσιλανίων έχουν ως σήμερα παρασκευαστεί αστεροειδή πολυμερή με 6, 8, 12, 32, 64 και 128 κλάδους.

Η μέθοδος της σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών μέσω κατάλληλων αντιδραστηρίων σύζευξης δεν έχει βρει εκτεταμένη χρήση στις άλλες μεθόδους πολυμερισμού, λόγω της έλλειψης κατάλληλης ποσοτικής και ταχείας αντίδρασης μεταξύ ζωντανού πολυμερούς και δραστικής ομάδας στο αντιδραστήριο σύζευξης. Ως παράδειγμα στον κατιοντικό πολυμερισμό ως ικανοποιητικά αντιδραστήρια σύζευξης έχουν βρεθεί οι τρι- και τετραδραστικοί πυριτικοί ενολικοί αιθέρες (σχήμα 16) και έχουν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αστεροειδών πολύ(βινυλαιθέρων) με 3 και 4 κλάδους αντίστοιχα.



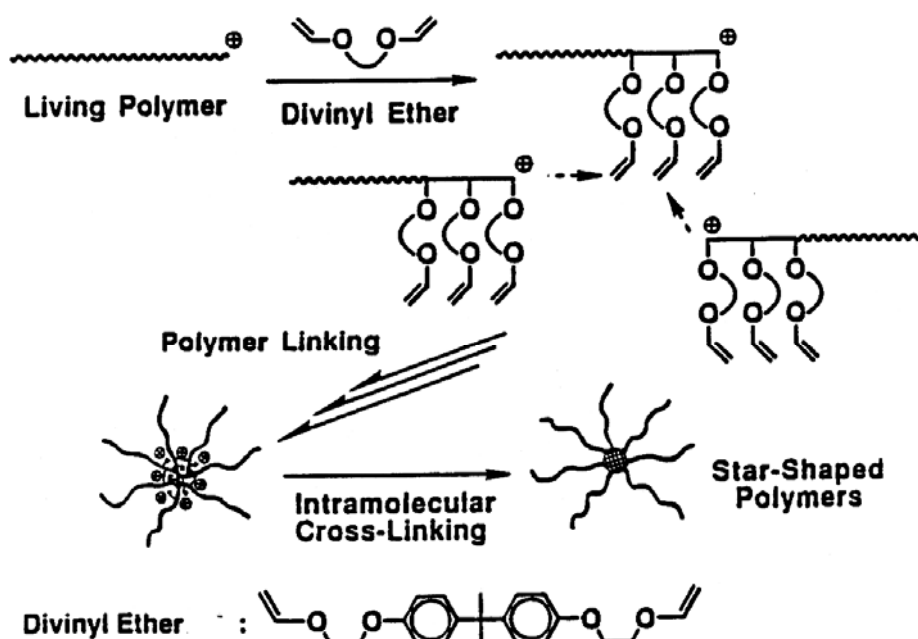
Σχήμα 5.15.: Αντιδραστήρια σύζευξης για κατιοντικό πολυμερισμό

5.3.1.3. Αστεροειδή πολυμερή με χρήση διδραστικών μονομερών.

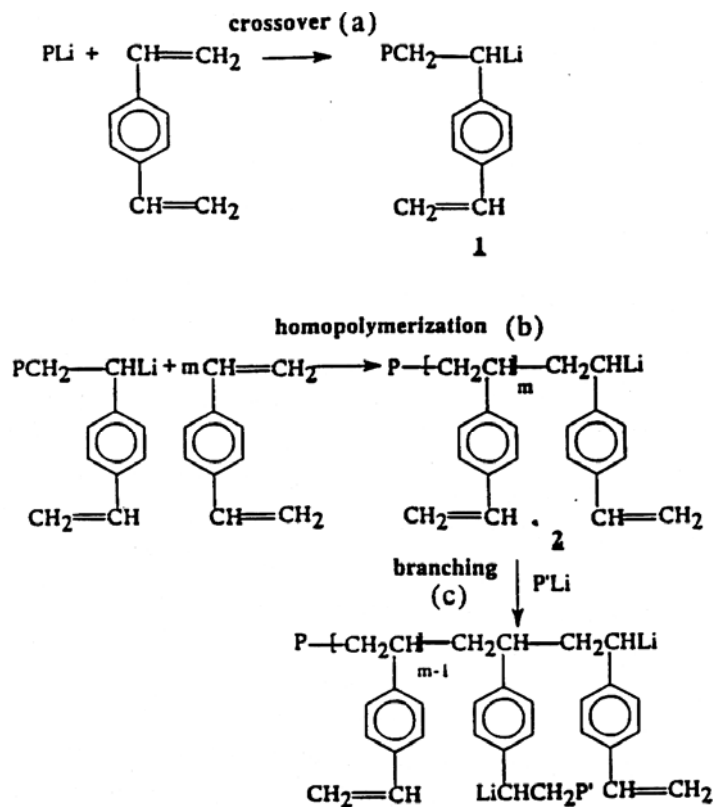
Ο τρίτος τρόπος σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών περιλαμβάνει την αντίδραση ζωντανών πολυμερών με κατάλληλα διδραστικά μονομερή. Στην περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού τέτοια διδραστικά μονομερή είναι το διβινυλοβενζόλιο (DVB) και ο διμεθακρυλικός εστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDM). Κατά την προσθήκη του ζωντανού

πολυμερούς πραγματοποιείται πολυμερισμός του διδραστικού μονομερούς, που τελικά οδηγεί στο σχηματισμό ζωντανών microgels από δικτυωμένο πολυμερές πάνω στο οποίο συνδέονται οι κλάδοι, που έχουν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία του. Τα ζωντανά αυτά μικροδίκτυα επιδιαιτούνται από τους κλάδους που φέρουν, ώστε να παρεμποδίζεται ο σχηματισμός πηκτωμάτων. Ο αριθμός των κλάδων που σχηματίζονται εξαρτάται κυρίως από το λόγο των ενεργών κέντρων των κλάδων προς το διδραστικό μονομερές, αλλά και από άλλους λόγους όπως, τη συνολική συγκέντρωση του διαλύματος, το ρυθμό ανάδευσης του διαλύματος κλπ. Είναι σαφές ότι στην περίπτωση αυτή ο ακριβής έλεγχος του αριθμού των κλάδων του αστεροειδούς πολυμερούς δεν είναι προκαθορισμένος και ότι τα παραγόμενα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίζονται από κατανομή στον αριθμό των κλάδων, που φέρουν. Η πολυπλοκότητα αυτή μπορεί να γίνει κατανοητή εξετάζοντας τη σειρά των αντιδράσεων που μπορούν να συμβούν π.χ. με τη χρήση του DVB: α) αντίδραση ενεργοποίησης του DVB από το ζωντανό πολυμερές, β) πολυμερισμός του DVB και γ) δικτύωση για παραγωγή των κόμβων και κατά συνέπεια των αστεροειδών πολυμερών.

Αντίστοιχη μέθοδος έχει εφαρμοσθεί και στον κατιοντικό πολυμερισμό. Διβινυλικοί αιθέρες έχουν κυρίως χρησιμοποιηθεί ως διδραστικά μονομερή για σχηματισμό αστεροειδών πολυβινυλικών αιθέρων, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.17..



Σχήμα 5.16.: Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.

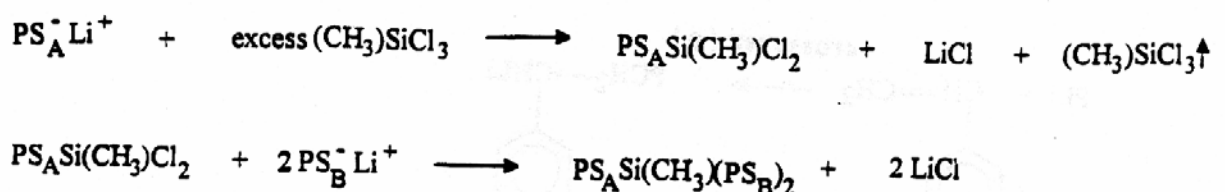


Σχήμα 5.17.: Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών χρησιμοποιώντας DVB.

5.3.1.4. Ασύμμετρα αστεροειδή πολυμερή.

Ασύμμετρα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίζονται τα αστέρια που έχουν διαφορετικούς κλάδους. Ο απλούστερος παράγοντας ασυμμετρίας είναι η διαφοροποίηση ως προς τα μοριακά βάρη των κλάδων.

Η πρώτη περίπτωση που αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία σχετικά με τη σύνθεση ασύμμετρων αστεριών αφορά τη σύνθεση αστεροειδών πολυστυρενίων με τρεις κλάδους από τους οποίους οι δύο έχουν το ίδιο μοριακό βάρος, ενώ ο τρίτος έχει είτε το μισό, είτε το διπλάσιο μοριακό βάρος. Η σειρά των αντιδράσεων δίνεται στο σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18.: Σύνθεση ασύμμετρων αστεροειδών πολυστυρενίων με 3 κλάδους.

Αρχικά ζωντανό πολυστυρένιο, PS (A), από ανιοντικό πολυμερισμό αντιδρά με πολύ μεγάλη περίσσεια CH_3SiCl_3 ($\text{Li/Si-Cl} \cong 1/10$), ώστε να γίνει αντικατάσταση του ενός μόνο χλωρίου του αντιδραστηρίου σύζευξης από την πολυμερική αλυσίδα του PS (A) και να σχηματιστεί ένα διδραστικό μακρομοριακό αντιδραστήριο σύζευξης. Η περίσσεια του αντιδραστηρίου σύζευξης απομακρύνεται στη συνέχεια στη γραμμή κενού με απόσταξη. Στο τελευταίο στάδιο προστίθεται στο διάλυμα του μακρομοριακού διδραστικού αντιδραστηρίου σύζευξης μία μικρή περίσσεια του ζωντανού PS (B) με μοριακό βάρος διαφορετικό από αυτό του PS (A). Εξαιτίας της αδυναμίας του PSLi να αντιδράσει πλήρως με το CH_3SiCl_3 για το σχηματισμό αστεροειδούς πολυμερούς με 3 κλάδους, προστίθενται στο ζωντανό PSLi (B) λίγες μονάδες βουταδιενίου προτού γίνει η τελική σύζευξη.

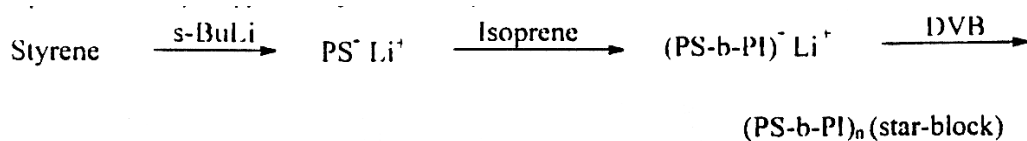
Το σημαντικότερο στάδιο της όλης διαδικασίας είναι η εισαγωγή μίας μόνο αλυσίδας ανά μόριο CH_3SiCl_3 για την παρασκευή του διδραστικού μακρομοριακού αντιδραστηρίου σύζευξης. Πιθανό παραπροϊόν είναι ο σχηματισμός του μονοδραστικού αντιδραστηρίου σύζευξης, που προκύπτει από την αντικατάσταση δύο χλωρίων του CH_3SiCl_3 από αλυσίδες πολυστυρενίου. Δηλαδή αντί του επιθυμητού $\text{CH}_3\text{Si}(\text{PS})\text{Cl}_2$ μπορεί να σχηματιστεί και το $\text{CH}_3\text{Si}(\text{PS})_2\text{Cl}$. Ο σχηματισμός αυτού του παραπροϊόντος οδηγεί στην τελική παραγωγή ενός μίγματος αστεριών, του επιθυμητού $(\text{PS}_A)(\text{PS}_B)_2$ και του ανεπιθύμητου $(\text{PS}_A)_2(\text{PS}_B)$ των οποίων ο διαχωρισμός δεν είναι γενικά εύκολος.

Με ανάλογες διαδικασίες παρασκευάστηκαν και ασύμμετρα αστεροειδή πολυισοπρένια και πολυβουταδιένια με 3 κλάδους.

5.3.2. Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή.

Η σύνθεση των αστεροειδών κατά συστάδες συμπολυμερών συνδιάζει τις διαδικασίες σύνθεσης των κατά συστάδες συμπολυμερών και των αστεροειδών πολυμερών. Διάφορες μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί, όπως ανιοντικός, κατιοντικός, ριζικός ή σταδιακός πολυμερισμός.

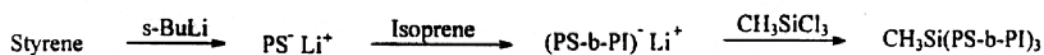
Η απλούστερη διαδικασία περιλαμβάνει τη σύνθεση ενός κατά συστάδες συμπολυμερούς με ανιοντικό πολυμερισμό και τη χρησιμοποίηση των ζωντανών συμπολυμερών για τη δημιουργία των αστεροειδών πολυμερών. Μία γνωστή και ευρεία διαδεδομένη μέθοδος είναι αυτή του DVB (σχήμα 5.19.).



Σχήμα 5.19: Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή $(\text{PS-b-PI})_n$ χρησιμοποιώντας DVB.

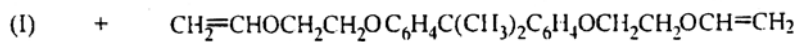
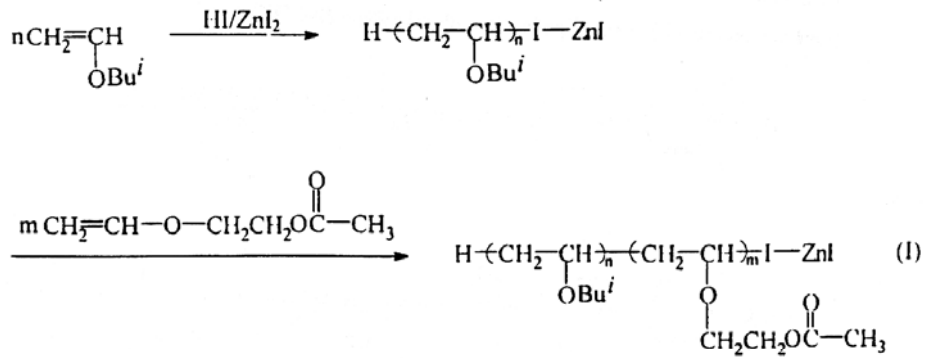
Η πορεία σύνθεσης είναι όμοια μ' αυτήν που αναφέρθηκε στην περίπτωση των ομοπολυμερών μόνο που εδώ χρησιμοποιούνται ζωντανά κατά συστάδες συμπολυμερή για τη δημιουργία των κόμβων του DVB. Τα ίδια μειονεκτήματα ισχύουν και στην περίπτωση των αστεροειδών ομοπολυμερών (σχετικά μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών και αριθμού κλάδων, μη ικανότητα πρόβλεψης του αριθμού των κλάδων κλπ.)

Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση των ομοπολυμερών η καλύτερη μέθοδος για τη σύνθεση των κατά συστάδες συμπολυμερών είναι η χρήση αντιδραστηρίων σύζευξης και ιδίως των χλωροσιλανίων. Συγκεκριμένα αστεροειδή συμπολυμερή με 3 ως 18 κλάδους έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα χλωροσιλάνια (σχήμα 21).



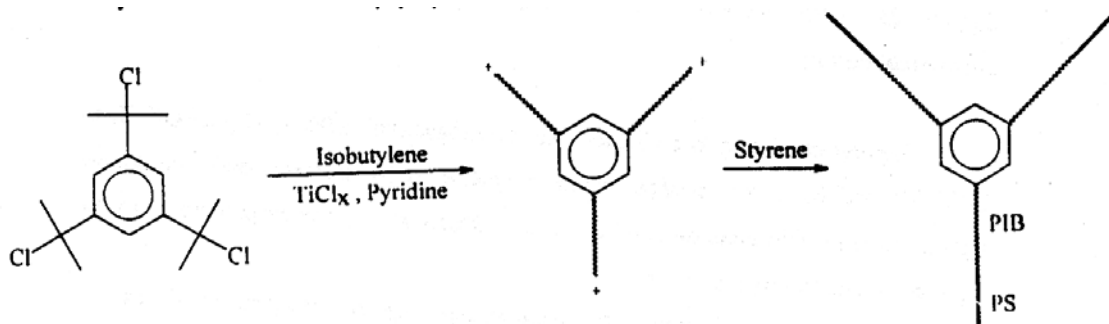
Σχήμα 5.20.: Σύνθεση αστεροειδών κατά συστάδες συμπολυμερών $(\text{PS-b-PI})_3$ με χρήση CH_3SiCl_3 .

Ειδική περίπτωση αποτελούν τα ανάστροφα αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή. Είναι αστέρια με 4 κλάδους, οι οποίοι είναι συμπολυμερή PS-b-PI. Δύο από αυτά τα συμπολυμερή συνδέονται στο κέντρο του αστεριού μέσω της συστάδας του PS και τα άλλα δύο μέσω της συστάδας του PI.



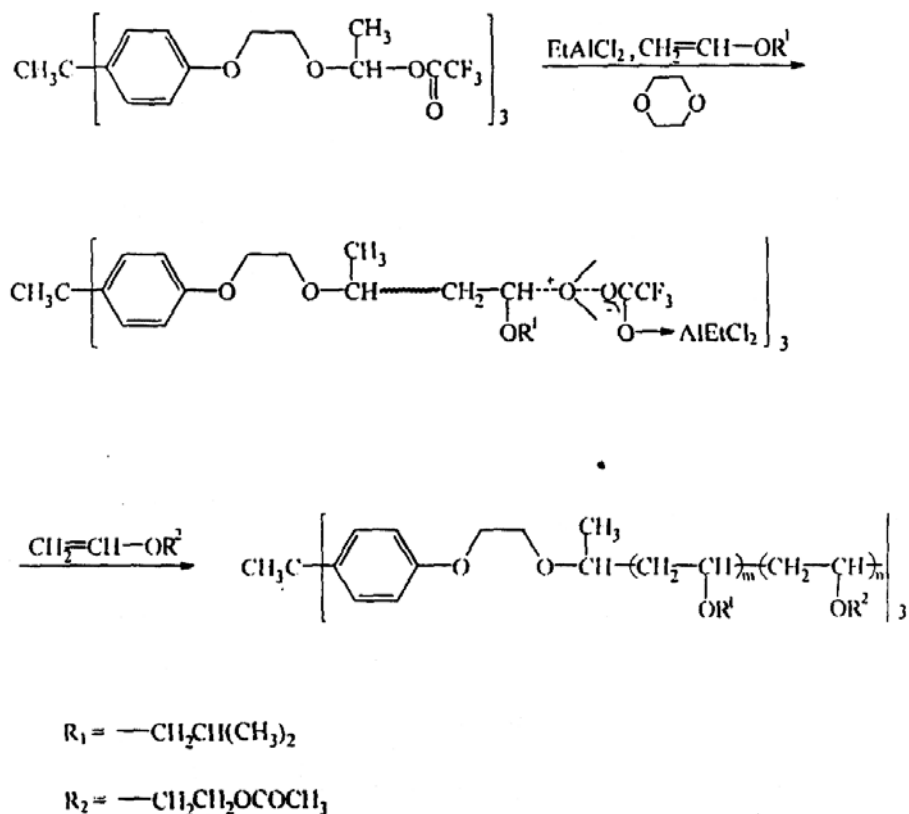
→ Star-block copolymer

Σχήμα 5.22.: Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή πολυβινυλικών αιθέρων από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.



Σχήμα 5.23: $(\text{PIB}-b\text{-PS})_3$ αστεροειδή συμπολυμερή από τριδραστικό κατιοντικό απαρχητή.

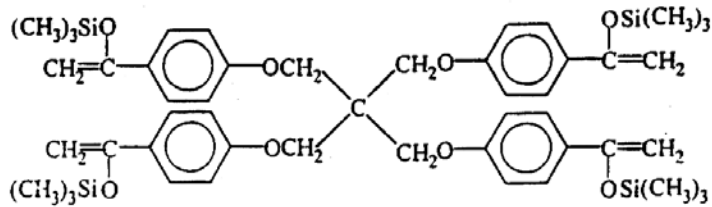
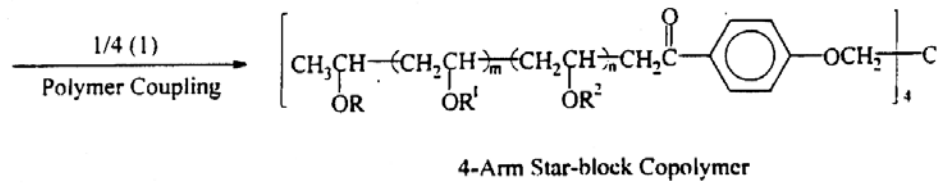
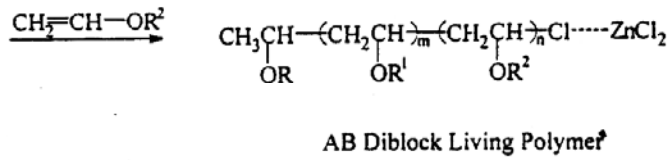
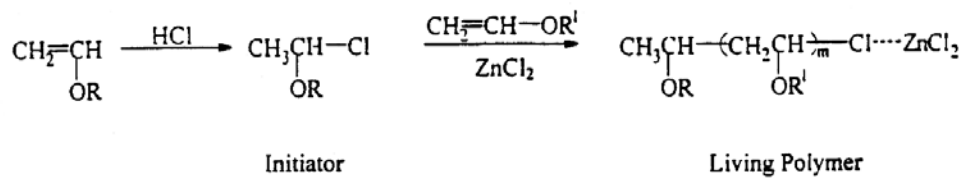
Η ίδια μέθοδος του πολυδραστικού απαρχητή οδήγησε στην παρασκευή αστεροειδών συμπολυμερών με κλάδους που αποτελούνται από συστάδες ισοβουτυλοβινυλαιθέρα (IBVE) και 2-υδροξυαιθυλοβινυλαιθέρα (2-OHEVE).



Σχήμα 5.24.: (PIBVE-*b*-P2-OHEVE)₃ αστεροειδή συμπολυμερή από τριδραστικό κατιοντικό απαρχητή.

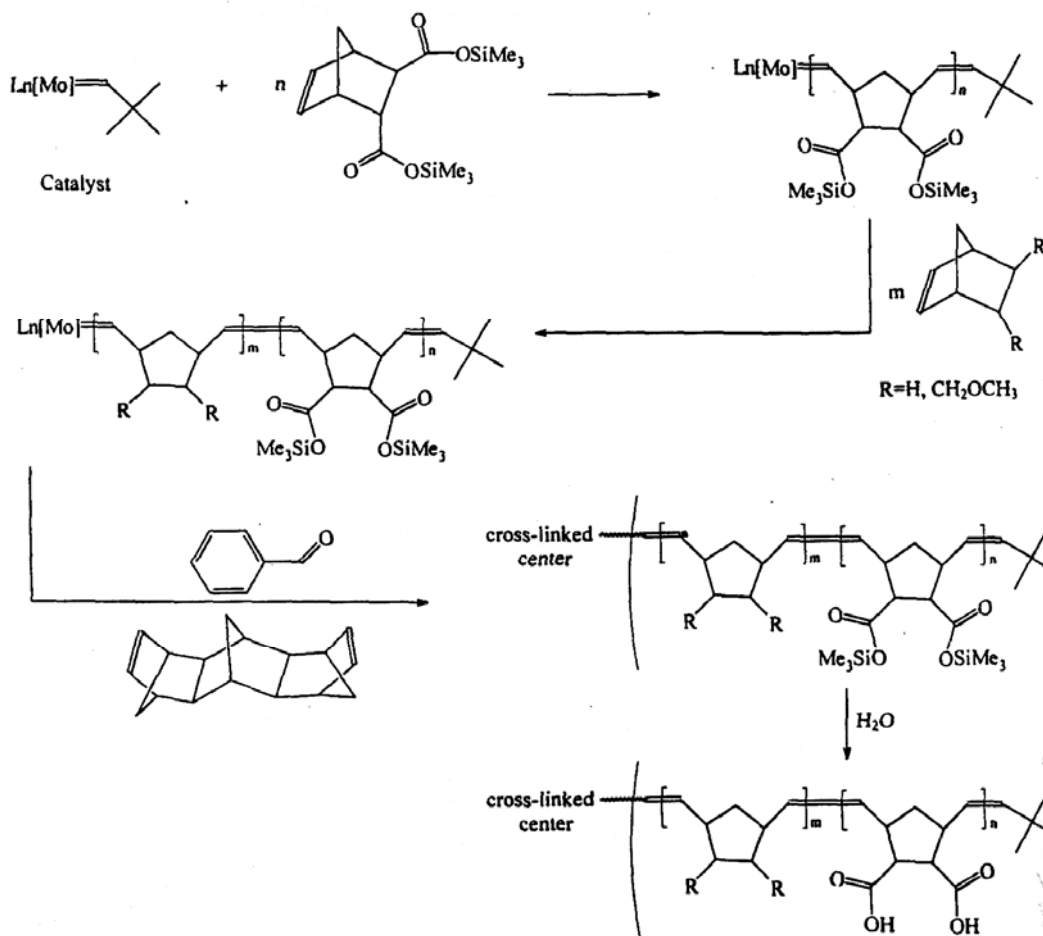
Χρησιμοποιώντας ένα τριδραστικό σιλολοενολικό αιθέρα, (C[CH₂OC₆H₄-*p*-C(OSiMe₃)=CH₂]₄), ως αντιδραστήριο σύζευξης στον πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων αστεροειδή συμπολυμερή βινυλικών αιθέρων παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις αντιδράσεις του σχήματος 5.25.

Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν παρασκευαστεί και με πολυμερισμό μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου. Ως απαρχητής χρησιμοποιήθηκε το Mo(CH-*t*-Bu)(NAr)(O-*t*-Bu)₂ για το διαδοχικό πολυμερισμό μονομερών παραγώγων του νορβορνενίου (με δραστικές ομάδες ή όχι). Η αστεροειδής δομή σχηματίστηκε με αντίδραση των ζωντανών συμπολυμερών με το διδραστικό μονομερές ενδο-*cis*-ενδο-εξακυκλο-[10.2.1.1^{3,4}.1^{5,8}.0^{2,11}.0^{4,9}]επταδέκα-6,13-διένιο κατ' αντιστοιχία με το DVB στον ανιοντικό πολυμερισμό.



Tetrafunctional Silyl Enol Ether (1)

Σχήμα 5.25.: Χρήση τετραδραστικού αντιδραστηρίου σύζευξης για πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων.



Σχήμα 5.26.: Αστεροειδή κατά συστάδες συμπολυμερή από πολυμερισμό μετάθεσης διάνοιξης δακτυλίου.

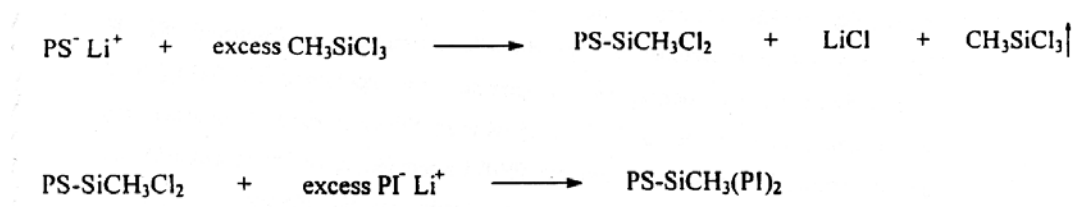
5.3.3. Μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή

Όπως έχει αναφερθεί τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη διαφορετικών χημικά κλάδων συνδεδεμένων στο ίδιο σημείο, το κέντρο της αστεροειδούς δομής. Η σύνθεσή τους είναι ιδιαίτερα επίπονη και χρονοβόρος, αλλά οδηγεί στην παραγωγή προϊόντων με νέες ιδιότητες. Απ' όλα τα είδη πολυμερισμού ο ανιοντικός πολυμερισμός έχει κυρίως χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μικτόκλωνων αστεριών, λόγω της απουσίας αντιδράσεων τερματισμού και της ύπαρξης των κατάλληλων αντιδραστηρίων σύζευξης. Οι κυριότερες δομές που έχουν παρασκευαστεί είναι του τύπου A_2B , A_3B , ABC και A_2B_2 , αλλά και άλλες δομές, όπως οι ABCD και A_nB_n ($n > 2$) κλπ.

5.3.3.1. Μέθοδος των χλωροσιλανίων.

Η μέθοδος βασίζεται στις διαδοχικές αντιδράσεις ζωντανών αλυσίδων, που έχουν παρασκευαστεί από ανιοντικό πολυμερισμό με πολυδραστικά χλωροσιλάνια, τα οποία λειτουργούν ως αντιδραστήρια σύζευξης. Μικτόκλιωνα αστεροειδή συ-, τρι- και τετραπολυμερή του τύπου έχουν A_2B , A_3B , A_5B , $(AB)_2B$, $(AB)_3B$, A_2B_2 , A_8B_8 , ABC και $ABCD$ έχουν παρασκευαστεί μ' αυτή τη μέθοδο. Χρησιμοποιώντας το κατάλληλο χλωροσιλάνιο και την κατάλληλη σειρά σύζευξης των επιμέρους κλάδων είναι δυνατό να προκαθορισθεί η δομή των τελικών προϊόντων. Όλη η συνθετική διαδικασία μπορεί να παρακολουθηθεί με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography, SEC), ενώ οι κλάδοι, τα ενδιάμεσα και τα τελικά προϊόντα μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν ξεχωριστά, παρέχοντας έτσι αναμφισβήτητες αποδείξεις για το σχηματισμό των επιθυμητών δομών. Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι χαρακτηρίζεται από χρονοβόρες διαδικασίες. Ωστόσο συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους, που θα αναφερθούν παρακάτω, η μέθοδος των χλωροσιλανίων παρέχει καλύτερο έλεγχο στις παραγόμενες δομές, ενώ τα προϊόντα χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια ως προς τα μοριακά βάρη και τη σύσταση και τέλος υπάρχει η δυνατότητα παρασκευής πολλών διαφορετικών δομών.

Αρχικά αναφέρθηκε η σύνθεση του μικτόκλιωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου A_2B , $(PI)_2PS$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις του σχήματος 28.



Σχήμα 5.27.: Σύνθεση του $(PI)_2PS$.

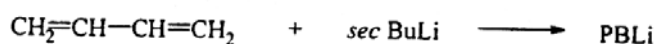
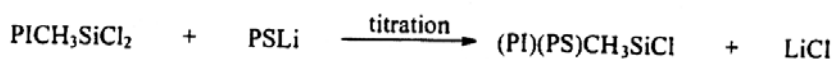
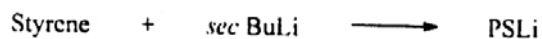
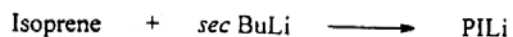
Η συνθετική διαδικασία περιλαμβάνει την αντίδραση του ζωντανού κλάδου B με μεγάλη περίσσεια CH_3SiCl_3 , απόσταξη της περισσειας του αντιδραστηρίου σύζευξης και τελικά την προσθήκη μικρής περισσειας του ζωντανού κλάδου A. Μετά την ολοκλήρωση της σύζευξης η περίσσεια του A απομακρύνεται με κλασματοποίηση. Η διαδικασία αυτή επεκτάθηκε στη σύνθεση όλων των δυνατών συνδυασμών του τύπου A_2B με κλάδους πολυστυρενίου, πολυισοπρενίου ή πολυβουταδιενίου.

Με παρόμοια διαδικασία, αλλά χρησιμοποιώντας SiCl_4 ως αντιδραστήριο σύζευξης παρασκευάστηκαν τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_3B . Αν αντί για τις αλυσίδες A χρησιμοποιηθούν συμπολυμερή του τύπου AB τότε είναι δυνατό να προκύψουν οι δομές $(\text{AB})_2\text{B}$ και $(\text{AB})_3\text{B}$.

Μικρή διαφοροποίηση παρατηρείται για τη σύνθεση αστεριών του τύπου A_3B . Το αντιδραστήριο σύζευξης, 1,2-δι(τριχλωροσιλυλο)αιθάνιο, που χρησιμοποιείται στην περίπτωση αυτή είναι στερεό. Έτσι δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε περίσσεια για τη σύζευξη του ζωντανού κλάδου B, αφού η περίσσεια αυτή δε μπορεί να απομακρυνθεί με απόσταξη. Η πορεία που έχει εφαρμοστεί στην περίπτωση αυτή είναι η αντίδραση του ζωντανού κλάδου B με το σιλάνιο σε αναλογία $\text{Li}:\text{Cl}=1:6$. Η προσθήκη του διαλύματος του ζωντανού πολυμερούς γίνεται στάγδην στο διάλυμα του αντιδραστήριου σύζευξης, που αναδεύεται έντονα με σκοπό την ελαχιστοποίηση του προϊόντος σύζευξης B_2SiCl_4 , αντί του επιθυμητού BSiCl_5 . Το παραπροϊόν αυτό τελικά σχηματίζεται σε ποσοστό ~15% και οδηγεί τελικά στο μικτόκλιωνο αστέρι του τύπου A_4B_2 , το οποίο μπορεί τελικά να απομακρυνθεί με κλασματοποίηση.

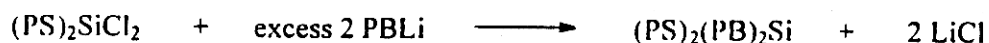
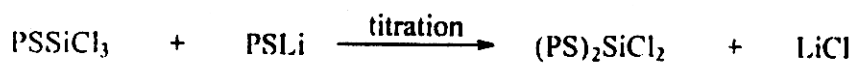
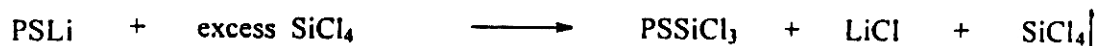
Με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων παρασκευάστηκαν μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή του τύπου ABC, όπου $\text{A}=\text{PI}$, $\text{B}=\text{PS}$ και $\text{C}=\text{PBd}$ (σχήμα 29).

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την αντίδραση των ζωντανών αλυσίδων PILi με μεγάλη περίσσεια CH_3SiCl_3 , ακριβώς όπως περιγράφηκε στην περίπτωση της εισαγωγής του κλάδου B στα αστέρια του τύπου A_2B . Η σύζευξη του κλάδου του PS έγινε με σταδιακή στοιχειομετρική προσθήκη (ογκομέτρηση) του ζωντανού PSLi . Η διαδικασία αυτή, που οδηγεί στο σχηματισμό του προϊόντος $\text{CH}_3\text{Si}(\text{PI})(\text{PS})\text{Cl}$ παρακολουθείται συνεχώς με SEC, λαμβάνοντας δείγματα κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης. Τελικά μικρή περίσσεια PBdLi προστίθεται για τη δημιουργία του αστεριού του τύπου ABC. Η επιτυχία της συνθετικής πορείας εξασφαλίζεται από τη στερεοχημική παρεμπόδιση του PSLi , που αποτρέπει την πλήρη σύζευξή του στο διδραστικό μακρομοριακό αντιδραστήριο σύζευξης $\text{CH}_3\text{Si}(\text{PI})\text{Cl}_2$.



Σχήμα 5.28.: Σύνθεση του (PI)(PS)(PBd)

Αστεροειδείς δομές του τύπου A_2B_2 παρασκευάστηκαν με διάφορες πορείες. Η σύνθεση του αστεριού PS_2PBd_2 έχει αναφερθεί μέσω των αντιδράσεων του σχήματος 30.

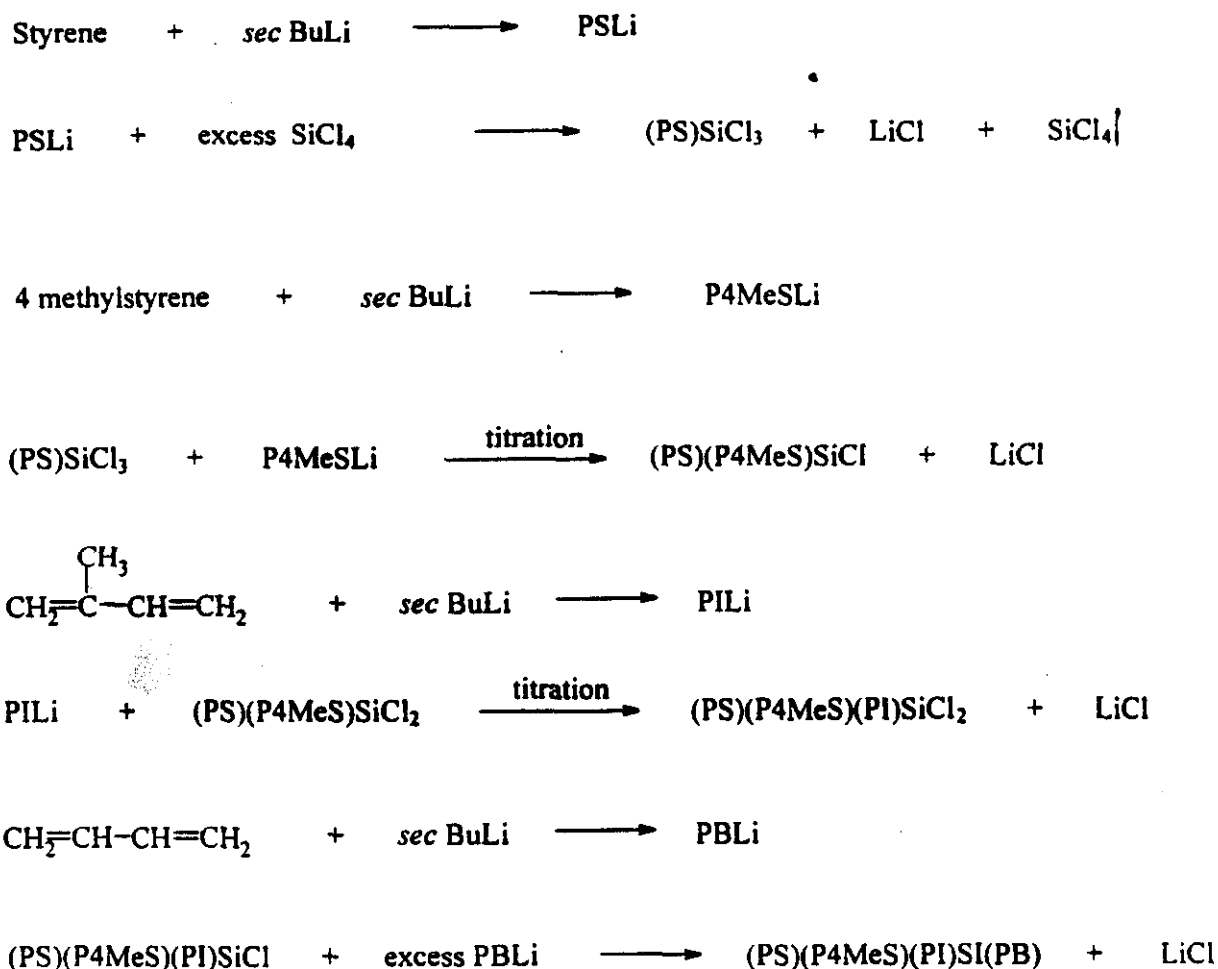


Σχήμα 5.29.: Σύνθεση του PS_2PBd_2 .

Σύμφωνα με την πορεία αυτή η εισαγωγή του πρώτου κλάδου PS γίνεται χρησιμοποιώντας περίσσεια του αντιδραστηρίου σύζευξης, SiCl₄, ενώ η εισαγωγή του δεύτερου κλάδου PS με τιτλοδότηση.

Εναλλακτικά για τη σύνθεση της δομής PS₂PI₂ στοιχειομετρική ποσότητα PSLi αντέδρασε με το SiCl₄ σε αναλογία 2:1 για την εισαγωγή των δύο κλάδων. Το πλεονέκτημα της πορείας αυτής είναι ότι οι δύο πρώτοι κλάδοι εισάγονται στο ίδιο στάδιο, αλλά απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στον καθορισμό της στοιχειομετρίας για την αποφυγή δημιουργίας μακρομοριακών αντιδραστηρίων σύζευξης με διαφορετικές δραστηριότητες.

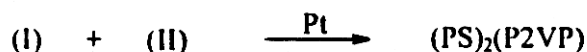
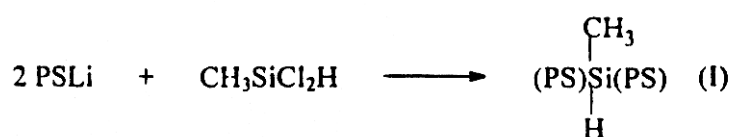
Οι δυνατότητες της μεθόδου των χλωροσιλανίων για τη σύνθεση πολύπλοκων αρχιτεκτονικών εξερευνήθηκαν περαιτέρω με τη σύνθεση του μικτόκλωνου αστεροειδούς τετραπολυμερούς του τύπου ABCD, σύμφωνα με το σχήμα 31.



Σχήμα 5.30.: Σύνθεση του (PS)(PI)(P4MeS)(PBd).

Χαρακτηριστικό της πορείας είναι ότι οι δύο από τους κλάδους εισάγονται με ογκομέτρηση. Η δυσκολία της σύζευξης των κλάδων σταδιακά αυξάνεται και συνεπώς τα περισσότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένα πολυανιόντα αντιδρούν πρώτα. Για το λόγο αυτό πρώτα εισάγεται το P4MeSLi και στη συνέχεια το PILi. Είναι φανερό ότι η σειρά προσθήκης των κλάδων είναι πολύ σημαντική για την επιτυχία της όλης πορείας.

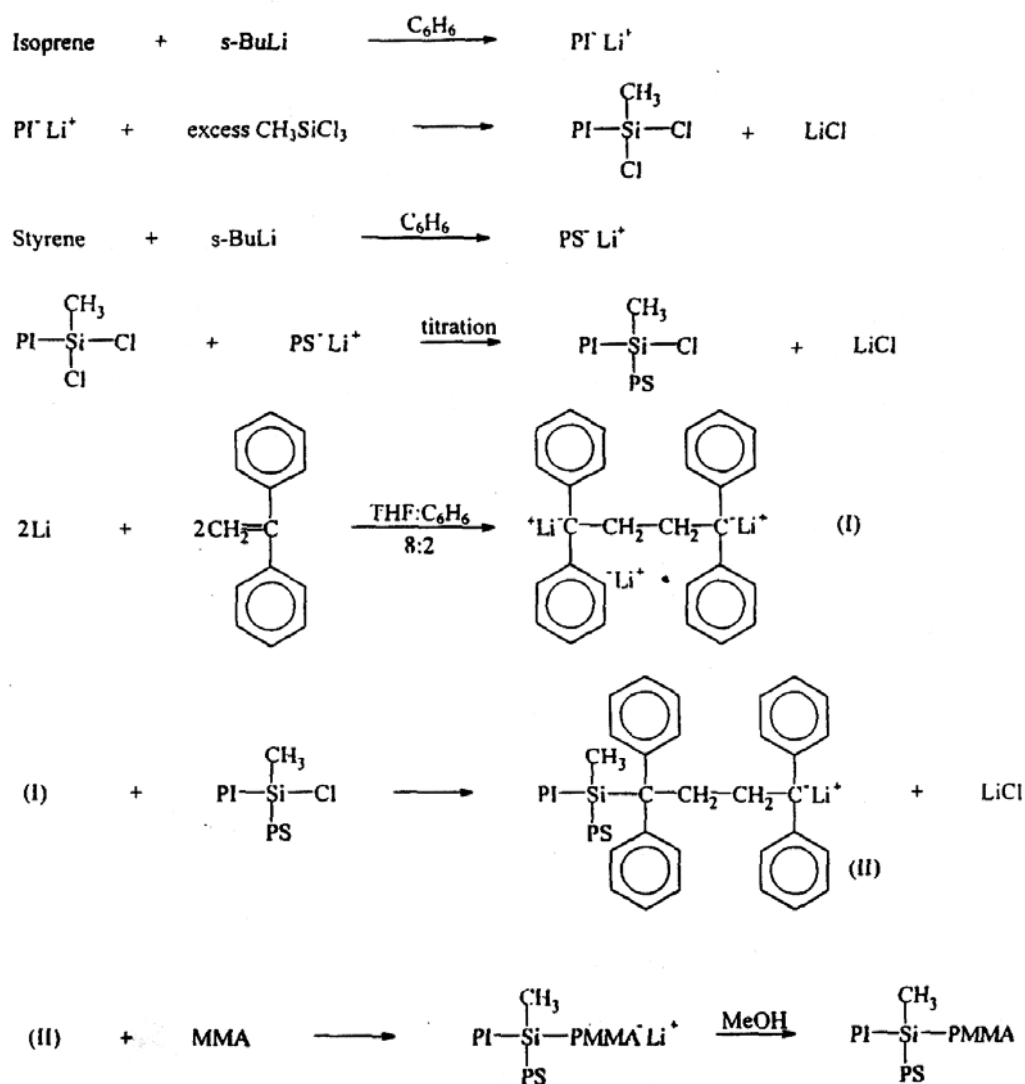
Μία διαφορετική πορεία για τη σύνθεση του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου A₂B, όπου A=PS και B=P2VP έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Το διχλωρομεθυλο σιλάνιο, CH₃SiHCl₂ χρησιμοποιήθηκε ως αντιδραστήριο σύζευξης για την παρασκευή του αστεριού με δύο κλάδους, CH₃SiHA₂. Στις ζωντανές αλυσίδες του B προστέθηκε μία ακραία ομάδα υδρογονάνθρακα με διπλό δεσμό. Αντίδραση υδροπυριτίωσης ανάμεσα στο δραστικό B κλάδο και το δεσμό Si-H του CH₃SiHA₂ οδηγεί στο σχηματισμό του προϊόντος A₂B. Λόγω των μεγάλων μοριακών βαρών των κλάδων η αντίδραση υδροπυριτίωσης είναι ατελής με αποτέλεσμα η κατανομή μοριακών βαρών του τελικού προϊόντος να είναι σχετικά μεγάλη (I=1.33-1.5).



Σχήμα 5.31.: Σύνθεση (PS)₂(P2VP) μέσω αντίδρασης υδροπυριτίωσης.

Αστέρια του τύπου PS₈PI₈ παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το σιλάνιο Si[CH₂CH₂Si(CH₃)(CH₂CH₂Si(CH₃)Cl₂)₂]₄ ως αντιδραστήριο σύζευξης. PSLi αντέδρασε με το σιλάνιο σε αναλογία 8:1 και στη συνέχεια προστέθηκε το PILi για τη δημιουργία του τελικού προϊόντος.

Μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή του τύπου ABC, όπου A=PS, B=PI και C=PMMA, παρασκευάστηκαν με χρήση της χημείας των χλωροσιλανίων και διδραστικού απαρχητή σύμφωνα με τις αντιδράσεις του σχήματος 5.32.

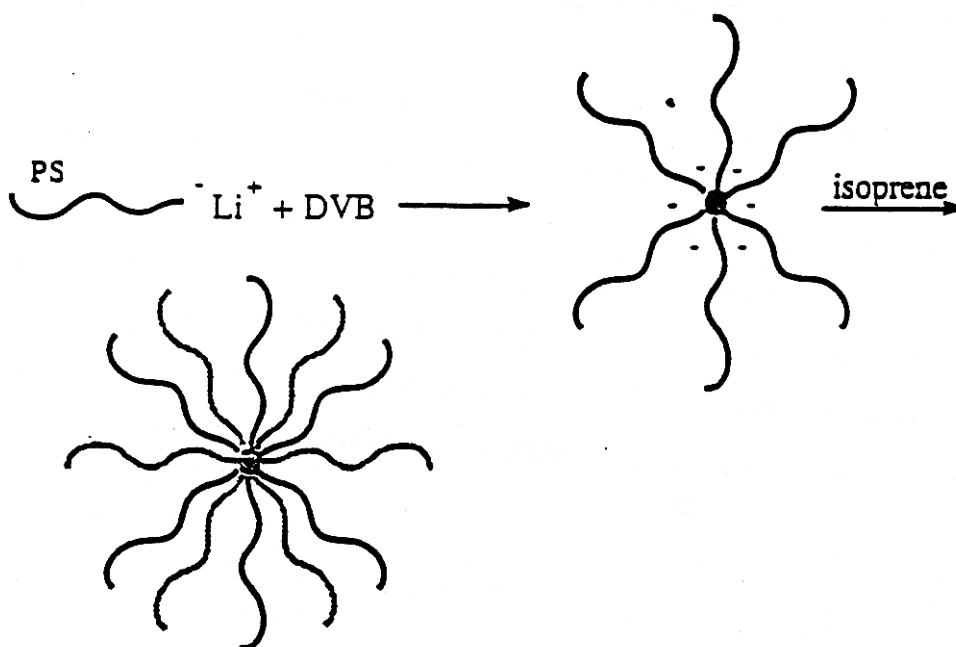


Σχήμα 5.32.: Σύνθεση του (PS)(PI)(PMMA)

Αρχικά συντίθεται το (PS)(PI)Si(CH₃)Cl σε υδρογονανθρακικό διαλύτη με μέθοδο που έχει ήδη αναφερθεί, ακολουθούμενο από αντίδραση με το διανιόν, που προκύπτει από την επίδραση Li στο 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο και πολυμερισμό του MMA σε THF στους -78°C.

5.3.3.2. Η μέθοδος του διβινυλοβενζολίου (DVB).

Η μέθοδος αυτή αποτελεί επέκταση των συνθετικών μεθόδων που έχουν αναφερθεί για τη δημιουργία αστεροειδών δομών από DVB. Ζωντανές πολυμερικές αλυσίδες προκαλούν τον πολυμερισμό του DVB δημιουργώντας έτσι αστεροειδή πολυμερή με κέντρο τα μικροδίκτυα του DVB. Σ' αυτά τα μικροδίκτυα υπάρχουν τόσα ανιοντικά κέντρα, όσοι και οι κλάδοι που συνεισέφεραν στη δημιουργία των αστεριών. Τα κέντρα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την έναρξη του πολυμερισμού ενός δεύτερου μονομερούς, οδηγώντας έτσι στη δημιουργία δομών του τύπου A_nB_n . Τα πολυμερή που έχουν παρασκευαστεί μ' αυτή τη μέθοδο έχουν ως κλάδους A PS και ως κλάδους B πολυ(μεθακρυλικό t-βουτυλεστέρα), πολυ(μεθακρυλικό βουτυλεστέρα), πολυ(ακρυλικό t-βουτυλεστέρα), PEO ή P2VP.



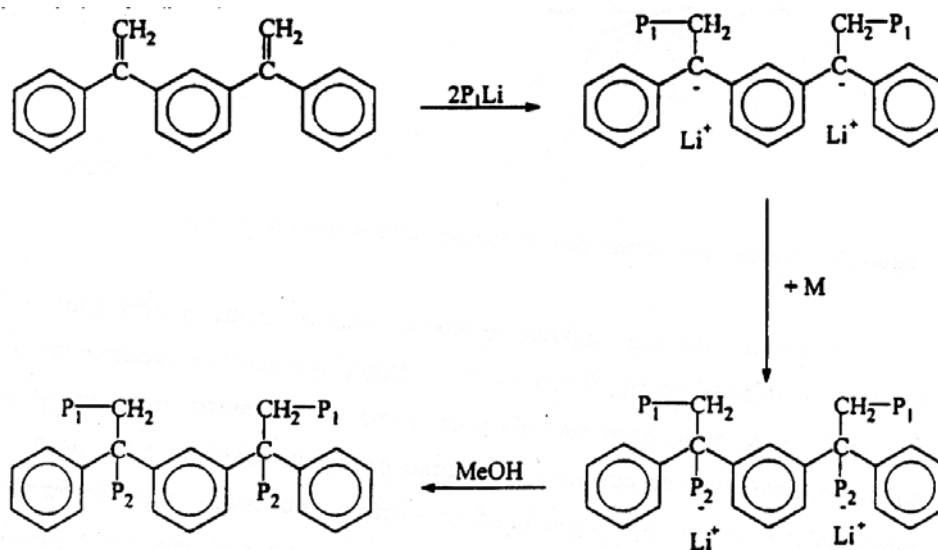
Σχήμα 5.33.: Μικτόκλωνα αστεροειδή πολυμερή του τύπου A_nB_n με τη μέθοδο του DVB.

Η πορεία αυτή περιλαμβάνει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που έχουν ήδη αναφερθεί για τη μέθοδο του DVB. Παρά τη σχετική πειραματική ευκολία της μεθόδου ως προς αυτή των χλωροσιλανίων και τη δυνατότητα χρήσης για παραγωγή προϊόντων σε μεγαλύτερη κλίμακα υπάρχουν πολλά μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν αυτήν την τεχνική. Μόνο αστέρια του τύπου A_nB_n μπορούν να παρασκευαστούν, αλλά ακόμα και στην περίπτωση αυτή ο έλεγχος της δομής δεν είναι απόλυτα ακριβής. Έχει παρατηρηθεί ότι λόγω τυχαίας εξουδετέρωσης των

αρχικά προστιθέμενων ζωντανών αλυσίδων, του μεγάλου μοριακού βάρους τους ή του μικρού μοριακού λόγου του DVB ως προς τις ζωντανές αλυσίδες (στερεοχημικοί λόγοι) παρεμποδίζεται η πλήρης σύζευξη όλων των ζωντανών κλάδων στο κέντρο του αστεριού. Οι ζωντανές αλυσίδες που δε συζεύγνυνται μπορούν να δράσουν ως απαρχητές κατά την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς. Είναι ήδη γνωστό ότι ο αριθμός των κλάδων, n δε μπορεί να προκαθοριστεί απόλυτα και μάλιστα παρατηρείται μία κατανομή τιμών του n . Η τιμή αυτή επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το μοριακό βάρος των αλυσίδων A , τη συνολική συγκέντρωση του διαλύματος, το μοριακό λόγο του DVB ως προς τις ζωντανές αλυσίδες, το ρυθμό προσθήκης του DVB, την ταχύτητα ανάδευσης του διαλύματος, την ποσότητα του κλάδου A που δεν ενσωματώθηκε στην αστεροειδή δομή κ.α. Έτσι είναι σαφές ότι τα δείγματα που παράγονται με τη μέθοδο αυτή χαρακτηρίζονται από υψηλούς βαθμούς χημικής και μοριακής ανομοιογένειας.

5.3.3.3. Η μέθοδος του 1,1-διφαινυλοαιθυλενίου (DPE)

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή του DVB, εφόσον χρησιμοποιείται και εδώ ένα διδραστικό μονομερές. Δύο moles ζωντανού μονομερούς A αντιδρούν με ένα mole του 1,3-δι(1-φαινυλοαιθυλενο)βενζολίου, DDPE, οδηγώντας στο σχηματισμό του προϊόντος σύζευξης με δύο ενεργά κέντρα. Τα κέντρα αυτά μπορούν να δράσουν ως απαρχητές για τον πολυμερισμό ενός άλλου μονομερούς δημιουργώντας έτσι αστεροειδή πολυμερή του τύπου A_2B_2 .

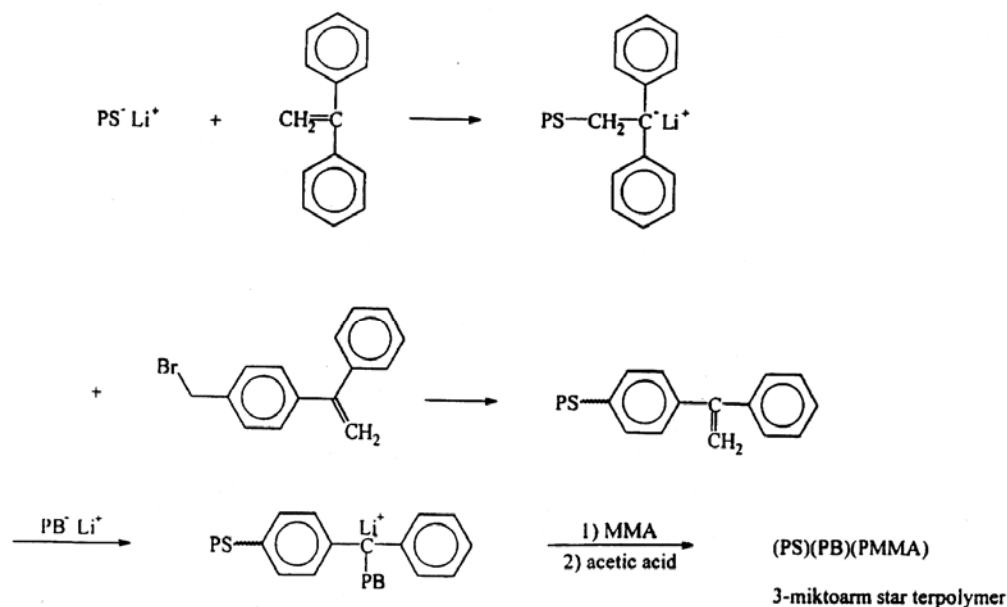


Σχήμα 5.34: Σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_2B_2 με τη μέθοδο του DPE.

Το σημαντικότερο στάδιο της συνθετικής αυτής διαδικασίας είναι ο έλεγχος της στοιχειομετρίας της αντίδρασης μεταξύ των ζωντανών αλυσίδων A και του παραγώγου του DPE για την αποφυγή δημιουργίας μιγμάτων αστεροειδών πολυμερών. Οι σταθερές ταχύτητας για την αντίδραση της πρώτης και της δεύτερης πολυμερικής αλυσίδας με το DDPE είναι διαφορετικές οδηγώντας έτσι σε διπλή κατανομή, εξαιτίας του σχηματισμού τόσο του μονοανιόντος, όσο και του διανιόντος. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί με την προσθήκη πολικών ενώσεων, αλλά αυτές οι ενώσεις μεταβάλλουν δραματικά τη δομή των διενίων. Ωστόσο βρέθηκε ότι με την προσθήκη του sec-βουτοξειδίου δεν επηρεάζεται σημαντικά η μικροδομή των πολυδιενίων, ενώ παράλληλα λαμβάνονται μονομοριακές κατανομές (σχηματισμός του διανιόντος).

Άλλα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι οι κλάδοι B δε μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν ξεχωριστά, ενώ παράλληλα μόνο δομές του τύπου A₂B₂ και ABC έχουν παρασκευαστεί μέχρι στιγμής με αυτή τη μέθοδο.

Με μία ανάλογη πορεία παρασκευάστηκαν τα μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή (PS)(PBd)(PMMA), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.35.

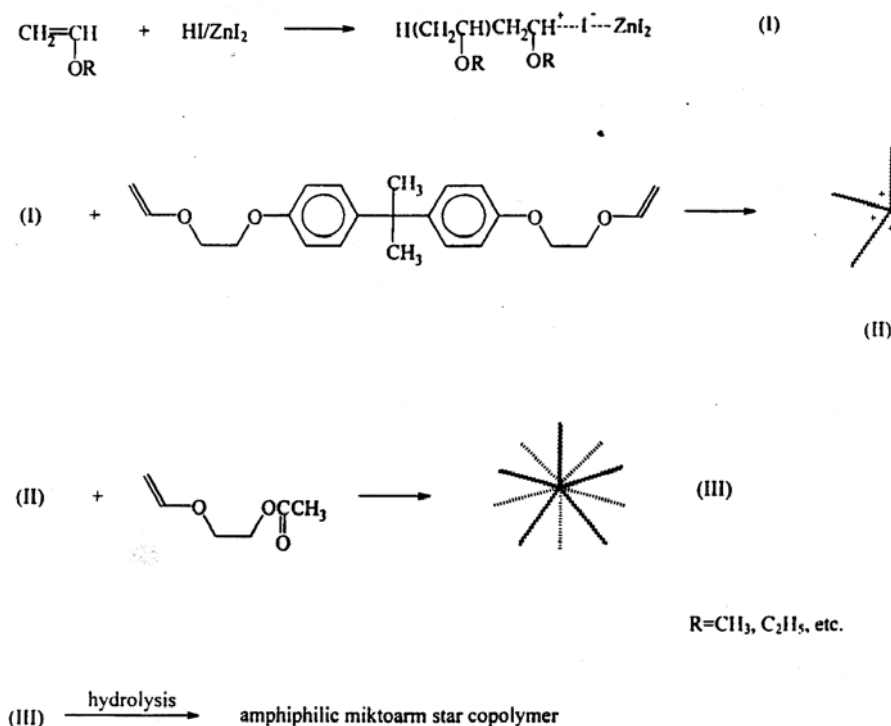


Σχήμα 5.35.: Σύνθεση του (PS)(PBd)(PMMA) χρησιμοποιώντας παράγωγο του DPE.

5.3.3.4. Η μέθοδος του ζωντανού κατιοντικού πολυμερισμού.

Η ανάπτυξη συστημάτων για ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό οδήγησε σύντομα στην παρασκευή μικτόκλιωνων αστεροειδών συμπολυμερών. Η μέθοδος

περιλαμβάνει την αντίδραση ζωντανών πολυμερικών αλυσίδων με διβινυλικούς αιθέρες για το σχηματισμό αστεροειδών δομών, που φέρουν στο κέντρο τους ενεργά κατιόντα. Οι ενεργές αυτές θέσεις μπορούν να δράσουν ως απαρχητές για τον πολυμερισμό ενός δεύτερου μονομερούς, οδηγώντας στη δημιουργία αστεροειδών πολυμερών του τύπου A_nB_n .



Σχήμα 5.36.: Μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_nB_n από ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό.

Βινυλικοί αιθέρες με διάφορες πλευρικές ομάδες (ισοβουτυλο-, ακετοξυ- κλπ.) έχουν πολυμερισθεί με την παραπάνω μέθοδο. Είναι σαφές ότι η συνθετική αυτή διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή του DVB και χαρακτηρίζεται από ανάλογα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η δραστηριότητα των αστεριών, n , επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες και είναι δύσκολο να ελεγχθεί. Η τιμή του n αυξάνεται με τη μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων του A, με την αύξηση του μοριακού λόγου του διβινυλικού αιθέρα προς τις ζωντανές αλυσίδες και με την αύξηση της συγκέντρωσης των ενεργών κέντρων. Η δομή των μονομερών και του αντιδραστήριου σύζευξης επηρεάζει σημαντικά τη συνθετική πορεία. Έτσι μονομερή με ογκώδεις πλευρικές ομάδες προκαλούν το σχηματισμό μεγάλης ποσότητας πολυμερών μικρού μοριακού βάρους στην έναρξη της συνθετικής διαδικασίας,

οδηγώντας στο σχηματισμό πολλών παραπροϊόντων τα οποία είναι δύσκολο να διαχωριστούν. Επίσης διβινυλικοί αιθέρες με μακρείς και άκαμπτες ομάδες μεταξύ των δύο βινυλικών ομάδων δρουν πιο αποτελεσματικά ως αντιδραστήρια σύζευξης.

5.4. Εμβολιασμένα Πολυμερή

Τα εμβολιασμένα πολυμερή συνίστανται από μία κύρια πολυμερική αλυσίδα στην οποία συνδέονται μέσω ομοιοπολικών δεσμών μία ή περισσότερες πλευρικές αλυσίδες. Οι κλάδοι αυτοί είναι συνήθως τυχαία κατανομημένοι κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας.

Για την ονοματολογία των δομών αυτών αρχικά αναφέρεται το όνομα της κύριας πολυμερικής αλυσίδας και στη συνέχεια το όνομα των κλάδων. Ενδιάμεσα τοποθετείται το γράμμα g (από τη λέξη graft) για να δηλώσει τη δομή του εμβολιασμένου πολυμερούς. Έτσι το πολυμερές πολυ(στυρένιο-g-ισοπρένιο) είναι ένα εμβολιασμένο συμπολυμερές με κύρια αλυσίδα πολυστυρένιο και κλάδους πολυισοπρενίου.

Για την πλήρη περιγραφή ενός εμβολιασμένου πολυμερούς θα πρέπει να είναι γνωστά τα μοριακά βάρη και οι κατανομές μοριακών βαρών της κυρίας αλυσίδας και των κλάδων, ο αριθμός των κλάδων ανά αλυσίδα και η κατανομή των αποστάσεων μεταξύ των κλάδων. Είναι σαφές ότι ο πλήρης χαρακτηρισμός τέτοιων δομών είναι αρκετά δύσκολος και απαιτεί συνδυασμό χρήσης πολλών πειραματικών τεχνικών.

Υπάρχουν τρεις γενικές μέθοδοι σύνθεσης εμβολιασμένων πολυμερών:

- α) Εμβολιασμός «πάνω σε» (grafting onto): Πολυμερικές αλυσίδες που έχουν ακραίες ενεργές ομάδες συζεύγνυνται στην κύρια πολυμερική αλυσίδα μέσω των δραστικών ομάδων που φέρουν.
- β) Εμβολιασμός «από» (grafting from): Με κατάλληλη διαδικασία δημιουργούνται κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας ενεργές θέσεις που μπορούν να δράσουν ως απαραίτητες για τον πολυμερισμό ενός δευτέρου μονομερούς.
- γ) Εμβολιασμός μέσω μακρομονομερών: Μακρομονομερή είναι ολιγομερικές ή πολυμερικές αλυσίδες, που φέρουν ακραίες ομάδες ικανές να πολυμεριστούν. Συμπολυμερισμός των μακρομονομερών με άλλα μονομερή οδηγεί στο σχηματισμό εμβολιασμένων πολυμερών.

5.4.1. Εμβολιασμός «πάνω σε»

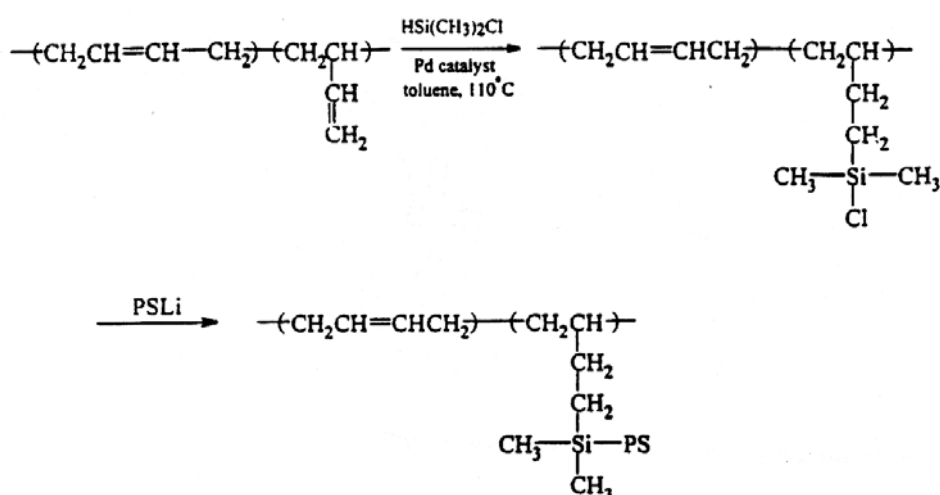
Η συνθετική αυτή μέθοδος παρέχει το πλεονέκτημα ότι τόσο η κύρια αλυσίδα, όσο και οι κλάδοι μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν ξεχωριστά. Αν μάλιστα για τη δημιουργία τους έχει χρησιμοποιηθεί ανιοντικός (ή άλλος ζωντανός) πολυμερισμός τότε τα προϊόντα θα χαρακτηρίζονται από στενές κατανομές μοριακών βαρών.

Η συνηθέστερη εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι η αντίδραση ζωντανών ανιοντικών αλυσίδων με ηλεκτρονιόφιλες δραστικές ομάδες, όπως ανυδρίτες, εστέρες, πυριδίνη και βενζυλαλογονίδια, που βρίσκονται κατά μήκος της κύριας αλυσίδας.

Μία ευρέως χρησιμοποιούμενη πορεία που οδηγεί στη σύνθεση εμβολιασμένων πολυμερών είναι η χημική τροποποίηση της κυρίας αλυσίδας με σκοπό την εισαγωγή δραστικών ομάδων ικανών να αντιδράσουν με μακρομόρια που φέρουν ενεργές ακραίες ομάδες.

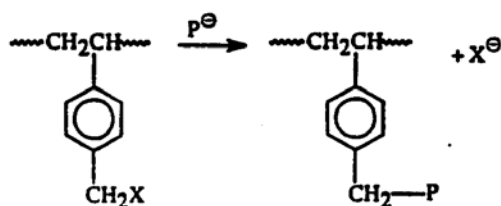
Χαρακτηριστική είναι η αντίδραση υδροπυριτίωσης σε PBd με την οποία εισάγονται χλωροπυριτικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα. Οι ομάδες αυτές χρησιμοποιούνται για τη σύζευξη ζωντανών ανιοντικών αλυσίδων, οδηγώντας έτσι στη δημιουργία εμβολιασμένων πολυμερών.

Μία άλλη κοινή πορεία είναι η χλωρομεθυλίωση του πολυστυρενίου και στη συνέχεια η αντίδραση των δραστικών αυτών ομάδων με ζωντανά πολυμερή για τη δημιουργία εμβολιασμένων συμπολυμερών.



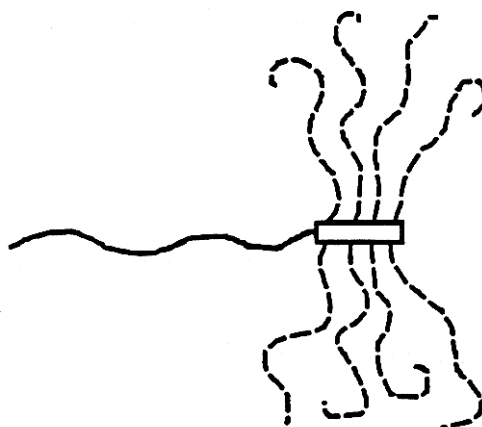
Σχήμα 5.37.: Σύνθεση του PBd-g-PS μέσω αντίδρασης υδροπυριτίωσης στο PBd.

Με τη μέθοδο αυτή έχουν παρασκευαστεί τα συμπολυμερή PS-g-PEO, PS-g-PI, PS-g-P2VP και PS-g-P4VP. Η αντίδραση χλωρομεθυλίωσης γίνεται σε διαλύματα PS σε CCl₄ με χλωρομεθυλομεθυλαιθέρα στους 0°C με SnCl₄ ως καταλύτη. Εναλλακτικά αντί της πορείας αυτής και λόγω της μεγάλης τοξικότητας του χλωρομεθυλομεθυλαιθέρα μπορεί η χλωρομεθυλίωση να γίνει σε CHCl₃ με τριοξάνιο και (CH₃)₃SiCl παρουσία SnCl₄ ως καταλύτη. Η ίδια μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και για τη βρωμομεθυλίωση του πολυστυρενίου, χρησιμοποιώντας CHBr₃, (CH₃)₃SiBr και SnBr₄.



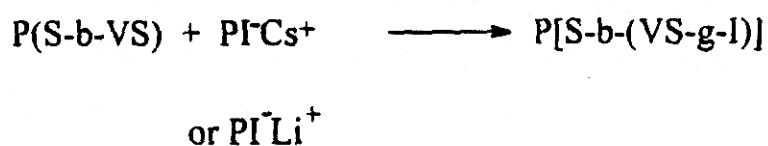
Σχήμα 5.38.: Σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών από χλωρομεθυλιωμένο PS.

Κατά συστάδες εμβολιασμένα συμπολυμερή (block graft copolymers) είναι εκείνα τα συμπολυμερή στα οποία η μία συστάδα είναι ένα γραμμικό πολυμερές και η δεύτερη ένα εμβολιασμένο συμπολυμερές.



Σχήμα 5.39.: Κατά συστάδες εμβολιασμένα συμπολυμερή

Με τεχνικές ανιοντικού πολυμερισμού παρασκευάστηκε το συμπολυμερές πολυ[στυρένιο-b-(4-βινυλοφαινυλοδιμεθυλοσιλοξάνη-g-ισοπρένιο)], P[S-b-(VS-g-I)] μέσω της αντίδρασης του σχήματος 41.



Σχήμα 5.40.: Σύνθεση του $P[S-b-(VS-g-I)]$.

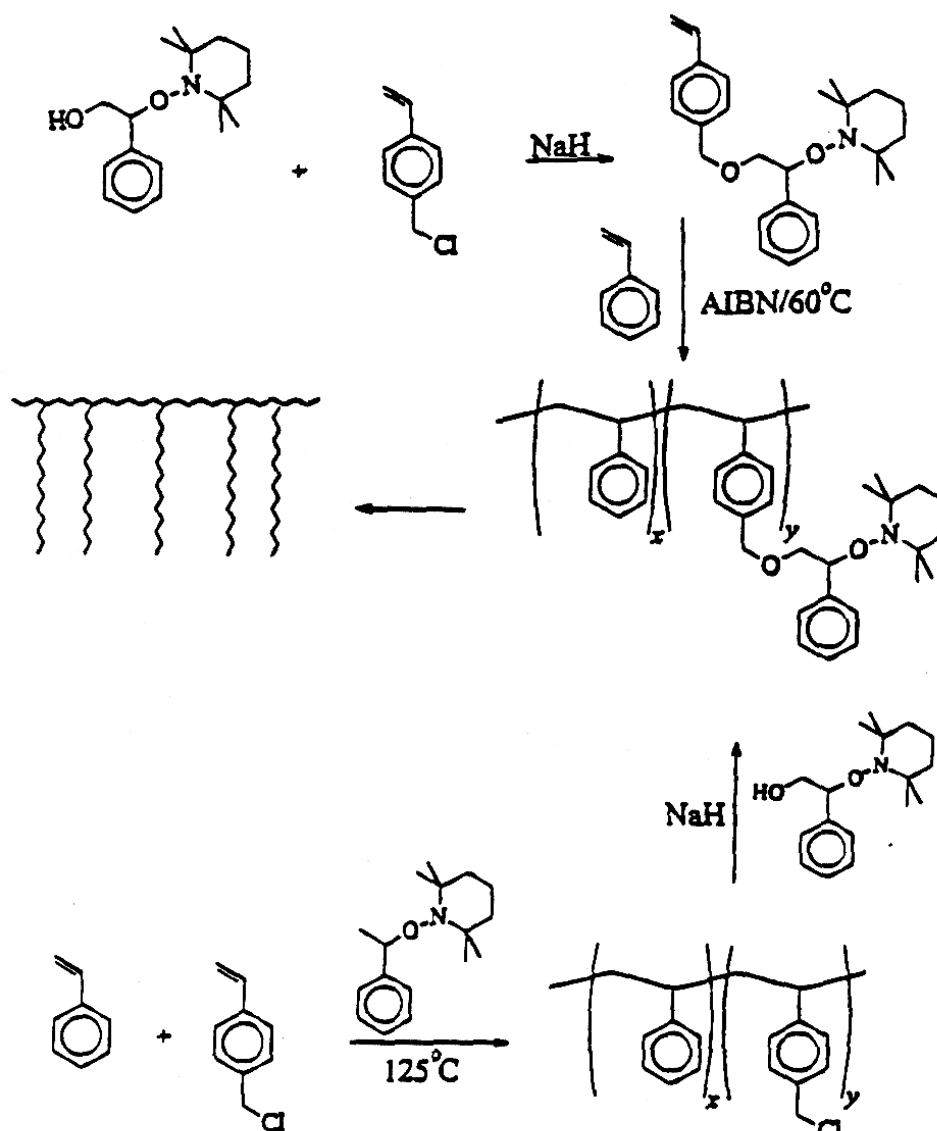
Αρχικά παρασκευάζεται το συμπολυμερές P(S-b-VS) με διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες (διαλύτης THF, κουμηλοκαίσινο ως απαρχητή, 20 min χρόνος πολυμερισμού στους -78°C και προσθήκη N-μεθυλοπυρρολιδόνης) η βινυλοπυριτική ομάδα παραμένει αδρανής κατά το σχηματισμό του συμπολυμερούς. Στο δεύτερο στάδιο προστίθενται οι ζωντανές αλυσίδες PILi για το σχηματισμό του κατά συστάδες εμβολιασμένου συμπολυμερούς.

5.4.2. Εμβολιασμός “από”

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δε μπορούν να απομονωθούν οι κλάδοι του εμβολιασμένου συμπολυμερούς και άρα να χαρακτηριστούν ξεχωριστά. Έτσι δεν υπάρχουν ακριβή δεδομένα για το μοριακό βάρος και την κατανομή μοριακών βαρών των κλάδων. Συνήθως όμως τα τελικά προϊόντα χαρακτηρίζονται από μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών, γιατί οι ενεργές θέσεις που δημιουργούνται κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας δεν είναι όλες ισοδύναμες, δηλαδή προκαλούν τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς με διαφορετικές ταχύτητες. Υπάρχουν μάλιστα ενεργές θέσεις, που τελικά δε χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία κλάδων κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας.

Μία πολυμερική αλυσίδα μπορεί να τροποποιηθεί με διάφορους τρόπους, ώστε να δημιουργηθούν κατά μήκος της ενεργές θέσεις ικανές να εκινήσουν τον πολυμερισμό ενός δεύτερου μονομερούς. Ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκύψουν με ακτινοβόληση του πολυμερούς παρουσία οξυγόνου, με οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις κλπ. Αν και η μέθοδος αυτή, λόγω της ευκολίας της, έχει χρησιμοποιηθεί και σε εμπορικές εφαρμογές, παρέχει προϊόντα με μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών και ανομοιογένεια ως προς τη σύσταση. Τις περισσότερες φορές μάλιστα παράγονται και μεγάλες ποσότητες ομοπολυμερών.

Η τεχνική του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή εμβολιασμένων συμπολυμερών με την ενσωμάτωση των δραστικών ομάδων αλκοξαμίνης κατά μήκος της αλυσίδας πολυστυρενίου.



Σχήμα 5.41.: Εμβολιασμένα πολυμερή από ζωντανό ριζικό πολυμερισμό.

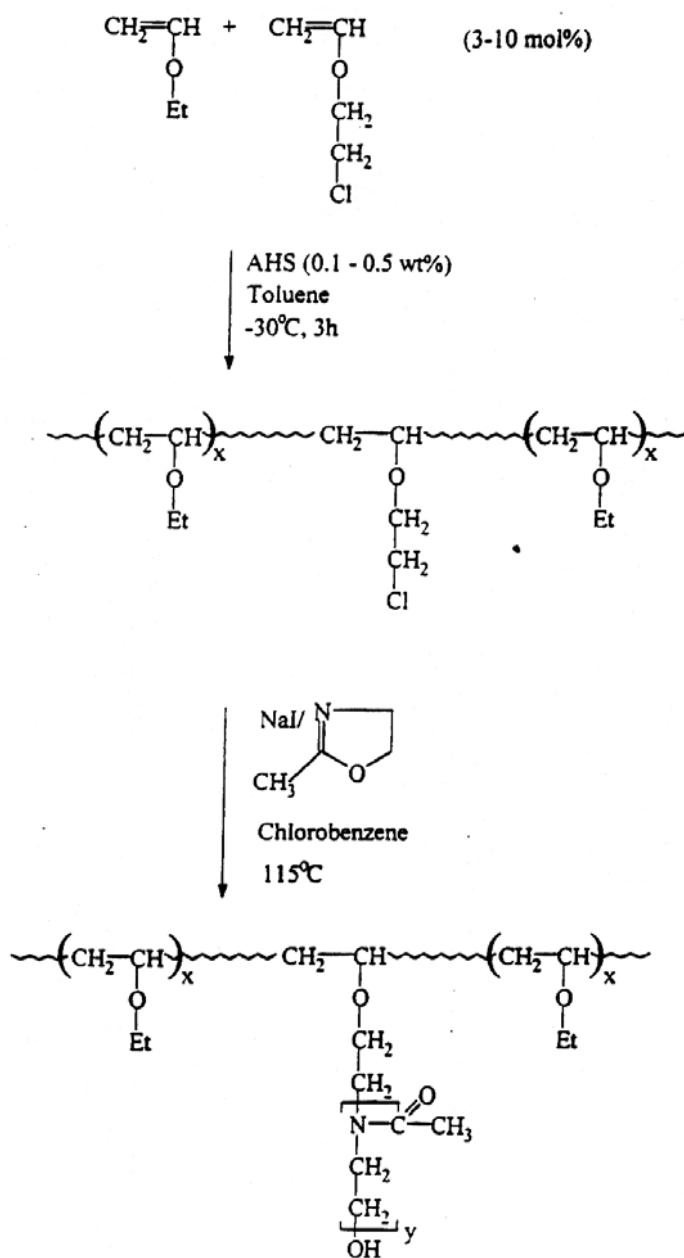
Ενεργά ανιοντικά κέντρα κατά μήκος μίας αλυσίδας μπορούν να δημιουργηθούν με αντιδράσεις μετάλλωσης. Αυτές πραγματοποιούνται μέσω της σύμπλεξης οργανομεταλλικών ενώσεων, όπως το $s\text{-BuLi}$, σε διάφορους τύπους δεσμών C-H (αλλυλικοί, βενζυλικοί, αρωματικοί κλπ.). Η πορεία αυτή διευκολύνεται από ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, όπως για παράδειγμα η N,N,N',N' -τετραμεθυλενοδιαμίνη (TMEDA) τα οποία δρουν ως μέσα διαλύτωσης, μειώνοντας

έτσι τα φαινόμενα συσσωμάτωσης. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν τα συμπολυμερή PBd-g-PS και PI-g-PS.

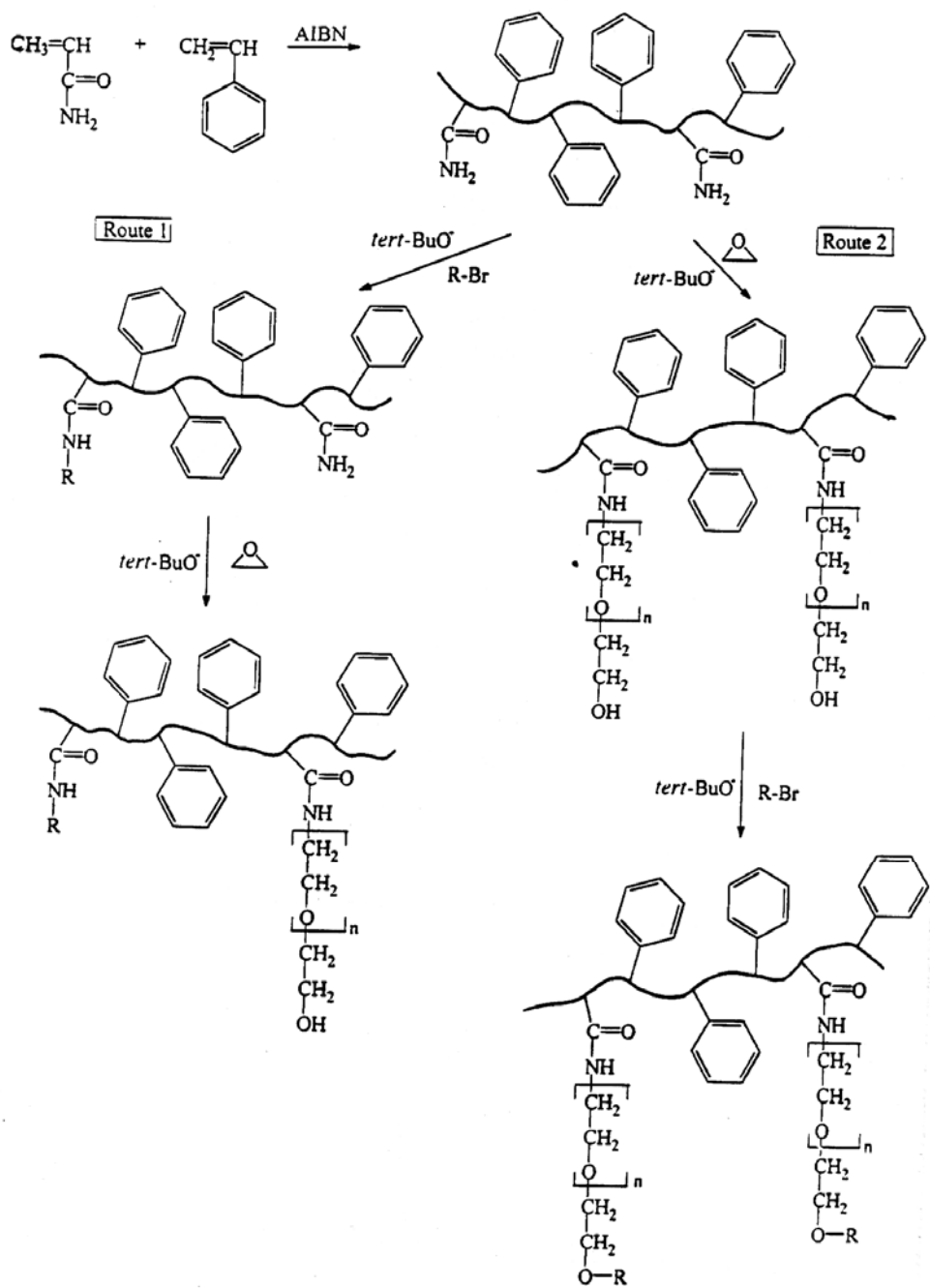
Πολυμερή με ευκίνητα άτομα αλογόνου σε συνδυασμό με οξέα Lewis έχουν χρησιμοποιηθεί για κατιοντικό εμβολιασμό. Παραδείγματα αποτελούν τα πολυχλωροπρένιο, το πολυ(βινυλο χλωρίδιο), το χλωριομένο PBd κλπ. Με τον τρόπο αυτό έχει γίνει εμβολιασμός στυρενίου, τετραϋδροφουρανίου, ισοβουτυλενίου, αλκυλοβινυλικών αιθέρων κλπ.

Πολυ(αιθυλοβινυλαιθέρας-g-αιθυλοξαζολίνη), P(EVE-g-EOX) έχει παρασκευαστεί συνθέτωντας αρχικά ένα τυχαίο συμπολυμερές αιθυλοβινυλαιθέρα και μικρής ποσότητας 2-χλωρο αιθυλοβινυλαιθέρα και κατόπιν χρησιμοποιώντας τις πλευρικές χλωριωμένες αλκυλομάδες ως απαρχητή για τον πολυμερισμό της αιθυλοξαζολίνης παρουσία NaI (σχήμα 43).

PS-g-PEO εμβολιασμένα συμπολυμερή με αλκυλομάδες είτε στο PS, είτε στο PEO παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ένα τυχαίο συμπολυμερές στυρενίου και ακρυλαμιδίου (~ 4-14% AAm) ως κύρια αλυσίδα, το οποίο προέκυψε από ριζικό πολυμερισμό. Η αλκυλίωση της κύριας αλυσίδας έγινε με επίδραση τριτοταγούς βουτοξειδίου του καλίου και αντίδραση μέρους των δημιουργηθέντων ανιοντικών θέσεων με 1-βρωμοαλκάνια. Οι υπόλοιπες ανιοντικές θέσεις χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό του αιθυλενοξειδίου. Για την παραγωγή εμβολιασμένων πολυμερών με αλκυλομάδες στις αλυσίδες του PEO έγινε αρχικά εμβολιασμός του αιθυλενοξειδίου από τα αμιδικά ανιόντα και στη συνέχεια οι ζωντανές αλυσίδες του PEO αντέδρασαν με 1-βρωμοαλκάνια.

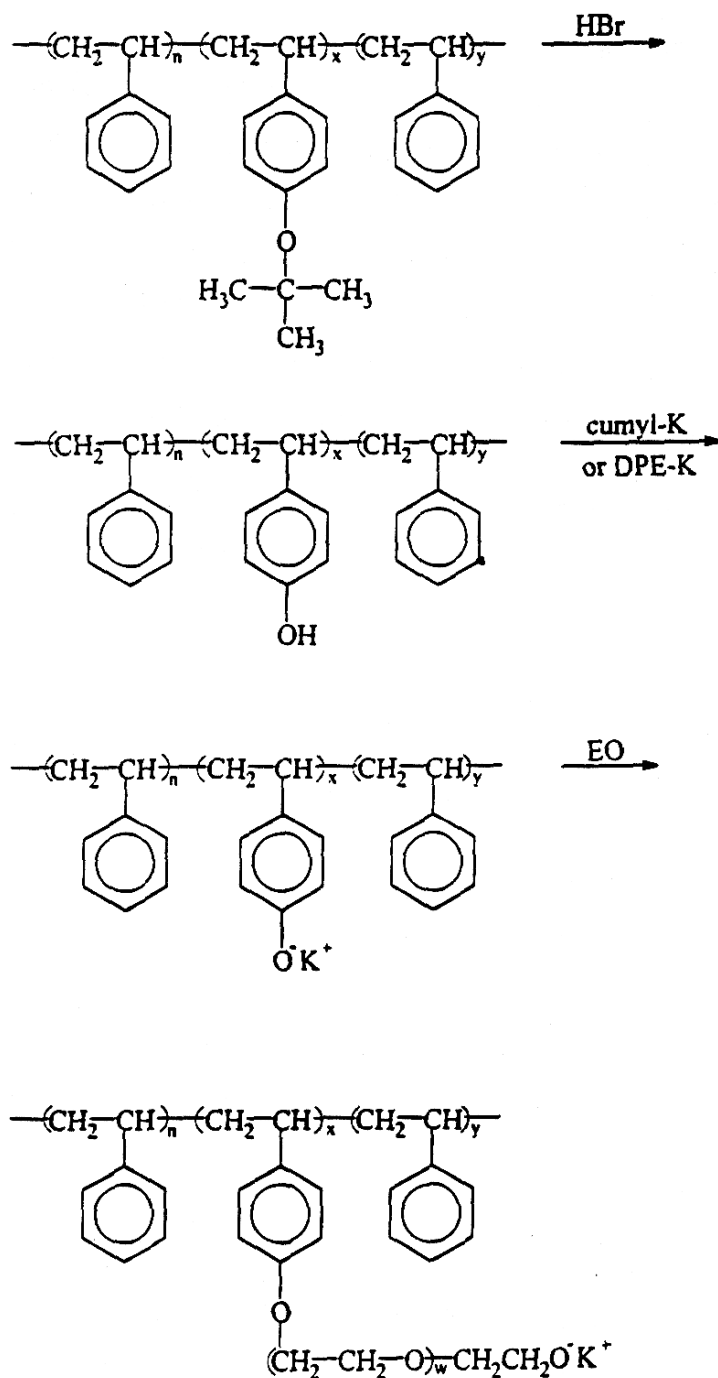


Σχήμα 5.42.: Σύνθεση P(EVE-g-EOX) με κατιοντικό εμβολιασμό.



Σχήμα 5.43.: Σύνθεση PS-g-PEO με αλκυλομάδες είτε στο PS, είτε στο PEO.

Τα κατά συτάδες εμβολιασμένα συμπολυμερή με δομή πολυ[στυρένιο-b-(υδροξυστυρένιο-g-αιθυλενοξείδιο)-b-στυρένιο], P[S-b-(HS-g-EO)-b-S] παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τις αντιδράσεις του σχήματος 5.44.

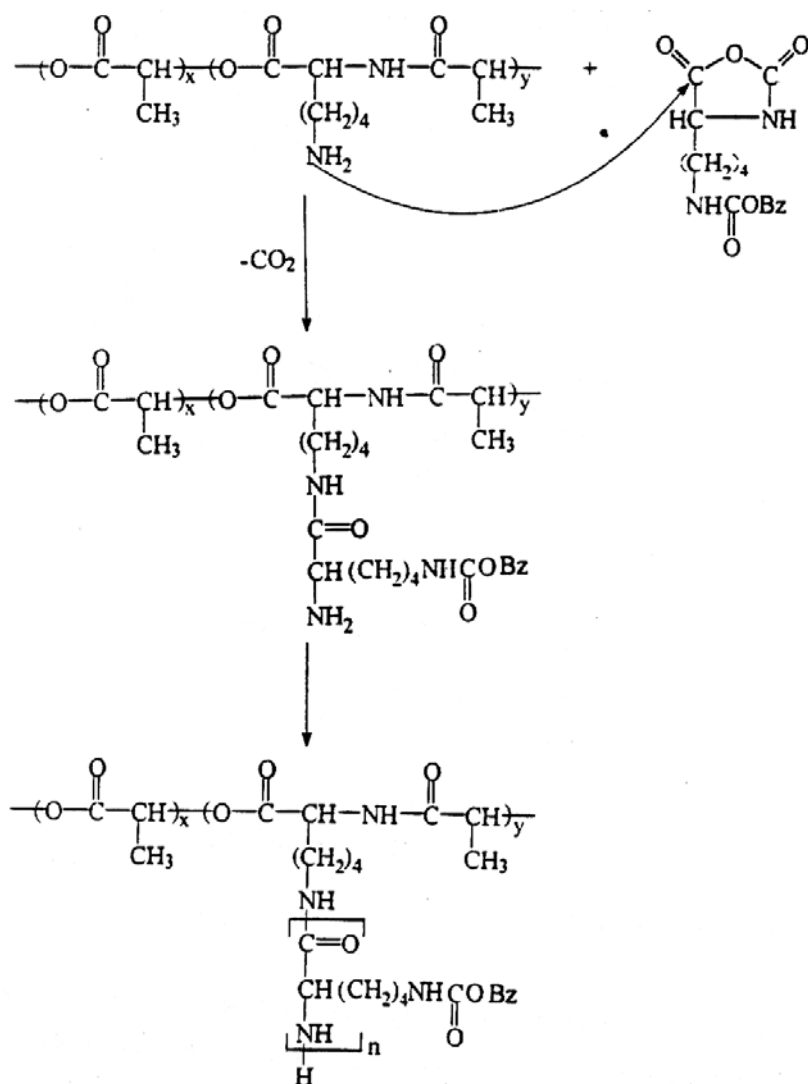


Σχήμα 5.44.: Σύνθεση του $P[S\text{-}b\text{-}(HS\text{-}g\text{-}EO)\text{-}b\text{-}S]$.

Αρχικά παρασκευάστηκε το τριπολυμερές πολυ(στυρένιο-*b*-*t*-βουτοξυστυρένιο-*b*-στυρένιο) με ανιοντικό πολυμερισμό. Η προστατευτική *t*-βουτυλική ομάδα απομακρύνθηκε με κατεργασία με HBr σε διάλυμα ακετόνης-βενζολίου και στη συνέχεια έγινε μετάλλωση των υδροξυλομάδων, που δημιουργήθηκαν είτε με κουμυλο κάλιο, είτε με διφαινυλο αιθυλο κάλιο. Από τις ενεργές ανιοντικές θέσεις

που προέκυψαν ξεκίνησε ο πολυμερισμός του ΕΟ και τελικά παρασκευάστηκε το κατά συστάδες εμβολιασμένο συμπολυμερές.

Ο σταδιακός πολυμερισμός μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών, όπως για παράδειγμα του πολυ(L-γαλακτικό οξύ-g-Z-L-λυσίνη). Η κύρια αλυσίδα είναι ένα τυχαίο συμπολυμερές L-γαλακτικού οξέος με 2% N,ε-(βενζυλοξυκαρβονυλο)- L-λυσίνη (Z-L-λυσίνη). Η ελευθέρωση των ε-αμινομάδων έγινε με HBr/CH₃COOH. Οι πυρηνόφιλες αυτές ομάδες προσέβαλλαν τον Z-L-λυσινο-N-καρβοξυανυδρίτη ξεκινώντας τον πολυμερισμό του μονομερούς, οδηγώντας στη σύνθεση του εμβολιασμένου συμπολυμερούς.



Σχήμα 5.45.: Σύνθεση του πολυ(L-γαλακτικό οξύ-g-Z-L-λυσίνη).

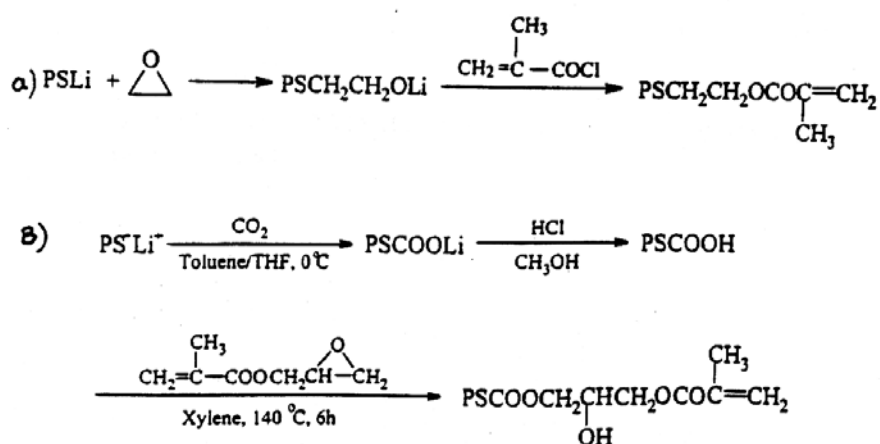
5.4.3. Εμβολιασμός μέσω μακρομονομερών.

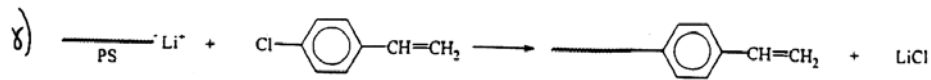
Πολλές είναι οι μεταβλητές που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά τη σύνθεση εμβολιασμένων συμπολυμερών μέσω μακρομονομερών. Η σημαντικότερη είναι η συμπεριφορά κατά το συμπολυμερισμό, όπως αυτή εκφράζεται μέσω των λόγων δραστηριότητας r_1 και r_2 του μακρομονομερούς και του συνμονομερούς. Οι παράμετροι αυτοί θα καθορίσουν πόσο τυχαίο θα είναι το παραγόμενο εμβολιασμένο συμπολυμερές. Ένα σύνηθες πρόβλημα είναι ότι ο συμπολυμερισμός δεν είναι ομογενής καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, αλλά κάπου στην πορεία παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων, οδηγώντας έτσι στη δημιουργία προϊόντων με μεγάλη χημική ετερογένεια. Ο χαρακτηρισμός των προϊόντων που παράγονται με αυτή τη μέθοδο δεν είναι εύκολος, αφού μόνο οι κλάδοι μπορούν να απομονωθούν και να χαρακτηριστούν ξεχωριστά.

Μακρομονομερή μπορούν να παρασκευαστούν με όλες τις τεχνικές πολυμερισμού. Το ζητούμενο κάθε φορά είναι η εισαγωγή της πολυμερίσιμης ομάδας να είναι ποσοτική και σε γνωστή θέση της μακρομοριακής αλυσίδας.

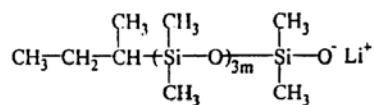
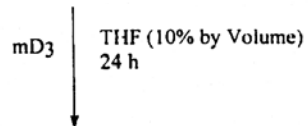
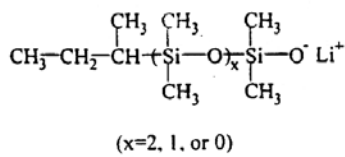
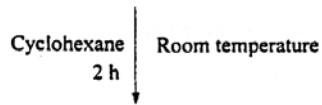
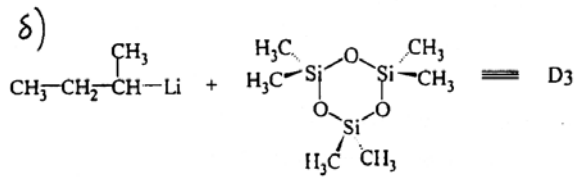
α) Ανιοντικός πολυμερισμός

Είναι η μέθοδος που παρέχει τον καλύτερο έλεγχο στο μοριακό βάρος, την κατανομή μοριακών βαρών και την εισαγωγή δραστικής ομάδας. Τα περισσότερα μακρομονομερή, που έχουν παρασκευαστεί με τη μέθοδο αυτή στηρίζονται στο PS, αν και υπάρχουν και πολλά άλλα μακρομόρια, που έχουν χρησιμοποιηθεί. Η εισαγωγή των ομάδων, που είναι ικανές να πολυμεριστούν γίνεται είτε με χρήση δραστικού απαρηγής, είτε μέσω τερματισμού με κατάλληλο ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα δίνονται στο σχήμα 47.

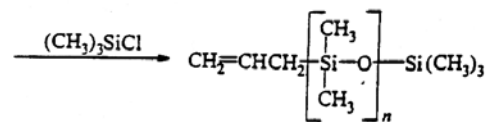
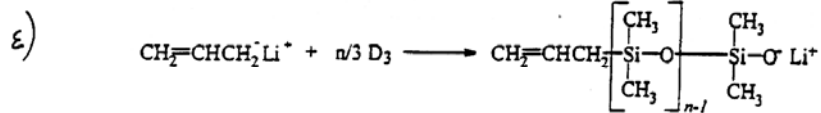
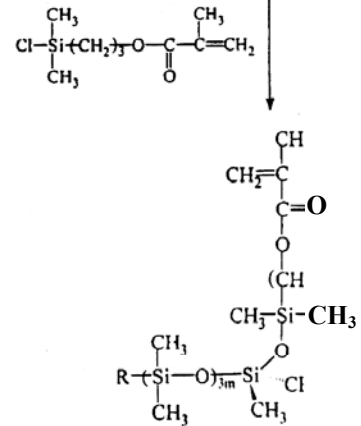
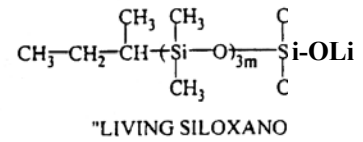




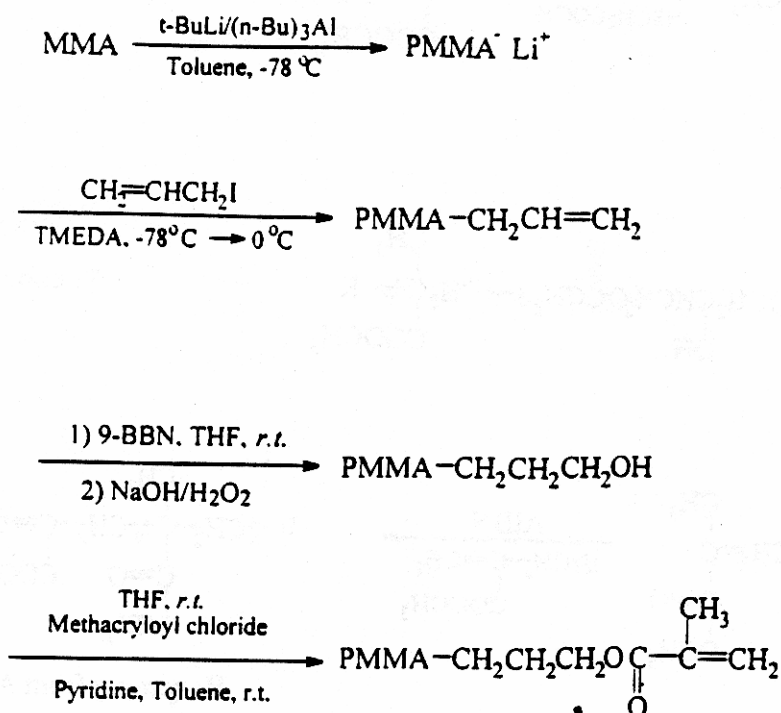
INITIATION AND PROPAGATION:



FUNCTIONAL TERMINATION:



216

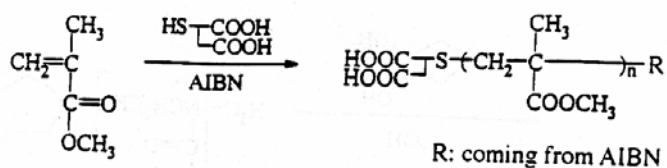


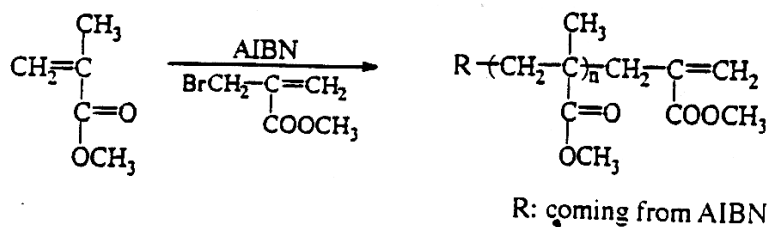
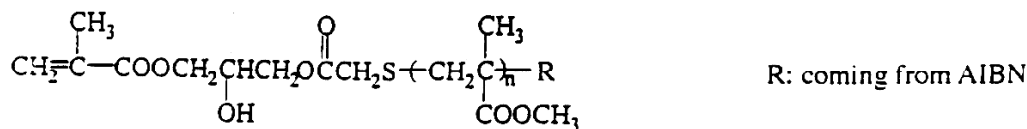
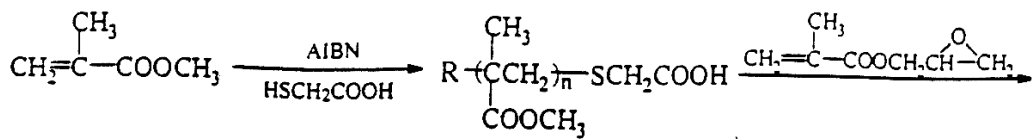
Σχήμα 5.46.: Μακρομονομερή από ανιοντικό πολυμερισμό.

β) Ριζικός πολυμερισμός

Είναι ίσως η πιο διαδεδομένη μέθοδος σύνθεσης μακρομονομερών λόγω της ευκολίας που παρουσιάζει, την αποφυγή ειδικών μεθόδων καθαρισμού των αντιδραστηρίων και τη δυνατότητα εφαρμογής της σε πολλά μονομερή. Ωστόσο ο έλεγχος στο μοριακό βάρος, την κατανομή μοριακών βαρών και τον τρόπο εισαγωγής των πολυμερίσιμων ομάδων είναι πολύ φτωχός.

Η βασική μέθοδος εισαγωγής δραστικών ομάδων είναι μέσω της χρήσης αντιδραστηρίων μεταφοράς στην αλυσίδα. Όταν αυτά χρησιμοποιούνται σε μεγάλη περίσσεια τότε συνήθως παράγονται μονοδραστικά πολυμερή. Ωστόσο δε μπορούν να αποκλειστούν οι περιπτώσεις σύζευξης αλυσίδων, που οδηγούν σε διδραστικά μακρομονομερή και ανακατανομής που οδηγούν σε μη δραστικά πολυμερή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.47.

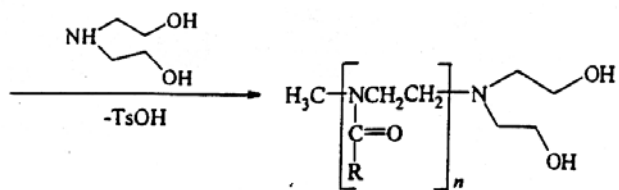
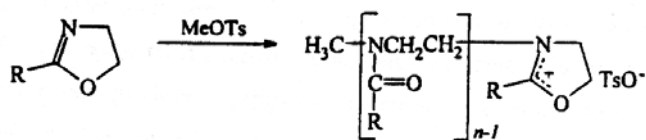


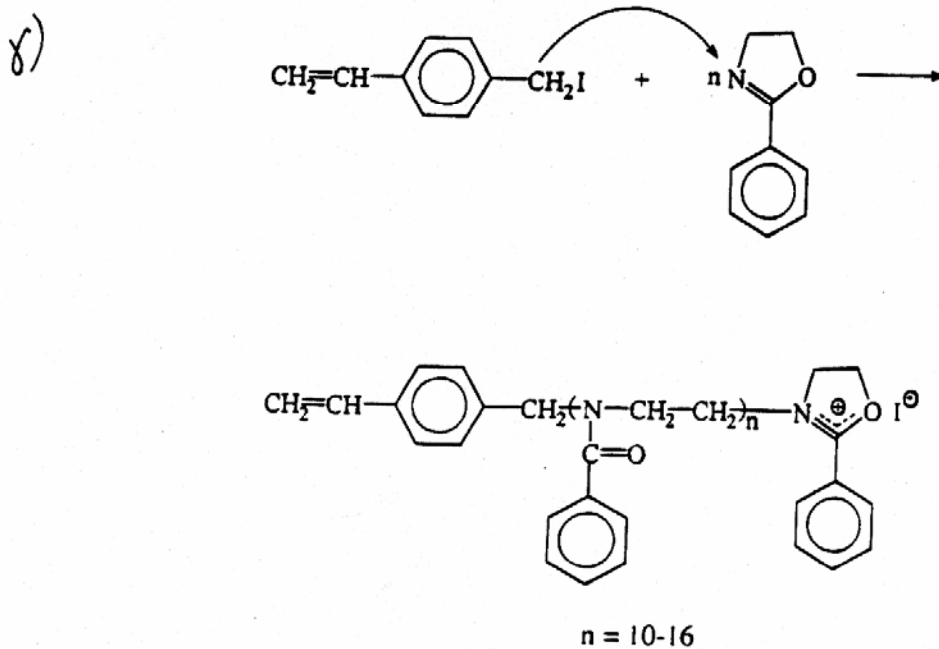
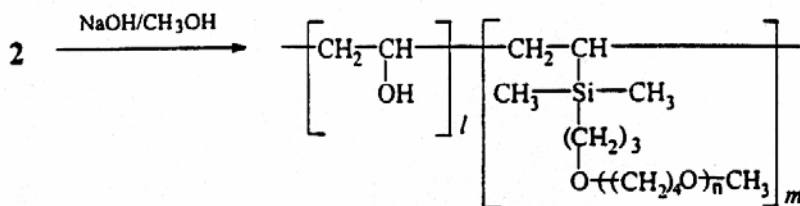
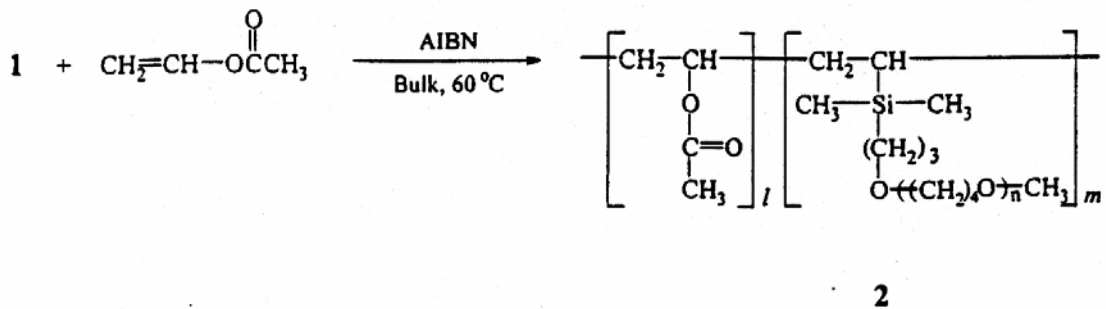
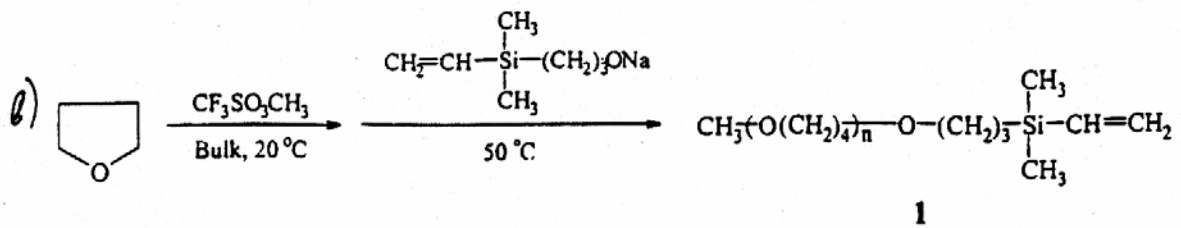


Σχήμα 5.47.: Μακρομονομερή από ριζικό πολυμερισμό.

γ) Κατιοντικός πολυμερισμός.

Δεν είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη μέθοδος, αφού σχετικά πρόσφατα αναπτύχθηκε ο ζωντανός κατιοντικός πολυμερισμός. Όπως και στον ανιοντικό πολυμερισμό χρησιμοποιούνται είτε δραστικοί απαρχητές, είτε δραστικά πυρηνόφιλα αντιδραστήρια τερματισμού για την εισαγωγή ομάδων, που μπορούν να πολυμερισθούν.

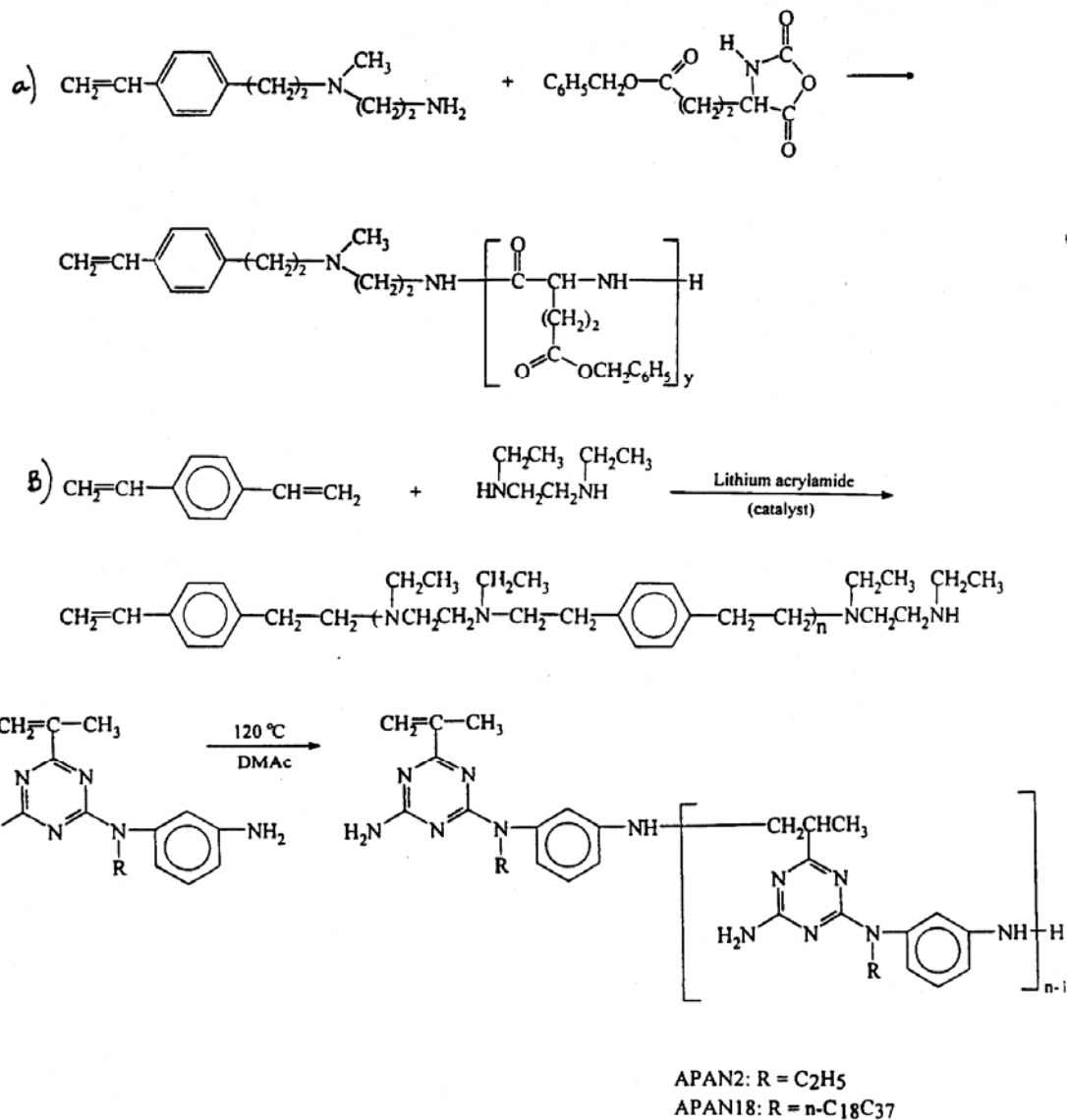




Σχήμα 5.48.: Μακρομονομερή από κατιοντικό πολυμερισμό.

δ) Σταδιακός πολυμερισμός.

Τα μακρομονομερή που παρασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή έχουν συνήθως ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, αλλά η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλη ποικιλία μονομερών, τα οποία δε μπορούν να πολυμεριστούν με άλλο τρόπο.

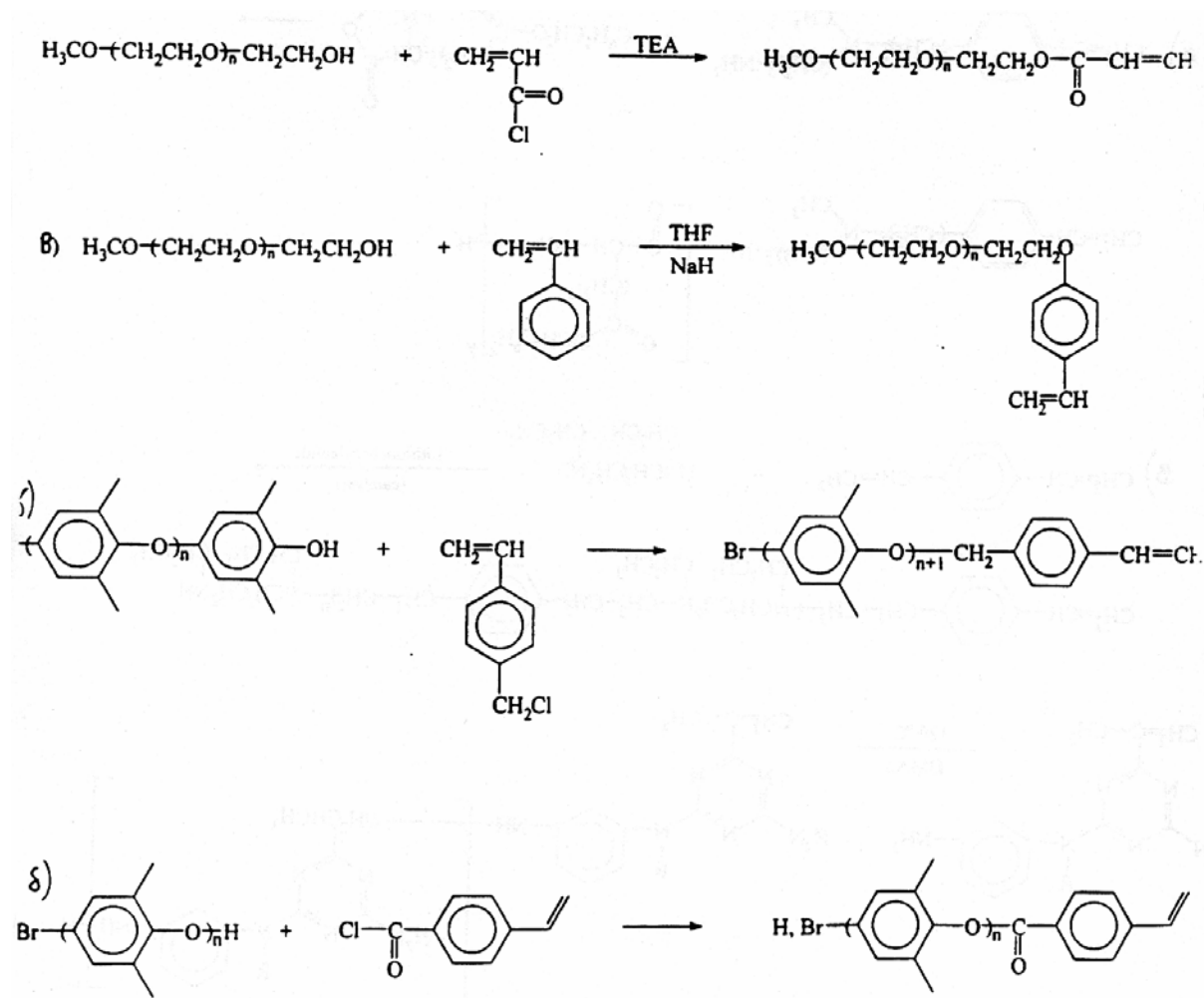


Σχήμα 5.49.: Μακρομονομερή από σταδιακό πολυμερισμό.

ε) Αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων.

Η πιο κοινή περίπτωση είναι αυτή του πολυαιθυλενοξειδίου και του πολυπροπυλενοξειδίου. Από τον τρόπο παρασκευής τους έχουν μία ή δύο ακραίες υδροξυλομάδες, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αντιδράσεις με αντιδραστήρια,

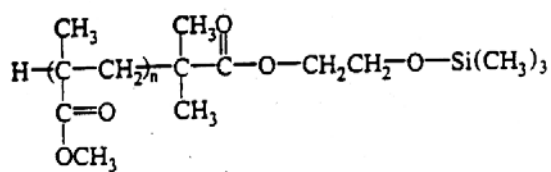
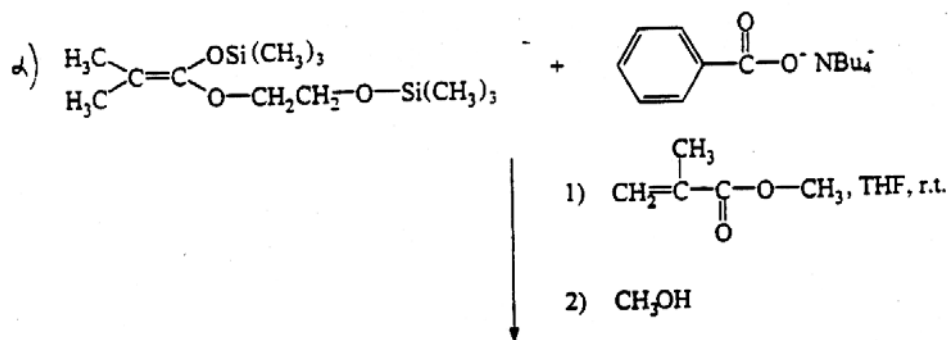
όπως τα ακρυλογλωρίδιο, μεθακρυλοϋλογλωρίδιο, p-βινυλοβενζυλογλωρίδιο, 4-βινυλοβενζοϋλογλωρίδιο κ.α. για τη σύνθεση των μακρομονομερών.



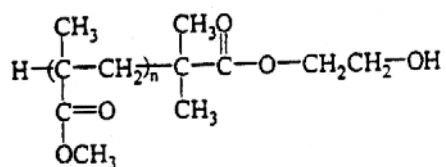
Σχήμα 5.50.: Μακρομονομερή από αντιδράσεις χαρακτηριστικών ομάδων.

στ) Πολυμερισμός μεταφοράς ομάδων.

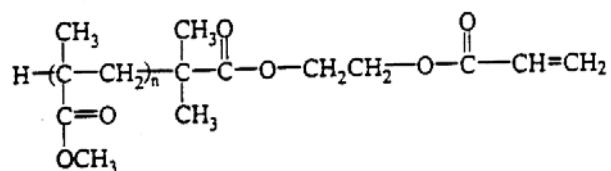
Η συνηθέστερη περίπτωση είναι η χρήση δραστικών απαρχητών για την εισαγωγή δραστικών ομάδων.

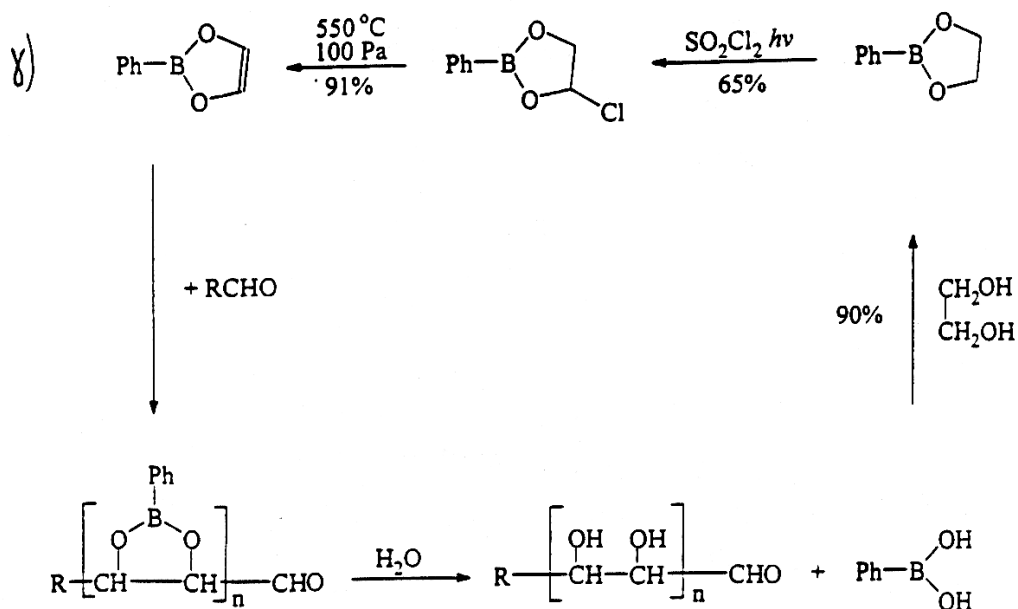
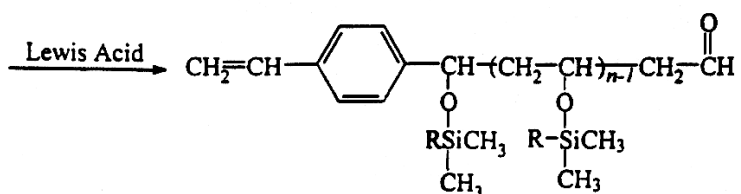
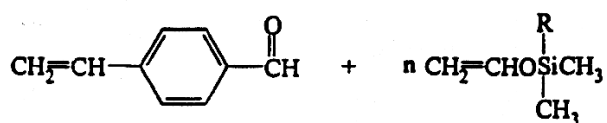
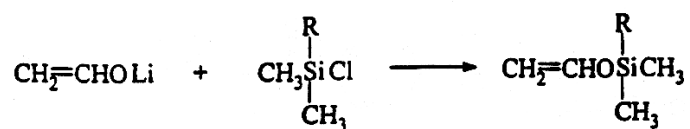
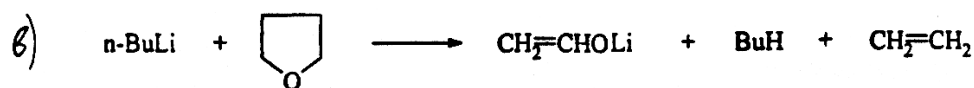


HCl in CH_3OH



$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$
 THF, Et_3N



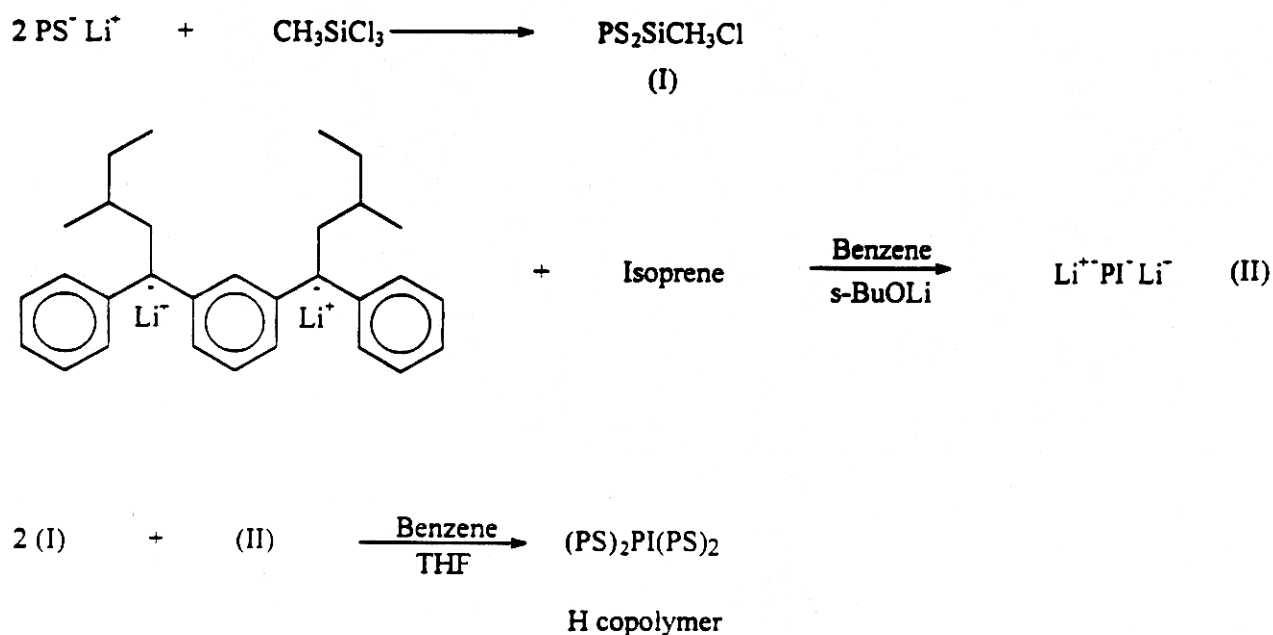


Σχήμα 5.51.: Μακρομονομερή από πολυμερισμό μεταφοράς ομάδων.

5.6. Άλλες αρχιτεκτονικές

Πέρα από τις δομές που έχουν αναφερθεί, άλλες περισσότερο πούμπλοκες δομές έχουν επίσης εμφανισθεί. Τέτοιες δομές είναι τα πολυμερή τύπου H (A_2BA_2), super H (A_3BA_3), rom-rom (A_5BA_5) και ομπρέλλας, τα κυκλικά ομο- και συμπολυμερή κ.α.

Πολυστυρένια τύπου H παρασκευάστηκαν αρχικά με τις τεχνικές ανιοντικού πολυμερισμού. Η μέθοδος αυτή επεκτάθηκε στη σύνθεση συμπολυμερών τύπου H με κύρια αλυσίδα PI και κλάδους PS (σχήμα 60).

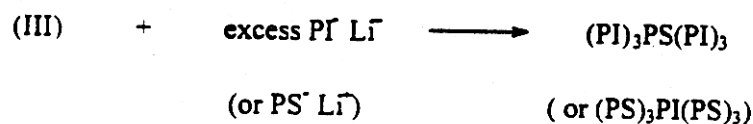
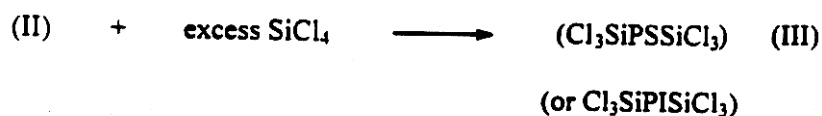
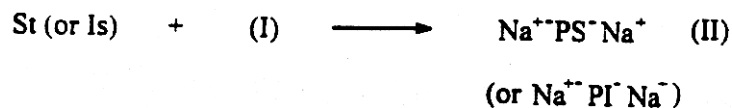
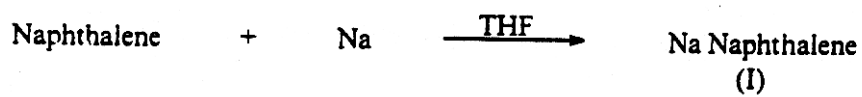


Σχήμα 5.59.: Σύνθεση συμπολυμερών τύπου H, $(\text{PS})_2\text{PI}(\text{PS})_2$.

Στοιχειομετρική ποσότητα PSLi αντιδρά με CH_3SiCl_3 , ώστε να παρασκευαστεί το διμερές $(\text{PS})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$. Χρησιμοποιώντας ως διδραστικό απαρχητή το προϊόν της αντίδρασης μεταξύ s-BuLi και διβενζοϋλοβενζολίου παρασκευάζεται διδραστικό PILi σε διαλύτη βενζόλιο. Αντίδραση του $(\text{PS})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ με το διδραστικό PI οδηγεί στη σύνθεση του τελικού προϊόντος.

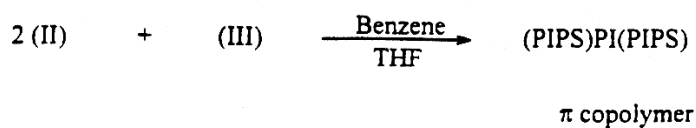
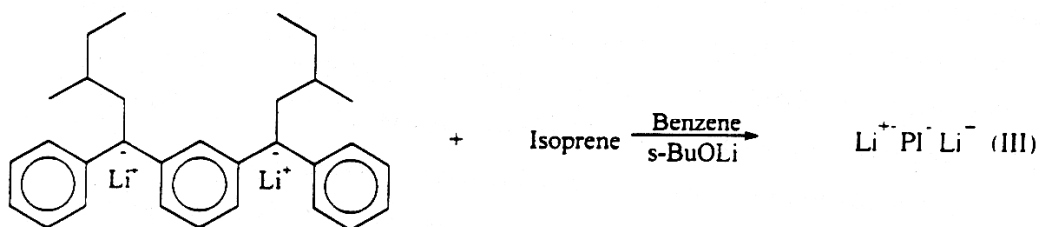
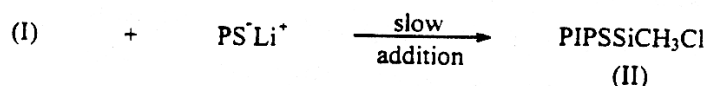
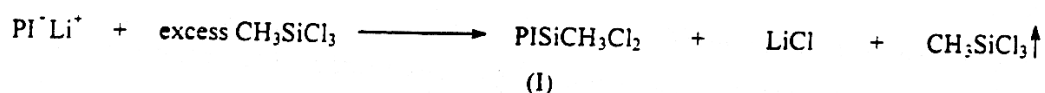
Αν χρησιμοποιηθεί SiCl_4 αντί του $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ ως αντιδραστήριο σύζευξης τότε παρασκευάζονται δομές τύπου super H. Εναλλακτικά ως διδραστικός απαρχητής μπορεί να χρησιμοποιηθεί το ναφθαλιδενονάτριο, όταν η κύρια αλυσίδα είναι το PS. Στην περίπτωση αυτή παρά τη χρήση THF, ως διαλύτη δεν επηρεάζεται η μικροδομή του παραγόμενου πολυμερούς, όπως στην περίπτωση των πολυδιενίων. Επίσης είναι δυνατό να αντιδράσει το διδραστικό PS με περίσσεια του SiCl_4 , ώστε να

παρασκευαστεί μία αλυσίδα PS με ακραίες ομάδες $-\text{SiCl}_3$. Οι ακραίες αυτές ομάδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύζευξη ζωντανών κλάδων PI οδηγώντας έτσι στη σύνθεση των πολυμερών τύπου super H.



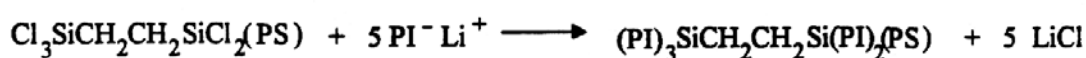
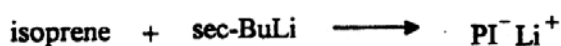
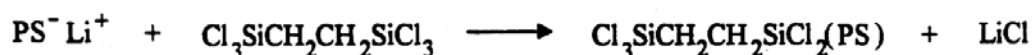
Σχήμα 5.60.: Σύνθεση συμπολυμερών τύπου super H, $(\text{PI})_3\text{PS} \text{(PI)}_3$.

Ανάλογη χημεία χρησιμοποιήθηκε και για τη σύνθεση συμπολυμερών τύπου π, όπου δύο αλυσίδες PS διαιρούν μία αλυσίδα PI σε τρία μέρη.



Σχήμα 5.61.: Σύνθεση συμπολυμερών τύπου π, $(\text{PIPS})\text{PI} \text{(PIPS)}$.

Επεκτείνοντας τη μέθοδο σύνθεσης των H και super H συμπολυμερών παρασκευάστηκαν και τα συμπολυμερή τύπου rom-rom (A₅BA₅) χρησιμοποιώντας ένα εξαδραστικό χλωροσιλάνιο, ως αντιδραστήριο σύζευξης.



Σχήμα 5.62.: Σύνθεση συμπλυμερών τύπου rom-rom (A₅BA₅).

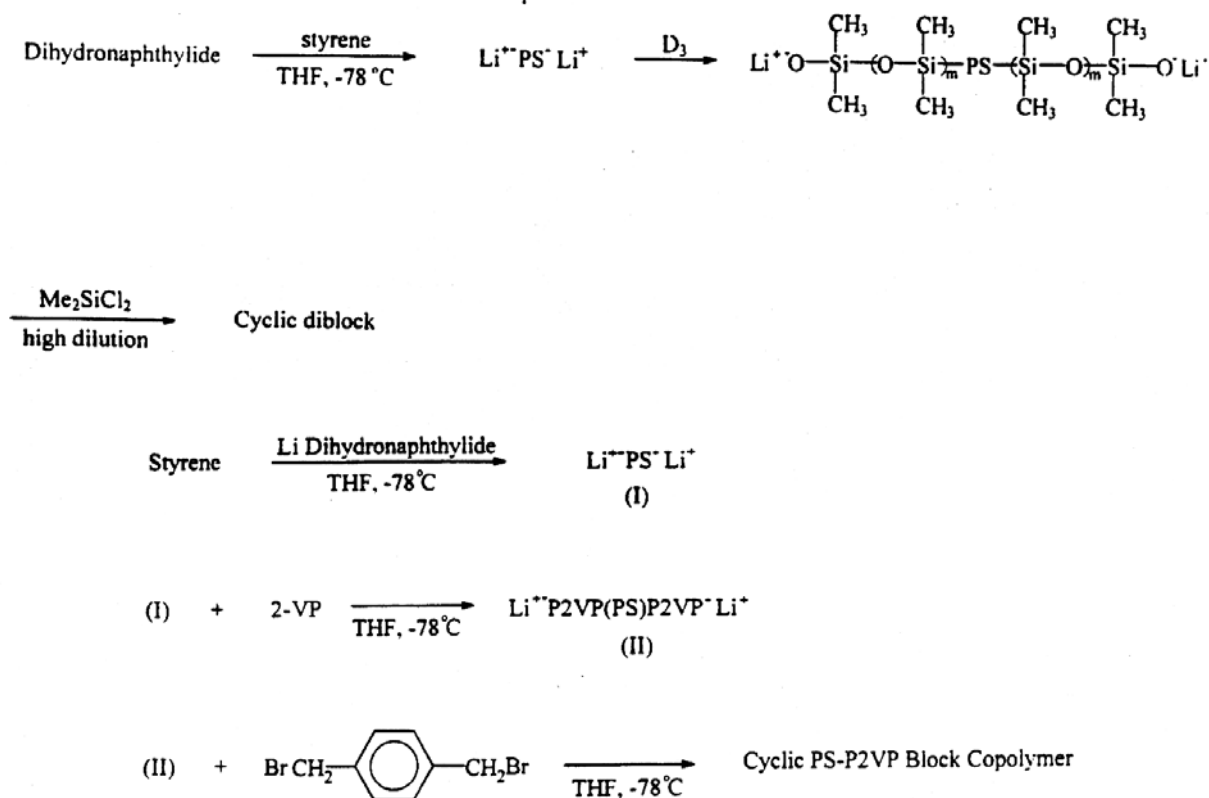
Συμπολυμερή τύπου ομπρέλλας και αστεροειδή συμπολυμερή τύπου ομπρέλλας με δομές AB_n και (AB_n)_m αντίστοιχα παρασκευάστηκαν με τεχνικές ανιοντικού πολυμερισμού (σχήμα 64).

Αρχικά παρασκευάζεται ένα κατά συστάδες συμπολυμερές πολυστυρενίου και 1,2-πολυβουταδιενίου. Η συστάδα του πολυβουταδιενίου είναι πολύ μικρή (περίπου 10 μονομερκές μονάδες), ενώ η 1,2 μικροδομή εξασφαλίζεται από την προσθήκη διπτεριδινοαιθανίου, το οποίο βρέθηκε ότι οδηγεί σε πολυμερισμό 1,2 του βουταδιενίου. Οι παραμένοντες διπλοί δεσμοί υφίστανται αντίδραση υδροπυριτίωσης για την εισαγωγή των ομάδων -Si(CH₃)Cl₂ ή -Si(CH₃)₂Cl. Αντίδραση σύζευξης του υδροπυριτιωμένου πολυμερούς με ζωντανό πολυβουταδιένιο ή πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) οδηγεί στο σχηματισμό συμπολυμερών τύπου ομπρέλλας.

Για την παρασκευή των αστεροειδών συμπολυμερών τύπου ομπρέλλας (σχήμα 5.63.) το ζωντανό συμπολυμερές 1,2-PBd-b-PS συζεύχθηκε με κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης για να σχηματίσει αστεροειδές συμπολυμερές κατά συστάδες. Στη συνέχεια ακολούθησε η υδροπυριτίωση και η σύζευξη με ζωντανό πολυβουταδιένιο ή πολυ(2-βινυλοπυριδίνη).

Το μόνο μειονέκτημα της πορείας αυτής είναι ότι δεν υπάρχει απόλυτος έλεγχος στην αντίδραση υδροπυριτίωσης με αποτέλεσμα να μη μπορεί να προκαθορισθεί ο ακριβής αριθμός των κλάδων των συμπολυμερών τύπου ομπρέλλας.

Μία ενδιαφέρουσα κατηγορία πολυμερών είναι τα κυκλικά πολυμερή. Συνήθως παρασκευάζονται με τη χρήση διδραστικού απαρχητή και ενδομοριακή σύζευξη των δύο ζωντανών άκρων με ένα διδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης (π.χ. $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, 1,4-δι(χλωρομεθυλο)βενζόλιο κλπ.). Το κρίσιμο σημείο της διαδικασίας σύνθεσης είναι η αντίδραση κυκλοποίησης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται πολύ αραιά διαλύματα των διδραστικών πολυμερών, ώστε να κυριαρχεί η ενδομοριακή αντίδραση σύζευξης και όχι οι αντιδράσεις συμπύκνωσης, που οδηγούν σε προϊόντα μεγάλου μοριακού βάρους. Χαρακτηριστικά παραδείγματα κυκλικών κατά συστάδες συμπολυμερών δίνονται στο σχήμα 5.66.



Σχήμα 5.66.: α) Σύνθεση κυκλικού PS-b-P2VP, β) Σύνθεση κυκλικού PS-b-PDMS.

6. Διαστάσεις και Ευκαμψία Μακρομοριακών Αλυσίδων

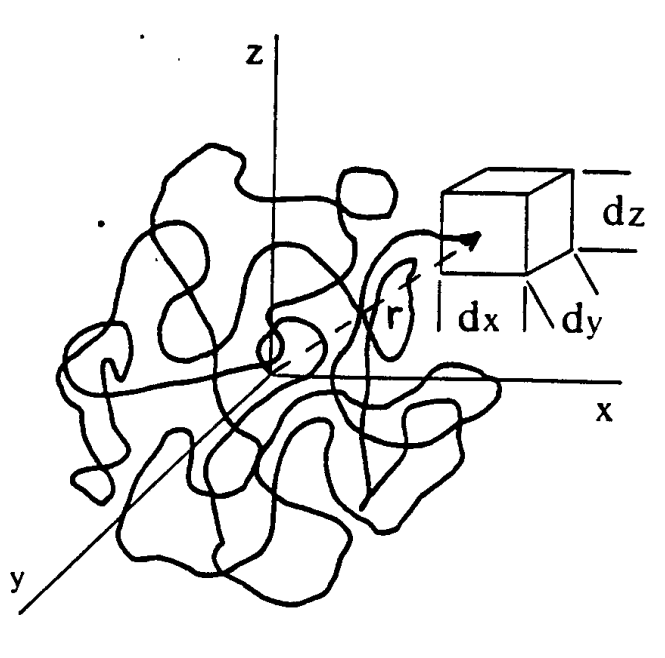
Οι ιδιότητες των μακρομορίων επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος και το σχήμα που καταλαμβάνουν σε διάλυμα ή σε τήγμα. Ένας από τους παράγοντες που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις διαστάσεις των μακρομοριακών αλυσίδων είναι η ευκαμψία. Συνεπώς είναι πολύ σημαντικό να γίνει τόσο θεωρητικός όσο και πειραματικός προσδιορισμός των παραμέτρων αυτών, αφού έτσι θα μπορεί να γίνει πρόβλεψη πολλών ιδιοτήτων των πολυμερών. Πολλές μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί για την εύρεση των διαστάσεων και της ευκαμψίας των πολυμερών. Οι περισσότερες από αυτές στηρίζονται σε μελέτες αραιών διαλυμάτων, όπως η σκέδαση φωτός και η ιξωδομετρία.

6.1. Μέσες διαστάσεις μακρομορίων

Κατά τη συνθετική διαδικασία παρασκευάζονται πολυμερή με διαφορετικά μήκη, δηλαδή χαρακτηρίζονται από κατανομές μοριακών βαρών. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι κάθε πολυμερές μπορεί να πάρει διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο εξαιτίας των θερμικών κινήσεων σημαίνει ότι οι διαστάσεις μπορούν να περιγραφούν μόνο ως μέσες τιμές χρησιμοποιώντας κατάλληλη στατιστική ανάλυση.

Δύο τέτοιες χαρακτηριστικές μέσες τιμές είναι η απόσταση από άκρο σε άκρο (end-to-end distance), $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ και η μέση γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration) $\langle s^2 \rangle^{1/2}$.

Η πρώτη απόσταση εκφράζει την απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας. Ως διανυσματικό μέγεθος η μέση τιμή του μεγέθους είναι μηδενική, λόγω της τυχαίας κίνησης της αλυσίδας προς όλες τις διευθύνσεις. Για το λόγο αυτό λαμβάνεται η μέση τιμή των τετραγώνων της απόστασης από άκρο σε άκρο. Ενώ η πρώτη μέση τιμή αντιστοιχεί στις διαφορετικές διαμορφώσεις μίας αλυσίδας, η δεύτερη μέση τιμή αντιστοιχεί στη συνολική μέση τιμή που αναφέρεται σε όλες τις αλυσίδες. Η τετραγωνική ρίζα της μέσης αυτής τιμής αντιπροσωπεύει το μέσο μέτρο της απόστασης από άκρο σε άκρο για όλες τις πολυμερικές αλυσίδες (σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1: Απόσταση από άκρο σε άκρο

Η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως η μέση απόσταση των στοιχειωδών μονάδων i μιας πολυμερικής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της. Αν η αλυσίδα αποτελείται από n τέτοιες στοιχειώδεις μονάδες τότε η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_i (s_i)^2 \quad (1)$$

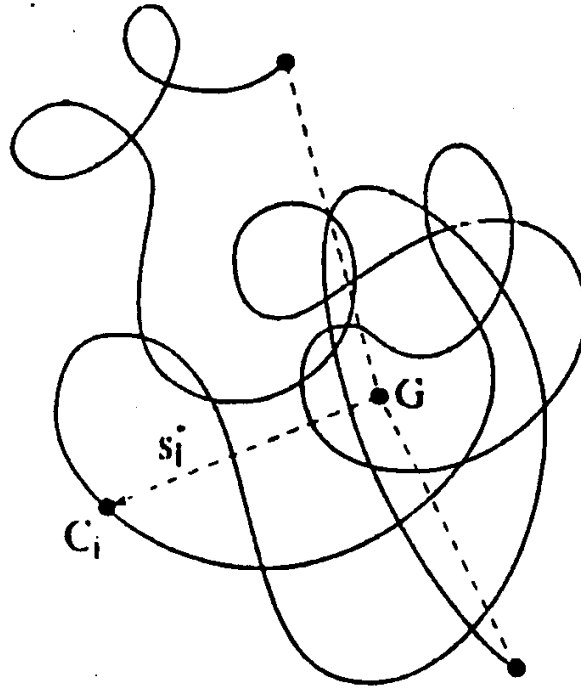
όπως φαίνεται στο σχήμα 6.2: Ο μέσος όρος για όλες τις διαμορφώσεις της αλυσίδας είναι:

$$\overline{s^2} = \frac{1}{n} \sum_i (\overline{s_i^2}) \quad (2)$$

Τέλος ο μέσος όρος για όλες τις αλυσίδες εκφράζεται ως $\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$, για να αποτελεί μέτρο των πραγματικών διαστάσεων των αλυσίδων. Αποδεικνύεται ότι τα δύο μεγέθη που ορίστηκαν παραπάνω συνδέονται μεταξύ τους με την απλή σχέση:

$$\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle \overline{s^2} \rangle^{1/2} \quad (3)$$

Η σχέση αυτή ισχύει για τυχαία σπειρώματα γραμμικών αλυσίδων και όταν δεν εμφανίζονται φαινόμενα αποκλειόμενου όγκου (excluded volume effects).

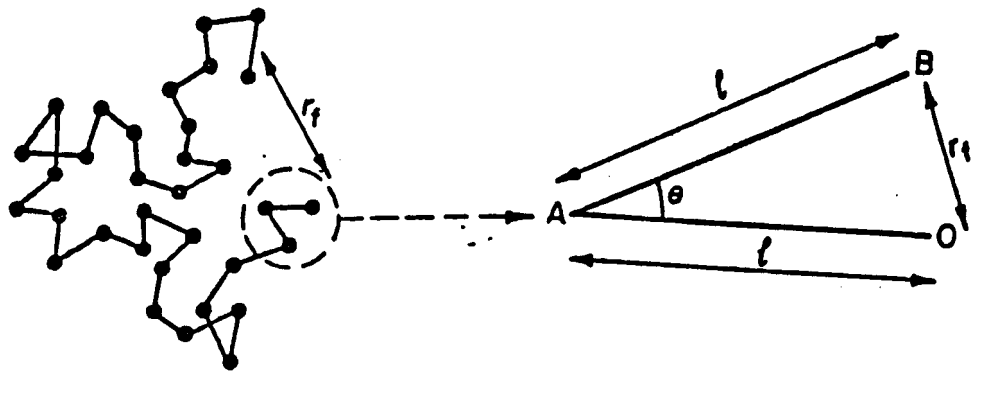


Σχήμα 2: Γυροσκοπική ακτίνα (G: κέντρο βάρους μακρομορίου, s_i : απόσταση κέντρου βάρους από το σημείο της αλυσίδας C_i)

6.2. Θεωρητικός προσδιορισμός των μακρομοριακών διαστάσεων

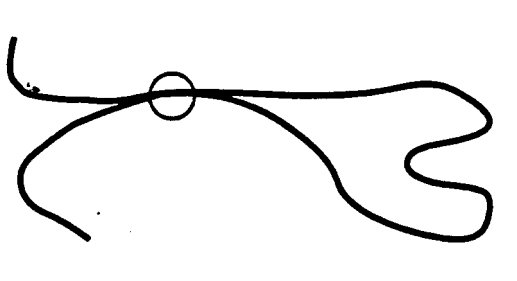
Η απλούστερη περιγραφή μιας μακρομοριακής αλυσίδας μπορεί να γίνει με τη στατιστική του τυχαίου περιπάτου (random walk statistics). Θεωρείται ότι η αλυσίδα αποτελείται από n στοιχειώδη τμήματα τα οποία συνδέονται με δεσμούς μήκους l . Σύμφωνα με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model) δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τις γωνίες των δεσμών ή τις περιστροφές γύρω από τους δεσμούς. Με άλλα λόγια η αλυσίδα είναι πλήρως ελεύθερη χωρίς να υπάρχουν κάποιοι περιοριστικοί παράγοντες. Η απεικόνιση μιας τέτοιας αλυσίδας δίνεται στο σχήμα 6.3. Στην περίπτωση αυτή η απόσταση από άκρο σε άκρο r_1 δίνεται από τη σχέση:

$$r_1^2 = nl^2 \quad (4)$$



Σχήμα 6.3: Μοντέλο του τυχαίου περιπάτου. Αναπαράσταση αλυσίδας που προέρχεται από 32 βήματα μήκους l .

Ωστόσο το απλό αυτό συμπέρασμα δεν είναι ρεαλιστικό, εφόσον υπάρχουν περιορισμοί ως προς τις γωνίες μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας, ως προς τις περιστροφές γύρω από απλούς δεσμούς και παράλληλα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ή τμημάτων αυτών. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε μικρής (short range interactions) και μεγάλης εμβέλειας (long range interactions). Αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας είναι αυτές που οφείλονται σε γειτονικές δομικές ομάδες και μπορεί να είναι φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, όταν υπάρχουν γειτονικές ογκώδεις ομάδες ή ηλεκτροστατικής φύσης αν υπάρχουν φορτισμένες ή πολωμένες γειτονικές ομάδες. Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας περιλαμβάνουν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας μακρομοριακής αλυσίδας, τα οποία βρίσκονται αρκετά μακριά μεταξύ τους, αλλά λόγω της κίνησης του μακρομορίου μπορεί να βρεθούν κοντά το ένα στο άλλο (σχήμα 6.4). Επίσης περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας και μορίων διαλύτη.

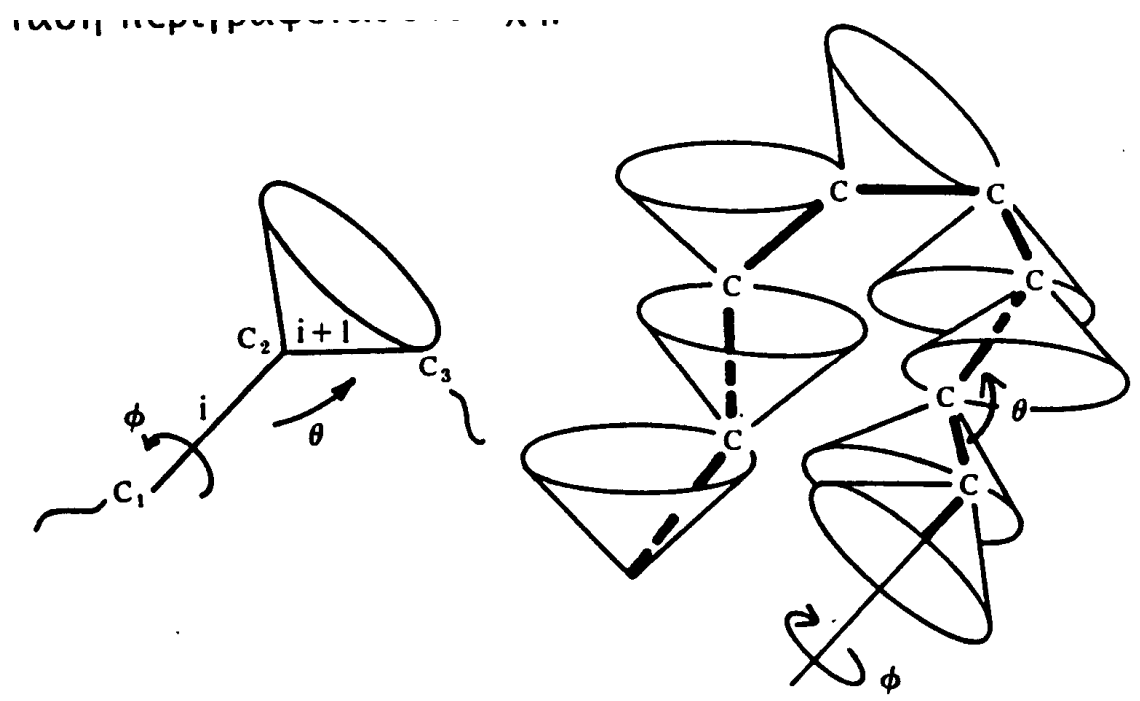


Σχήμα 6.4: Αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας μεταξύ τμημάτων της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας.

Η εισαγωγή των αλληλεπιδράσεων αυτών οδηγεί σε αύξηση των διαστάσεων των μακρομορίων. Από θεωρητικής άποψης είναι ευκολότερο να ληφθούν αρχικά υπόψιν οι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας. Θεωρώντας ως θ τη γωνία μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την κύρια αλυσίδα η εξίσωση (4) τροποποιείται ως εξής:

$$\langle r^2 \rangle_{of} = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (5)$$

Σε μια τέτοια αλυσίδα τα άτομα της κύριας αλυσίδας τοποθετούνται έτσι ώστε μεταξύ τους να υπάρχει γωνία θ και κάθε δεσμός είναι ελεύθερος να περιστραφεί στον κώνο σθένους του ατόμου της κύριας αλυσίδας. Για ανθρακική αλυσίδα αυτή η κατάσταση περιγράφεται στο σχήμα 6.5.



Σχήμα 6.5: Πολυμερική αλυσίδα με καθορισμένη γωνία θ μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας και ελεύθερη περιστροφή γύρω από τους δεσμούς αυτούς.

Έτσι για αλυσίδα πολυαιθυλενίου με γωνία μεταξύ των ατόμων άνθρακα $\theta \approx 109^\circ$ και $\cos \theta \approx -1/3$ η (5) ανάγεται στην:

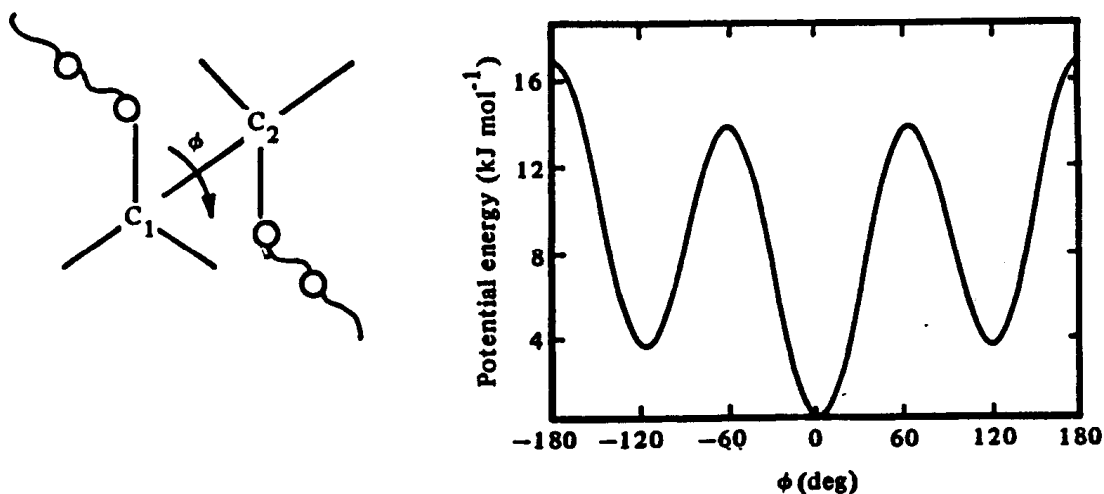
$$\langle r^2 \rangle_{of} = 2nl^2 \quad (6)$$

Αυτό σημαίνει ότι σύμφωνα με τη θεωρία αυτή το πολυαιθυλένιο έχει διπλάσιες διαστάσεις απ' ό,τι στο μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (εξίσωση 4).

Είναι γνωστό ότι, όπως και στην απλή περίπτωση του βουτανίου οι στερεοχημικές απώσεις εμποδίζουν την ελεύθερη περιστροφή γύρω από έναν απλό δεσμό. Έτσι κάποιες γωνίες περιστροφής οδηγούν σε σταθερότερες ενεργειακά διαμορφώσεις. Το ενεργειακό διάγραμμα που αφορά την περιστροφή γύρω από το δεσμό C–C στο πολυαιθυλένιο δίνεται στο σχήμα 6.6. Ο επιπλέον αυτός περιορισμός λόγω της ύπαρξης προτιμητέων γωνιών περιστροφής οδηγεί στην παρακάτω έκφραση της απόστασης από άκρο σε άκρο:

$$\langle \overline{r^2} \rangle_0 = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (7)$$

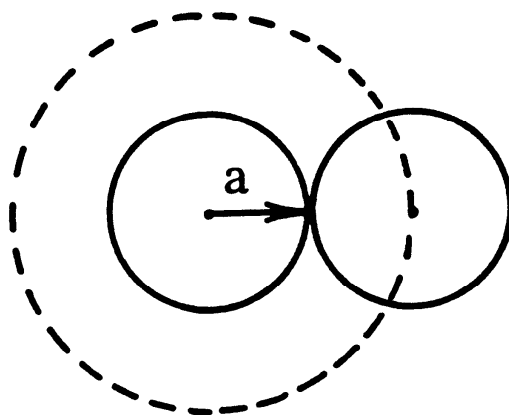
όπου το $\langle \cos \phi \rangle$ αντιστοιχεί στη μέση τιμή συνημιτόνου της γωνίας περιστροφής ϕ . Οι διαστάσεις που προκύπτουν από την εξίσωση (7) χαρακτηρίζονται ως αδιατάρακτες διαστάσεις (unperturbed dimensions) και αποτελούν χαρακτηριστική παράμετρο για κάθε πολυμερές. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι αδιατάρακτες διαστάσεις προκύπτουν θεωρώντας ότι οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι αμελητέες.



Σχήμα 6.6: Ενεργειακό διάγραμμα που αφορά την περιστροφή γύρω από τον απλό δεσμό C-C.

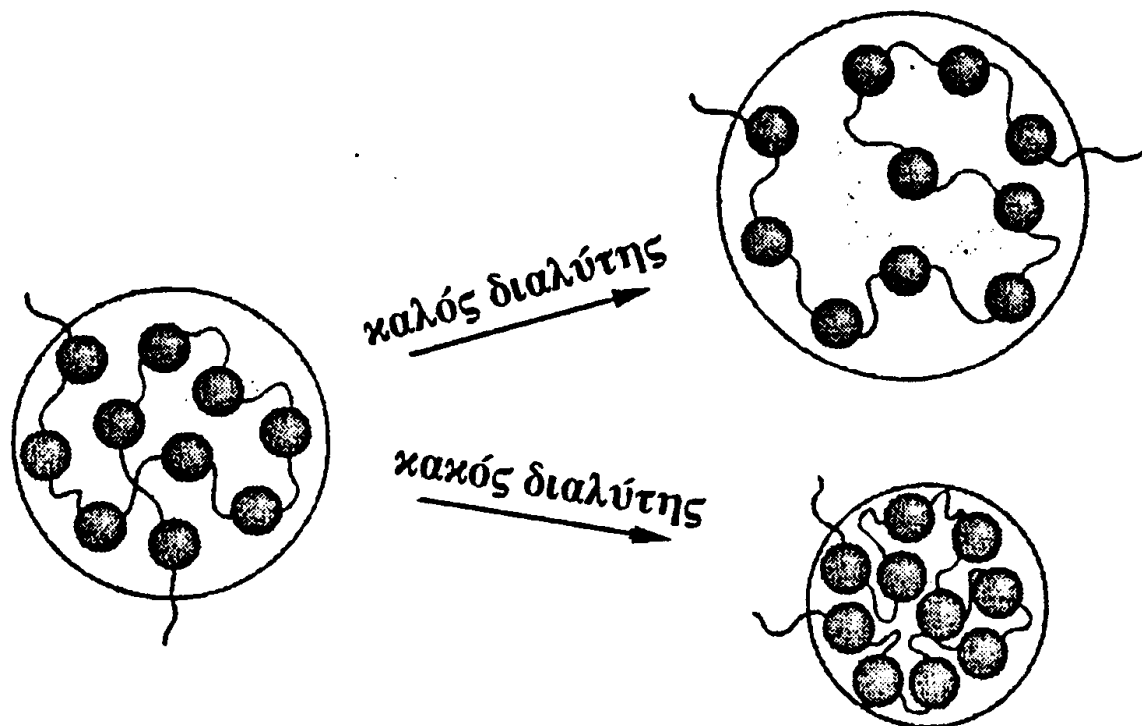
Η σημαντικότερη συνιστώσα των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας είναι οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – διαλύτη. Η παρουσία τους οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση των μακρομοριακών διαστάσεων, λόγω του φαινομένου του αποκλειόμενου όγκου. Με τον όρο αυτό χαρακτηρίζεται ο όγκος στον οποίο δεν είναι δυνατό να βρεθεί το κέντρο βάρους ενός μακρομορίου εξαιτίας της ύπαρξης γειτονικών

μακρομορίων. Μια απεικόνιση του όγκου αυτού θεωρώντας τις αλυσίδες ως σφαίρες δίνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 6.7: Αποκλειόμενος όγκος.

Όσο περισσότερες είναι οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς διαλύτη τόσο πιο καλός είναι ο διαλύτης για το συγκεκριμένο πολυμερές και τόσο περισσότερο το διογκώνει, δηλαδή αυξάνει τις διαστάσεις του. Στην περίπτωση που ο διαλύτης δεν αλληλεπιδρά με το πολυμερές εκδιώκεται από αυτό με αποτέλεσμα τη συρρίκνωση του μακρομορίου. Αν οι αλληλεπιδράσεις είναι τέτοιες, ώστε το πολυμερές να υπακούει στην εξίσωση (7), δηλαδή να βρίσκεται στις αδιατάρακτες διατάσεις τότε η κατάσταση αυτή αναφέρεται ως συνθήκη $-\theta$. Ο διαλύτης στον οποίο παρατηρείται αυτό το φαινόμενο καλείται διαλύτης $-\theta$ και η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει θερμοκρασία $-\theta$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τη θερμοκρασία- θ βελτιώνεται η ποιότητα του διαλύτη και το πολυμερές διογκώνεται, ενώ σε μικρότερες θερμοκρασίες το πολυμερές καταβυθίζεται. Θερμοδυναμικά ως συνθήκη $-\theta$ ορίζεται εκείνη η κατάσταση στην οποία ο δεύτερος συντελεστής virial είναι μηδέν, δηλαδή $A_2 = 0$. Απεικόνιση της συμπεριφοράς ενός καλού και ενός κακού διαλύτη δίνεται στο σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.8: Επίδραση καλού και κακού διαλύτη στις διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας.

6.3. Ευκαμψία μακρομορίου

Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων είναι η ευκαμψία τους, δηλαδή τη ευκολία με την οποία μπορούν να αλλάζουν διαμορφώσεις στο διάλυμα ή στο τήγμα. Έτσι τα εύκαμπτα πολυμερή (flexible polymers) μπορούν να αποκτήσουν πολλές διαμορφώσεις σε διάλυμα και χαρακτηρίζονται ως τυχαία σπειράματα (random coils), ενώ τα δύσκαμπτα πολυμερή (rigid polymers) δεν έχουν τέτοια δυνατότητα και χαρακτηρίζονται ως άκαμπτοι κύλινδροι (rigid rods) ή άκαμπτες έλικες. Η εύρεση της ευκαμψίας των μακρομορίων γίνεται με τη χρήση διαφόρων παραμέτρων που περιλαμβάνουν όρους ικανούς να προσδιοριστούν πειραματικά.

Η απλούστερη παράμετρος για την περιγραφή της ευκαμψίας είναι ο παράγοντας διαμόρφωσης (conformation factor), σ , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$\sigma = \frac{\langle \overline{r^2} \rangle_0^{1/2}}{\langle \overline{r^2} \rangle_{of}^{1/2}} \quad (8)$$

Πρόκειται δηλαδή για το λόγο των αδιατάρακτων διαστάσεων της πολυμερικής αλυσίδας, που μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά, ως προς τις θεωρητικά εκτιμώμενες διαστάσεις λαμβάνοντας υπόψη μόνο τη γωνία θ μεταξύ των ατόμων που αποτελούν την κυρία αλυσίδα. Ο παράγοντας αυτός είναι ένα μέτρο της αύξησης των διαστάσεων της αλυσίδας εξαιτίας των περιορισμών στην περιστροφή. Κατά συνέπεια είναι πάντα $\sigma > 1$. Όσο πιο μεγάλη η τιμή του σ τόσο πιο μεγάλες είναι οι αδιατάρακτες διαστάσεις του πολυμερούς ως προς τις θεωρητικά προσδιοριζόμενες, δηλαδή τόσο πιο μεγάλοι θα είναι οι περιορισμοί στην περιστροφή των ατόμων της κύριας αλυσίδας. Συνεπώς ο αριθμός των διαμορφώσεων που θα παίρνει η αλυσίδα είναι μικρός και άρα θα είναι άκαμπτη. Αντίθετα, όσο μικρότερη η τιμή του σ τόσο πιο εύκαμπτη θα είναι η μακρομοριακή αλυσίδα. Από τα παραπάνω συνάγεται ότι τα εύκαμπτα πολυμερή έχουν μικρότερες αδιατάρακτες διαστάσεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα άκαπτα πολυμερή (πολυμερή με ίδιες $\langle \overline{r^2} \rangle_{of}$). Έτσι σε διάλυμα καταλαμβάνουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο και έχουν μικρότερο ιξώδες. Η τιμή του παράγοντα διαμόρφωσης, σ , επηρεάζεται σημαντικά από τη χημική φύση και τη στερεοχημεία των δομικών μονάδων. Συγκρίνοντας διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες είναι δυνατό να προκύψουν συμπεράσματα για την σχετική μεταβολή των τιμών του σ . Σε μια ομόλογη σειρά βινυλικών πολυμερών οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την ευκαμψία είναι ο όγκος της πλευρικής ομάδας και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλευρικών ομάδων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος της πλευρικής ομάδας και όσο ισχυρότερες οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους τόσο μεγαλύτερη είναι η δυσκολία περιστροφών και αναδιπλώσεων της αλυσίδας και άρα τόσο πιο δύσκαμπτη θα είναι αυτή. Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα:

α) πολυπροπυλένιο, PP

πολυβουτυλένιο-1, PB $\sigma_{PP} < \sigma_{PB}$

β) πολυστυρένιο, PS

πολυ(βινυλοναφθαλίνιο) PVN $\sigma_{PS} < \sigma_{PVN}$

γ) πολυστυρένιο, PS

πολυ(βινυλοκυκλοεξάνιο) PVCH $\sigma_{PS} < \sigma_{PVCH}$

Η εισαγωγή ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα επηρεάζει την ευκαμψία. Έτσι ο δεσμός $-C-O$ είναι πιο εύκαμπτος από το δεσμό $-C-C-$. Συνεπώς το πολυαιθυλενοξείδιο είναι πιο εύκαμπτο από το πολυαιθυλένιο:

Πολυαιθυλενοξείδιο PEO

Πολυαιθυλένιο, PE $\sigma_{PEO} < \sigma_{PE}$

Η ύπαρξη πολλαπλών δεσμών (διπλών ή τριπλών) στην δομική μονάδα καθιστά το πολυμερές πιο εύκαμπτο. Αυτό συμβαίνει, γιατί στον πολλαπλό δεσμό ο αριθμός των υποκαταστατών είναι μικρότερος και άρα μία πιθανή αναδίπλωση της αλυσίδας είναι ευκολότερη απ' ό,τι στον απλό δεσμό. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα του PE και του πολυβουταδιενίου 1, 4:

Πολυβουταδιένιο 1,4 PBd 1,4

Πολυαιθυλένιο, PE $\sigma_{PBd 1,4} < \sigma_{PE}$

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει την ευκαμψία είναι η τακτικότητα του πολυμερούς. Γενικά τα ευτακτικά πολυμερή (ισοτακτικά ή συνδιοτακτικά) είναι πιο δύσκαμπτα από τα ατακτικά, γιατί σ' αυτά υπάρχουν μεγαλύτερα ενεργειακά φράγματα περιστροφής.

Εκτός από τον παράγοντα διαμόρφωσης σ , για εύκαμπτα πολυμερή χρησιμοποιείται και ο χαρακτηριστικός λόγος (Characteristic ratio), C_∞ που εισήγαγε ο Flory και ορίζεται από τη σχέση:

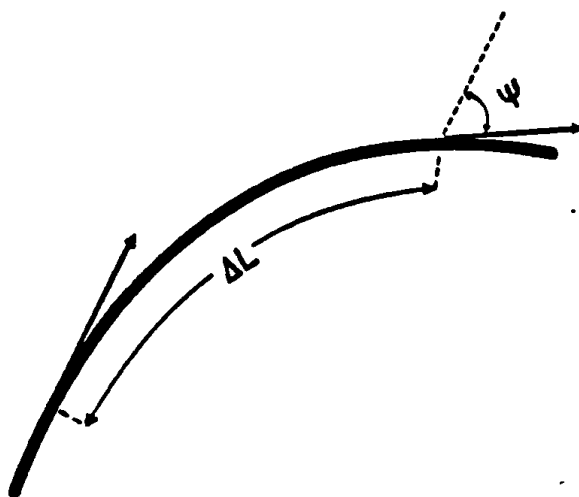
$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nM} \cdot \frac{m}{l^2} \quad (9)$$

όπου n ο αριθμός των δεσμών της κύριας αλυσίδας ($n=2$ για βινυλικά πολυμερή), l το μήκος των δεσμών αυτών, M το μοριακό βάρος του πολυμερούς και m το μοριακό βάρος ανά δεσμό κύριας αλυσίδας. Σύμφωνα με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (εξίσωση 4) θα ισχύει: $C_\infty = 1$. Με την εισαγωγή των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας παρουσιάζονται αποκλίσεις απ' αυτή τη συμπεριφορά και έτσι πάντα $C_\infty > 1$. Όπως και στον παράγοντα σ , όσο μεγαλύτερη η τιμή του C_∞ τόσο περισσότερο δύσκαμπτη η πολυμερική αλυσίδα. Συγκεκριμένα για τετραεδρικό άτομο άνθρακα κύριας αλυσίδας οι παράμετροι C_∞ και σ συνδέονται με τη σχέση:

$$C_\infty = 2 \sigma^2 \quad (10)$$

Γενικά προτιμάται η χρήση του C^∞ , γιατί μικρές αλλαγές στις γωνίες των δεσμών (η γνώση των οποίων είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της $\langle r^2 \rangle_{of}$ μπορεί να οδηγήσουν σε μεγάλες αλλαγές στην τιμή του σ και πολλές φορές οι γωνίες αυτές δεν είναι γνωστές με μεγάλη ακρίβεια.

Οι λιγότερο εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες περιγράφονται χρησιμοποιώντας το μοντέλο της σκωληκοειδούς αλυσίδας (work like chain model) που εισήγαγαν οι Kratky και Porod. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η πολυμερική αλυσίδα περιγράφεται ως ημιεύκαμπτο νήμα (ή σκουλήκι) με ολικό μήκος (contour length) L και με συνεχή καμπυλότητα. Η αλυσίδα υποδιαιρείται σε n στοιχεία μήκους ΔL τα οποία συνδέονται με μία συμπληρωματική γωνία Ψ , όπως δείχνει το επόμενο σχήμα.



Σχήμα 6.9: Μοντέλο σκωληκοειδούς αλυσίδας.

Το μήκος μνήμης (persistence length) q ορίζεται από τη σχέση:

$$q = \lim_{\substack{\Delta L \rightarrow 0 \\ \Psi \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta L}{1 - \cos \Psi} \right) \quad (11)$$

Πρόκειται για ένα μέτρο των στοιχείων του πολυμερούς να "θυμούνται" την κατεύθυνση των γειτονικών τους στοιχείων στην αλυσίδα. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του q όσο πιο δύσκαμπτη είναι η πολυμερική αλυσίδα. Ο Flory έδειξε ότι τα C^∞ και q συνδέονται με τη σχέση:

$$C^\infty = \frac{2q}{l} - 1 \quad (12)$$

Ένα άλλο μέγεθος που σχετίζεται με την ευκαμψία των μακρομορίων είναι ο συντελεστής επέκτασης (expansion factor), α ο οποίος συνδέει τις διαστάσεις που καταλαμβάνει η αλυσίδα σε καλό διαλύτη, $\langle \overline{r^2} \rangle$ με τις αδιατάρακτες διαστάσεις, $\langle \overline{r^2} \rangle_o$, που λαμβάνονται σε συνθήκες-θ:

$$\alpha = \frac{\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2}}{\langle \overline{r^2} \rangle_o^{1/2}} \quad (13)$$

Αναφέρθηκε ήδη ότι λόγω των αλληλεπιδράσεων αποκλειόμενου όγκου οι διαστάσεις σε καλό διαλύτη είναι πάντα μεγαλύτερες, απ' ό,τι σε συνθήκες-θ, δηλαδή πάντα $\alpha > 1$. Η τιμή του συντελεστή επέκτασης εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τη φύση του διαλύτη.

6.4. Πειραματικός προσδιορισμός της ευκαμψίας των μακρομορίων

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο γίνεται με τη χρήση των τεχνικών σκέδασης φωτός και ιξωδομετρίας. Από τον ορισμό των παραμέτρων σ και C_∞ γίνεται σαφές ότι απαιτείται ο προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων του μακρομορίου. Οι μετρήσεις αυτές μπορούν να γίνουν απ' ευθείας σε συνθήκες θ ή σε μέτριους διαλύτες απ' όπου με τη βοήθεια κάποιων προσεγγιστικών σχέσεων μπορούν να υπολογιστούν οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

A. Σκέδαση φωτός

Με σκέδαση φωτός σε συνθήκες θ μπορεί να γίνει απ' ευθείας προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας $\langle \overline{s^2} \rangle_o$ χρησιμοποιώντας το διάγραμμα Zimm και τη σχέση:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \frac{\langle \overline{s^2} \rangle}{\overline{M}_w} \eta \mu^2 \frac{\theta}{2} + 2A_2c \quad (14)$$

όπου:

K = οπτική σταθερά

ΔR_θ = μεταβολή του συντελεστή Rayleigh

\overline{M}_w = μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος

λ = μήκος κύματος προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$A_2 =$ δεύτερος συντελεστής virial ($A_2 = 0$ σε συνθήκες θ)

$c =$ συγκέντρωση διαλύματος

Από τη σχέση (3) με γνωστή την $\langle \overline{s^2} \rangle_o$ προσδιορίζεται η απόσταση από άκρο σε άκρο $\langle \overline{r^2} \rangle_o$.

Ο προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων με σκέδαση φωτός γίνεται με ακρίβεια για δείγματα μεγάλου μοριακού βάρους. Για μικρά μοριακά βάρη μπορεί εναλλακτικά να χρησιμοποιηθεί η τεχνική της σκέδασης νετρονίων σε μικρή γωνία (small angle neutron scattering) SANS. Όμως η μέθοδος αυτή απαιτεί τη χρήση πολυμερών επισημασμένων με βαρέα άτομα (π.χ. δευτέριο αντί υδρογόνου) και πολύπλοκη οργανολογία (πυρηνικοί αντιδραστήρες). Έτσι η χρήση της μεθόδου δεν είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη.

Η εργασία σε συνθήκες- θ δεν είναι γενικά εύκολη και απαιτεί εμπειρία και πειραματική δεξιότητα. Για το λόγο αυτό πολλές φορές προτιμάται ο υπολογισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων από μετρήσεις σε μέτριους διαλύτες σύμφωνα με τη μέθοδο του Baumann:

$$\frac{\langle \overline{s^2} \rangle^{3/2}}{M} = \frac{\langle \overline{s^2} \rangle_o^{3/2}}{M} + BM^{1/2} \quad (15)$$

όπου B η παράμετρος αποκλειόμενου όγκου. Οι αδιατάρακτες διαστάσεις προσδιορίζονται από το διάγραμμα $\left(\langle \overline{s^2} \rangle / M \right)^{3/2}$ συναρτήσει του $M^{1/2}$.

B. Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων

Είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος εύρεσης των μακρομοριακών διαστάσεων λόγω της πειραματικής ευκολίας και της απλότητας που τη χαρακτηρίζει. Σύμφωνα με τους Flory και Fox το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ συνδέεται με τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς και συνεπώς και με τις διαστάσεις του. Σε συνθήκες- θ η εξίσωση Mark – Houwink – Sakurada γίνεται:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (16)$$

$$\text{όπου } K_{\theta} = \Phi \left(\frac{\langle \overline{r^2} \rangle_o}{M} \right)^{3/2} \quad (17)$$

Η παράμετρος Φ χαρακτηρίζεται ως παγκόσμια σταθερά του Flory. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί μια εξάρτηση από τη φύση του διαλύτη και του πολυμερούς. Η θεωρητική τιμή είναι 2.84×10^{23} , ενώ η πιθανότερη τιμή για εύκαμπτες αλυσίδες είναι 2.5×10^{23} όταν το $[\eta]$ μετράται σε $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Ο προσδιορισμός της K_Θ μπορεί να γίνει έμμεσα σε μέτριο διαλύτη, χρησιμοποιώντας διάφορες προσεγγιστικές εξισώσεις. Από αυτές ευρύτερη χρήση έχει η εξίσωση των Burchard – Stockmayer – Fixman:

$$[\eta] = K_\Theta M^{1/2} + 0.51 \Phi B M \quad (18)$$

Το διάγραμμα $[\eta] M^{-1/2}$ συναρτήσει του $M^{1/2}$ δίνει την K_Θ ως την τεταγμένη επί την αρχή.

Ο συντελεστής επέκτασης μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις του εσωτερικού ιξώδους σε καλό και θ διαλύτη, μέσω των σχέσεων:

$$[\eta] = K_\Theta M^{1/2} \alpha_\eta^3 \quad (19)$$

$$\alpha_\eta^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_\Theta} \quad (20)$$

Η εξαγωγή της (20) προϋποθέτει ότι η αλυσίδα υπακούει στην κατανομή Gauss κάτι το οποίο δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα. Έτσι έχει προταθεί η ακόλουθη σχέση μεταξύ του θεωρητικού, α_η και του πραγματικού συντελεστή επέκτασης, α :

$$\alpha_\eta^3 = \alpha^{2.43} \quad (21)$$

7. Κρυστάλλωση Πολυμερών

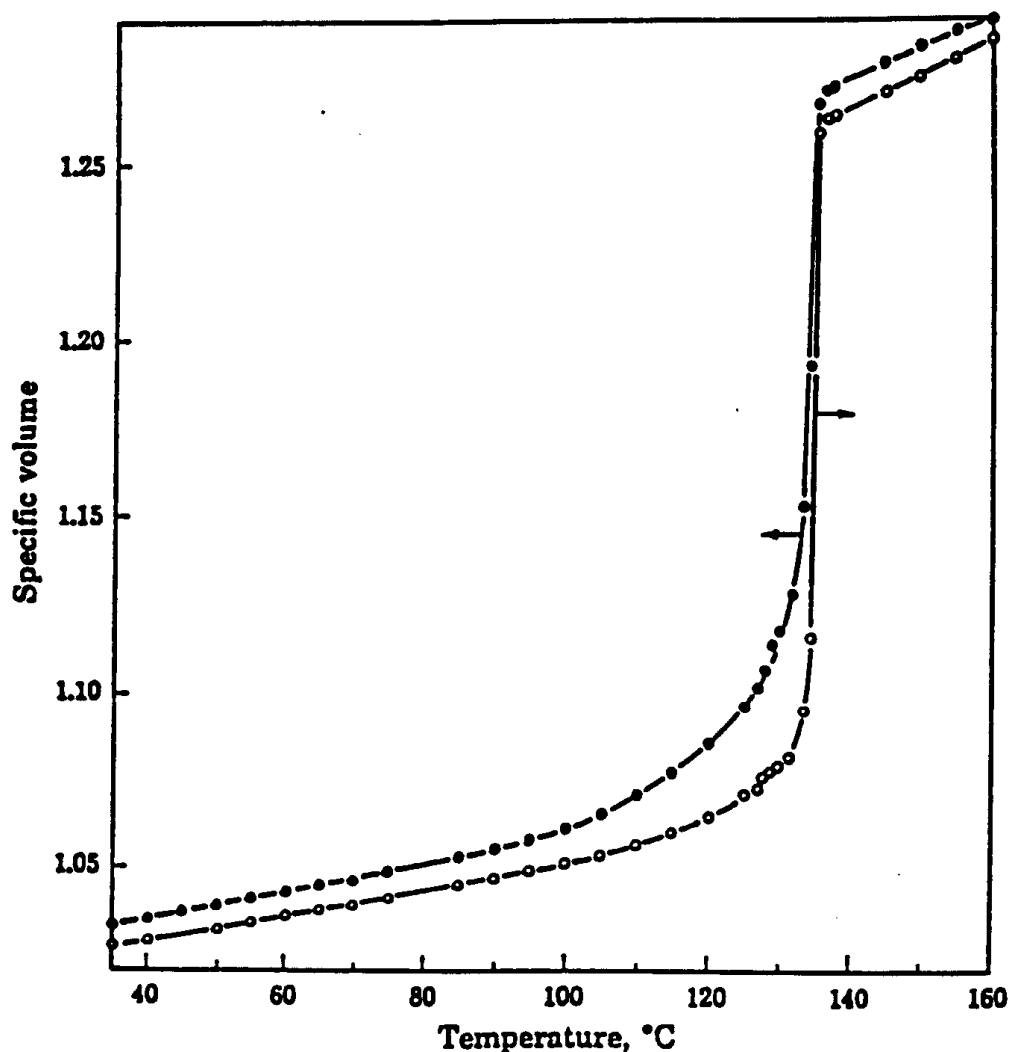
Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών σε στερεά κατάσταση είναι η δυνατότητα εμφάνισης κρυσταλλικών περιοχών. Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από οργάνωση σε τρεις διαστάσεις. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εμφάνιση κρυσταλλικότητας είναι η ύπαρξη αλυσίδων με κανονική (regular) δομή η οποία να επιτρέπει το πακετάρισμα τους σε τρισδιάστατα κρυσταλλικά πλέγματα. Επίσης θα πρέπει οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων να είναι αρκετά ισχυρές, ώστε να ευνοείται η οργάνωση σε κρυσταλλικές περιοχές.

Στο παρόν κεφάλαιο θα εξεταστεί η κρυστάλλωση ευκάμπτων πολυμερικών αλυσίδων. Θα γίνει σύντομη αναφορά σε θέματα θερμοδυναμικής και κινητικής της κρυστάλλωσης, ενώ τελικά θα εξεταστεί η δομή και η οργάνωση των κρυσταλλικών περιοχών.

7.1. Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών

7.1.1 Θερμοκρασία τήξης πολυμερών

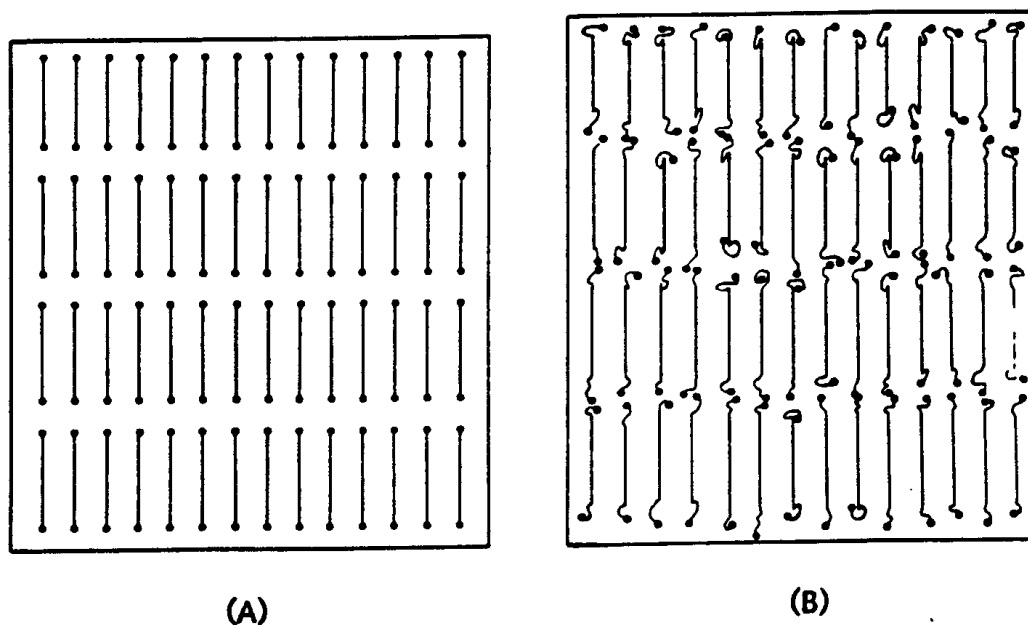
Η κρυστάλλωση, η μετάπτωση δηλαδή από την κατάσταση του τήγματος στην στερεά κατάσταση είναι μία θερμοδυναμική μετάπτωση πρώτης τάξης. Αντίστοιχο είναι και το φαινόμενο της τήξης των κρυσταλλικών περιοχών κατά τη διάρκεια θέρμανσης ενός πολυμερούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της τήξης γραμμικού πολυαιθυλενίου, δίνεται στο σχήμα 7.1. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο ειδικός όγκος του πολυμερούς αυξάνεται αρχικά με αργούς ρυθμούς. Όταν όμως η θερμοκρασία αυξηθεί σημαντικά, ώστε η παρεχόμενη ενέργεια να γίνει ικανή να αποδιοργανώσει τις κρυσταλλικές περιοχές τότε ο ειδικός όγκος αυξάνει απότομα. Η θερμοκρασία στην οποία συντελείται αυτή η μετάπτωση είναι το σημείο τήξης, T_m του πολυμερούς.



Σχήμα 7.1: Μεταβολή ειδικού όγκου ως προς τη θερμοκρασία σε γραμμικό πολυαιθυλένιο: ●, ακλασματοποίητο πολυμερές, ○, κλασματοποιημένο πολυμερές.

Προσεκτική παρατήρηση του σχήματος 7.1 δείχνει ότι η παρατηρούμενη μεταβολή του ειδικού όγκου δεν είναι ιδιαίτερα οξεία, συγκρινόμενη με αντίστοιχες μεταπτώσεις που παρατηρούνται κατά την τήξη κρυστάλλων που δημιουργούνται από μόρια μικρού μεγέθους. Με άλλα λόγια, ενώ για τις κρυσταλλικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους αναφέρεται ένα σημείο τήξης, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ευρεία περιοχή θερμοκρασιών τήξης. Το γεγονός αυτό είναι συνέπεια της πολυμοριακότητας των συνθετικών μακρομορίων. Ανεξάρτητα του τρόπου με τον οποίο έχουν παρασκευασθεί οι μακρομοριακές αλυσίδες δεν έχουν όλες το ίδιο μήκος. Έτσι, ενώ στα μικρά μόρια η απόλυτη ομοιότητα μεταξύ των μορίων μπορεί να οδηγήσει σε τέλεια οργανωμένες κρυσταλλικές περιοχές, (σχήμα 7.2Α) στα

πολυμερή δεν υπάρχει τέτοια δυνατότητα. Το διαφορετικό μήκος των αλυσίδων εμποδίζει το καλό πακετάρισμα των άκρων (σχήμα 7.2B) με αποτέλεσμα αυτά να δημιουργούν άμορφες περιοχές.



Σχήμα 7.2: Αναπαράσταση κρυσταλλικών περιοχών: (A) Μικρομοριακές ενώσεις, (B) Πολυμερικές αλυσίδες με κατανομή μοριακών βαρών.

Σε πολυμοριακά συστήματα, όπως αυτά των μακρομορίων, η θερμοκρασία τήξης T_m σχετίζεται με το μέσο βαθμό πολυμερισμού X_N με τη σχέση:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{\bar{X}_N} \quad (1)$$

Στη σχέση αυτή R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ΔH_u η ενθαλπία τήξης ανά mole επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας και T_m^0 η θερμοκρασία τήξης του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας. Ως T_m^0 ορίζεται η μέγιστη θερμοκρασία τήξης ενός πολυμερούς ή διαφορετικά η θερμοκρασία τήξης δείγματος απείρου μοριακού βάρους, ή κρυστάλλου απείρου μεγέθους.

Όταν ένα πολυμερές A διαλύεται σε διαλύτη B με κλάσμα όγκου ϕ_B το σημείο τήξης του πολυμερούς μειώνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_B} (\phi_B - \chi \phi_B^2) \quad (2)$$

όπου T_m το σημείο τήξης του μίγματος V_u ο γραμμομοριακός όγκος της δομικής μονάδας του πολυμερούς, V_B ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη και χ η παράμετρος αλληλεπίδρασης των A και B. Η σχέση (2) ισχύει όταν ο διαλύτης δεν υπεισέρχεται στις κρυσταλλικές περιοχές και είναι εφαρμογή στο πεδίο των πολυμερών της κλασικής έκφρασης της μείωσης του σημείου πήξης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: Θερμοδυναμικές παράμετροι ορισμένων πολυμερών.

Polymer	T_m^0 (°C) ^a	ΔH_u (cal/mol) ^b	ΔS_u (cal/deg·mol)
Polyethylene	145.5 ± 1	990	2.36
Polypropylene	208	2100	4.37
Poly(<i>cis</i> -1,4-isoprene)	35.5	1050	3.46
Poly(<i>trans</i> -1,4-isoprene)	87	3040	8.75
Poly(<i>trans</i> -1,4-chloroprene)	107	2000	5.08
Polystyrene (isotactic)	243	2075	4.02
Poly(oxymethylene)	200	1676	3.55
Poly(oxyethylene)	80	2080	5.91
Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylene oxide)	287	761	1.36
Poly(decamethylene adipate)	79.5	10 200	29
Poly(decamethylene sebacate)	80	12 000	34
Poly(ethylene terephthalate)	282	5600	10.2
Poly(decamethylene terephthalate)	138	11 000	27
Poly(tetramethylene terephthalate)	230	7600	15.1
Poly(hexamethylene adipamide)	269	10 365 ^c	45.8
Poly(decamethylene sebacamide)	216	8300	17
Poly(decamethylene azelamide)	214	8800	27
Poly(tetrafluoroethylene)	346	1220 ^c	24.4
Poly(dimethylsiloxane)	-38	650	2.76
Poly(tetramethyl- <i>p</i> -silphenylene siloxane)	160	2700	6.20
Poly(ether ether ketone)	338	11 319 ^c	18.5
Cellulose trinitrate	>700	900-1500	1.50
Cellulose tributyrate	207	8800	8.1

^a Best estimate of equilibrium melting temperature.

^b Determined from the depression of the melting temperature by monomeric diluents, unless otherwise indicated.

^c Determined by means of the Clapeyron equation.

Στον Πίνακα 7.1 δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών με τις θερμοκρασίες τήξης T_m^0 ισορροπίας, όπως και η ενθαλπία και εντροπία τήξης ανά mole δομικής μονάδας. Η εισαγωγή δακτυλίων σε μία γραμμική αλυσίδα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας τήξης, λόγω μείωσης της εντροπίας διαμόρφωσης στο τήγμα. Χαρακτηριστικές είναι οι μεγαλύτερες θερμοκρασίες τήξης των αρωματικών πολυεστέρων ή πολυαμιδίων ως προς τις αντίστοιχες αλειφατικές δομές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2: Επίδραση ευκαμψίας και πολικότητας στο σημείο τήξης διαφόρων πολυμερών.

<i>polymer</i>	T_m (°C)	
polyethylene	140	
polypropylene (isotactic)	170	↓ increasing stiffness
polystyrene (isotactic)	240	
poly(tetrafluoroethylene)	325	
poly(<i>p</i> -xylylene)	400	
poly(ethylene adipate)	50	↓ increasing stiffness
poly(ethylene terephthalate)	265	
polypropylene (isotactic)	170	↓ increasing polarity
poly(vinyl chloride)(syndiotactic)	280	
polyacrylonitrile	320	

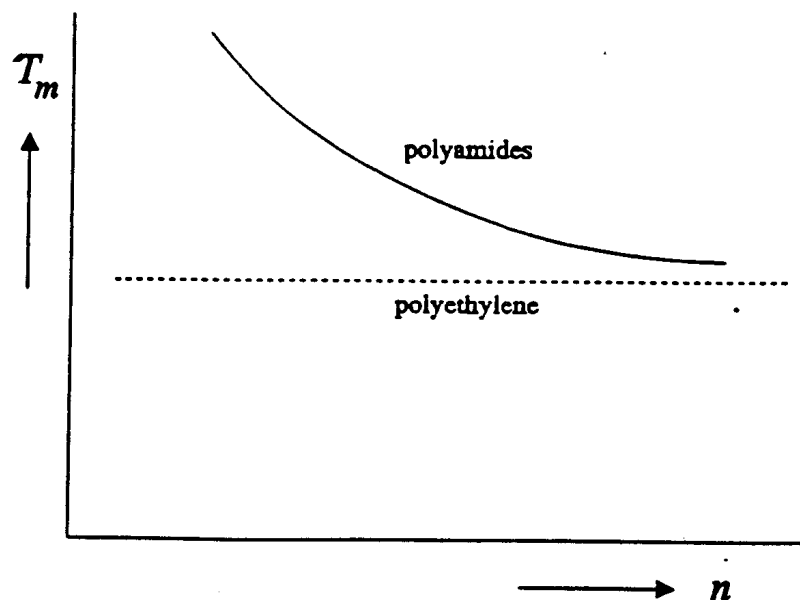
Είναι σαφές ότι η δομή των μακρομοριακών αλυσίδων επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη θερμοκρασία τήξης. Δύο είναι οι κύριες παράμετροι που εμπλέκονται στη σχέση αυτή: η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας και η ισχύς των διαμομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων. Η πρώτη παράμετρος είναι ενδομοριακός παράγοντας, ενώ η δεύτερη παράμετρος διαμομοριακός παράγοντας. Όσο αυξάνεται η δυσκαμψία (stiffness) με την εισαγωγή άκαμπτων τμημάτων, όπως οι αρωματικοί δακτύλιοι ή οι ογκώδεις υποκαταστάτες, αυξάνεται η θερμοκρασία τήξης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της δυσκαμψίας μειώνεται ο αριθμός των διαμορφώσεων της αλυσίδας μετά την τήξη. Άρα εφόσον η ΔS_u μειώνεται η T_m αυξάνεται, εφόσον ισχύει η σχέση:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u} \quad (3)$$

Με την αύξηση των διαμομοριακών αλληλεπιδράσεων αυξάνεται η ΔH_u και κατά συνέπεια η T_m . Χαρακτηριστικά είναι τα παραδείγματα που δίνονται στον Πίνακα 7.2.

Στην τελευταία σειρά πολυμερών η αύξηση των διαμομοριακών αλληλεπιδράσεων οφείλεται στην αύξηση της πολικότητας της δομικής μονάδας. Μια άλλη χαρακτηριστική περίπτωση είναι η μείωση του T_m αλειφατικών πολυαμιδίων με

την αύξηση του αριθμού n των CH_2 ανά αμιδική ομάδα (Σχήμα 7.3). Αυτό οφείλεται στη σταδιακή μείωση του αριθμού των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και κατά συνέπεια στη μείωση της ισχύος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Σε μεγάλες τιμές n και T_m των πολυαμιδίων τείνει στο T_m του πολυαιθυλενίου.



Σχήμα 7.3: Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης από τον αριθμό των μεθυλενικών ομάδων ανά αμιδική ομάδα σε γραμμικά αλειφατικά πολυαμίδια.

7.1.2. Θερμοκρασία τήξης Συμπολυμερών

Η μελέτη της κρυστάλλωσης και της θερμοκρασίας τήξης των συμπολυμερών παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Εκτός της ύπαρξης διαφορετικών χημικών δομικών μονάδων με την ευρύτερη έννοια διάφορες δομικές ανωμαλίες, όπως στερεοχημικές ανωμαλίες, διακλαδώσεις, δομές κεφαλή-κεφαλή μπορούν να θεωρηθούν ως μονάδες συμπολυμερισμού κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας.

Στην περίπτωση κατά την οποία σε ένα συμπολυμερές η μία από τις διαφορετικές χημικές μονάδες ή οι δομικές ανωμαλίες δεν συμμετέχουν στην κρυσταλλική δομή ισχύει η εξίσωση:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln p \quad (4)$$

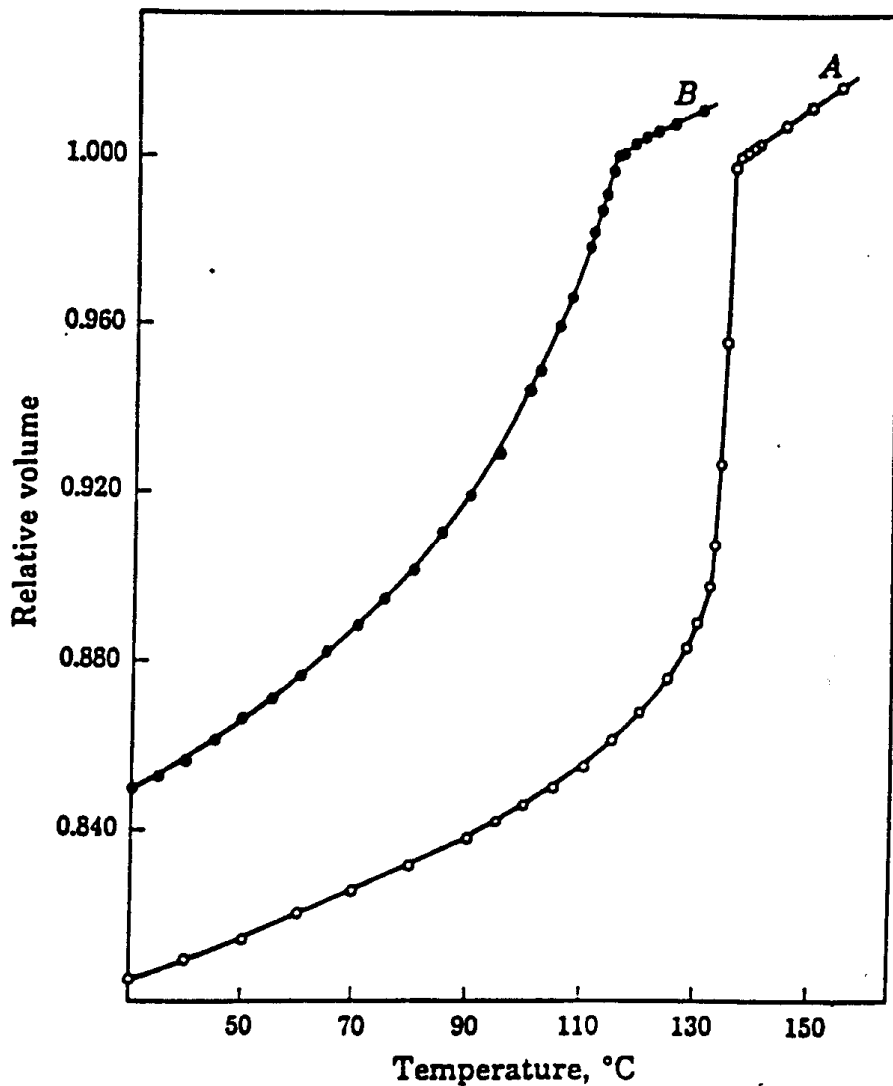
όπου T_m η θερμοκρασία τήξης του συμπολυμερούς και p η πιθανότητα διάδοσης μίας ακολουθίας (sequence propagation probability), δηλαδή η πιθανότητα μια δομική μονάδα που συμμετέχει στην κρυσταλλική δομή να συνδέεται με άλλη μία όμοια ομάδα. Από την εξίσωση (4) προκύπτει ότι περισσότερο καθοριστικός παράγοντας για τον καθορισμό της T_m δεν είναι η σύσταση του συμπολυμερούς, αλλά η κατανομή των αλληλουχιών των δομικών μονάδων των συμπολυμερών.

Σε ένα κατά συστάδες συμπολυμερές, όπου η μία μόνο συστάδα μπορεί να κρυσταλλωθεί η θερμοκρασία τήξης του συμπολυμερούς είναι ελαφρά μικρότερη ως προς το αντίστοιχο ομοπολυμερές. Στα εναλλασσόμενα συμπολυμερή αντίθετα παρατηρείται δραστική μείωση της θερμοκρασίας τήξης, λόγω της παρεμπόδισης του πακεταρίσματος των αλυσίδων σε κρυσταλλικές περιοχές. Στα τυχαία συμπολυμερή είναι $p = x_A$, όπου x_A το κλάσμα moles του συστατικού A που σχηματίζει κρυσταλλικές περιοχές. Έτσι η (4) γίνεται:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \ln x_A \quad (5)$$

Συμπερασματικά για συμπολυμερή με την ίδια σύσταση είναι δυνατό να προκύψουν πολύ διαφορετικές τιμές T_m , λόγω της διαφορετικής αλληλουχίας των δομικών μονάδων κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας. Έτσι είναι δυνατό ελέγχοντας τη σύσταση και την αλληλουχία των δομικών μονάδων να προκύψουν προϊόντα με πολύ διαφορετικές ιδιότητες.

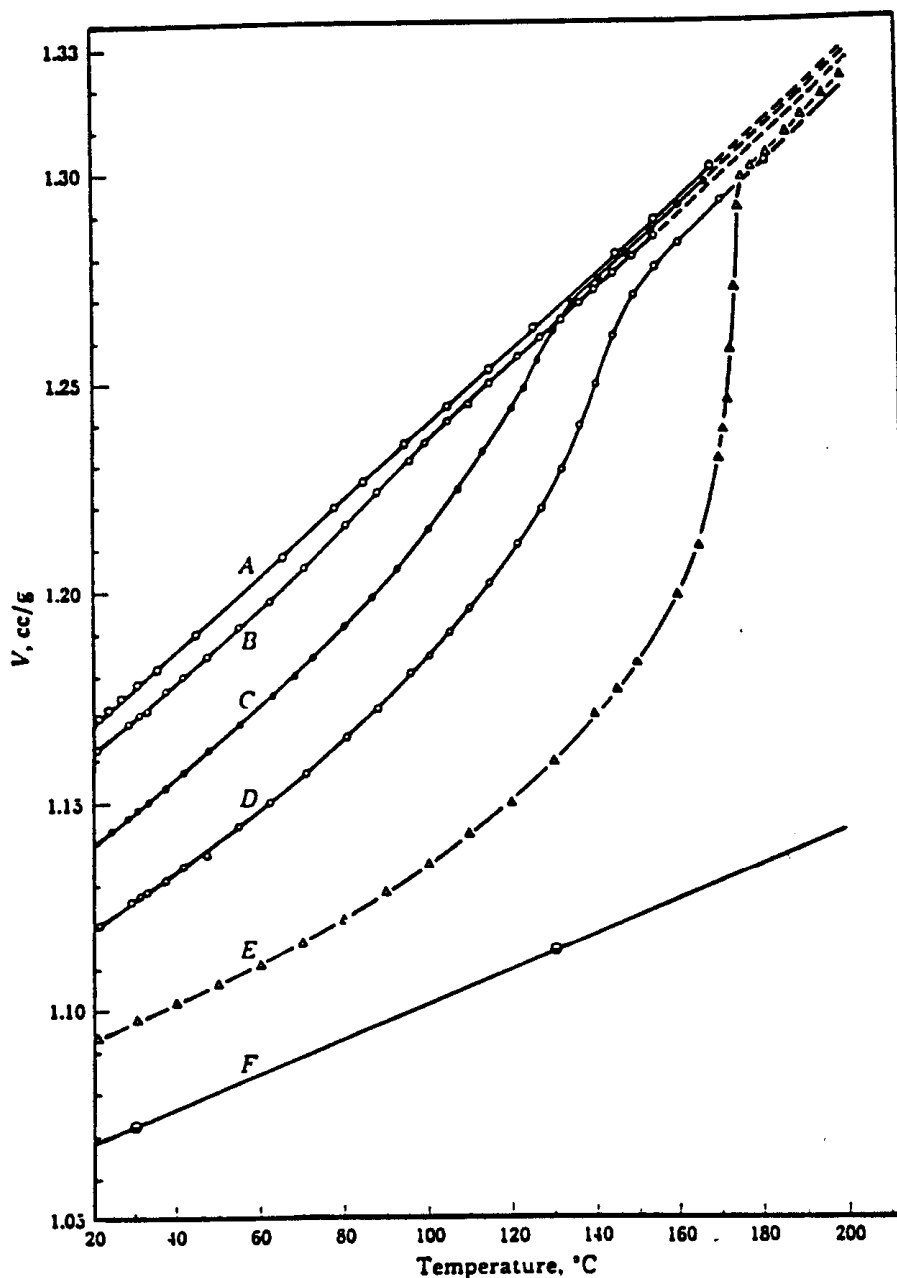
Αναφέρθηκε ότι η ύπαρξη δομικών ατελειών μπορεί να εξετασθεί στα πλαίσια των συμπολυμερών. Η σημαντικότερη περίπτωση είναι η ύπαρξη διακλαδώσεων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το πολυαιθυλένιο που παράγεται από πολυμερισμό ελεύθερων ριζών, οπότε προκύπτει το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (low density polyethylene, LDPE) που περιέχει διακλαδώσεις τυχαία κατανεμημένες κατά μήκος της αλυσίδας. Η επίδραση των διακλαδώσεων στη θερμοκρασία τήξης γίνεται σαφής στο σχήμα 7.4.



Σχήμα 7.4: Επίδραση του βαθμού διακλάδωσης στο σημείο τήξης.

Η καμπύλη Α αντιστοιχεί σε γραμμικό πολυμερές, που προέρχεται από πολυμερισμού Ziegler – Natta, ενώ η Β σε πολυαιθυλένιο που περιέχει διακλαδώσεις. Είναι σαφές ότι το διακλαδισμένο πολυμερές έχει μικρότερη τιμή T_m , αλλά και μεγαλύτερο εύρος μετάπτωσης σε σχέση με το γραμμικό πολυμερές.

Μια άλλη περίπτωση δομικών ατελειών είναι οι στερεοχημικές διαφοροποιήσεις των πολυμερών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ύπαρξη μη στερεοκανονικών πολυμερών, όπως το πολυπροπυλένιο με διαφορετικά ποσοστά ισοτακτικών δομών, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.5.

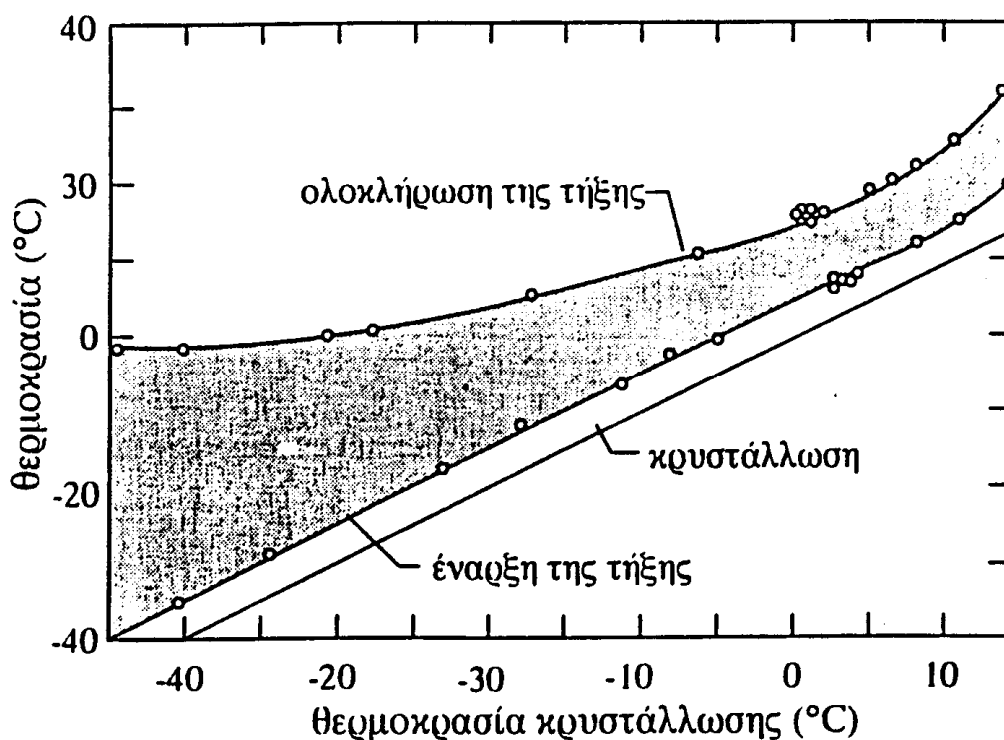


Σχήμα 7.5: Μεταβολή ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία σε δείγματα πολυπροπυλενίου διαφορετικής ισοτακτικότητας. Το ποσοστό ισοτακτικότητας αυξάνεται από το δείγμα A προς το F.

Γενικά οι ισοτακτικές δομές βοηθούν το πακετάρισμα των αλυσίδων και άρα την κρυσταλλικότητα. Έτσι με την μείωση του ποσοστού των ισοτακτικών δομών μειώνεται η κρυσταλλικότητα και η θερμοκρασία τήξης. Σε πολυμερή με μικρά ποσοστά ισοτακτικότητας (δείγματα A και B) δεν εμφανίζονται κρυσταλλικές δομές.

Επίσης και στην περίπτωση αυτή παρατηρείται μεγάλο εύρος θερμοκρασιών τήξης, όπως και στην περίπτωση του διακλαδισμένου πολυαιθυλενίου του σχήματος 7.4.

Αναφέρθηκε ήδη στην περίπτωση των ομοπολυμερών ότι αυτά χαρακτηρίζονται από ύπαρξη περιοχής θερμοκρασιών τήξης. Η περιοχή αυτή επηρεάστηκε σημαντικά από τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η κρυστάλλωση.



Σχήμα 7.6: Μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυ(1,4-cis ισοπρενίου).

Στο σχήμα 7.6 δίνονται τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν την κρυστάλλωση και την τήξη του πολυ(1,4-cis ισοπρενίου). Κατά την κρυστάλλωση των πολυμερών δημιουργούνται κρυσταλλικές δομές διαφορετικού μεγέθους. Οι μικροί κρύσταλλοι τήκονται ευκολότερα από τους μεγάλους κρυστάλλους με αποτέλεσμα την εμφάνιση εύρους θερμοκρασιών τήξης. Στην περίπτωση των συμπολυμερών το εύρος αυτό είναι ακόμα μεγαλύτερο, όπως φάνηκε στα σχήματα 7.4 και 7.5.

7.2. Κινητική της κρυστάλλωσης

Η κρυστάλλωση των πολυμερών επηρεάζεται σημαντικά από κινητικούς παράγοντες. Σημαντική ένδειξη αυτού του γεγονότος είναι ότι γενικά η κρυστάλλωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μικρότερες από τη θερμοκρασία τήξης. Σύμφωνα με την κλασική εικόνα της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη ενός πολυμερικού τήγματος αρχικά σχηματίζονται τα κέντρα ή πυρήνες κρυστάλλωσης κατά τη διαδικασία που χαρακτηρίζεται ως πυρήνωση (nucleation). Την πυρήνωση ακολουθεί το στάδιο της ανάπτυξης ή αύξησης (growth) των κρυστάλλων.

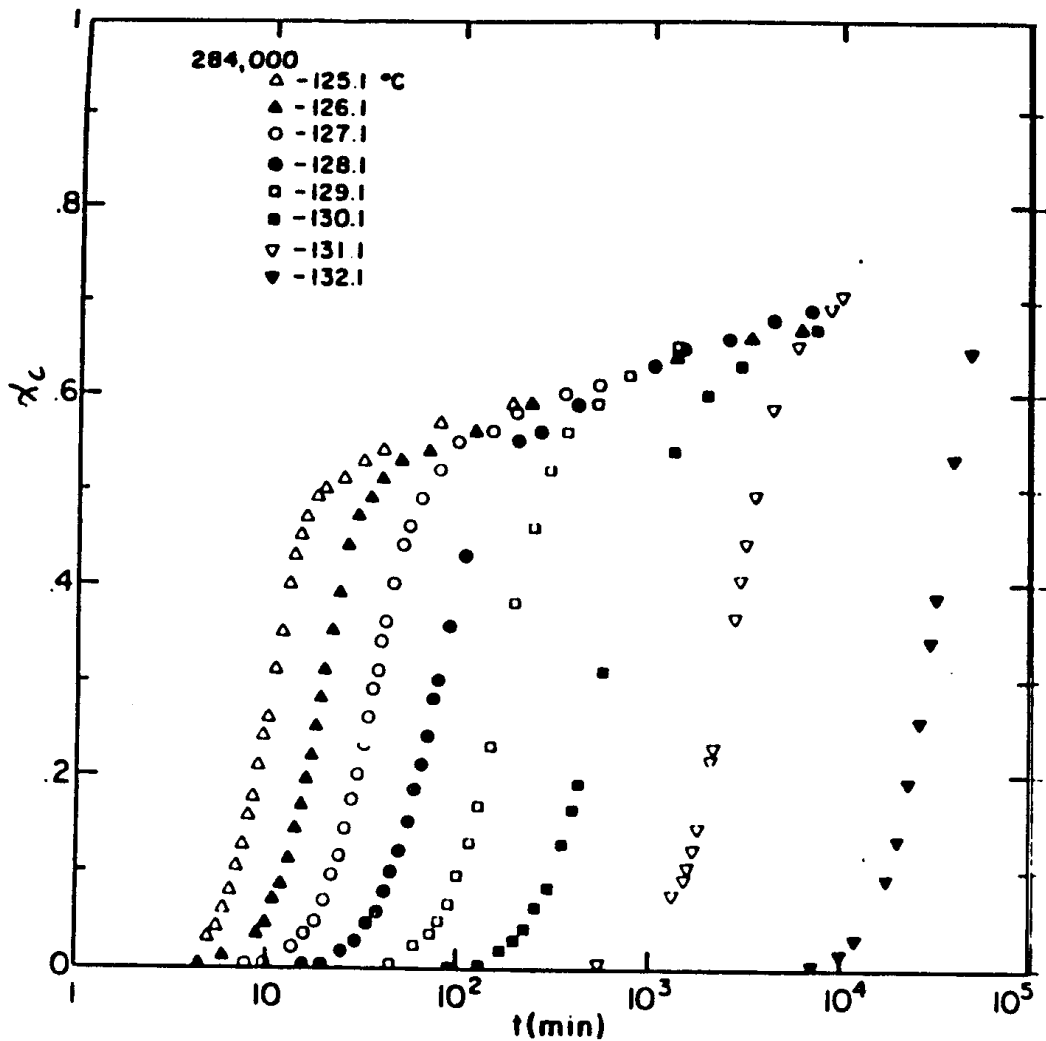
Η κινητική της κρυστάλλωσης υπόψυκτου τήγματος πολυμερών μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Avrami:

$$\frac{x_c}{x_\infty} = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

όπου x_c και x_∞ το κλάσμα βάρους του κρυσταλλικού υλικού σε χρόνο t και σε άπειρο χρόνο, δηλαδή σε κατάσταση ισορροπίας. K είναι η σταθερά της ταχύτητας κρυστάλλωσης και n μία άλλη σταθερά που παίρνει ακέραιες τιμές. Οι σταθερές K και n εξαρτώνται από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της διαδικασίας πυρήνωσης και ανάπτυξης των κρυσταλλικών περιοχών. Χαρακτηριστικές παράμετροι που επηρεάζουν τις τιμές των K και n είναι το αν η πυρήνωση είναι ετερογενής ή ομογενής, αν δηλαδή οι πυρήνες κρυστάλλωσης είναι ξένα σώματα ως προς το πολυμερές (σκόνη, τάλκη κ.λπ.) ή δημιουργούνται από αρχικά συσσωματώματα πολυμερικών αλυσίδων λόγω θερμικών διαταραχών του τήγματος και επίσης ο τρόπος ανάπτυξης των κρυστάλλων (μονο-, δι- ή τρισδιάστατη). Ο χαρακτηριστικός χρόνος της κρυστάλλωσης $t_{1/2}$ δίνεται από τη σχέση:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n} \quad (7)$$

Χαρακτηριστικές ισόθερμες καμπύλες κρυστάλλωσης από τήγμα που αφορούν γραμμικό πολυαιθυλένιο δίνονται στο σχήμα 7.7.

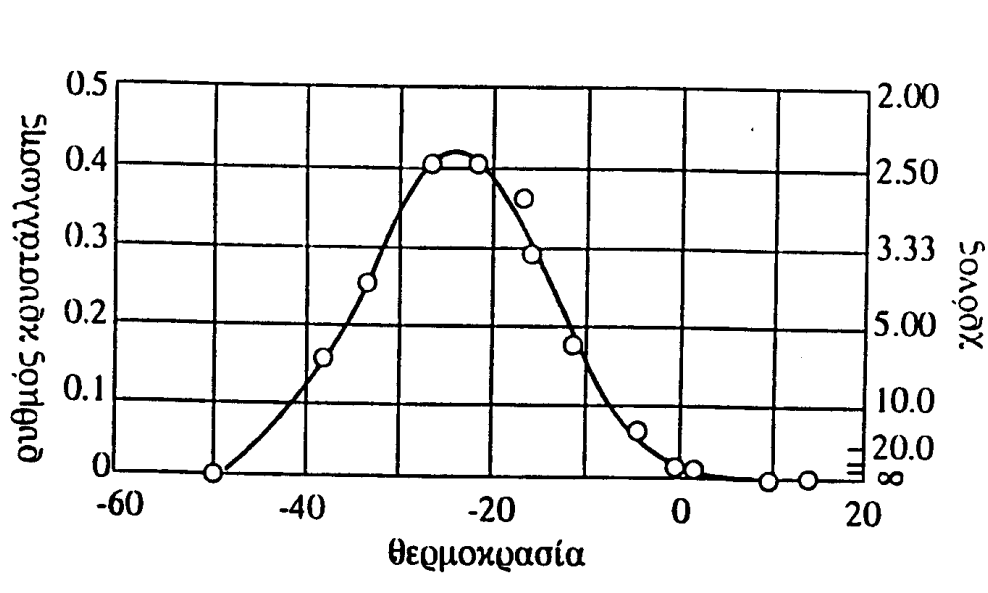


Σχήμα 7.7: Κινητική της κρυστάλλωσης από τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες. Μεταβολή του βαθμού κρυστάλλωσης ως προς το λογάριθμο του χρόνου για δείγμα γραμμικού πολυαιθυλενίου μοριακού βάρους σε 2.84×10^5 .

Μετά από μια αρχική περίοδο επώασης (induction period) ακολουθεί μια περίοδος επιταχυνόμενης κρυστάλλωσης. Τελικά η αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης επιβραδύνεται ως ότου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός κρυστάλλωσης. Η επιβραδυνόμενη αυτή κρυστάλλωση στα τελευταία στάδια του φαινομένου καλείται και δευτερογενής κρυστάλλωση. Από το σχήμα 7.7 συμπεραίνεται ότι ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ο τελικός βαθμός κρυστάλλωσης είναι περίπου ο ίδιος. Γενικά στα πολυμερή δεν εμφανίζεται ποτέ πλήρης κρυσταλλικότητα, λόγω φαινομένων πολυμοριακότητας και δομικών

ατελειών. Όπως θα αναφερθεί εκτενώς παρακάτω, οι οργανωμένες κρυσταλλικές περιοχές συνδέονται με άμορφες περιοχές. Ένα άλλο γενικό συμπέρασμα που προκύπτει από την εξέταση του σχήματος 7.7 είναι ότι με τη μείωση της θερμοκρασίας επιταχύνεται ο ρυθμός κρυστάλλωσης. Η επίδραση αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη και σαφώς υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός της κρυστάλλωσης είναι μία διαδικασία πυρήνωσης και ανάπτυξης.

Από διαγράμματα σαν αυτά του σχήματος 7.7 μπορεί να προκύψει η εξάρτηση του ρυθμού κρυστάλλωσης ως προς τη θερμοκρασία. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα που αναφέρεται στο πολυ(1,4-cis-ισοπρένιο) δίνεται στο επόμενο σχήμα. Είναι εμφανές ότι η ταχύτητα κρυστάλλωσης εμφανίζει ένα μέγιστο σε μια ορισμένη θερμοκρασία.



Σχήμα 7.8: Εξάρτηση του ρυθμού κρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία για σταθερό χρόνο κρυστάλλωσης.

Σύμφωνα με τη γενική θεωρία των Lauritzen και Hoffman η ακτινική αύξηση, G των κρυσταλλικών δομών σε σχέση με τη θερμοκρασία δίνεται από τη σχέση:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right) \exp\left[-\frac{A}{T^2(T_m^0 - T)}\right] \quad (8)$$

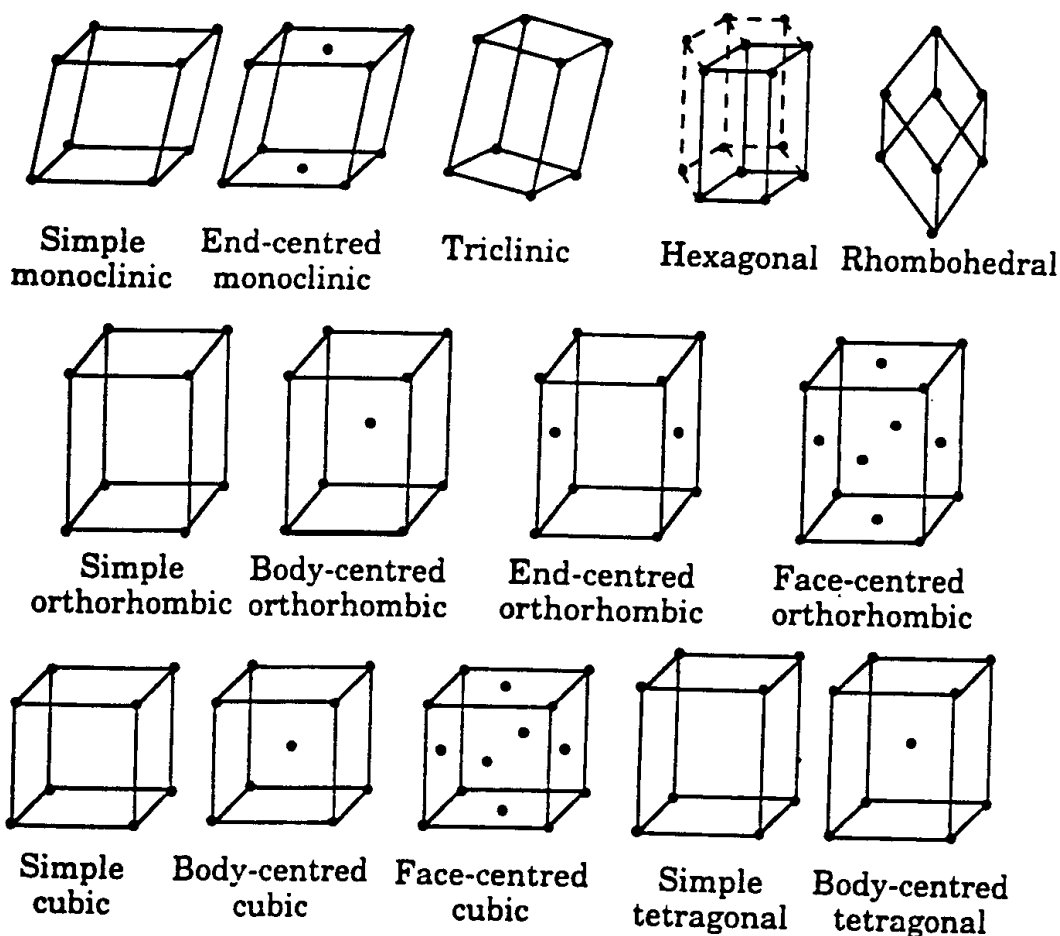
όπου τα G_0 και A είναι σταθερές και ΔF η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά τμήματος μακρομοριακής αλυσίδας σε μία πλευρά ενός αυξανόμενου κρυστάλλου. Ο πρώτος όρος χαρακτηρίζεται ως όρος μεταφοράς (transport term) και ο δεύτερος ως όρος πυρήνωσης (nucleation term) και σχετίζεται με τη θερμοδυναμική κινητήρια

δύναμη για την πυρήνωση νέων στρωμάτων στον κρύσταλλο. Ο όρος μεταφοράς αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, εφόσον η κινητικότητα των αλυσίδων αυξάνει στο τήγμα και έτσι διευκολύνεται η μεταφορά τους στην επιφάνεια του αναπτυσσόμενου κρυστάλλου. Ωστόσο ο όρος πυρήνωσης αυξάνει απότομα καθώς η θερμοκρασία μειώνεται κάτω από το σημείο τήξης, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της αυξημένης θερμικής κίνησης δεν ευνοείται ο σχηματισμός πυρήνων που θα οδηγήσει σε κρυστάλλωση. Έτσι τα δύο στάδια του μηχανισμού κρυστάλλωσης (πυρήνωση και ανάπτυξη) λειτουργούν ανταγωνιστικά και γι' αυτό παρατηρείται ένα μέγιστο ως προς τη θερμοκρασία στο ρυθμό κρυστάλλωσης.

7.3. Δομή και Μορφολογία Κρυσταλλικών Πολυμερών

Η μελέτη της μορφολογίας των κρυσταλλικών πολυμερών, δηλαδή του τρόπου οργάνωσης και ανάπτυξης των κρυσταλλικών περιοχών αποτέλεσε πεδίο έντονων ερευνητικών προσπαθειών και πολλές πειραματικές τεχνικές, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας, η σκέδαση ακτίνων-X, η οπτική μικροσκοπία, η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων και η σκέδαση Raman χρησιμοποιήθηκαν για τη διαλεύκανση του προβλήματος αυτού.

Η εξέταση της δομής και της μορφολογίας των κρυσταλλικών πολυμερών γίνεται μελετώντας ιεραρχικά τις δομές που εμφανίζονται από τη μοναδιαία κυψελίδα και τους κρυσταλλίτες ως τις υπερμοριακές δομές που παρουσιάζονται. Η κρυσταλλογραφία των πολυμερών δεν διαφέρει από την κρυσταλλογραφία των ενώσεων μικρού μοριακού βάρους. Αναφέρθηκε ήδη ότι οι κρυσταλλικές περιοχές χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένου τύπου οργάνωση η οποία εμφανίζει περιοδικότητα δηλαδή επαναλαμβάνεται στο χώρο. Η περιοδική αυτή διάταξη των ατόμων στο χώρο ονομάζεται πλέγμα (lattice). Ο Bravais έδειξε ότι υπάρχουν μόνο 14 διαφορετικοί τρόποι διευθέτησης των ατόμων στο χώρο. Οι διευθετήσεις αυτές ονομάστηκαν πλέγματα Bravais και δίνονται στο σχήμα 7.9.



Σχήμα 7.9: Οι μοναδιαίες κυψελίδες των 14 πλεγμάτων Bravais.

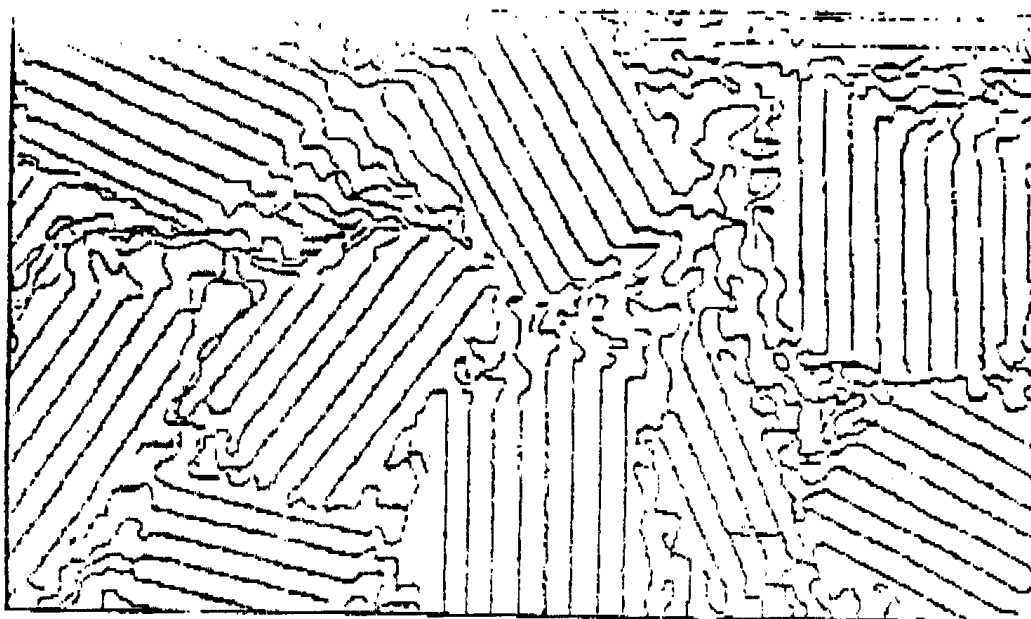
Ουσιαστικά πρόκειται για μια άπειρη αλληλουχία σημείων που έχουν τέτοια θέση και προσανατολισμό, ώστε να εμφανίζονται ακριβώς τα ίδια ανεξάρτητα από την επιλογή του σημείου παρατήρησης. Η περιοδική δομή που μπορεί με απλή μετατόπισή της σε τρεις διαστάσεις να καλύψει όλο το χώρο ονομάζεται μοναδιαία κυψελίδα (unit cell). Η μοναδιαία κυψελίδα με τον ελάχιστο όγκο και πλήρη συμμετρία χαρακτηρίζεται ως θεμελιώδης κυψελίδα (primitive unit cell). Με τη βοήθεια της κρυσταλλογραφίας ακτίνων-X είναι δυνατό να προσδιοριστούν σε μία κρυσταλλική δομή οι παράμετροι που αναφέρθηκαν.

Η διαμόρφωση που παίρνουν τα μακρομόρια στον κρύσταλλο είναι αυτή της ελάχιστης ενέργειας. Ωστόσο δεν αποκλείεται στο ίδιο δείγμα να συνυπάρχουν περισσότερες από μία κρυσταλλικές δομές. Το φαινόμενο αυτό καλείται πολυμορφισμός (polymorphism). Έτσι το πολυαιθυλένιο έχει ως σταθερότερη δομή την ορθορομβική, αλλά και η μονοκλιής εμφανίζεται αρκετά συχνά. Ισοτακτικά

πολυμερή με μεγάλες πλευρικές ομάδες κρυσταλλώνονται με το σχηματισμό ελικοειδών δομών για την ανακούφιση των στερεοχημικών παρεμποδίσεων των πλευρικών ομάδων.

7.3.1 Κρυστάλλωση πολυμερών από αραιά διαλύματα

Από τις πρώτες ήδη μελέτες είχε διαπιστωθεί ότι τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνονται σε ποσοστό 100% αλλά ότι οι κρυσταλλικές περιοχές συνδέονται με άλλες άμορφες.



Σχήμα 7.10: Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλλίου για την κρυστάλλωση των πολυμερών.

Το μοντέλο που αρχικά προτάθηκε, για να περιγράψει αυτό το φαινόμενο ήταν το μοντέλο του θυσανωτού μικυλλίου (fringed micelle model), όπως φαίνεται στο σχήμα 7.10. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το ίδιο μακρομόριο διέρχεται διαδοχικά από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Με άλλα λόγια οι κρυσταλλικές περιοχές δημιουργούνται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών αλυσίδων.

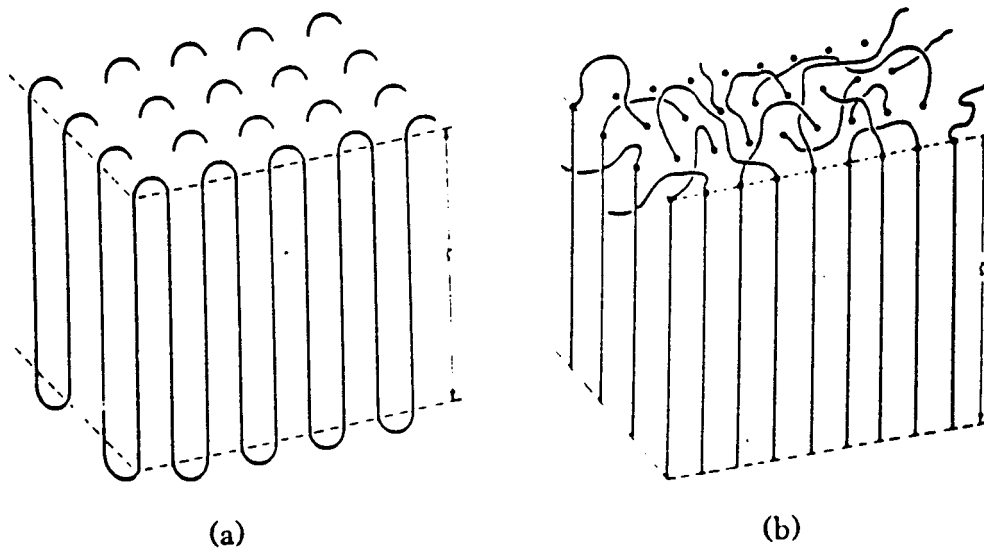
Το μοντέλο αυτό γρήγορα εγκαταλείφθηκε κυρίως λόγω της αδυναμίας να εξηγηθεί η απότομη μεταβολή της πυκνότητας από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή. Από μελέτες κρυστάλλωσης πολυμερών σε αραιά διαλύματα διαπιστώθηκε

ότι η βασική μορφολογική μονάδα είναι οι φυλλοειδείς κρυσταλλίτες (lamellar-like crystallites). Τυπικές τέτοιες δομές από δείγμα πολυαιθυλενίου δίνονται στο σχήμα 7.11.



Σχήμα 7.11: Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κρυσταλλικού φυλλιδίου που προήλθε από κρυστάλλωση γραμμικού πολυαιθυλενίου από διάλυμα.

Το πάχος των κρυσταλλιτών κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 100 και 200 Å εξαρτώμενο από το διαλύτη και τη θερμοκρασία της κρυστάλλωσης. Χαρακτηριστικό των κρυσταλλιτών είναι το γεγονός ότι ο άξονας των μακρομοριακών αλυσίδων είναι κάθετα προσανατολισμένος ως προς το κυρίως επίπεδο των κρυσταλλιτών. Η τοποθέτηση αυτή των αλυσίδων σε συνδυασμό με το σχετικά μικρό πάχος των κρυσταλλιτών (100-200Å) σημαίνει ότι το πολυμερές πρέπει να αναδιπλώνεται πολλές φορές περνώντας μέσα από την κρυσταλλική περιοχή, όπως φαίνεται στο σχήμα 7.12.



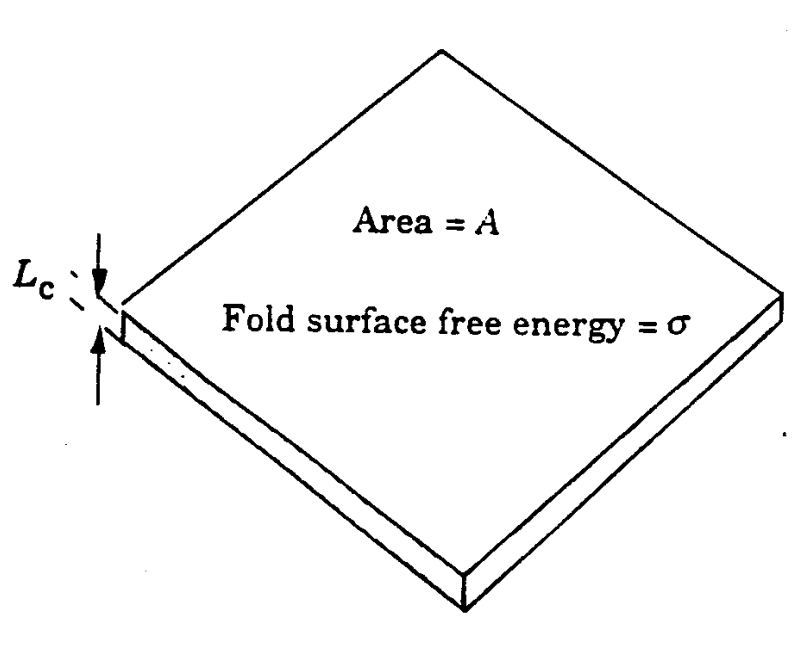
Σχήμα 7.12: Πιθανές δομές αλυσίδων στο κρυσταλλικό φυλλίδιο: (α) κανονική αναδίπλωση αλυσίδων, (β) τυχαία αναδίπλωση αλυσίδων.

Οι διαθέσιμες πειραματικές μέθοδοι δεν είναι δυνατό να δώσουν λεπτομέρειες σχετικά με τη διαμόρφωση των τμημάτων των μακρομορίων που βρίσκονται εκτός των κρυσταλλικών φυλλιδίων. Οι δύο ακραίες πιθανές διαμορφώσεις δίνονται στο σχήμα 7.12. Σύμφωνα με την πρώτη (σχήμα 7.12α) οι αλυσίδες αναδιπλώνονται κανονικά και εισέρχονται πάλι στην κρυσταλλική δομή σε γειτονική θέση ως προς το σημείο εξόδου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μέγιστη κρυσταλλικότητα. Σύμφωνα με τη δεύτερη περίπτωση (σχήμα 7.12β) πάνω από την επιφάνεια του κρυσταλλικού φυλλιδίου υπάρχει μια άμορφη στοιβάδα από τμήματα των αλυσίδων που εξέρχονται από τα κρυσταλλικά φυλλίδια. Η στοιβάδα αυτή είναι ισότροπη και οι αλυσίδες έχουν τυχαία διαμόρφωση.

Το πάχος του κρυσταλλικού φυλλιδίου αποδεικνύεται ότι συνδέεται με τη θερμοκρασία τήξης με την εξίσωση Thomson – Gibbs:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{L_c \rho_c \Delta H^0} \right) \quad (9)$$

όπου σ είναι η ελεύθερη ενέργεια της επιφάνειας του κρυσταλλίτη, L_c το πάχος του κρυσταλλίτη (σχήμα 7.13), ρ_c η πυκνότητα της κρυσταλλικής περιοχής και ΔH^0 η ενθαλπία τήξης.

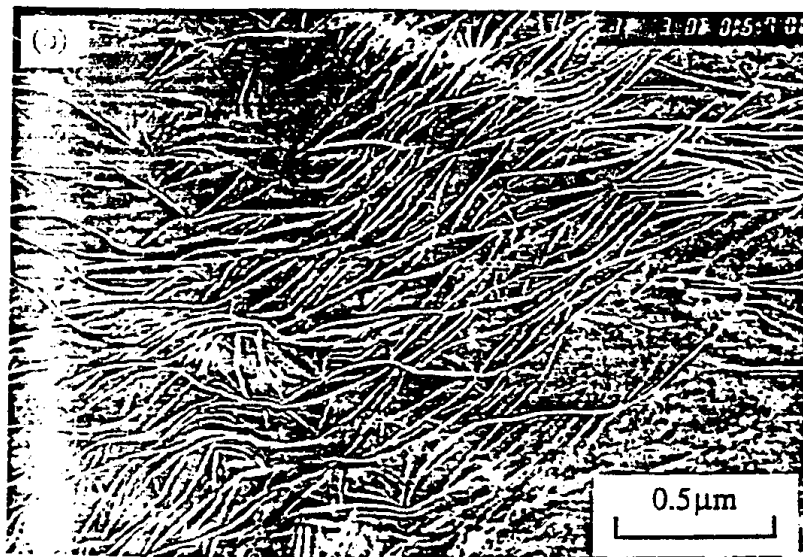
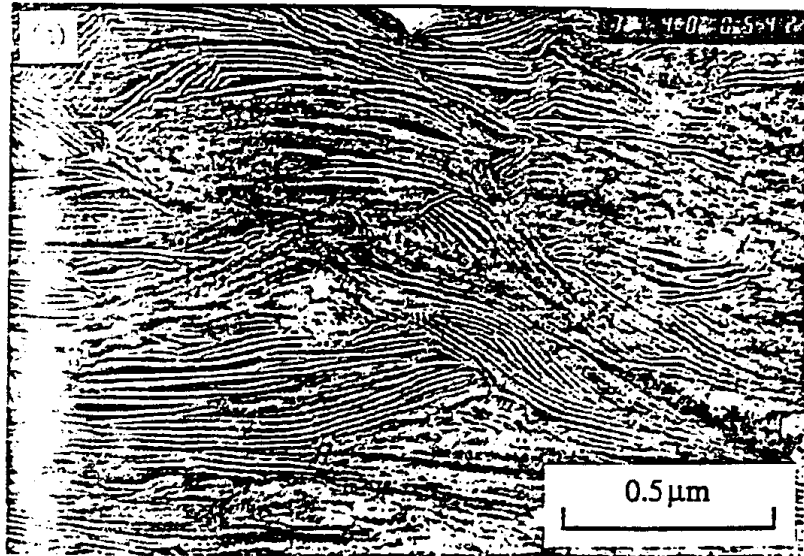


Σχήμα 7.13: Απλή απεικόνιση κρυσταλλικού φυλλιδίου.

7.3.2. Κρυστάλλωση πολυμερών από τήγμα

Η βασική μορφολογική μονάδα κατά την κρυστάλλωση των πολυμερών από τήγμα εξακολουθεί να είναι το κρυσταλλικό φυλλίδιο. Ενώ όμως στο αραιό διάλυμα ο διαλύτης παρεμποδίζει την ταυτόχρονη "απόθεση" πολλών μορίων πάνω στον κρύσταλλο στο τήγμα κάτι τέτοιο δεν υφίσταται με αποτέλεσμα τα αρχικά φυλλίδια να οργανώνονται σε μεγαλύτερη κλίμακα δημιουργώντας νέες υπερμοριακές δομές.

Σε πρώτο στάδιο παρατηρείται μία παράλληλη διεύθετηση των φυλλιδίων σε συγκροτήματα (crystal stacks). Παραδείγματα τέτοιων συγκροτημάτων δίνονται στο σχήμα 7.14.

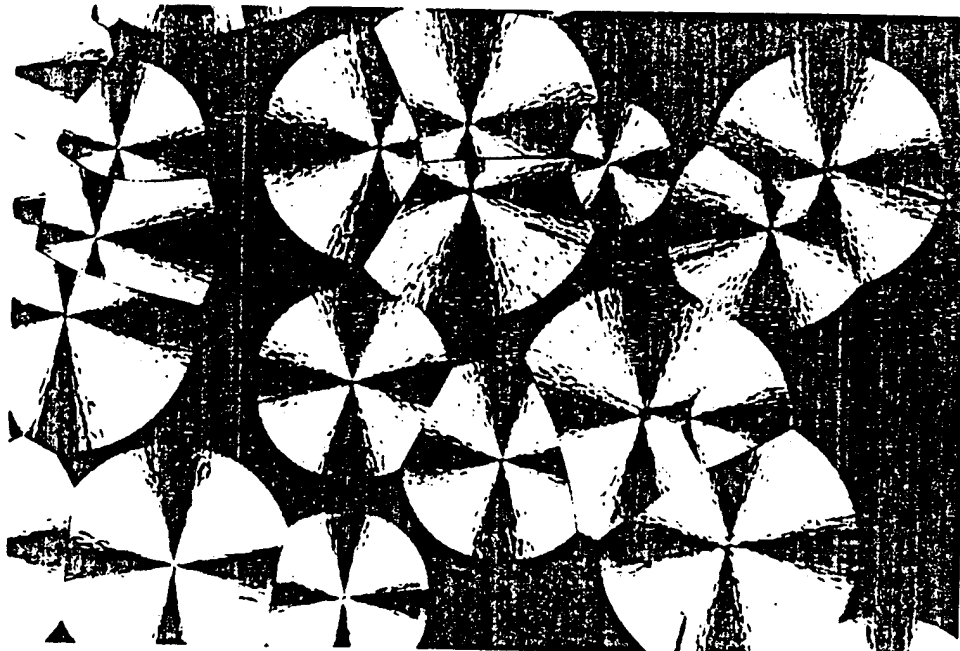


Σχήμα 7.14: Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο συγκροτημάτων φυλλιδίων (α) γραμμικού και (β) διακλαδισμένου πολυαιθυλενίου.

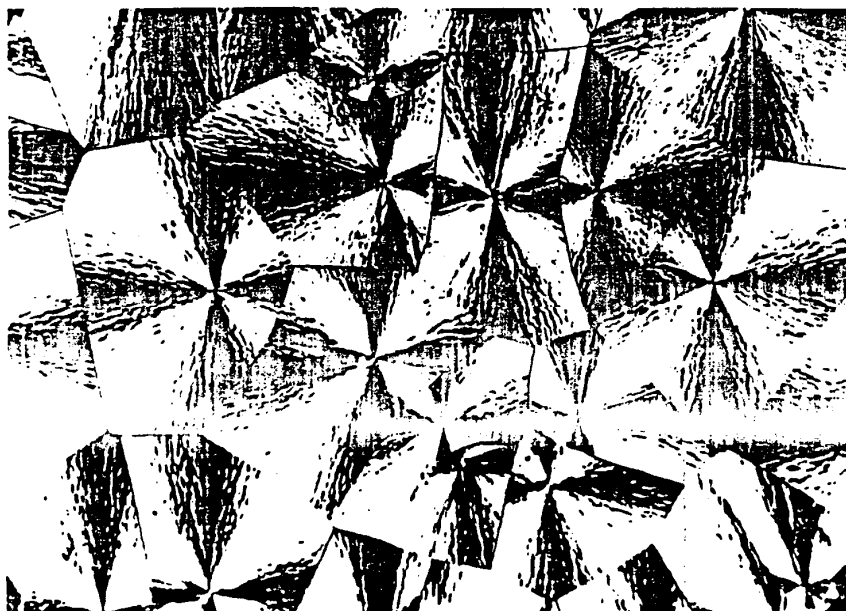
Στην περίπτωση του γραμμικού πολυαιθυλενίου τα συγκροτήματα δημιουργούνται από πολύ μεγάλο αριθμό φυλλιδίων, ενώ στην περίπτωση του διακλαδισμένου πολυαιθυλενίου λίγα μόνο φυλλίδια δημιουργούν τα συγκροτήματα.

Τα συγκροτήματα αυτά σε επόμενο στάδιο οργανώνονται σε ανώτερες, υπερμοριακές δομές. Αυτές αναπτύσσονται συνήθως ακτινικά και ονομάζονται σφαιρουλίτες (spherulites). Η ιεράρχηση δηλαδή των δομών κατά την κρυστάλλωση των πολυμερών από τήγμα είναι: κρυσταλλικά φυλλίδια με αναδίπλωση αλυσίδων,

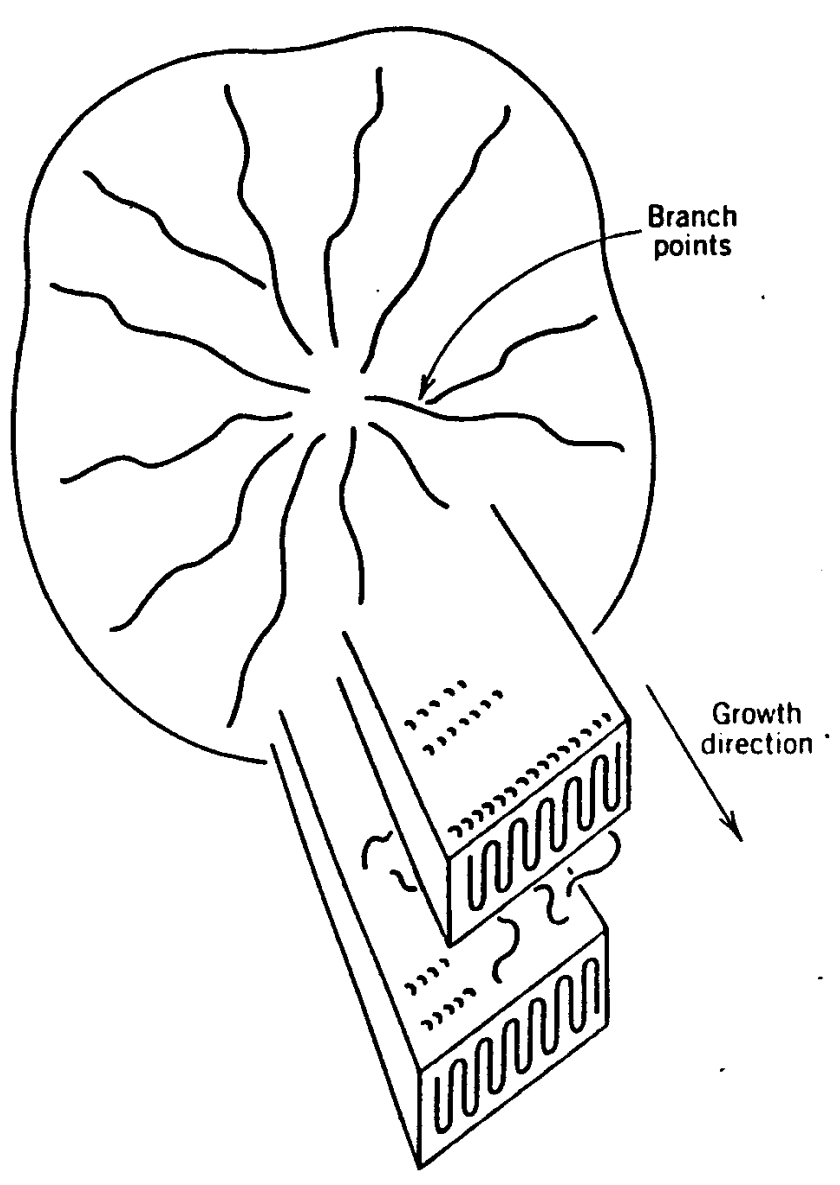
συγκροτήματα φυλλιδίων και τελικά με συνδυασμό των συγκροτημάτων δημιουργούνται οι σφαιρουλίτες. Τυπικές δομές σφαιρουλιτών, όπως αυτές διακρίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο δίνονται στα σχήματα 7.15 και 7.16, ενώ σχηματική απεικόνιση της ιεράρχησης των δομών στο σχήμα 7.17.



Σχήμα 7.15: Σφαιρουλιτική ανάπτυξη από τήγμα ισοτακτικού πολυστυρενίου



Σχήμα 16: Σφαιρουλίτες πολυαιθυλενίου



Σχήμα 17: Ιεράρχηση δομών: Κρυσταλλικά φυλλίδια, κρυσταλλικά συγκροτήματα, σφαιρουλίτες

Η χαρακτηριστική αυτή εμφάνιση των σφαιρουλιτών, με το σχήμα του σταυρού Μάλτας, στο οπτικό μικροσκόπιο με διασταυρούμενους τον πολωτή και τον αναλυτή οφείλεται στο ότι ο σφαιρουλίτης είναι διπλοδιαθλαστικό αντικείμενο (birefringent object). Έχουν δηλαδή δύο διαφορετικούς συντελεστές διάθλασης, τον ακτινικό και τον εφαπτομενικό.

Οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται ακτινικά έως ότου το μέτωπό τους συναντήσει το μέτωπο γειτονικών σφαιρουλιτών. Έτσι καθώς οι σφαιρουλίτες "συγκρούονται" αναπτύσσονται ακανόνιστα και τελικά καταλαμβάνουν όλο τον όγκο

του πολυμερούς. Η ακριβής δομή και το μέγεθος των σφαιρουλιτών επηρεάζεται σημαντικά από παραμέτρους, όπως το μοριακό βάρος του πολυμερούς και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

7.4. Προσδιορισμός του Βαθμού Κρυσταλλικότητας

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι το κατά βάρος ή κατ' όγκον κλάσμα των κρυσταλλικών περιοχών ενός δείγματος. Ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας γίνεται με πολλές μεθόδους. Η σημαντικότερη από αυτές είναι η περιθλάση ακτίνων X. Αν I_c , I_A και I είναι η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας καθαρού κρυσταλλικού, καθαρού άμορφου και του υπό εξέταση δείγματος αντίστοιχα, το κατ' όγκο κλάσμα φ_c του δείγματος προσδιορίζεται από την εξίσωση:

$$I = \varphi_c I_c + (1 - \varphi_c) I_A \Rightarrow \varphi_c = \frac{I - I_A}{I_c - I_A} \quad (10)$$

Η πυκνομετρία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ίδιο σκοπό. Με μετρήσεις της πυκνότητας πλήρως κρυσταλλικού, πλήρως άμορφου και του υπό εξέταση δείγματος, d_c , d_a και d αντίστοιχα προσδιορίζεται η κατά βάρος κρυσταλλικότητα:

$$d = w_c d_c + (1 - w_c) d_a \Rightarrow w_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a} \quad (11)$$

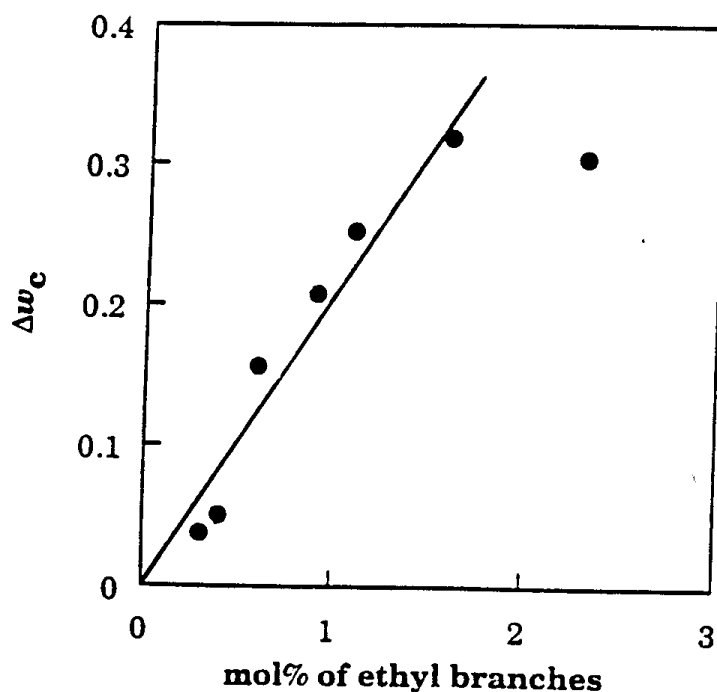
Η θερμιδομετρική μέθοδος στηρίζεται στον προσδιορισμό της ενθαλπίας τήξης του δείγματος και η σύγκριση με το πλήρως κρυσταλλικό και άμορφο πολυμερές. Κατ' αναλογία με τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει η σχέση:

$$\Delta H = \Delta H_c w_c + (1 - w_c) \Delta H_a \Rightarrow w_c = \frac{\Delta H - \Delta H_a}{\Delta H_c - \Delta H_a} \quad (12)$$

Οι παραπάνω μέθοδοι, αλλά και άλλες που έχουν αναπτυχθεί για τον προσδιορισμό του βαθμού κρυσταλλικότητας δεν δίνουν τα ίδια αποτελέσματα, αλλά πάντως είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα.

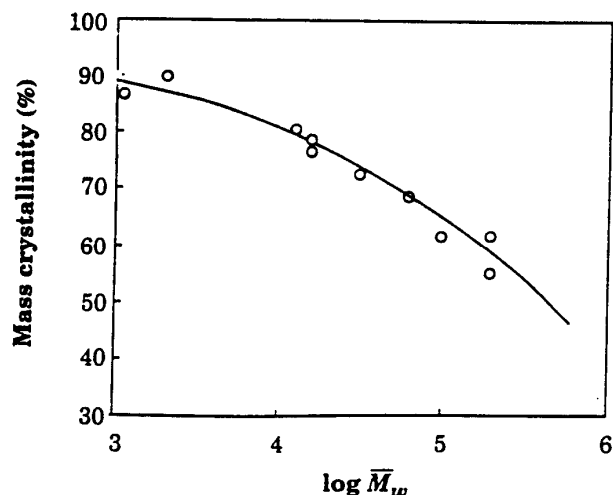
Ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάζεται σημαντικά από τη δομή των πολυμερών και τη θερμική προκατεργασία του δείγματος. Η εισαγωγή ομάδων που δε συμμετέχουν σε κρυσταλλικές δομές μειώνουν το βαθμό κρυσταλλικότητας. Η εισαγωγή αιθυλομάδων ως διακλαδώσεις σε μια γραμμική αλυσίδα έχει αυτό το αποτέλεσμα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 7.18 ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται

κατά 20% ανά mol% αιθυλομάδων. Ομάδες μεγαλύτερου μεγέθους, όπως προπυλομάδες και βουτυλομάδες προκαλούν ακόμα μεγαλύτερη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας.



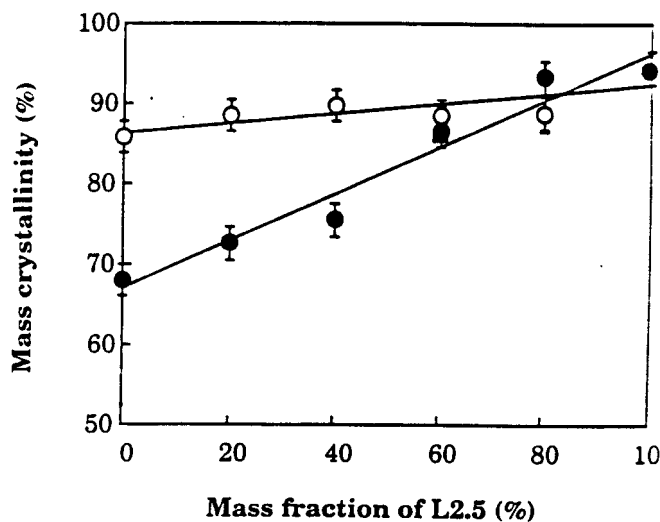
Σχήμα 7.18: Μείωση της κρυσταλλικότητας πολυαιθυλενίου ως συνάρτηση του αριθμού των αιθυλικών διακλαδώσεων.

Η κρυσταλλικότητα επίσης μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους των πολυμερών όπως δείχνει το σχήμα 7.19. Οι μικρού μοριακού βάρους αλυσίδες κρυσταλλώνονται με πλήρη επέκτασή τους, ή έστω με πολύ μικρό αριθμό αναδιπλώσεων. Αντίθετα δείγματα μεγάλου μοριακού βάρους σχηματίζουν πολλές αναδιπλώσεις με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος να βρίσκεται στην άμορφη περιοχή, που συνδέει τους κρυσταλλίτες.



Σχήμα 7.19: Εξάρτηση βαθμού κρυσταλλικότητας ως συνάρτηση του μοριακού βάρους για δείγματα πολυαιθυλενίου.

Η κρυστάλλωση σε υψηλές θερμοκρασίες γενικά οδηγεί σε μεγάλους βαθμούς κρυσταλλικότητας. Πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους είναι πιο ευαίσθητα σε μεταβολές του ρυθμού ψύξης απ' ότι τα μικρά μοριακά βάρη (σχήμα 20). Ιδιαίτερα έντονο είναι το φαινόμενο στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου, όπου με κρυστάλλωση σε υψηλές θερμοκρασίες ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπερβαίνει το 95%.



Σχήμα 7. 20: Βαθμός κρυσταλλικότητας σε μίγματα γραμμικών πολυαιθυλενίων (L2.5: $M_w=2500$, $M_w/M_n=1.1$, L76: $M_w=76000$, $M_w/M_n=6$) ως συνάρτηση της σύστασης και της θερμικής κατεργασίας: (o) ισόθερμη κρυστάλλωση στους 396 K, (.) ψύξη με ρυθμό $400 K.min^{-1}$.

8. Άμορφα Πολυμερή-Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης

Η εμφάνιση κρυσταλλικότητας στα πολυμερή προϋποθέτει την ύπαρξη αλυσίδων συμμετρικών χωρίς δομικές ατέλειες, έτσι ώστε το πακετάρισμά τους να είναι καλό και να οδηγεί σε οργανωμένες περιοχές, τις κρυσταλλικές περιοχές. Ωστόσο, τόσο η πολυμοριακότητα των μακρομορίων, όσο και η συχνή ύπαρξη δομικών ατελειών εμποδίζει την κρυστάλλωση των πολυμερών σε ποσοστό 100%, ενώ σε πολλές περιπτώσεις δεν εμφανίζονται καθόλου κρυσταλλικές περιοχές. Οι περιοχές εκείνες των πολυμερών που χαρακτηρίζονται από την έλλειψη οργάνωσης αναφέρονται ως άμορφες ή υαλώδεις περιοχές. Η συμπεριφορά των άμορφων πολυμερών σε μηχανικές καταπονήσεις, στη μεταβολή της θερμοκρασίας κ.λ.π. διαφέρει από αυτές των κρυσταλλικών πολυμερών. Στο κεφάλαιο αυτό θα δοθεί έμφαση κυρίως στον καθορισμό των άμορφων πολυμερών και θα μελετηθεί η μετάπτωση των πολυμερών από την υαλώδη στην ιξωδοελαστική φάση, δηλαδή από τη φάση που είναι σκληρή και εύθραυστη στη φάση που είναι σχετικά μαλακή και εύκαμπτη. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται αυτή η μετάπτωση ορίζεται ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g (glass transition temperature). Πρόκειται για μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζει τις ιδιότητες ενός πολυμερούς και καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τις πιθανές εφαρμογές του.

8.1. Κινητικότητα πολυμερικών αλυσίδων

Είναι γνωστό ότι οι ουσίες μικρού μοριακού βάρους μπορούν να βρεθούν στη συμπυκνωμένη φάση σε δύο πιθανές καταστάσεις: α) τη στερεά, όπου παρατηρείται οργάνωση σε εκτεταμένη περιοχή (long range order) και η κίνηση Brown των μορίων είναι παρεμποδισμένη και β) την υγρή, όπου η κίνηση Brown είναι ιδιαίτερα έντονη και έχει ως αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται στο δείγμα οργάνωση. Όταν ένα δείγμα βρίσκεται στη στερεά κατάσταση και θερμαίνεται αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία τότε θα υπάρξει κάποια στιγμή που η θερμική ενέργεια θα είναι αρκετή

για να υπερνικήσει τις διαμοριακές δυνάμεις με αποτέλεσμα το δείγμα να μεταβεί στην υγρή κατάσταση. Η θερμοκρασία αυτή είναι το σημείο τήξης, T_m .

Στην περίπτωση των μακρομοριακών ενώσεων η κατάσταση είναι πιο πολύπλοκη. Όπως αναφέρθηκε στα μόρια μικρού μοριακού βάρους σε θερμοκρασία $T < T_m$ δεν υπάρχει καμία κινητικότητα, ενώ σε θερμοκρασίες $T > T_m$ παρατηρείται πλήρης κίνησης όλων των μορίων. Ωστόσο στις μακρομοριακές αλυσίδες με την αύξηση της θερμοκρασίας αρχικά εμφανίζονται τοπικές κινήσεις σε τμήματα της αλυσίδας (chain segments). Έτσι κάποια τμήματα αποκτούν μία κινητικότητα, ενώ κάποια άλλα παραμένουν ακινητοποιημένα, όπως και γενικά ολόκληρη η αλυσίδα. Αυτού του είδους οι τοπικές κινήσεις ονομάζονται τμηματικές (segmental motions) και μπορούν να χαρακτηριστούν ως εσωτερικές ή ενδογενείς κινήσεις Brown. Με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας παρέχεται η κατάλληλη ενέργεια στο σύστημα, ώστε ολόκληρες οι αλυσίδες να μπορούν να μετακινηθούν. Η κίνηση αυτή περιγράφεται ως μοριακή κίνηση (molecular motion). Σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου έχουν ενεργοποιηθεί πλήρως οι μοριακές κινήσεις (κινήσεις Brown) το πολυμερές ρέει. Η κατάσταση κατά την οποία το πολυμερές είναι στερεό και τα δύο είδη κινήσεων είναι παγωμένα αντιστοιχεί στη στερεά κατάσταση των ενώσεων μικρού μοριακού βάρους, ενώ η κατάσταση κατά την οποία το πολυμερές ρέει και έχουν ενεργοποιηθεί και οι δύο κινήσεις αντιστοιχεί με την υγρή κατάσταση των ενώσεων μικρού μοριακού βάρους. Ωστόσο στα πολυμερή υπάρχει και μία ενδιάμεση κατάσταση, όπου μόνο οι τμηματικές κινήσεις έχουν ενεργοποιηθεί, ενώ οι μοριακές κινήσεις είναι παγωμένες. Έτσι τα επιμέρους τμήματα της μακρομοριακής αλυσίδας που έχουν δυνατότητα κίνησης βρίσκονται σε "υγρή" κατάσταση, ενώ συνολικά τα μόρια ως ακίνητα βρίσκονται σε στερεά κατάσταση. Η μικτή αυτή κατάσταση που συνδυάζει την "υγρή" και τη στερεά χαρακτηρίζεται ως ελαστομερής κατάσταση (rubbery state). Κάτω από την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων, ένα πολυμερικό υλικό που βρίσκεται στην ελαστομερική κατάσταση συμπεριφέρεται ταυτόχρονα ως ιξώδες υγρό, αλλά και ως ελαστικό στερεό, εμφανίζει δηλαδή ιξώδοελαστικές ιδιότητες.

8.2. Αμορφα υλικά – Υαλώδης μετάπτωση

Ένα κρυσταλλικό υλικό χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη οργάνωσης σε εκτεταμένες περιοχές του, αλλά και από αδυναμία κίνησης των μορίων του. Αντίθετα

στην υγρή κατάσταση υπάρχει μοριακή κίνηση, αλλά δεν υπάρχει οργάνωση της δομής. Υπάρχει όμως και η περίπτωση ενός υγρού στο οποίο οι μοριακές κινήσεις είναι παγωμένες, χωρίς ωστόσο να υπάρχει οργάνωση στο σύστημα. Ένα τέτοιο υλικό εμφανίζεται εξωτερικά ως στερεό, λόγω της αδυναμίας μοριακής κίνησης, αλλά παράλληλα δε μπορεί να κρυσταλλωθεί, για να αποκτήσει οργάνωση ή περιοδική διευθέτηση των μορίων του στο χώρο. Αυτού του είδους τα στερεά ονομάζονται άμορφα και επειδή ένα πολύ κοινό παράδειγμα τέτοιου στερεού είναι το γυαλί ονομάζονται εναλλακτικά και υαλώδη στερεά.

Όταν ένα υλικό, που μπορεί να κρυσταλλωθεί μεταβαίνει από την κατάσταση τήγματος στη στερεά κρυσταλλική κατάσταση παρατηρείται μια πραγματική μετάπτωση φάσης (phase transition). Το σύστημα από μια κατάσταση μικρού βαθμού οργάνωσης μεταπίπτει σε κατάσταση υψηλού βαθμού οργάνωσης (short - range to long - range order transition). Όπως θα αναφερθεί παρακάτω πρόκειται για θερμοδυναμική μετάπτωση πρώτης τάξης. Η μετάβαση όμως ενός υλικού από το τήγμα στην υαλώδη κατάσταση δεν αποτελεί μια πραγματική μετάπτωση φάσης, αφού το σύστημα μεταβαίνει από μία κατάσταση περιορισμένου βαθμού οργάνωσης σε άλλη κατάσταση μικρού βαθμού οργάνωσης (short - range to short - range order transition). Έτσι ουσιαστικά η υαλώδης κατάσταση, παρά του ότι εμφανίζεται ως στερεά, είναι μια υπερψυγμένη υγρή φάση, όπου οι μοριακές κινήσεις έχουν παγώσει (ή σωστότερα έχουν επιβραδυνθεί δραματικά).

Ειδικότερα ένα μακρομόριο μπορεί να είναι είτε στη στερεά (κρυσταλλικό ή άμορφο), είτε στην ελαστομερή είτε στην υγρή κατάσταση (τήγμα). Όταν ένα πολυμερές δεν έχει τις προϋποθέσεις, ώστε να σχηματίσει κρυσταλλικές περιοχές τότε θα μπορεί να βρίσκεται στην υαλώδη, ελαστομερή ή υγρή κατάσταση. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τόσο η τμηματική (segmental) όσο και η μοριακή (molecular) κίνηση είναι παγωμένες, δηλαδή το πολυμερές βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση. Αυξάνοντας σταδιακά τη θερμοκρασία υπάρχει κάποιο σημείο που οι τμηματικές κινήσεις ενεργοποιούνται και το πολυμερές μεταβαίνει στην ελαστομερική κατάσταση. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g (glass transition temperature). Εάν το πολυμερές θερμανθεί περαιτέρω σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g , τότε σε κάποιο σημείο θα ενεργοποιηθούν και οι μοριακές κινήσεις με αποτέλεσμα το δείγμα να ρεύσει. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μετάπτωση από την ελαστομερική στην υγρή κατάσταση ονομάζεται σημείο ροής ή

θερμοκρασία ροής, T_f (flow point ή flow temperature). Ένα πολυμερές που δεν εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές δεν παρουσιάζει θερμοκρασία τήξης, T_m παρά μόνο T_g και T_f .

Έστω ένα πολυμερές που εμφανίζει 100% κρυσταλλικότητα. Σε χαμηλή θερμοκρασία θα βρίσκεται σε στερεά κατάσταση και τόσο οι τμηματικές, όσο και οι μοριακές κινήσεις θα είναι παγωμένες. Οι δυνάμεις που συγκρατούν τα μόρια σε καθορισμένες θέσεις και διατηρούν την οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα είναι πολύ ισχυρές. Η ενέργεια που απαιτείται να δοθεί, ώστε να υπερκεραστούν αυτές οι δυνάμεις είναι περίπου ίση με αυτή που χρειάζεται για να ενεργοποιηθούν οι μοριακές κινήσεις. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη θέρμανση του κρυσταλλικού πολυμερούς δεν υπάρχει η δυνατότητα ενεργοποίησης μόνο των τμηματικών κινήσεων ή με άλλα λόγια ότι το κρυσταλλικό στερεό δε μπορεί να μεταβεί στην ελαστομερική κατάσταση και άρα δεν εμφανίζει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αντίθετα σε υψηλή θερμοκρασία, όπου οι διαμοριακές δυνάμεις υπερνικούνται παρατηρείται ταυτόχρονη ενεργοποίηση των τμηματικών και των μοριακών κινήσεων με απώλεια της οργάνωσης του πολυμερούς. Έτσι το σύστημα μεταβαίνει απ' ευθείας από την κρυσταλλική στερεή στην υγρή κατάσταση. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται αυτή η μετάπτωση είναι η γνωστή θερμοκρασία τήξης, T_m .

Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει πολυμερές το οποίο να είναι 100% κρυσταλλικό. Ανάμεσα στις κρυσταλλικές δομές υπάρχουν άμορφες περιοχές. Έτσι τα υλικά αυτά εμφανίζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , λόγω των άμορφων περιοχών, αλλά και η θερμοκρασία τήξης, T_m λόγω των κρυσταλλικών δομών. Κάτω από το T_g οι άμορφες περιοχές βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση και οι κρυσταλλικές δομές μένουν ανεπηρέαστες. Στο T_g οι άμορφες περιοχές μεταπίπτουν στην ελαστομερική κατάσταση, χωρίς να παρατηρείται κάποια επίδραση στις κρυσταλλικές δομές. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στο T_m τήκονται οι κρυσταλλίτες και όλο το δείγμα μεταβαίνει στην υγρή κατάσταση. Μία ανακεφαλαίωση των πιθανών μεταπτώσεων των πολυμερών δίνεται στο σχήμα 8.1.

T _m	SM:+ MM:+ Πολυμερικό Τήγμα		T _f
	SM:- MM:- LRO:+ Κρυσταλλικό Στερεό	SM:+ MM:- LRO:- Ελαστομερές	
Κρυσταλλικό		SM:- MM:- LRO:- Υαλώδες	Άμορφο
	Πολυμερικά Υλικά		

SM: Segmental Motion	{ - Παγωμένη + Ενεργοποιημένη
MM: Molecular Motion	
LRO: Long Range Order	{ - Παρατηρείται + Δεν παρατηρείται

Σχήμα 8.1: Θερμικές μεταπτώσεις πολυμερών

8.3. Θερμοδυναμική θεώρηση

Κατά τη μετάπτωση ενός πολυμερούς από την υαλώδη στην ελαστομερική περιοχή, δηλαδή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρατηρούνται μεταβολές πολλών ιδιοτήτων, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η ενθαλπία, ο ειδικός όγκος, η εντροπία κ.λ.π. Είναι λοιπόν απαραίτητο να αναφερθούν αυτού του είδους οι μεταβολές, αφού προηγουμένως γίνει μια σύντομη περιγραφή των θερμοδυναμικών μεταπτώσεων πρώτης και δεύτερης τάξης.

Παραδείγματα μεταπτώσεων πρώτης τάξης είναι οι μεταπτώσεις μεταξύ στερεής, υγρής και αέριας φάσης. Η ελεύθερη ενέργεια, G συνδέεται με την ενθαλπία, H , την εντροπία S , την απόλυτη θερμοκρασία, T και την εσωτερική ενέργεια, U με τις σχέσεις:

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (1)$$

Στις μεταπτώσεις πρώτης τάξης η συνάρτηση G είναι συνεχής, ενώ οι πρώτες μερικές παράγωγοι της G ως προς τις μεταβλητές T και P παρουσιάζουν ασυνέχεια:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (3)$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_P \quad (4)$$

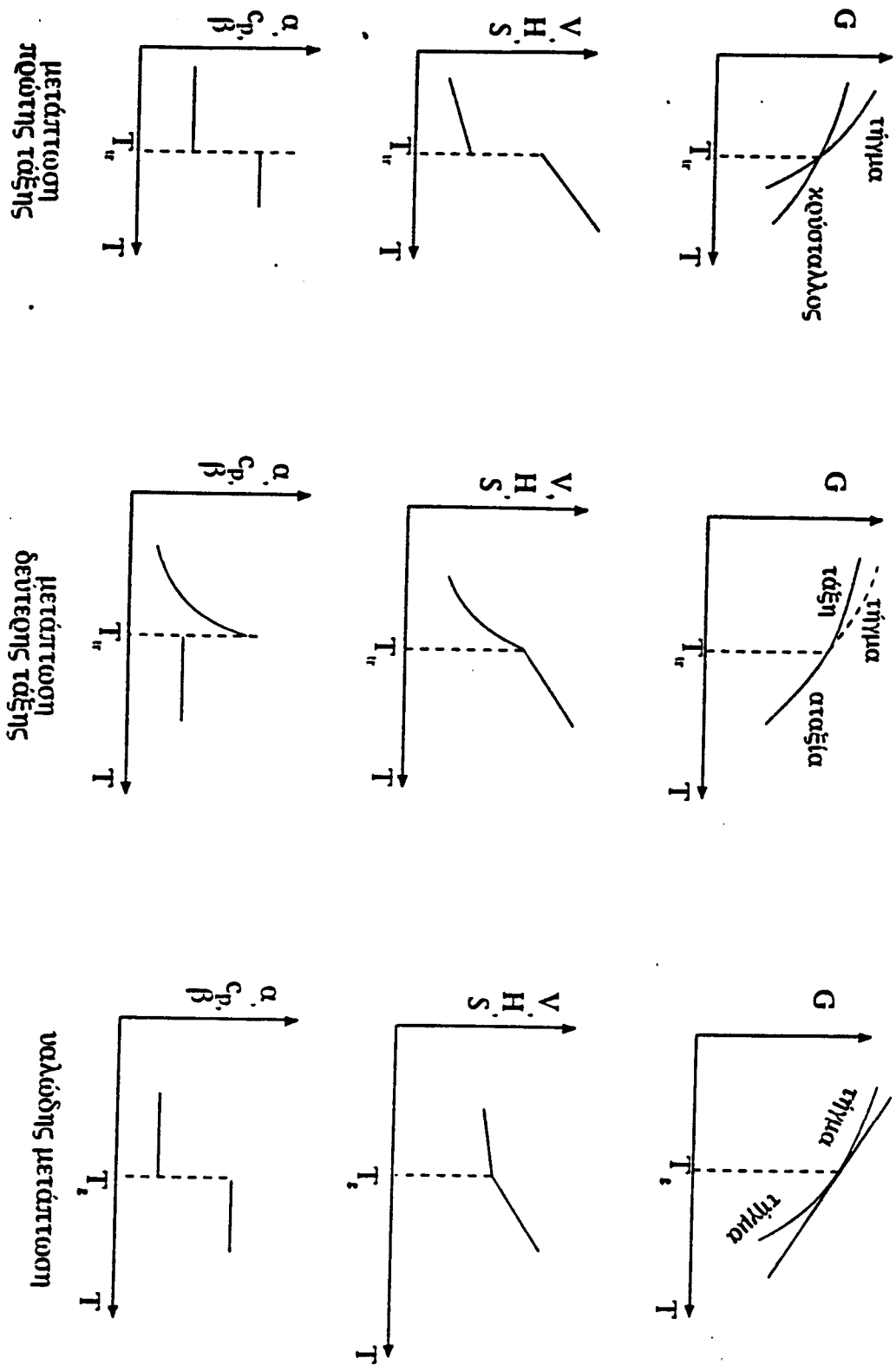
Σχηματικά οι μεταπτώσεις που συντελούνται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας δίνονται στο σχήμα 8.2. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η μετάπτωση αναφέρεται ως T_{tr} .

Παραδείγματα μεταπτώσεων δεύτερης τάξης είναι οι μεταπτώσεις τάξης - αταξίας σε κράματα μετάλλων, υπεραγώγιμα και σιδηρομαγνητικά υλικά. Στην περίπτωση αυτή η ελεύθερη ενέργεια και οι πρώτες μερικοί παράγωγοι (H , S , V) είναι συνεχείς ενώ ασυνέχεια παρουσιάζεται στις δεύτερες μερικές παραγώγους.

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V \quad (6)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P\right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_P \quad (7)$$



Σχήμα 8.2: Θερμοδυναμικές μεταπτώσεις πρώτης και δεύτερης τάξης και υαλώδης μετάπτωση.

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V \quad (8)$$

όπου α είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής, β ο συντελεστής ισόθερμης συμπίεστικότητας και c_p η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Με το δεδομένο ότι ο όγκος είναι συνεχής συνάρτηση προκύπτει ότι:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_{ir} = \frac{\Delta\beta}{\Delta\alpha} \quad (9)$$

Εξαιτίας της συνέχειας των S και V προκύπτει ότι:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_{ir} = \frac{T.V.\Delta\alpha}{\Delta C_p} \quad (10)$$

Από τις (9) και (10) συνεπάγεται ότι:

$$R = \frac{\Delta\beta.\Delta c_p}{T.V.(\Delta\alpha)^2} = 1 \quad (11)$$

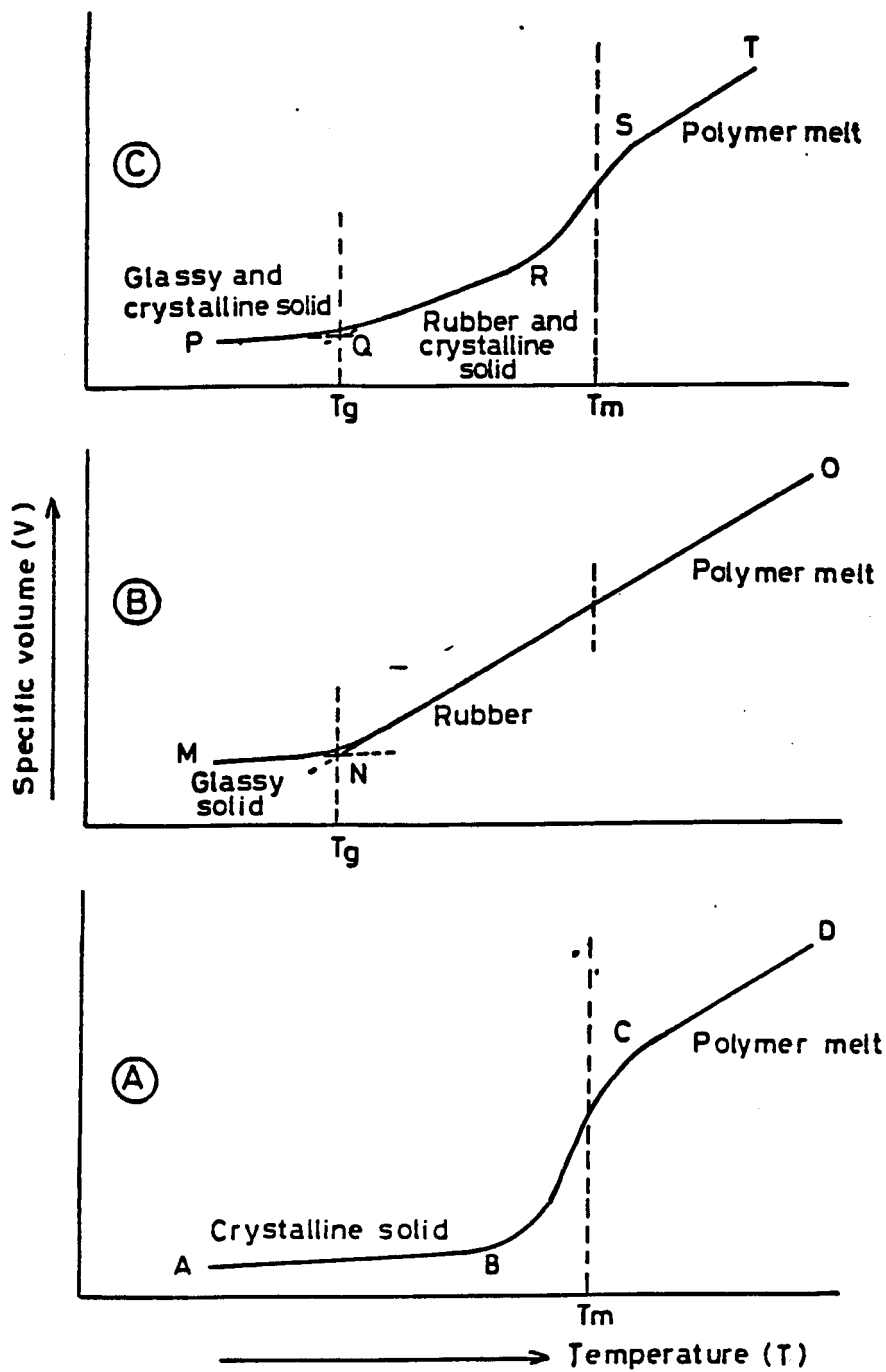
Η εξίσωση (11) είναι γνωστή ως λόγος Prigogine – Defay και προβλέπει ότι ο λόγος R πρέπει να είναι ίσος με τη μονάδα για κάθε μετάπτωση δεύτερης τάξης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.2 η υαλώδης μετάπτωση έχει περισσότερα κοινά χαρακτηριστικά με τις μεταπτώσεις δεύτερης τάξης. Ωστόσο η εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης από το ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης του δείγματος κάνει σαφές ότι η υαλώδης μετάπτωση δεν είναι αποκλειστικά ένα θερμοδυναμικό φαινόμενο, αλλά επηρεάζεται σημαντικά από κινητικές παραμέτρους.

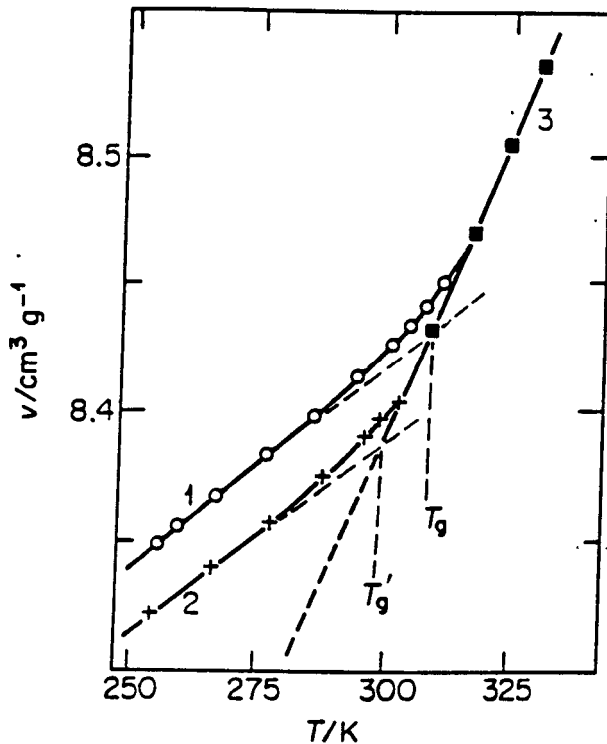
Μία από τις ιδιότητες που επηρεάζεται σημαντικά στις διάφορες θερμικές μεταπτώσεις είναι ο ειδικός όγκος των πολυμερών. Τα διαγράμματα $V=f(T)$ για 100%

κρυσταλλικό, άμορφο και ημικρυσταλλικό πολυμερές δίνονται το σχήμα 8.3. Στην περίπτωση του κρυσταλλικού πολυμερούς (καμπύλη Α) ο όγκος του αυξάνεται σταθερά με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ απότομη αύξηση παρουσιάζεται κατά την τήξη των κρυσταλλιτών. Με παρόμοιο τρόπο αυξάνεται ο όγκος με την αύξηση της θερμοκρασίας στο άμορφο πολυμερές (καμπύλη Β). Όταν όμως η θερμοκρασία πλησιάζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η κλίση της καμπύλης αυξάνεται απότομα. Παρατηρείται ότι η κλίση του διαγράμματος στην ελαστομερική περιοχή είναι ακριβώς η ίδια με την κλίση στην περιοχή του τήγματος. Με άλλα λόγια και οι δύο περιοχές χαρακτηρίζονται από τον ίδιο συντελεστή θερμικής διαστολής. Τέλος στην περίπτωση του ημικρυσταλλικού πολυμερούς (καμπύλη C), όπου συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές εμφανίζεται στο T_g των άμορφων περιοχών αλλαγή κλίσης του διαγράμματος, ενώ στο T_m των κρυσταλλιτών παρατηρείται μία περισσότερο απότομη μεταβολή.

Το γεγονός ότι η υαλώδης μετάπτωση είναι και κινητικό φαινόμενο γίνεται κατανοητό από την εξέταση του σχήματος 8.4. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται η μεταβολή του ειδικού όγκου ως προς τη θερμοκρασία σε δείγμα πολυ(οξικού βινυλεστέρα) χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης αυξάνεται η λαμβανόμενη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.



Σχήμα 8.3: Μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία για (Α) 100% κρυσταλλικό, (Β) 100% άμορφο και (Γ) ημικρυσταλλικό πολυμερές.



Σχήμα 8.4: Μεταβολή ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία σε δείγμα πολυ(οξικού βινυλεστέρα). Η καμπύλη 1-3 προήλθε από ταχύτερο ρυθμό ψύξης σε σχέση με την καμπύλη 2-3.

8.4. Θεωρίες υαλώδους μετάπτωσης

Πολλές είναι οι θεωρίες που έχουν αναπτυχθεί κατά καιρούς, για να μελετήσουν το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης και τις αλλαγές των ιδιοτήτων που πραγματοποιούνται κατά τη μετάπτωση αυτή. Οι θεωρίες μπορούν γενικά να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες: θεωρίες ελεύθερου όγκου, θερμοδυναμικές και κινητικές θεωρίες. Πρόσφατα και νέες θεωρίες έχουν εμφανιστεί προσπαθώντας να συνδυάσουν στοιχεία προηγούμενων θεωριών. Ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί ότι μέχρι σήμερα δεν έχει γίνει πλήρως κατανοητό σε θεωρητικό επίπεδο το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης.

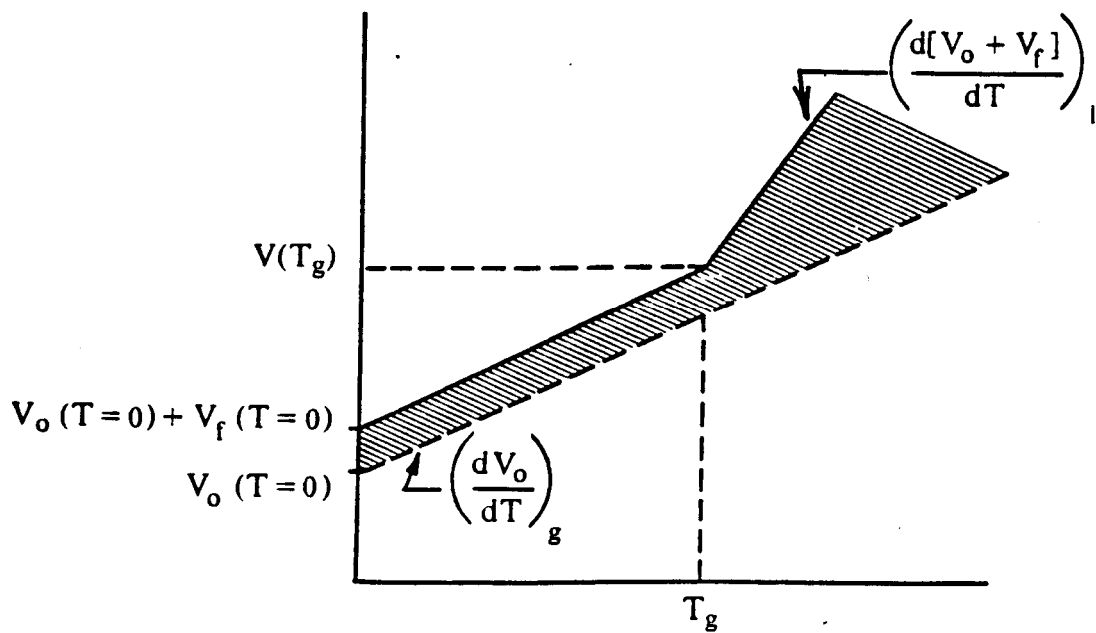
8.4.1. Θεωρία ελεύθερου όγκου

Ο όγκος που καταλαμβάνει ένα δείγμα V μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι το άθροισμα του όγκου, που πραγματικά καταλαμβάνεται από τα μόρια του δείγματος

(V_o) και του ελεύθερου όγκου (V_f) που υπάρχει μεταξύ των μορίων. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την εξάρτηση του όγκου από τη θερμοκρασία μπορεί να γραφεί η εξίσωση:

$$V(T) = V_o(T) + V_f(T) \quad (12)$$

Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή ο ελεύθερος όγκος παραμένει σταθερός σε θερμοκρασίες μικρότερες από την T_g , ενώ στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζει απότομη αύξηση, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 8.5. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στον ελεύθερο όγκο.



Σχήμα 8.5: Μεταβολή του όγκου του δείγματος (συνεχής γραμμή) και του όγκου των μακρομορίων (διακεκομένη γραμμή) με τη θερμοκρασία. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στον ελεύθερο όγκο του δείγματος.

Ο ελεύθερος όγκος σχετίζεται με το ιξώδες, η μέσω της εξίσωσης Doolittle:

$$\eta = A \exp\left(B \frac{V_o}{V_f}\right) \quad (13)$$

όπου τα A και B είναι σταθερές. Η εξίσωση αυτή είναι εμπειρική, αφού συνδέει το ιξώδες με το λόγο μεταξύ V_o και V_f . Όταν ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια είναι πολύ μεγαλύτερος του ελεύθερου ή κενού όγκου ($V_f < V_o$) τότε η δυνατότητα κίνησής του στον περιορισμένο ελεύθερο χώρο είναι μικρή και άρα το ιξώδες μεγάλο.

Αντίθετα αν ο ελεύθερος όγκος υπερτερεί ($V_f > V_0$) τότε τα μόρια έχουν περισσότερες δυνατότητες μετακίνησης στο χώρο και κατά συνέπεια το ιξώδες είναι μικρό.

Λογαριθμίζοντας τη (13) προκύπτει η εξίσωση:

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{V_0}{V_f} \quad (14)$$

Έστω f ο κλασματικός ελεύθερος όγκος:

$$f = \frac{V_f}{V_f + V_0} \quad (15)$$

Εφόσον $V_0 \gg V_f$ μπορεί να γίνει η προσέγγιση:

$$f \cong \frac{V_f}{V_0} \quad (16)$$

Αντικαθιστώντας την (16) στην (14) προκύπτει:

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{1}{f} \quad (17)$$

Εφαρμόζοντας την (17) σε μία τυχαία θερμοκρασία $T > T_g$ και στην T_g και αφαιρώντας κατά μέλη προκύπτει η εξίσωση:

$$\ln \left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} \right) = \ln a_T = B \left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_{T_g}} \right) \quad (18)$$

Αν a είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής τότε η σχέση μεταξύ των κλασμάτων ελεύθερου όγκου σε θερμοκρασίες T και T_g είναι η ακόλουθη:

$$f_T = f_{T_g} + \alpha(T - T_g) \quad (19)$$

Αντικαθιστώντας τη (19) στη (18) λαμβάνεται η σχέση:

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta_T}{\eta_{Tg}} \right) = - \frac{B}{2.303 f_{Tg}} \left[\frac{T - Tg}{\left(\frac{f_{Tg}}{\alpha} \right) + T - Tg} \right] \quad (20)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί σε γενικότερη μορφή ως εξής:

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta_T}{\eta_{Tg}} \right) = \frac{-c_1(T - Tg)}{c_2 + (T - Tg)} \quad (21)$$

Η (21) είναι γνωστή ως εξίσωση Williams – Landel – Ferry (εξίσωση WLF). Οι σταθερές c_1 και c_2 που έχουν προκύψει από μετρήσεις σε πλήθος πολυμερών έχουν τις τιμές:

$$c_1 = 17.44 \quad c_2 = 51.6$$

οπότε η (21) μετατρέπεται στην:

$$\log a_T = \log \frac{\eta_T}{\eta_{Tg}} = \frac{-17.44(T - Tg)}{51.6 + (T - Tg)} \quad (22)$$

Εφόσον $c_1 = 1/2.303 f_{Tg} = 17.4$ προκύπτει ότι $f_{Tg} = 0.025$. Αυτό σημαίνει ότι στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ο κλασματικός ελεύθερος όγκος είναι περίπου 2.5%. Από την τιμή $c_2 = f_{Tg}/\alpha = 51.6$ προκύπτει ότι $\alpha = 4.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Οι τιμές αυτές αν και δεν έχουν γενική εφαρμογή ισχύουν σε ευρύ πλήθος υλικών και ιδίως στα όμορφα υλικά.

Η εξίσωση WLF είναι εμπειρική και μπορεί να προβλέψει πολλά φαινόμενα τα οποία συμβαίνουν κατά την υαλώδη μετάπτωση. Ωστόσο η εξίσωση αυτή βασίζεται στην εξίσωση Doolittle η οποία παρουσιάζει αποκλίσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου δηλαδή χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν και άλλες θεωρίες με σκοπό να περιγράψουν πληρέστερα το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης.

8.4.2. Θερμοδυναμικές θεωρίες

Η πιο αντιπροσωπευτική θερμοδυναμική θεωρία είναι αυτή των Gibbs – Di Marzio, η οποία υπολογίζει την εντροπία διαμόρφωσης των πολυμερών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στηρίζεται στην παρατήρηση ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μειώνεται αν η μέτρηση αφήνεται να πραγματοποιηθεί σε αρκετά μεγάλο χρόνο (σχήμα 8.4). Έτσι η θεωρία προτείνει μια θερμοδυναμική υαλώδη μετάπτωση, σε θερμοκρασία T_2 , όταν η εντροπία διαμόρφωσης είναι ίση με μηδέν. Η θερμοκρασία αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως η οριακή τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, η οποία θα λαμβάνονταν σε ένα υποθετικό πείραμα που θα διαρκούσε για άπειρο χρονικό διάστημα. Σύμφωνα με την άποψη αυτή η πειραματική μετρήσιμη τιμή της T_g εξαρτάται από τη χρονική κλίμακα της χρησιμοποιούμενης τεχνικής μέτρησης. Αν και ο πειραματικός προσδιορισμός της T_2 είναι αδύνατος, η θεωρία μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα για τις πραγματικές συνθήκες.

Η μαθηματική επεξεργασία που χρησιμοποιεί η θεωρία είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και δεν αναφέρεται για λόγους απλότητας. Η θεωρία των Gibbs – Di Marzio προβλέπει με επιτυχία την εξάρτηση της T_g από το μοριακό βάρος των πολυμερών, την ύπαρξη πλαστικοποιητών, την πυκνότητα των σταυροδεσμών σε δικτυωμένα πολυμερή κ.α. Αξίζει να σημειωθεί ότι με τη θεωρία αυτή μπορεί να προκύψει και πάλι η εξίσωση WLF, όπως και από τη θεωρία του ελεύθερου όγκου. Αδύνατο σημείο της θεωρίας είναι ότι προβλέπει ανεξαρτησία της T_g από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

8.4.3. Κινητικές θεωρίες

Πολλές είναι οι κινητικές θεωρίες της υαλώδους μετάπτωσης που έχουν προταθεί. Όλες αυτές οι θεωρίες στηρίζονται στον υπολογισμό του ρυθμού με τον οποίο συρρικνώνεται ο όγκος ενός πολυμερούς κατά την ψύξη του τμήματός του, σύμφωνα με την γραφική απεικόνιση του σχήματος 8.5. Σύμφωνα με μία πρώτη θεώρηση η συρρίκνωση του όγκου μπορεί να θεωρηθεί ως μία κινητική διαδικασία πρώτης τάξης:

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\tau_v} (V_t - V_\infty) \quad (23)$$

όπου dV/dt η ταχύτητα συστολής του δείγματος, V_t και V_∞ ο όγκος σε χρόνο t και σε άπειρο χρόνο, ενώ ο όρος $1/\tau_v$ είναι η σταθερά ταχύτητας. Το αρνητικό πρόσημο εκφράζει τη σταδιακή μείωση του όγκου με το χρόνο. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης λαμβάνεται τη στιγμή που ο ρυθμός συρίκνωσης του όγκου σταθεροποιείται. Ο όρος τ_v χαρακτηρίζεται ως χρόνος χαλάρωσης είναι χρονικά εξαρτώμενος και μπορεί να εκφρασθεί ως:

$$\tau_v = b + at \quad (24)$$

όπου τα a και b είναι σταθερές. Αντικαθιστώντας την (24) στην (23) προκύπτει η σχέση:

$$\frac{dV}{dT} = -\left(\frac{1}{b + at}\right)(V_t - V_\infty) \quad (25)$$

Μετρώντας πειραματικά τη μείωση του όγκου του δείγματος με το χρόνο προσδιορίζονται οι σταθερές a και b και κατά συνέπεια ο χρόνος χαλάρωσης, τ_v .

8.5. Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

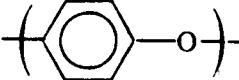
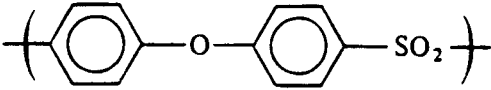
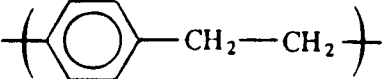
Πολλοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Κατά συνέπεια δε μπορούν να γίνουν ακριβείς προβλέψεις, αλλά καθορίζονται κάποιες γενικές τάσεις με βάση τα λαμβανόμενα πειραματικά αποτελέσματα:

8.5.1. Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας

Η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας (chain stiffness). Πρόκειται για την ικανότητα της αλυσίδας να περιστρέφεται γύρω από τους δεσμούς που τη συγκροτούν. Όσο πιο εύκαμπτη η πολυμερική αλυσίδα τόσο πιο εύκολα πραγματοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις και άρα τόσο μικρότερη θα είναι η λαμβανόμενη τιμή της T_g .

Στα συμμετρικά πολυμερή η ευκαμψία των μακρομορίων καθορίζεται από τη φύση των δεσμών της κυρίας αλυσίδας. Πολυμερή που έχουν αλληλουχίες δεσμών, όπου η περιστροφή είναι εύκολη, όπως στα πολυαιθυλένιο, πολυαιθυλενοξείδιο και στις σιλοξάνες, χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές τιμές T_g .

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1: Επίδραση της ευκαμψίας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

<i>Polymers</i>	<i>Repeat unit</i>	<i>T_g, K</i>
poly(dimethylsiloxane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---Si---O---Si---} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	150
polyethylene	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$	180
cis-polybutadiene	$\text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---}$	188
poly(oxyethylene)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$	206
Poly(phenylene oxide)		356
Poly(arylene sulphone)		523
poly(p-xylylene)		about 553

Με την εισαγωγή κατά μήκος της αλυσίδας άκαμπτων ομάδων εισάγονται υψηλά ενεργειακά φράγματα περιστροφής με αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών T_g. Χαρακτηριστικό τέτοιο παράδειγμα είναι το πολυ(p-φαινυλένιο), όπου δεν εμφανίζεται πειραματικά μετρήσιμη τιμή T_g. Με την εισαγωγή περισσότερο εύκαμπτων τμημάτων μεταξύ των αρωματικών δακτυλίων λαμβάνονται μικρότερες τιμές T_g, όπως φαίνεται στα παραδείγματα του Πίνακα 8.1.

Στα ασύμμετρα πολυμερή, όπως στα πολυμερή βινυλικού τύπου $\text{---(CH}_2\text{---CHX)}\text{---}$ η πλευρική ομάδα ---X εισάγει αυξημένα ενεργειακά φράγματα, που παρεμποδίζουν την περιστροφή γύρω από τους δεσμούς της κυρίας αλυσίδας. Έτσι η ευκαμψία μειώνεται και η τιμή της T_g αυξάνεται. Ενώ το πολυαιθυλένιο έχει T_g=-93°C το πολυπροπυλένιο, με την παρουσία της πλευρικής ομάδας του μεθυλίου έχει σημαντικά αυξημένη τιμή T_g ίση με -10°C. Μάλιστα όσο πιο μεγάλος και άκαμπος είναι ο υποκαταστάτης ---X τόσο πιο μεγάλη είναι η τιμή της T_g. Εάν μάλιστα στο ίδιο άτομο άνθρακα υπάρχουν δύο υποκαταστάτες, δηλαδή γίνεται αναφορά στα πολυμερή του τύπου $\text{---(CH}_2\text{---CXY)}\text{---}$ η ευκαμψία μειώνεται ακόμα περισσότερο και κατά συνέπεια η T_g αυξάνεται περαιτέρω. Έτσι ενώ το πολυστυρένιο έχει T_g = 100°C το πολυ(α-

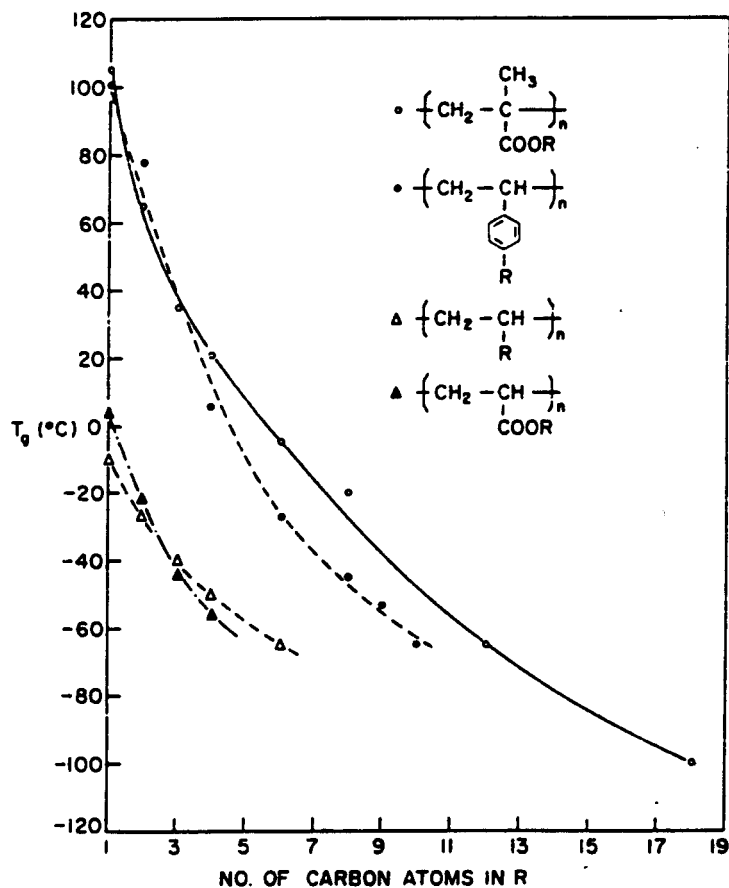
μεθυλο στυρένιο) έχει $T_g = 175^\circ$. Επίσης οι πολυακρυλικοί εστέρες έχουν χαμηλότερα T_g από τους αντίστοιχους πολυμεθακρυλικούς εστέρες.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα δίνονται στον Πίνακα 8.2, όπου σαφώς φαίνεται η επίδραση της φύσης της πλευρικής ομάδας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Ιδιαίτερη σημασία έχουν οι οικογένειες πολυμερών που φέρουν εύκαμπτες πλευρικές αλυσίδες, π.χ. γραμμικές αλκυλομάδες. Τέτοιες είναι οι οικογένειες πολυμερών που προκύπτουν από (μεθ) ακρυλικούς εστέρες, p-αλκυλοστυρένια και α-ολεφίνες. Βρέθηκε πειραματικά ότι όσο μεγαλύτερο το μήκος της πλευρικής αλυσίδας τόσο μικρότερο του T_g του πολυμερούς. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στο σχήμα 8.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Επίδραση των υποκαταστατών των βινυλικών πολυμερών $-(CH_2-CHX)-$ και $-(CH_2-CXY)-$ στην τιμή της T_g .

X	T_g ($^\circ C$)
Methyl	-10
Phenyl	100
ortho-Methylphenyl	115
α -Naphthyl	135
Biphenyl	145
Methyl and phenyl on same carbon	175
α -Substituted naphthyl attached to two backbone carbons	264



Σχήμα 8.6: Επίδραση μήκους πλευρικής ομάδας στην τιμή της T_g σε διάφορα πολυμερή

Σύμφωνα με την προηγούμενη συζήτηση θα αναμένονταν αύξηση της T_g με την αύξηση του μεγέθους της πλευρικής ομάδας, λόγω της αύξησης του ενεργειακού φράγματος περιστροφής. Ωστόσο αυτό δεν ισχύει απόλυτα, αφού μόνο η πρώτη μονάδα που συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό στην κύρια αλυσίδα επηρεάζει το ενεργειακό φράγμα περιστροφής. Οι πρόσθετες μονάδες της πλευρικής ομάδας δεν ασκούν καμία επιπλέον επίδραση. Το ίδιο φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί και με διαφορετικό τρόπο. Αναφέρθηκε ότι η υαλώδης μετάπτωση πραγματοποιείται στο σημείο, όπου ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις. Οι κινήσεις αυτές αναφέρονται σε τμήμα που περιέχει μέχρι 10 ομοιοπολικούς δεσμούς. Έτσι με την αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις στο πιο εύκαμπτο τμήμα του πολυμερούς, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι οι πλευρικές ομάδες. Με άλλα λόγια το πιο εύκαμπτο τμήμα είναι αυτό που καθορίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Μία άλλη περίπτωση που δείχνει την επίδραση της πλευρικής ομάδας στο Tg είναι ο πολυμεθακρυλικός βουτυλεστέρας. Η τιμή της Tg αυξάνεται κατά τη σειρά tert-butyl>sec-butyl>n-butyl ανάλογα με τη δομή της πλευρικής ομάδας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.3.

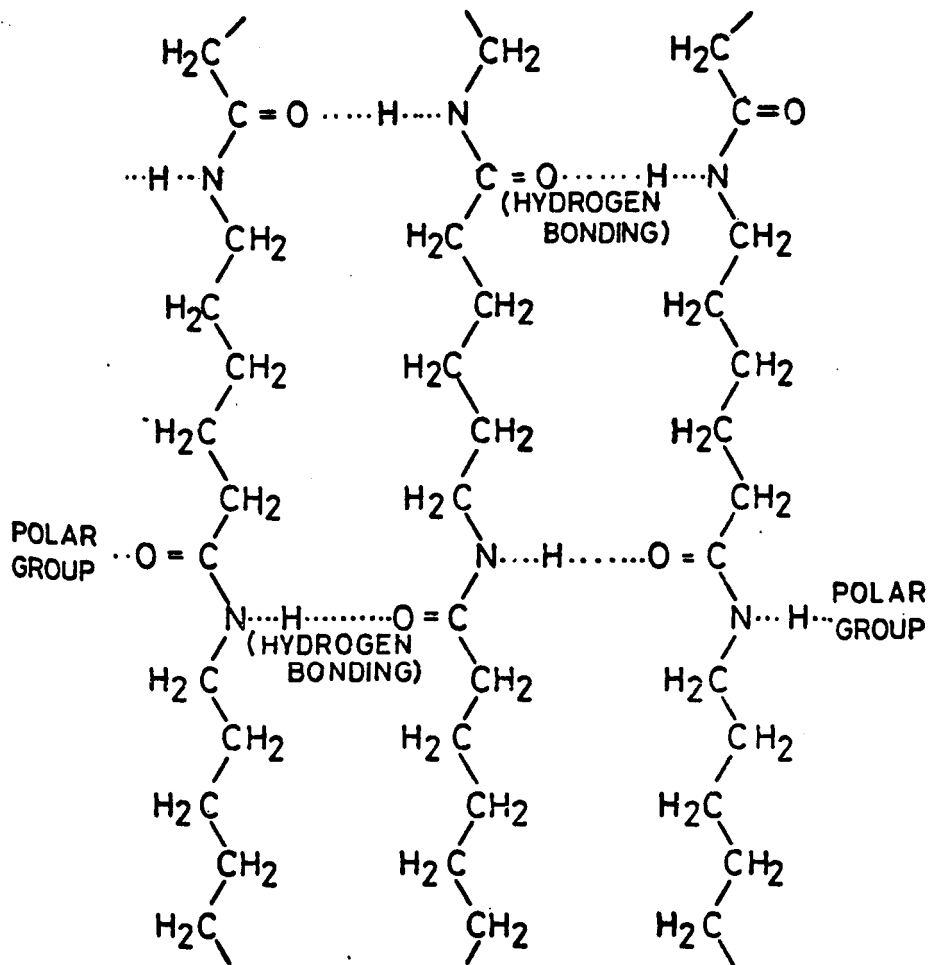
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Τιμές Tg πολυ(μεθακρυλικών βουτυλεστέρων)

Butyl Group	T _g of Methacrylate (°C)
Tertiary butyl	43
Secondary butyl	-22
Normal butyl	-56

8.5.2. Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων

Οι διαμοριακές δυνάμεις επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Όσο ισχυρότερες οι διαμοριακές δυνάμεις τόσο μεγαλύτερη ενέργεια πρέπει να δοθεί για την ενεργοποίηση των τμηματικών κινήσεων. Στα υδρογονανθρακικά πολυμερή οι διαμοριακές δυνάμεις είναι δυνάμεις Van der Waals και κατά συνέπεια είναι αρκετά ασθενείς. Όσο όμως αυξάνει η πολικότητα των ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας τόσο περισσότερο αυξάνει η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων και άρα το Tg των πολυμερών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα πολυαμίδια, όπου υπάρχει η δυνατότητα εμφάνισης δεσμού υδρογόνου μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.7 για το Nylon-6.

Το Tg του Nylon-6 είναι 52°C συγκρινόμενο προς τους -93°C του πολυαιθυλενίου, όπου αναπτύσσονται μόνο δυνάμεις Van der Waals. Η επίδραση αυτή φαίνεται και από την εξέταση των τιμών Tg διαφόρων αλειφατικών πολυαμιδίων. Όσο πιο κοντά βρίσκονται οι αμιδικές ομάδες μέσα στο ίδιο μόριο τόσο πιο μεγάλη είναι η πυκνότητα των δεσμών υδρογόνου και άρα το Tg των πολυμερών. Τυπικά αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 8.4.



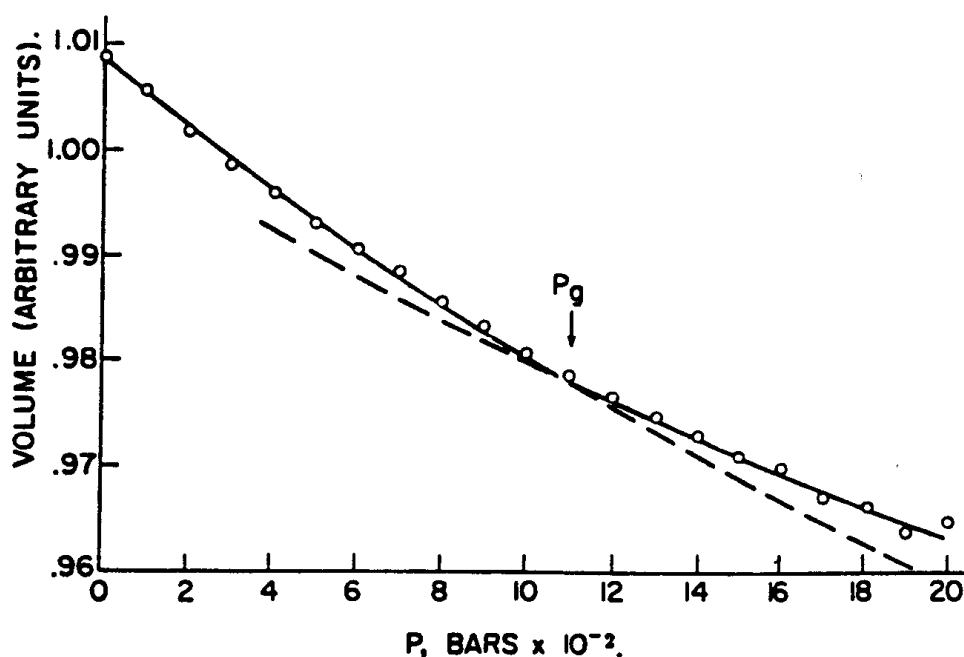
Σχήμα 8.7: Δεσμοί υδρογόνου στο Nylon-6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4: Τιμές Tg σε διάφορα Nylons

Πολυμερές	Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, °K
Nylon-3	384
Nylon-6	325
Nylon-10	315
Nylon-12	314

8.5.3. Πίεση

Όταν ασκείται εξωτερική πίεση σε ένα πολυμερές σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g ο ελεύθερος όγκος μειώνεται και κατά συνέπεια το πολυμερές βρίσκεται κοντύτερα στην υαλώδη μετάπτωση. Κατ' αντιστοιχία μπορεί να οριστεί η πίεση υαλώδους μετάπτωσης, P_g σε ορισμένη σταθερή θερμοκρασία.

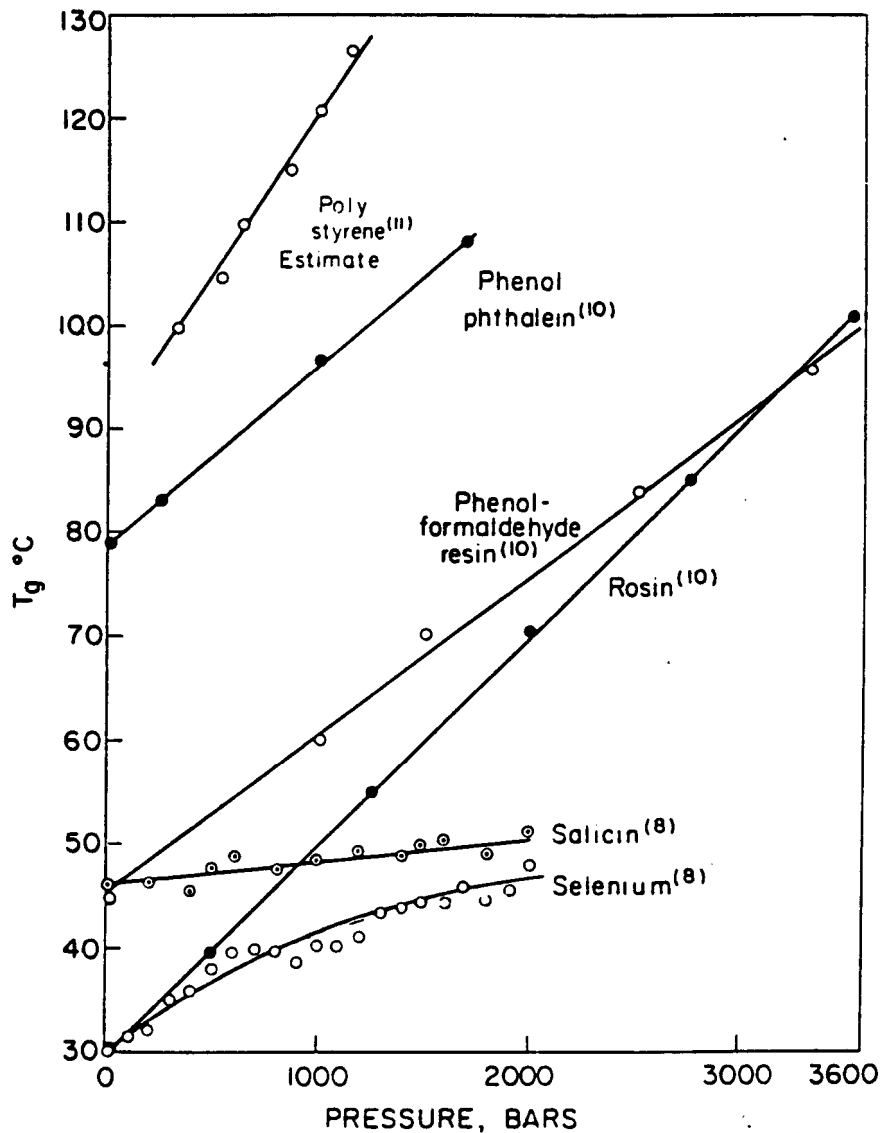


Σχήμα 8.8: Μεταβολή του όγκου με την πίεση στο σελήνιο στους 40°C

Ο προσδιορισμός της P_g γίνεται από πειράματα μέτρησης όγκου συναρτήσει της εξωτερικής πίεσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.8, από τη μεταβολή της κλίσης του διαγράμματος.

Τυπικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται με την πίεση, περίπου 20°C ανά 1000 atm σε πολλά υλικά, όπως δείχνει το σχήμα 8.9.

Από τα παραπάνω συνάγεται ότι υπό φυσιολογικές συνθήκες δεν υπάρχει σημαντική επίδραση στο T_g των πολυμερών από την πίεση. Ωστόσο σε περιπτώσεις εφαρμογών πολυμερών σε συνθήκες υψηλής πίεσης, όπως για παράδειγμα εφαρμογές στο βυθό των ωκεανών η επίδραση αυτή μπορεί να είναι σημαντική.

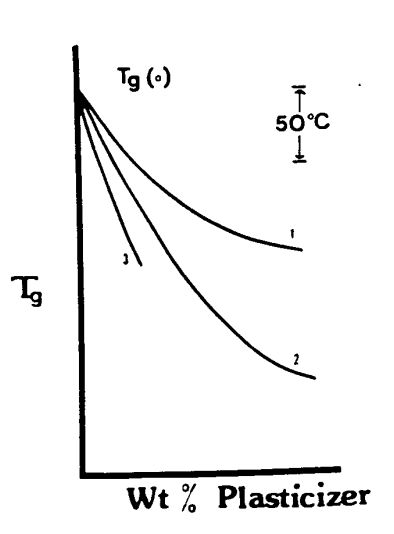


Σχήμα 8.9: Μεταβολή τιμών T_g ως προς την P σε διάφορα υλικά

8.5.4. Πλαστικοποιητές

Οι πλαστικοποιητές είναι μη πτητικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους, οι οποίες προστίθενται στα πολυμερή, για να αυξήσουν την ευκαμψία τους. Εφόσον οι πλαστικοποιητές αυξάνουν την ευκαμψία των πολυμερών οδηγούν σε μείωση του T_g . Ουσιαστικά οι ουσίες αυτές εισέρχονται στην πολυμερική μήτρα και διαχωρίζουν τις αλυσίδες μειώνοντας τις διαμοριακές έλξεις μεταξύ τους. Όσο ισχυρότερες οι δυνάμεις μεταξύ πολυμερούς και πλαστικοποιητή τόσο εντονότερο το φαινόμενο αυτό. Κατά συνέπεια διαφορετικοί πλαστικοποιητές έχουν διαφορετικό βαθμό

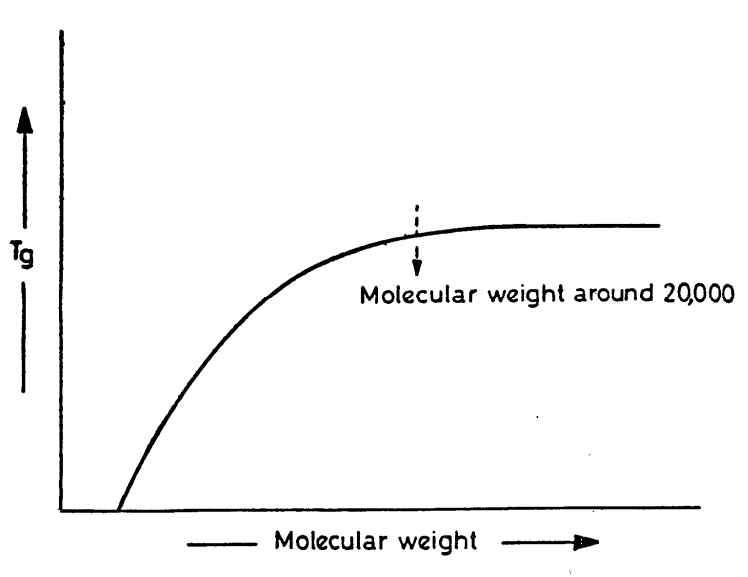
επίδρασης στη μείωση του T_g των πολυμερών. Το φαινόμενο αυτό για το πολυστυρένιο παρουσιάζεται στο σχήμα 8.10.



Σχήμα 8.10: Μεταβολή τιμών T_g του πολυστυρενίου με προσθήκη πλαστικοποιητή: (1) β -naphthyl salicylate, (2) nitrobenzene, (3) carbon disulfide.

8.5.5. Μοριακό βάρος

Η επίδραση του μοριακού βάρους στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι γενικά παρόμοια σε όλα πολυμερή. Η θεωρία του ελεύθερου όγκου μπορεί εύκολα να περιγράψει την επίδραση αυτή. Με την αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνεται το T_g μέχρι κάποια οριακή τιμή μοριακού βάρους. Από κει και πέρα δεν παρατηρείται επιπλέον μεταβολή του T_g . Η συμπεριφορά αυτή δίνεται στο σχήμα 8.11.



Σχήμα 8.11: Επίδραση μοριακού βάρους στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Είναι γνωστό ότι η υαλώδης μετάπτωση παρατηρείται όταν ενεργοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις. Τα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας τα οποία είναι ευκολότερο να κινηθούν είναι τα άκρα καθώς αυτά συνδέονται με άλλες μονάδες μακρομορίου μόνο από τη μία πλευρά, ενώ από την άλλη είναι ελεύθερα. Κατά συνέπεια όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των ακραίων ομάδων στην πολυμερική αλυσίδα τόσο μικρότερο θα είναι το T_g . Κάτι τέτοιο θα συμβαίνει στα μικρά μοριακά βάρη. Με την αύξηση του μοριακού βάρους το ποσοστό των ακραίων ομάδων μειώνεται σταδιακά με άμεση συνέπεια την αύξηση της T_g . Από κάποιο μοριακό βάρος και πάνω η συνεισφορά των άκρων στην κινητικότητα των τμημάτων μιας πολυμερικής αλυσίδας γίνεται αμελητέα. Έτσι από το σημείο αυτό το T_g δε μεταβάλλεται με το μοριακό βάρος.

Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια της εξίσωσης:

$$T_g(M) = T_g^\infty - \frac{K}{M} \quad (26)$$

όπου $T_g(M)$ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε δείγμα μοριακού βάρους M , T_g^∞ το T_g που αντιστοιχεί σε δείγμα απείρου μοριακού βάρους και K μία σταθερά. Σύμφωνα με τη θεωρία του ελεύθερου όγκου η σταθερά αυτή αναλύεται ως εξής:

$$K = \frac{2\rho\theta N_A}{\alpha} \quad (27)$$

όπου θ η περίσσεια ελεύθερου όγκου ανά άκρο αλυσίδας, N_A ο αριθμός Avogadro, ρ η πυκνότητα του πολυμερούς και α ο συντελεστής θερμικής διαστολής. Ο αριθμός 2 προκύπτει από το γεγονός ότι η κάθε αλυσίδα έχει δύο άκρα. Υπάρχουν ωστόσο μακρομοριακές δομές, που έχουν περισσότερα από δύο ελεύθερα άκρα (αστεροειδή, εμβολιασμένα πολυμερή κ.λ.π.). Αν n είναι ο αριθμός των άκρων τότε η σταθερά K παίρνει τη γενική μορφή:

$$K = \frac{n\rho\theta N_A}{\alpha} \quad (28)$$

και με αντικατάσταση της (28) στην (26):

$$Tg(M) = Tg^{\infty} - \frac{n\rho\theta N_A}{\alpha M} \quad (29)$$

Το διάγραμμα Tg ως προς 1/M είναι ευθεία, από την κλίση της οποίας μπορεί να προσδιοριστεί η τιμή της K και για πολυμερή γνωστής δομής (γνωστός αριθμός ελεύθερων άκρων) η τιμή της παραμέτρου θ, δηλαδή η περίσσεια ελεύθερου όγκου ανά άκρο αλυσίδας. Έχει βρεθεί ότι η τιμή αυτή κυμαίνεται μεταξύ 20 και 50 Å³ ανά ελεύθερο άκρο.

8.5.6. Βαθμός δικτύωσης

Τα δικτυωμένα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές και κατά συνέπεια είναι αναγκαία η γνώση της επίδρασης του βαθμού δικτύωσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Γενικά με την αύξηση της πυκνότητας των σταυροδεσμών μειώνεται ο ελεύθερος όγκος του δείγματος με άμεση συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Η επίδραση του βαθμού δικτύωσης μπορεί να αποδοθεί από την εξίσωση:

$$Tg = Tg^{\infty} - \frac{K}{M} + K' p \quad (30)$$

Η εξίσωση αυτή έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση (26) που περιγράφει την επίδραση του μοριακού βάρους στο Tg. Ο τελευταίος όμως όρος αναφέρεται στην επίδραση του βαθμού δικτύωσης, αφού p είναι ο αριθμός σταυροδεσμών ανά γραμμάριο πολυμερούς, ενώ K' είναι μία σταθερά.

8.5.7. Κρυσταλλικότητα

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάζει σημαντικά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, χωρίς ωστόσο να μπορούν να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα. Έτσι στον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλεστέρα) με την αύξηση της κρυσταλλικότητας από 2 σε 65% το Tg αυξάνει από 81° σε 125°C. Αντίθετα στο πολυ(4-μεθυλοπεντένιο) με την αύξηση της κρυσταλλικότητας από 0 σε 76% το Tg μειώνεται από 29 σε 18°C. Σε πολυμερή με μεγάλη κρυσταλλικότητα οι άμορφες περιοχές εντοπίζονται κυρίως

στην επιφάνεια των κρυσταλλιτών και αποτελούν τις περιοχές μεταξύ των φυλλιδίων, με αποτέλεσμα η δομή τους να είναι πολύ διαφορετική από αυτή που εμφανίζεται στο τήγμα του πολυμερούς αυτού. Ένα πολυμερές με πολύπλοκη συμπεριφορά είναι το πολυαιθυλένιο. Διάφορες τιμές T_g έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (-128°C, -80°C, -30°C κ.λ.π.) από μετρήσεις σε διάφορα πειράματα. Έχει μάλιστα αναφερθεί και περίπτωση, όπου εμφανίζονται δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης στο ίδιο δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Η μικρότερη τιμή αποδίδεται στην καθαρά άμορφη φάση του πολυμερούς, ενώ η μεγαλύτερη στις άμορφες περιοχές μεταξύ των κρυσταλλιτών.

Από πολύ νωρίς έγινε προσπάθεια να συσχετισθούν οι τιμές T_m και T_g σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Το αποτέλεσμα πολλών πειραματικών μετρήσεων μπορεί να συνοψισθεί στις σχέσεις:

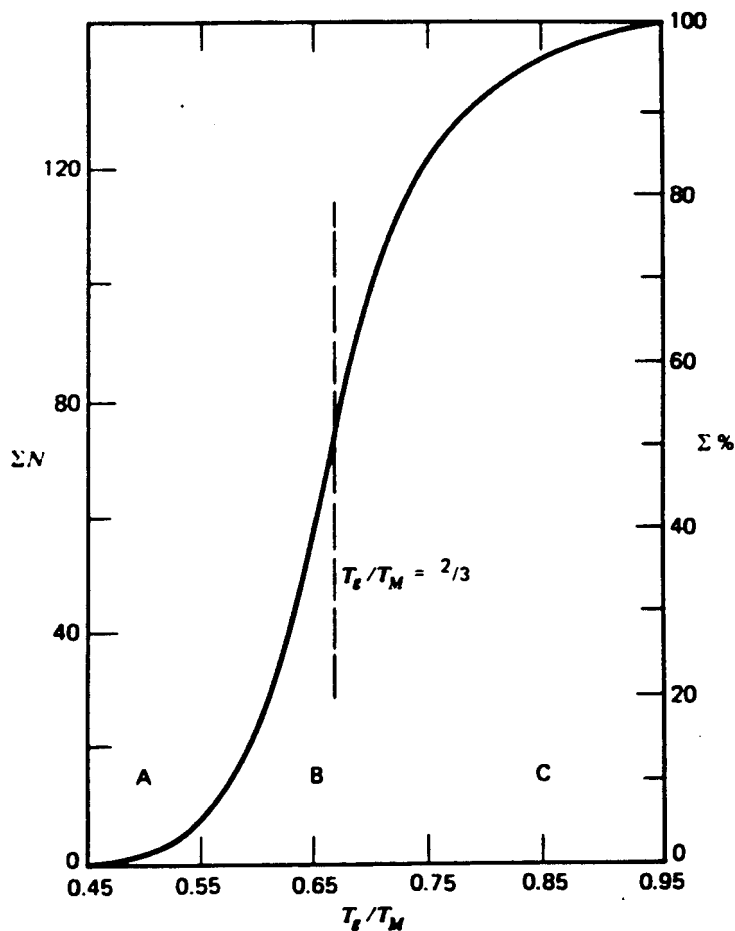
T_g=1/2 T_m για συμμετρικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο)

T_g=2/3 T_m για ασύμμετρα πολυμερή (π.χ. πολυπροπυλένιο)

Ωστόσο οι παρεκκλίσεις από αυτή τη συμπεριφορά είναι πολλές. Έτσι είναι σωστότερο να συνδυαστούν οι παραπάνω σχέσεις ως εξής:

$$\frac{1}{2} < \frac{T_g}{T_m} < \frac{2}{3} \quad (31)$$

Σχετικά πρόσφατα δόθηκε ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα μεταβολής των τιμών T_g/T_m (σχήμα 8.12). Η περιοχή Α (T_g/T_m~1/3) περιλαμβάνει πολυμερή χωρίς πλευρικές ομάδες (συμμετρικά πολυμερή), όπως πολυαιθυλένιο, πολυαιθυλενοξείδιο, πολυ(βινυλιδενοφθορίδιο) κ.α. Η περιοχή Β περιέχει τα πιο κοινά βινυλικά πολυμερή και πολυμερή από σταδιακό πολυμερισμό, όπως Nylon. Η περιοχή C αντιστοιχεί σε πολυ(α – ολεφίνες) με μακριές αλκυλικές πλευρικές ομάδες.



Σχήμα 8.12: Σχέση T_g/T_m για διάφορα πολυμερή

8.5.8. Τακτικότητα

Η επίδραση της τακτικότητας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να είναι πολύ σημαντική σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως φαίνεται στον πίνακα 8.5. Σε δυσποκατεστημένα βινυλικά πολυμερή, όπως οι πολυ(μεθακρυλικοί εστέρες) η ενεργοποίηση των τμηματικών κινήσεων στη συνδιοτακτική δομή απαιτεί υψηλότερη ενέργεια απ' ό τι στην ισοτακτική δομή, λόγω κυρίως της δυσκολίας περιστροφής στην πρώτη περίπτωση. Αντίθετα στα μονούπακατεστημένα βινυλικά πολυμερή, όπως οι πολυ(ακρυλικοί εστέρες) η αντικατάσταση του ενός υποκαταστάτη από το άτομο υδρογόνου διευκολύνει την περιστροφή. Έτσι στους πολυ(ακρυλικούς εστέρες) το T_g στις ισοτακτικές και συνδυοτακτικές δομές είναι περίπου το ίδιο, ενώ μεγάλες διαφορές παρατηρούνται στους πολυ(μεθακρυλικούς εστέρες).

ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5: Επίδραση τακτικότητας στις τιμές T_g σε διάφορους πολυμεθακρυλικούς και πολυακρυλικούς εστέρες.

Side Chain	T_g (°C)				
	Polyacrylates		Polymethacrylates		
	Isotactic	Dominantly Syndiotactic	Isotactic	Dominantly Syndiotactic	100% Syndiotactic
Methyl	10	8	43	105	160
Ethyl	-25	-24	8	65	120
<i>n</i> -Propyl	—	-44	—	35	—
Iso-Propyl	-11	-6	27	81	139
<i>n</i> -Butyl	—	-49	-24	20	88
Iso-Butyl	—	-24	8	53	120
Sec-Butyl	-23	-22	—	60	—
Cyclo-Hexyl	12	19	51	104	163

8.6. Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε συμπολυμερή

Το φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης έχει μελετηθεί ιδιαίτερα στην περίπτωση των συμπολυμερών. Σημαντικό ρόλο παίζει στην περίπτωση αυτή η ακριβής δομή του συμπολυμερούς και κατά συνέπεια ο αριθμός των φάσεων που σχηματίζονται.

Τα τυχαία συμπολυμερή δύο μονομερών με διαφορετική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζουν συνήθως μία ενδιάμεση θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η ακριβής τιμή της επηρεάζεται από τη σύσταση του συμπολυμερούς και τις τιμές των T_g των δύο καθαρών ομοπολυμερών. Διάφορες εξισώσεις έχουν προταθεί για την πρόβλεψη της τιμής T_g στα τυχαία συμπολυμερή. Η απλούστερη απ' αυτές είναι η εξίσωση:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad (32)$$

όπου οι δείκτες T_{g_1} και T_{g_2} τα T_g των δύο ομοπολυμερών και w_1 , w_2 τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών στο συμπολυμερές. Ωστόσο αποκλίσεις, τόσο θετικές όσο και αρνητικές από την ιδανική συμπεριφορά που παρουσιάζει η εξίσωση (32) έχουν εμφανιστεί σε πολλές περιπτώσεις.

Διαφορετική συμπεριφορά εμφανίζεται στα κατά συστάδες συμπολυμερή του τύπου A-B. Αν οι δύο συστάδες είναι μεταξύ τους ασύμβατες τότε το σύστημα θα οδηγείται σε μικροφασικό διαχωρισμό, δηλαδή θα σχηματίζονται ξεχωριστές φάσεις του A και του B. Αν το μέγεθος των μικροφάσεων αυτών είναι μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή τότε κάθε μία από αυτές θα δίνει ξεχωριστή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Οι επιμέρους τιμές T_g αντιστοιχούν στις τιμές των δύο ομοπολυμερών. Αν οι δύο συστάδες A και B είναι συμβατές, δηλαδή αναμιγνύονται σε μοριακή κλίμακα και σχηματίζουν μία φάση τότε το συμπολυμερές θα εμφανίζει μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Κατά συνέπεια η μελέτη του φαινομένου της υαλώδους μετάπτωσης σε συμπολυμερή, αλλά και σε μίγματα ομοπολυμερών μπορεί να δώσει απαντήσεις σχετικά με τη συμβατότητα των επιμέρους συστατικών A και B.