



ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Διδάσκων: ΑΥΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

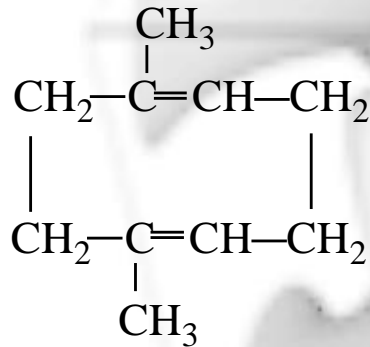
**Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Τμήμα Μηχανικών
Επιστήμης Υλικών
7ο Εξάμηνο**

Ύλη Μαθήματος

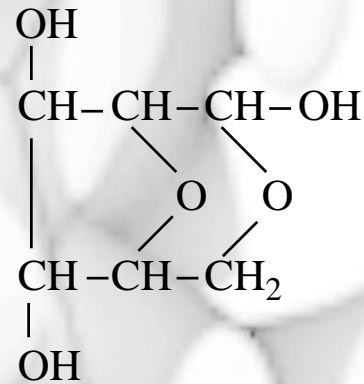
- *Ορισμοί – Βασικά γνωρίσματα – Είδη πολυμερισμού*
- *Αρχιτεκτονική αλυσίδων σε διάλυμα και τήγμα*
- *Χαρακτηρισμός πολυμερών-Πολυμερή σε διάλυμα*
- *Πολυμερή σε στερεά κατάσταση (Μορφολογία – Κρυσταλλογραφία – Κρυστάλλωση – Υαλώδης μετάπτωση)*
- *Ιξωδοελαστικότητα – Ελαστικότητα ελαστομερών*

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Πριν από 100 περίπου χρόνια, οι χημικοί αναγνώρισαν ότι οι ιδιαίζουσες ιδιότητες των πολυμερών, όπως π.χ. η ελαστικότητα του καουτσούκ ήταν αποτέλεσμα του μεγάλου μεγέθους του μορίου τους. Πίστεψαν ότι πρόκειται για συσσωματώματα μικρών μορίων και τα ονόμασαν “*κολλοειδή*” για να τα διακρίνουν από τα κρυσταλλικά σώματα (1861, Graham).

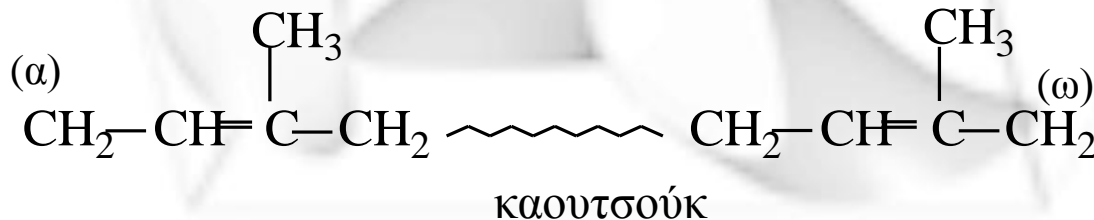


διμεθυλοκυκλοοκταδιένιο
για το καουτσούκ



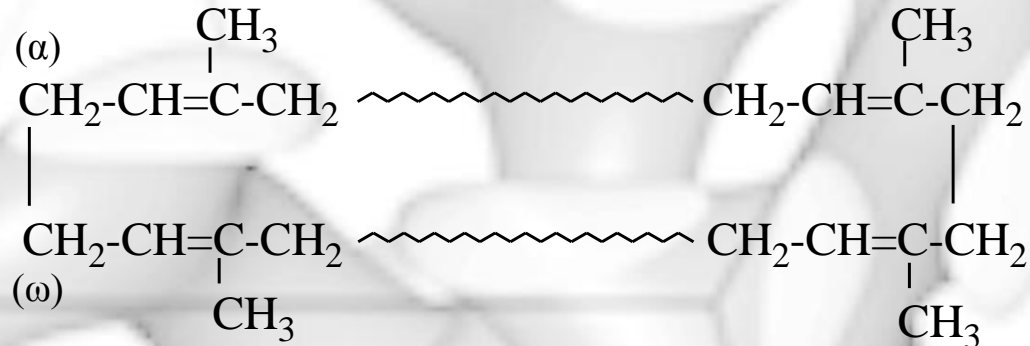
πολύπλοκη οργανική ένωση
για την κυτταρίνη

Staudinger το 1920 και εισαγωγή της έννοιας “**μακρομόριο**”



οι (α) και (ω) C 3σθενείς
λόγω μεγάλου μεγέθους

Ο Staudinger εισήγαγε την έννοια των μακροκύκλων ώστε οι ακραίοι άνθρακες να ενώνονται μεταξύ τους και να είναι πλέον 4σθενείς



Ο Flory το 1937 απέδειξε ότι το 4ο σθένος των ακραίων C συμπληρώνεται με ομάδες –R (που προέρχονται από τον απαρχητή) αφού εξακρίβωσε τον μηχανισμό του πολυμερισμού προσθήκης



Staudinger: *Νόμπελ Χημείας 1953*

Flory : *Νόμπελ Χημείας 1974*

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

1943	Teflon (Plunkett)
1943	Σιλκόνες
1943	Πολυουρεθάνες (Baeyer)
1947	Εποξειδικές ρητίνες
1948	Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου – βουταδιενίου - στυρενίου (ABS)
1950	Πολυεστερικές ίνες
1950	Πολυακρυλονιτριλικές ίνες
1956	Πολοξυμεθυλένιο
1957	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (Ziegler)
1957	Πολυπροπυλένιο (Natta)
1957	Πολυανθρακικά
1959	Ελαστομερή cis-πολυβουταδιενίου και cis-πολυισοπρενίου
1960	Συμπολυμερή αιθυλενίου-προπυλενίου
1962	Πολυϊμιδικές ρητίνες
1964	Πολυ(φαινυλενοξειδίο)
1965	Πολυσουλφόνες
1965	Συμπολυμερή κατά συστάδες στυρενίου – βουταδιενίου
1971	Πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας)

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Τι είναι πολυμερές;

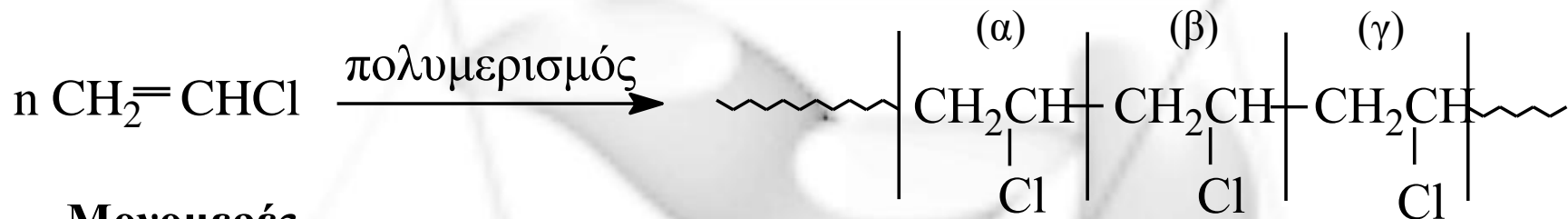
Σύνολο μεγάλων μορίων (μακρομόρια) που παρασκευάζονται από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων συνδεδεμένες μεταξύ τους με *ομοιοπολικούς δεσμούς* (αριθμός δομικών μονάδων > 10)

Τι είναι ολιγομερές;

Σύνολο μεγάλων μορίων που παρασκευάζονται από την επανάληψη δέκα ή λιγότερων δομικών μονάδων συνδεδεμένες μεταξύ τους με *ομοιοπολικούς δεσμούς*

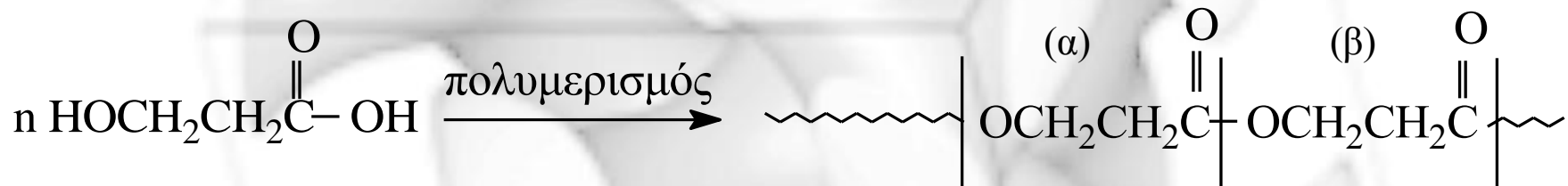
Τι είναι μονομερές;

Μονομερή ή μονομερικά στοιχεία είναι οι αρχικές ενώσεις από τις οποίες προέρχονται οι δομικές μονάδες που σχηματίζουν τα μακρομόρια στα πολυμερή και διαφέρουν είτε στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων είτε στον αριθμό των ατόμων



Μονομερές
(διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων C)

(α), (β), (γ),...Μονομερικά στοιχεία
(απλός δεσμός μεταξύ των ατόμων C)
πολυμερές προσθήκης



Μονομερές
(C₃H₆O₃)

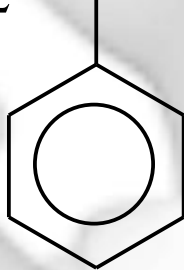
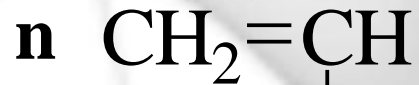
(α), (β), ...Μονομερικά στοιχεία
(C₃H₄O₂)
πολυμερές συμπύκνωσης

Τι είναι βαθμός πολυμερισμού, X;

Είναι ο αριθμός των δομικών μονάδων και ισούται:

$$X = \frac{\text{Μοριακό Βάρος Πολυμερούς}}{\text{Μοριακό Βάρος Δομικής Μονάδας}} = \frac{M}{M_0}$$

Παράδειγμα



πολυμερισμός

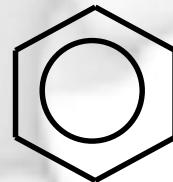


$$MB_{\text{στυρενίου}} = 104$$



Έστω ότι

$$MB_{\text{πολυστυρενίου}} = 104000$$



$$X = \frac{104000}{104} = 1000$$

Τι είναι ομοπολυμερές;

Το πολυμερές που αποτελείται από ένα είδος δομικών μονάδων

Τι είναι συμπολυμερές;

Το μακρομόριο που αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων

Τι είναι τριπολυμερές;

Το μακρομόριο που αποτελείται από τρία είδη δομικών μονάδων

Τα συμπολυμερή κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- **Τυχαία ή στατιστικά** (τυχαία κατανομή δομικών μονάδων, AAABB...BABBA...ABB)
- **Εναλλασσόμενα** (απόλυτη εναλλαγή των δομικών μονάδων, ABABA...)
- **Συσταδικά ή αδρομερή** (η κάθε μακρομοριακή αλυσίδα ακολουθεί την άλλη, AAAAA...BBBB...B)
- **Ενοφθαλμισμένα** (κατά μήκος ενός μακρομορίου “ενοφθαλμίζονται” ως διακλαδώσεις συστάδες άλλου ομοπολυμερούς)

Ποιά η διαφορά μεταξύ πλαστικών και πολυμερών;

Τα πλαστικά του εμπορίου είναι πολύπλοκα μίγματα πολυμερών αλλά και άλλων υλικών που βοηθούν στην βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων αλλά και στην μείωση του κόστους των πολυμερών

Παράδειγμα

τυχαίο συμπολυμερές πολυ(βινυλοχλωρίδιο-co-οξικός βινυλεστέρας)
(χρήση ως επικαλυπτικό πατωμάτων)

Συμπολυμερές (βασικό υλικό): 100 μέρη βάρους

Φθαλικός διοκτυλεστέρας (πλαστικοποιητής): 30 μέρη βάρους

Χλωριωμένος υδρογονάνθρακας (δευτερεύον πλαστικοποιητής): 15 μέρη βάρους

Ανθρακικό ασβέστιο (πληρωτικό υλικό): 150 μέρη βάρους

Τάλκης (πληρωτικό υλικό): 150 μέρη βάρους

Οργανικά άλατα Cd/Ba (σταθεροποιητής): 3 μέρη βάρους

Στεατικό ασβέστιο (λιπαντικό, σταθεροποιητής): 1 μέρος βάρους

Χρώμα: ανάλογα με τις απαιτήσεις

Επομένως το πολυμερές είναι καθαρή χημική ένωση
ενώ το πλαστικό είναι μίγμα πολυμερούς με άλλα υλικά

Βιομηχανικά Πολυμερή

- **Πλαστικά**

Εμπορεύσιμα με χαμηλό κόστος και μεγάλο όγκο με χρήση ως φιλμ πακεταρίσματος και σε αγαθά αντοχής (HDPE, LDPE, PP, PS and PVC)

Μηχανικά με υψηλό κόστος, μικρό όγκο αλλά με σημαντικές μηχανικές ιδιότητες και αντοχή [πολυαμίδια, πολυεστέρες, πολύ(φαινυλενοξειδίο), φθοριωμένα πολυμερή κλπ.]

- **Ίνες** με καλή επιμήκυνση, υψηλή θερμική σταθερότητα, ικανότητα μετατροπής σε νήματα και με άλλες ιδιότητες ανάλογα με το πώς θα χρησιμοποιηθούν [βαμβάκι (κελλουλόζη πολυσακχαρίτη), μαλλί (πρωτεΐνη), μετάξι (πρωτεΐνη) και συνθετικές ίνες (κελλουλοζικές και μη, ακρυλικές)]

- **Ελαστομερή** (SBR, PB, PE-PP, PI, πολυουρεθάνες, σιλικόνες, πολυχλωροπρένια, πολυνιτρίλια κλπ.)

- **Κόλλες**

- **Επικαλυπτικά στρώματα**

Ανακύκλωση

Λόγω της μεγάλης αντοχής είναι αναγκαία η εύρεση τρόπων για σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών, αποτέφρωση πολυμερών με σκοπό την ανάκτηση ενέργειας, καινοτομικές χρήσεις μεταχειρισμένων πολυμερών

Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα Πλαστικών

Τα πλαστικά παρουσιάζουν *πλεονεκτήματα* όπως π.χ. αντοχή, είναι ελαφρά, έχουν μικρό κόστος, είναι άθραυστα κλπ.

Έχουν όμως και ορισμένα βασικά *μειονεκτήματα*:

α) Αναφλέγονται εύκολα με σύγχρονη παραγωγή τοξικών αερίων π.χ. HCN (πολυουρεθάνες), HCl (πολυβινυλοχλωρίδιο), SO₂ (βουλκανισμένο καουτσούκ) κλπ. Ο λόγος αυτός έκανε ορισμένα κράτη να βάλουν όρια στη χρησιμοποίηση πλαστικών στις κατασκευές κτηρίων.

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

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

Ονοματολογία Πολυμερών

- Βάσει των εμπορικών ονομάτων (trade names)

Terylene (τερεφθαλικό οξύ + αιθυλενογλυκόλη)

Fostarene, Dyline, Dylite (στυρένιο)

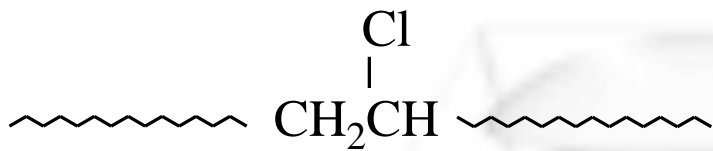
Plexiglas, Diakon (μεθακρυλικό μεθυλεστέρα)

όχι εύχρηστο σύστημα ονοματολογίας αφού δεν έχει επιστημονική θεμελίωση

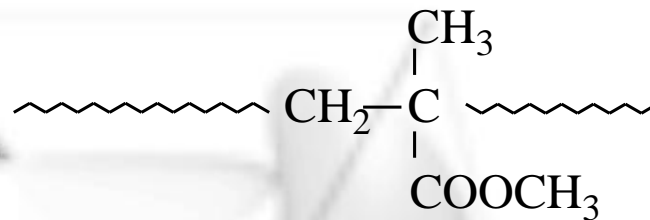
Nylon-m,n (*m* και *n* ο αριθμός των ατόμων C της διαμίνης και του διοξέος)

Nylon-m (όταν το πολυαμίδιο προέρχεται από α,ω-αμινοξύ)

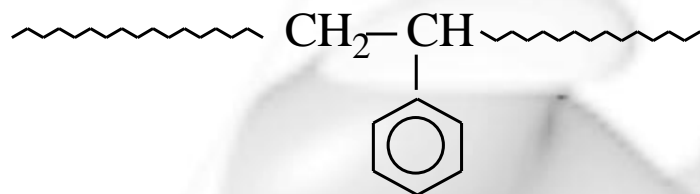
- Βάσει εμπειρικών κανόνων χημικής ονοματολογίας (α)
- Βάσει αυστηρών κανόνων χημικής ονοματολογίας κατά IUPAC (β)



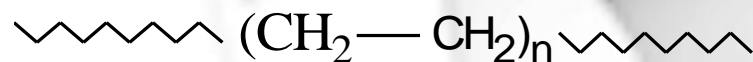
πολυ(βινυλο χλωρίδιο) (α)
 πολυ(1-χλωροαιθυλένιο) (β)



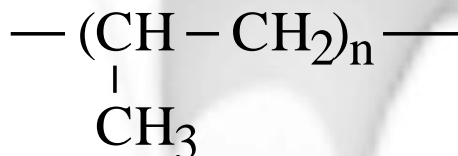
πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (α)
 πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο)-1-μεθυλο
 αιθυλένιο) (β)



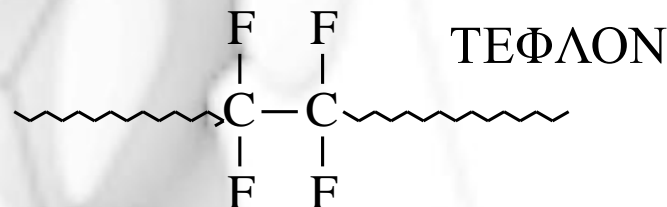
πολυστυρένιο (α)
 πολυ(1-φαινυλοαιθυλένιο) (β)



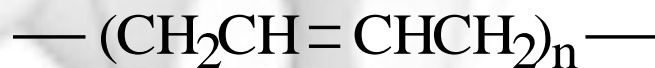
πολυ(αιθυλένιο) (α)
 πολυ(μεθυλένιο) (β)



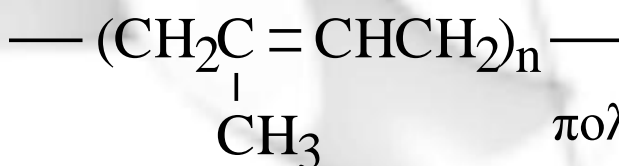
πολυ(προπυλένιο) (α)
 πολυ(προπυλένιο) (β)



πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) (α)
 πολυ(διφθορομεθυλένιο) (β)



πολυ(βουταδιένιο) (α)
 πολυ(2-βουτένιο) (β)



πολυ(ισοπρένιο) (α)
 πολυ(2-μεθυλο-2-βουτένιο) (β)



πολυακρυλονιτρίλιο (α)

πολυ(1-κυανοαιθυλένιο) (β)



πολυβινυλική αλκοόλη (α)

πολυ(1-υδροξυαιθυλένιο) (β)



πολυφορμαλδεύδη (α)

πολυ(οξομεθυλένιο) (β)



πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας) (α)

πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο) αιθυλένιο) (β)



πολυαιθυλενοξείδιο (α)

πολυ(οξοαιθυλένιο) (β)

Διαμίνη
(εξαμεθυλενοδιαμίνη)



+



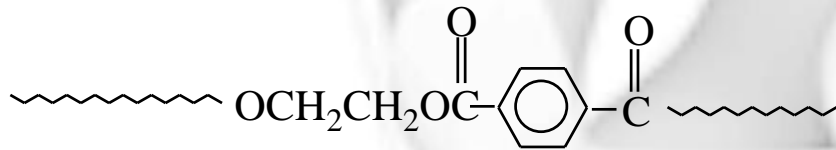
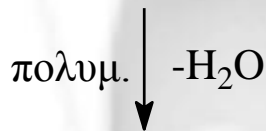
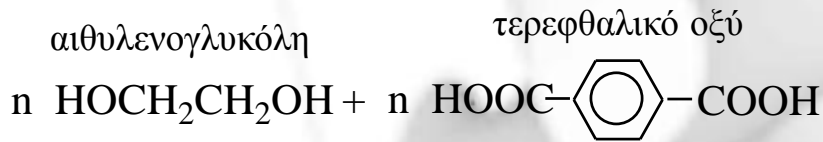
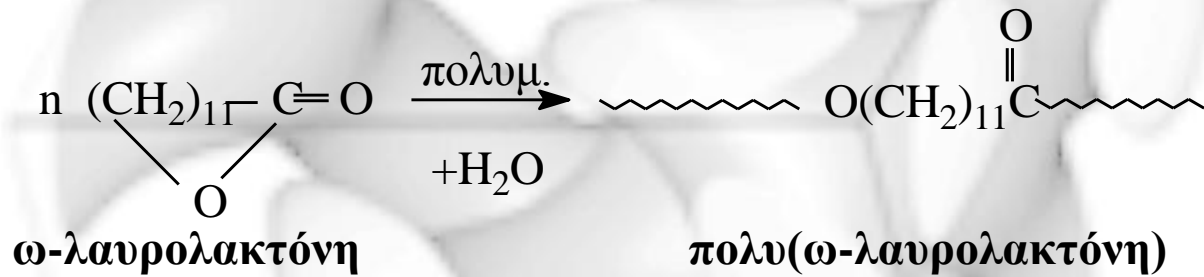
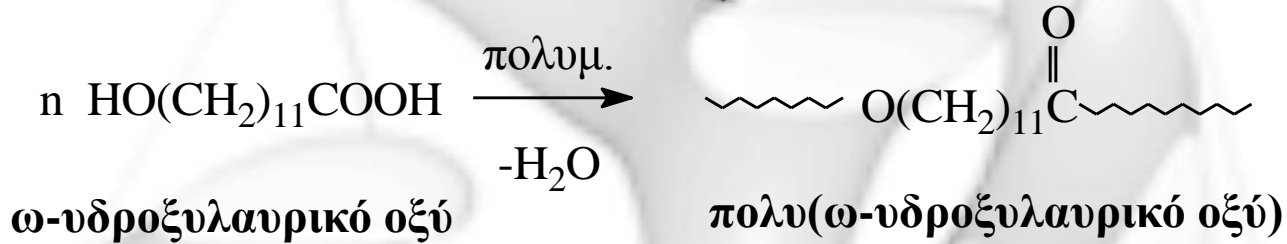
Διοξύ
(εξανοδιοϊκό ή αδιπικό οξύ)

Nylon-6,6

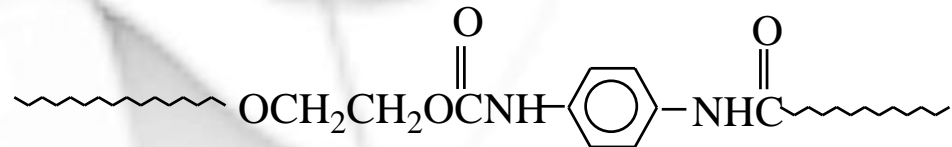
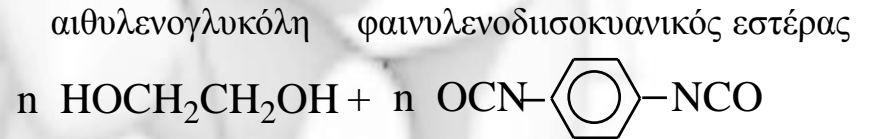


πολυ(εξαμεθυλενο αδιπαμίδιο) (α)

Πολυμερή που προέρχονται από μονομερή με δραστικές ομάδες



πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)



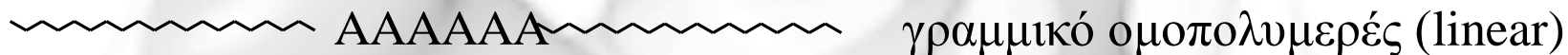
πολυ(αιθυλενο-φαινυλενο-ουρεθάνη)

Ταξινόμηση Πολυμερών

- **Φυσικά πολυμερή:** πρωτεΐνες, κυτταρίνη, οξική/νιτρική κυτταρίνη κλπ.
 - **Συνθετικά πολυμερή:** πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια, πολυεστέρες κλπ.
1. *Χημική δομή*
 2. *Συμπεριφορά στην θέρμανση*
 3. *Ιδιότητες που κυριαρχεί στην χρήση τους*

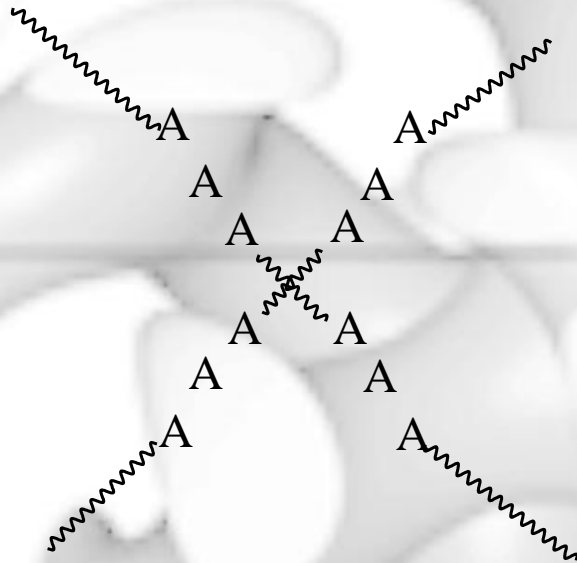
Συνθετικά Πολυμερή Ανάλογα με την Χημική τους Δομή

Ομοπολυμερή (homopolymers) που προέρχονται από επανάληψη της ίδιας δομικής μονάδας





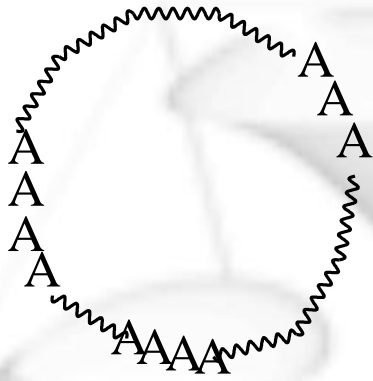
διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα σκάλας
(ladder polymer)



διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα αστεριού
(star polymer)



διακλαδισμένο πολυμερές
σε σχήμα χτένας
(comb polymer)



κυκλικό πολυμερές

Συμπολυμερή (copolymers) που προέρχονται από την επανάληψη δύο δομικών μονάδων

Τυχαία ή στατιστικά (τυχαία κατανομή δομικών μονάδων)



πολυ(στυρένιο-*co*-ισοπρένιο)

Εναλλασσόμενα (απόλυτη εναλλαγή των δομικών μονάδων)

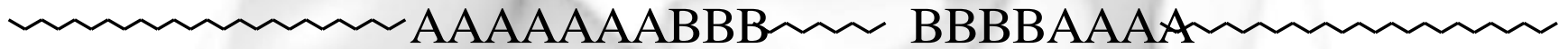


πολυ(στυρένιο-*alt*-ισοπρένιο)

Συσταδικά (η κάθε αλυσίδα εναλλάσσεται της άλλης)

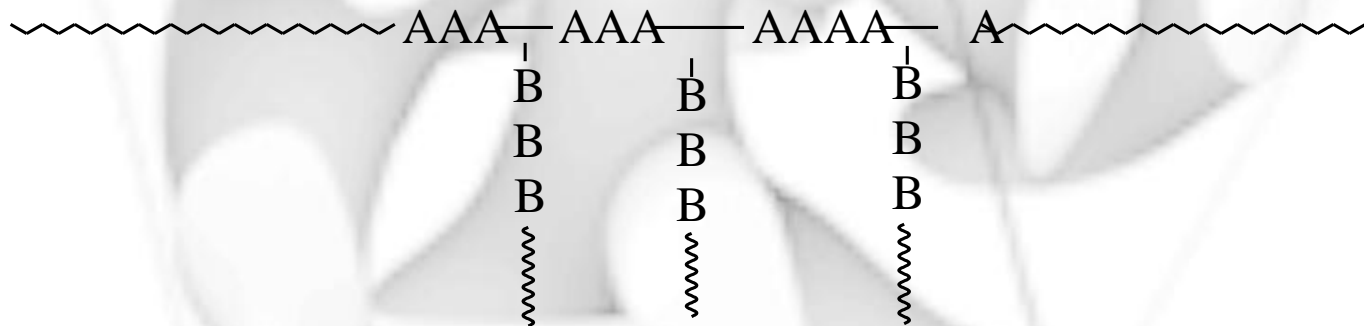


πολυ(στυρένιο-*b*-ισοπρένιο)



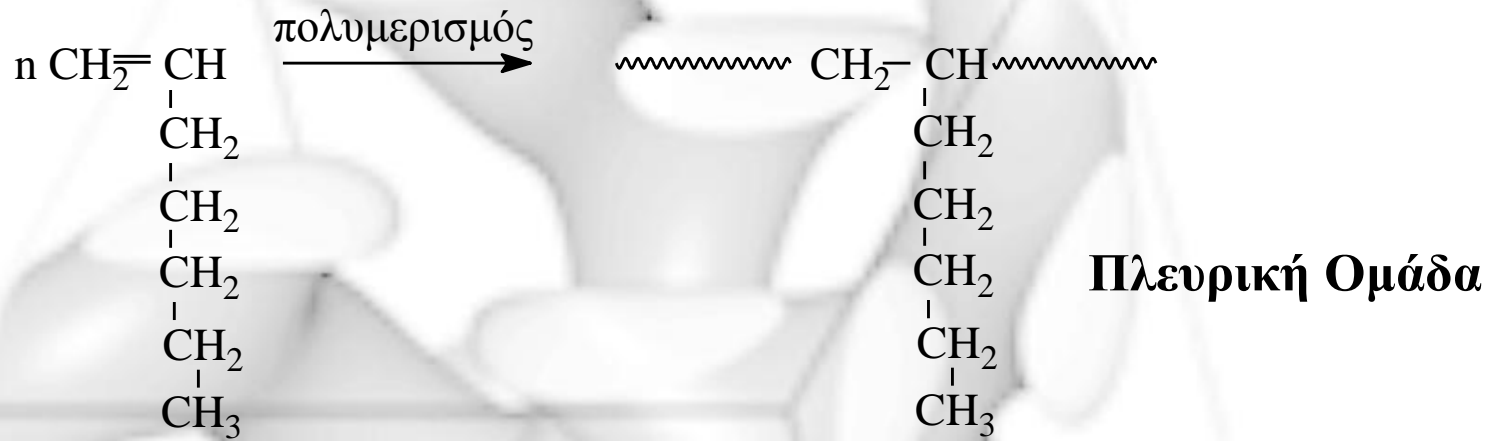
πολυ(στυρένιο-*b*-ισοπρένιο-*b*-στυρένιο)

Ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμένα (κατά μήκος ενός μακρομορίου “ενοφθαλμίζονται” ως διακλαδώσεις συστάδες άλλου ομοπολυμερούς)



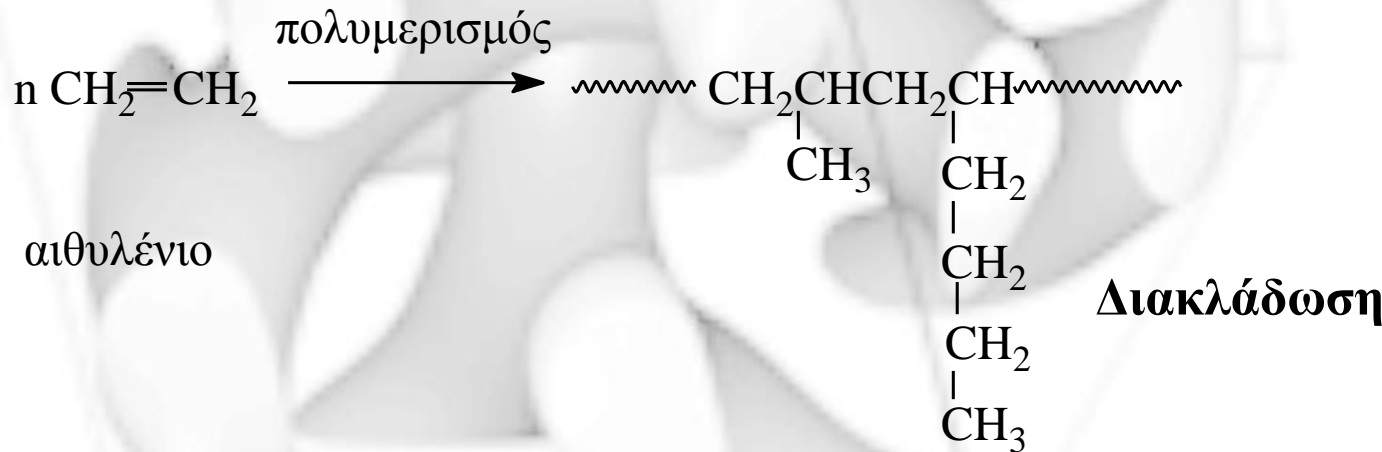
πολυ(στυρένιο-*g*-ισοπρένιο)

Διαφοροποίηση μεταξύ διακλαδώσεων και πλευρικών ομάδων



1-επτυλένιο

πολυ(1-επτυλένιο)

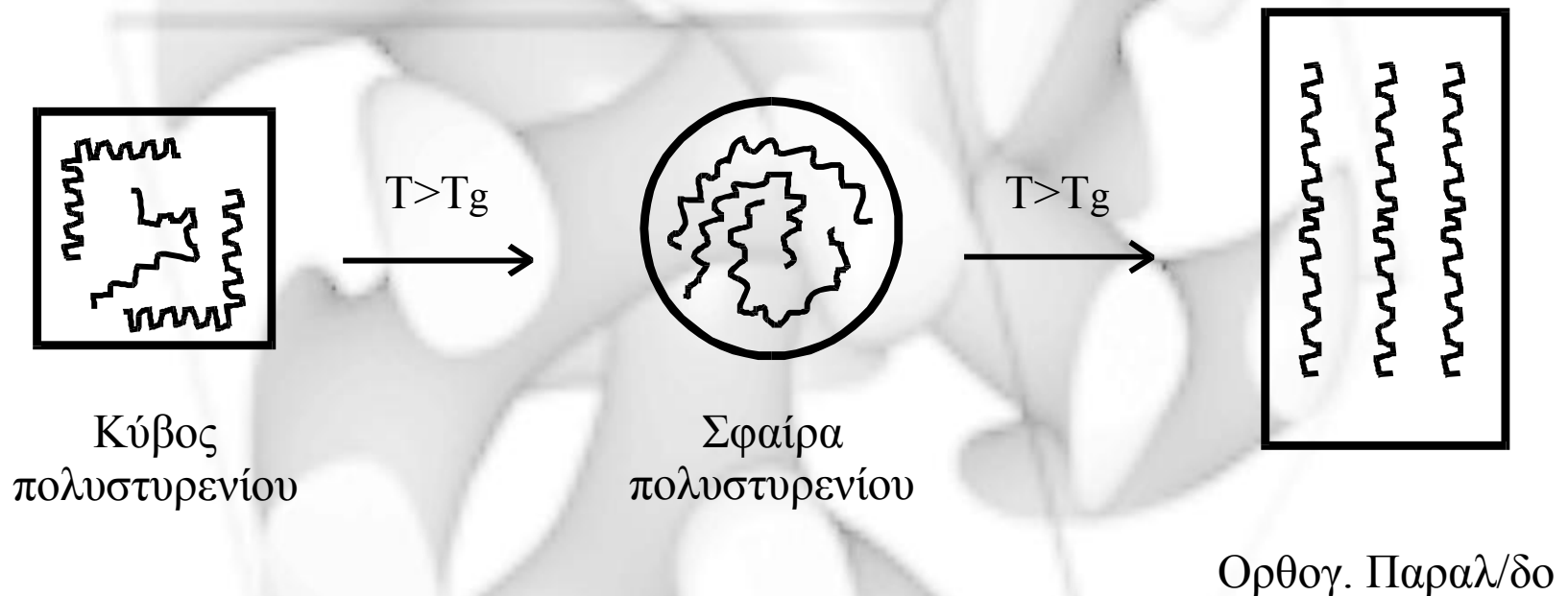


αιθυλένιο

πολυαιθυλένιο χαμ. πυκνότητας

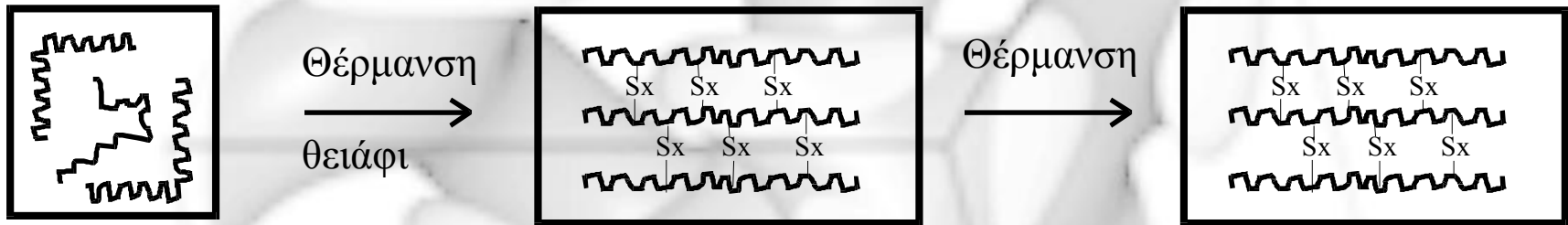
Συνθετικά Πολυμερή Ανάλογα με την Συμπεριφορά τους στην Θέρμανση

Θερμοπλαστικά (πολυστυρένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυαιθυλένιο κλπ.) είναι τα πολυμερή που μαλακώνουν (και επομένως μπορούν να μορφοποιηθούν) με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (Glass Transition Temperature), μεταβάλλεται μόνο η θέση των μακρομορίων και όχι η χημική τους δομή



 : μακρομόριο πολυστυρενίου (T_g (πολυστυρενίου): 100°C)

Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που μεταβάλλουν, όχι αντιστρεπτά, τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, παρουσία συνήθως ορισμένων χημικών ενώσεων (μεταβολή της χημικής δομής όπως φαίνεται στο σχήμα)



Κύβος
πολυισοπρενίου

Ορθογ. Παραλ/δο
δικτυωμένο πολυϊσοπρένιο

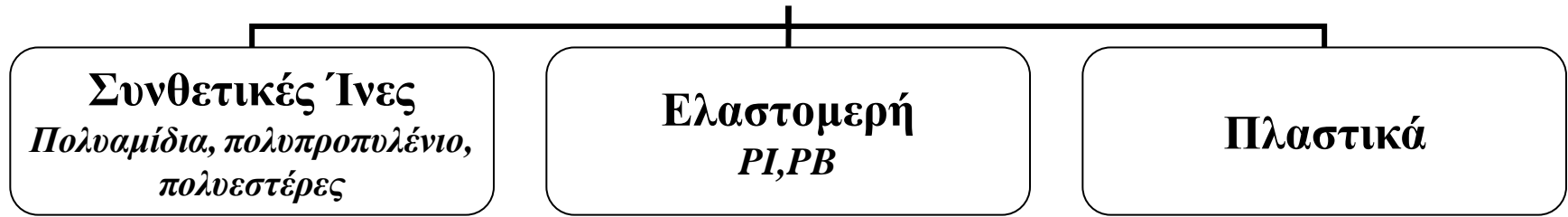
Αμετάβλητο
μακρομ. πλέγμα

Βουλκανισμός: Η δημιουργία σταθερών δεσμών μεταξύ μακρομορίων, σταυροδεσμοί

 : μακρομόριο πολυισοπρενίου

Πολυμερή που έχουν την δυνατότητα κρυστάλλωσης λέγονται **κρυσταλλικά**, ενώ εκείνα χωρίς κρυσταλλικότητα λέγονται **άμορφα**. Όταν συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές το υλικό λέγεται **ημικρυσταλλικό**.

Συνθετικά Πολυμερή Ανάλογα με την Ιδιότητα που Κυριαρχεί στην Χρήση τους



Συνθετικές ίνες είναι τα πολυμερή που σχηματίζουν ίνες μεγάλης αντοχής

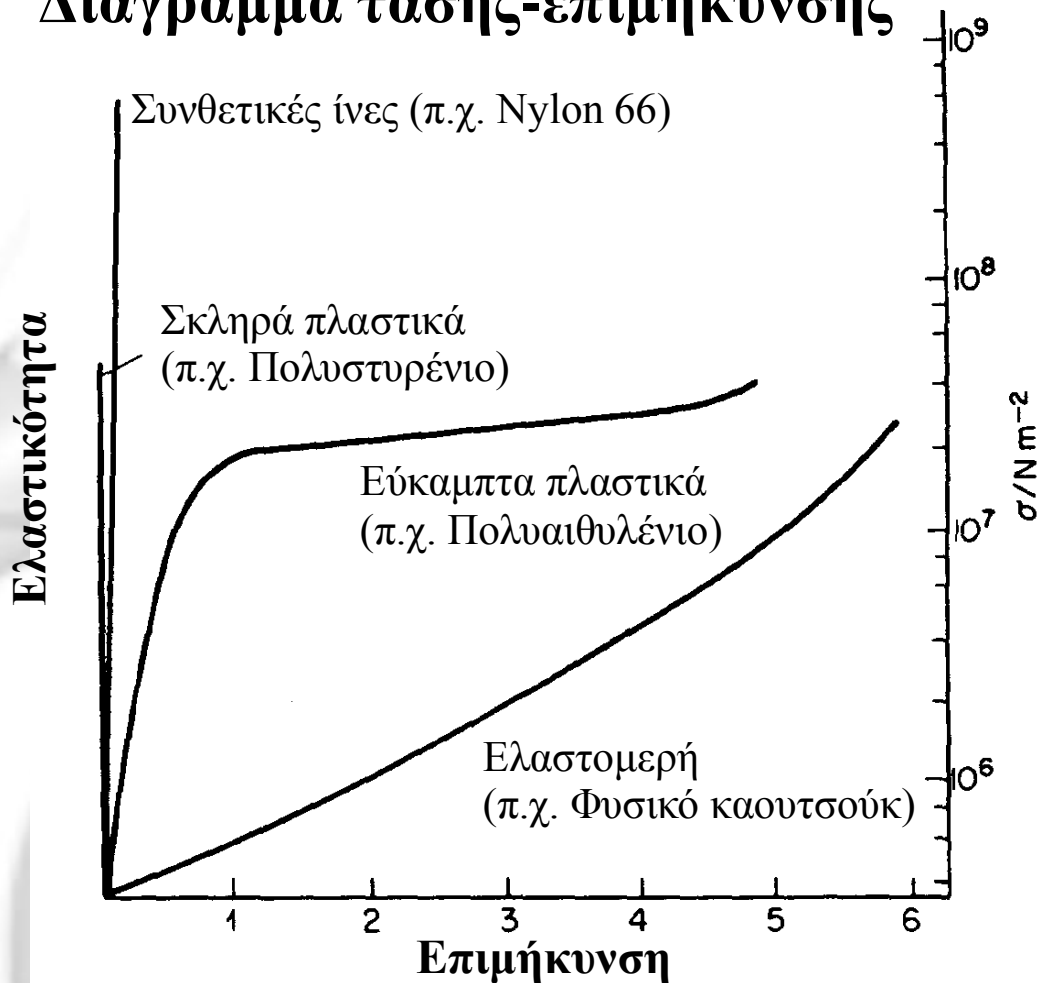
Ελαστομερή είναι τα πολυμερή που όταν υποστούν βουλκανισμό μπορούν να αυξήσουν τις διαστάσεις τους, τουλάχιστον 100%, με την επίδραση εξωτερικής δύναμης και να έλθουν πάλι στις αρχικές τους διαστάσεις μετά την απομάκρυνση της εξωτερικής δύναμης

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

Θερμοκρασία Τήξεως (T_m) είναι η θερμοκρασία μετάπτωσης από την στερεή στην υγρή κατάσταση (η απορροφούμενη θερμότητα προσδίδει την απαραίτητη κινητική ενέργεια στις αλυσίδες ώστε να εγκαταλείψουν τις θέσεις τους στο κρυσταλλικό πλέγμα και κινούνται προς όλες τις κατευθύνσεις)

Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (T_g) είναι η θερμοκρασία μετάπτωσης από την ιξωδοελαστική κατάσταση (τμήματα αλυσίδων κινούνται ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται) στην υαλώδη κατάσταση (οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν απόλυτα ακίνητες)

Διάγραμμα τάσης-επιμήκυνσης



Τα *σκληρά πλαστικά* και οι *συνθετικές ίνες* χαρακτηρίζονται από μεγάλο μέτρο ελαστικότητας και μικρές επιμηκύνσεις

Τα *ελαστομερή* χαρακτηρίζονται από μικρό μέτρο ελαστικότητας και μεγάλες επιμηκύνσεις.

Τα *εύκαμπτα πλαστικά* χαρακτηρίζονται από ενδιάμεσες τιμές του μέτρου ελαστικότητας και επιμήκυνσης.

Οι συνθετικές ίνες και τα σκληρά πλαστικά έχουν μεγάλο T_m και σχετικά μεγάλο T_g

Nylon 6 (T_m :233⁰C, T_g :50⁰C), **Nylon-6,6** (T_m :265⁰C, T_g :57⁰C)

πολυτερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (T_m :265⁰C, T_g :69⁰C)

ισοτακτικό πολυστυρένιο (T_m :240⁰C, T_g :100⁰C)

Τα ελαστομερή έχουν πολύ μικρό T_m και T_g

πολυ(cis-1,4-βουταδιένιο) (T_m :6⁰C, T_g :-108⁰C)

πολυ(cis-1,4-ισοπρένιο) (φυσικό καουτσούκ) (T_g :-73⁰C)

Οι τιμές T_m και T_g για τα εύκαμπτα πλαστικά ποικίλλουν

πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, γραμμικό (T_m :135⁰C, T_g :-125⁰C)

πολυβινυλοχλωρίδιο (T_m :273⁰C, T_g :81⁰C)

πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (T_m :200⁰C, T_g :100⁰C).

Η μορφή ή το σχήμα των αλυσίδων παίζει σημαντικό ρόλο στο σημείο τήξεως.

Η αδυναμία προσέγγισης των αλυσίδων λόγω μη γραμμικότητας μειώνει το T_m εξαιτίας της μη δημιουργίας κρυσταλλικών τμημάτων

LDPE (διακλαδισμένο PE) έχει T_m =110-115⁰C

HDPE (γραμμικό PE) έχει T_m =135-140⁰C

Δεσμικές Δυνάμεις

Πρωτογενείς δεσμικές δυνάμεις

Ιοντικοί, Μεταλλικοί, Ημιπολικοί, Ομοιοπολικοί Δεσμοί

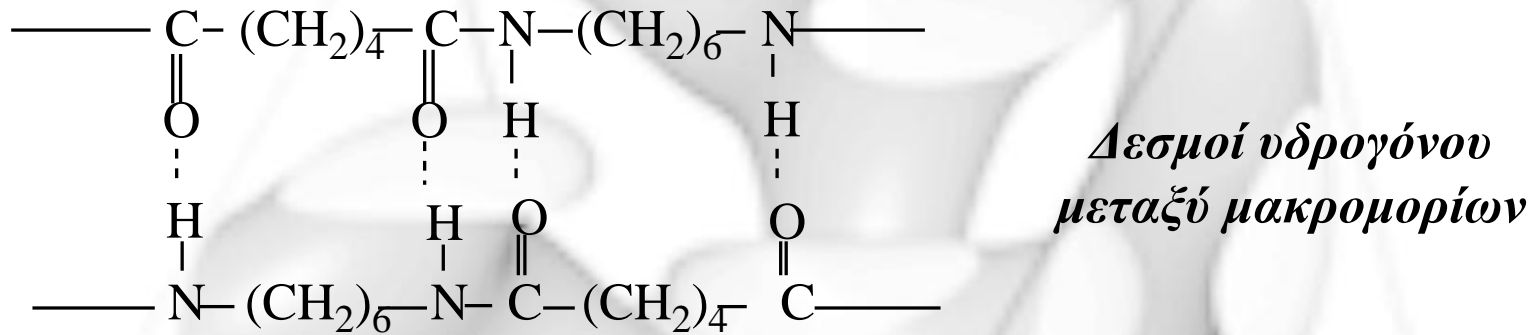
Δευτερογενείς δεσμικές δυνάμεις ή Van der Waals

Δεσμοί υδρογόνου, δεσμοί μεταξύ διπόλων, δεσμοί μεταξύ διπόλων-μη διπόλων εξ επαγωγής και δεσμοί μη διπόλων, λόγω διακυμάνσεως της πυκνότητας του ηλεκτρονικού νέφους (δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς)

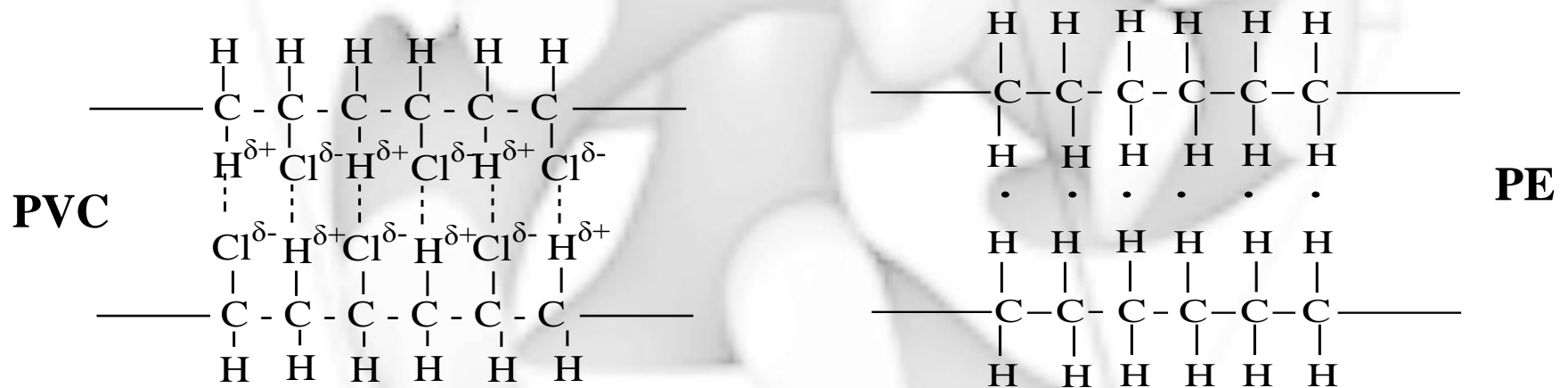
Τα άτομα ενός μακρομορίου συγκρατούνται συνήθως με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ, μεταξύ των μακρομορίων ή μεταξύ τμημάτων ενός και του αυτού μακρομορίου αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals. Στις δυνάμεις αυτές οφείλονται οι ιδιαίζουσες ιδιότητες των πολυμερών

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

Πού οφείλεται το υψηλό T_m (265°C) του Nylon-6,6;



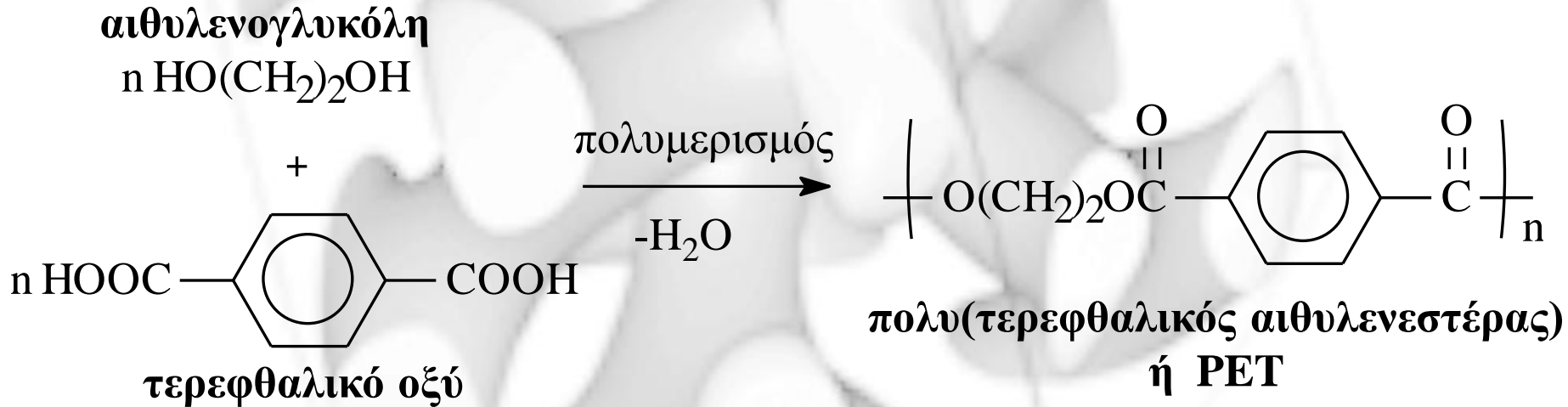
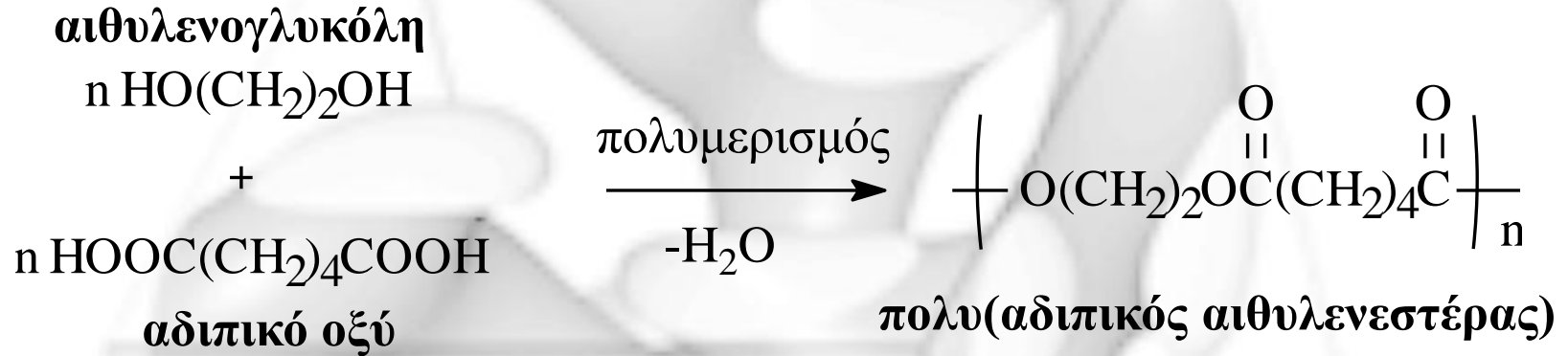
Πού οφείλεται το μεγαλύτερο T_m (273°C) και T_g (81°C) του PVC από τα αντίστοιχα ($T_m:135^\circ\text{C}$, $T_g:-125^\circ\text{C}$) του PE;



Δυνάμεις Van der Waals μεταξύ διπόλων

Δυνάμεις Van der Waals: London

Πού οφείλεται το υψηλότερο T_m και η μεγαλύτερη ακαμψία του PET από τον πολυ(αδιπικό αιθυλενεστέρα);



Ισχυρότερες οι δεσμικές δυνάμεις μεταξύ αρωματικών δακτυλίων από εκείνες μεταξύ μεθυλενομάδων

Μικροδομή Πολυμερών

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

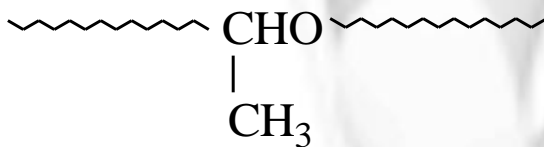
- Στη διαφορετική αρχιτεκτονική
- Στο διαφορετικό προσανατολισμό
- Στη διαφορετική διαμόρφωση και
- Στη διαφορετική γεωμετρική ισομέρεια

Αρχιτεκτονική Δομικών Μονάδων



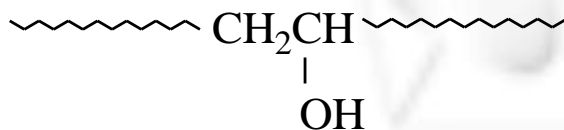
Πολυαιθυλενοξειδίο

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



Πολυακεταλδεΐδη

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

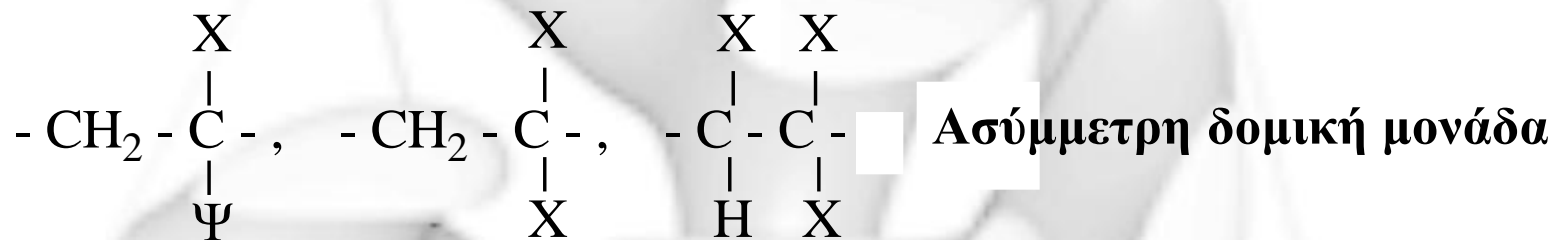


Πολυ(βινυλική αλκοόλη)

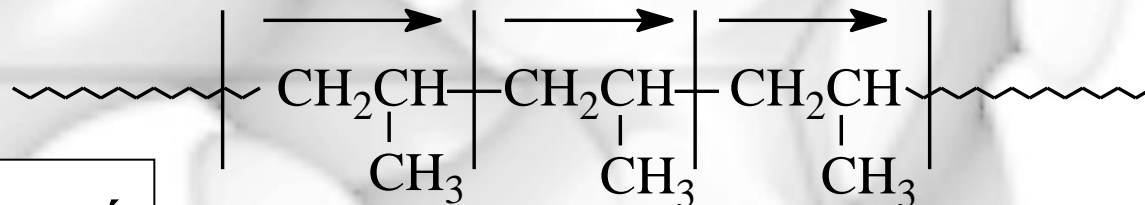
$$T_g = 85^\circ\text{C}$$

**Ίδια σύσταση,
διαφορετική
αρχιτεκτονική
οδηγούν σε
διαφορές στις
φυσικές ιδιότητες**

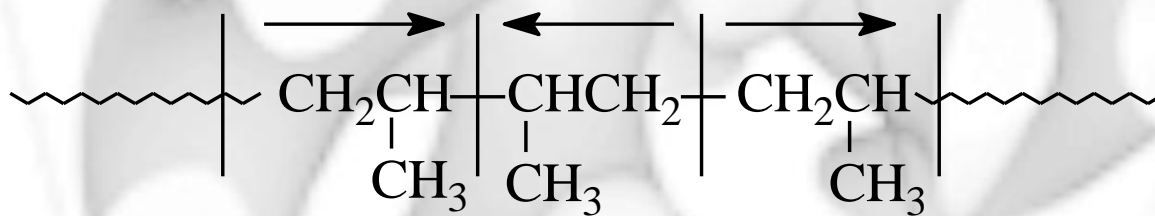
Αρχιτεκτονική Δομικών Μονάδων



**Προσανατολισμοί
PP**



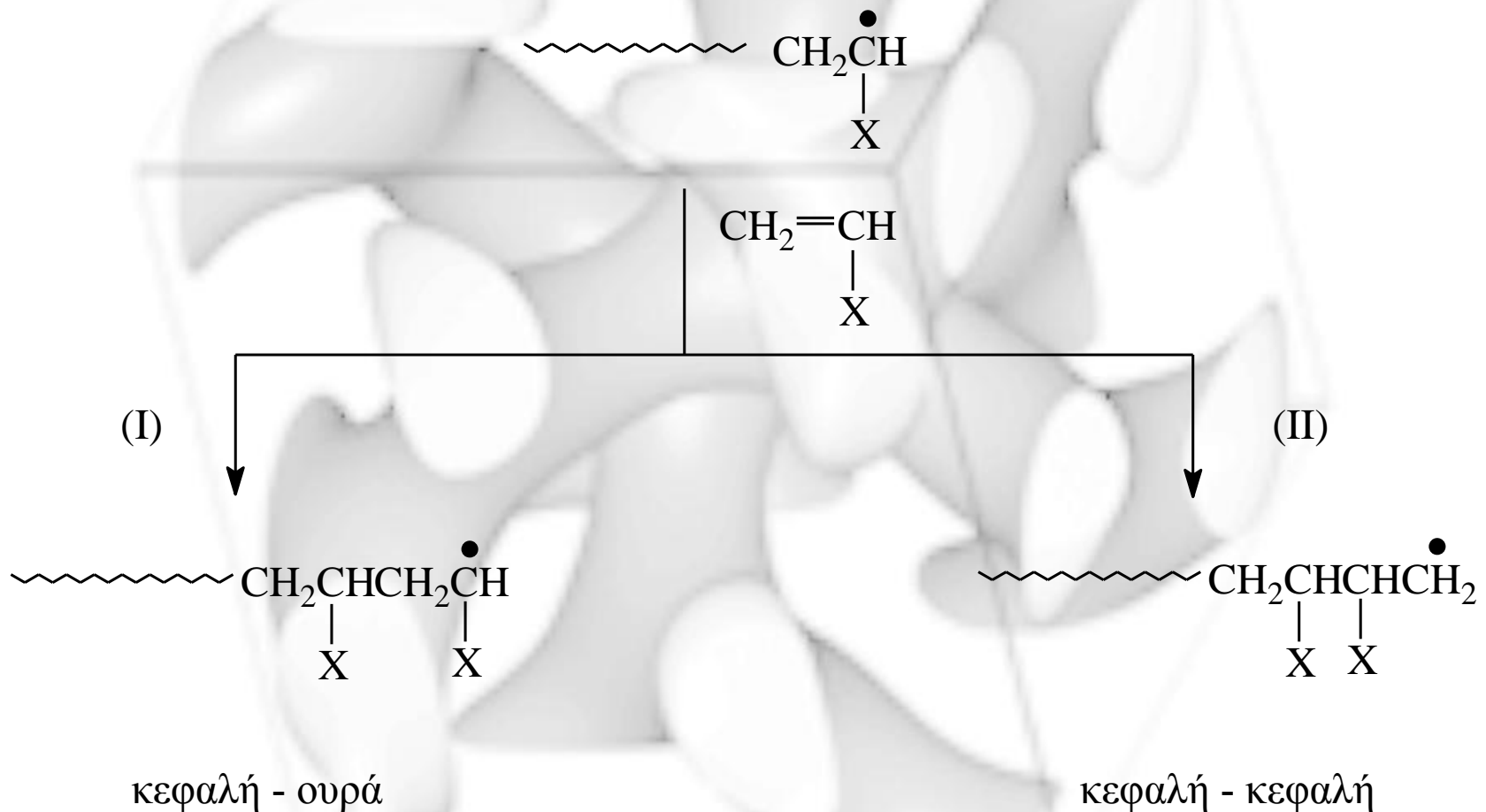
κεφαλή – ουρά (head – to – tail)



**κεφαλή – κεφαλή, ουρά – ουρά
(head to – head), (tail – to – tail)**

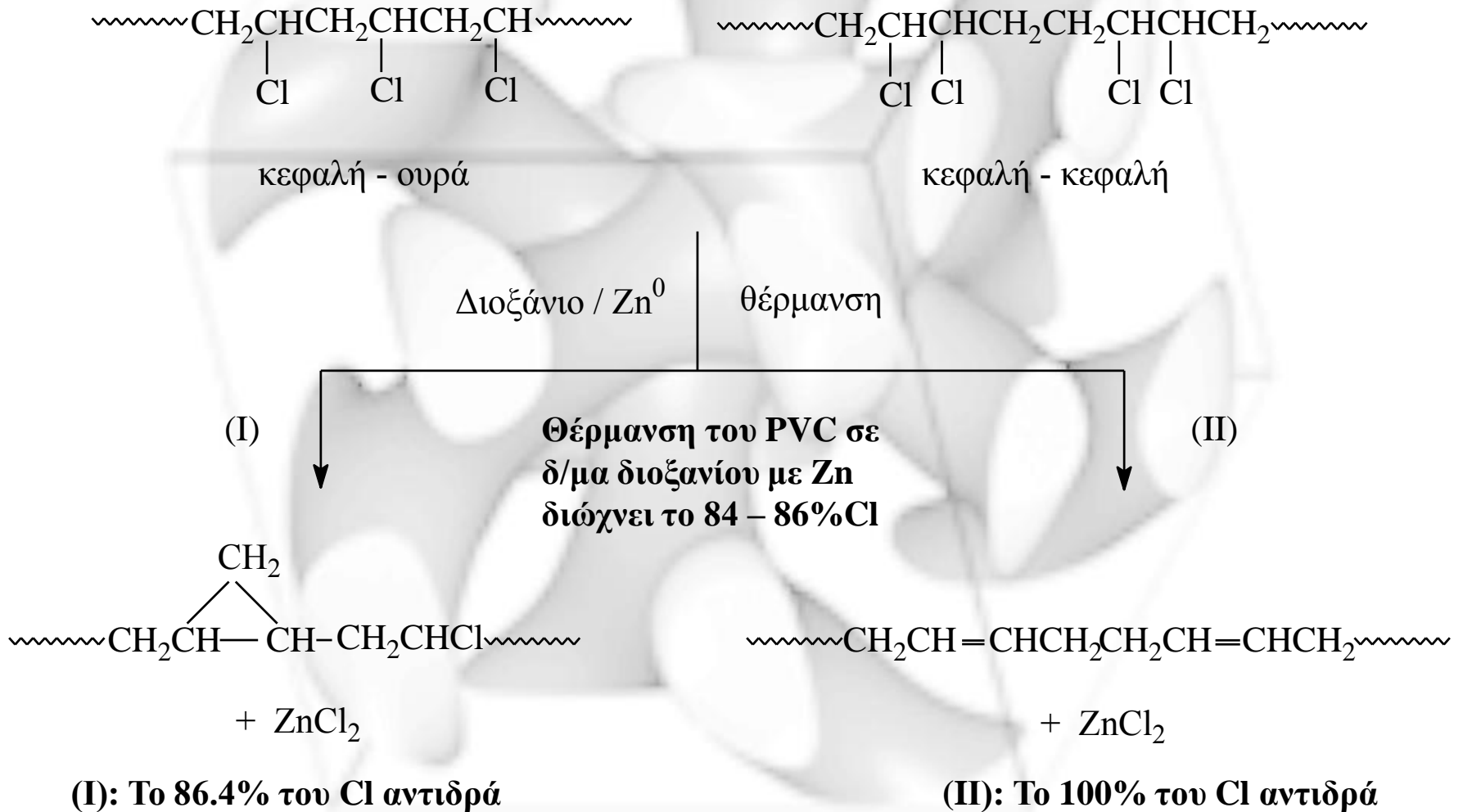
Μόνο στο PE υπάρχει μία πιθανότητα προσανατολισμού των δομικών μονάδων

**Τα συνθετικά πολυμερή προτιμούν τον τρόπο κεφαλή-ουρά. Γιατί;
Προτιμάται για λόγους μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης και μεγαλύτερης
σταθερότητας της σχηματιζόμενης μακρόριζας, εξαιτίας της παρουσίας του
υποκατάστατη X (ποια δομή εννοείται προσδιορίζεται με NMR)**



Το -H της ομάδας -CHF- συντονίζεται σε διαφορετική συχνότητα στις δύο δομές, επειδή η γεωμετρία του και επομένως οι μαγνητικές του ιδιότητες είναι διαφορετικές. Έτσι εμφανίζονται δύο κορυφές, μια για κάθε δομή, εμβαδομέτρηση των οποίων δίνει το ποσοστό των δύο δομών (για το πολύ(βινυλοφθορίδιο))

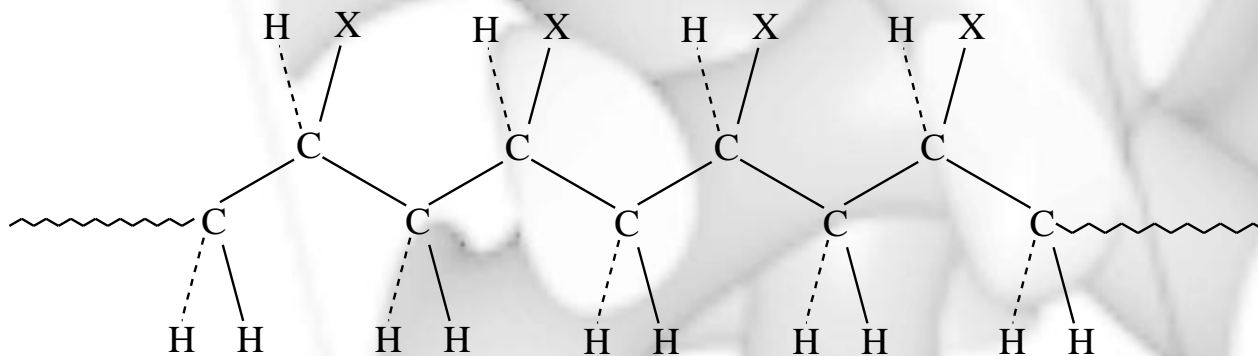
Προσδιορισμός ποσοστού των δύο δομών του PVC με συγκεκριμένο τρόπο



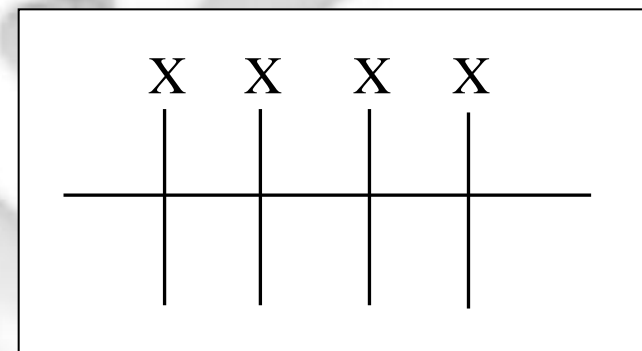
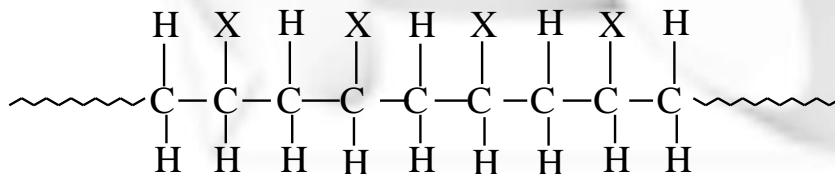
Διαμόρφωση Δομικών Μονάδων



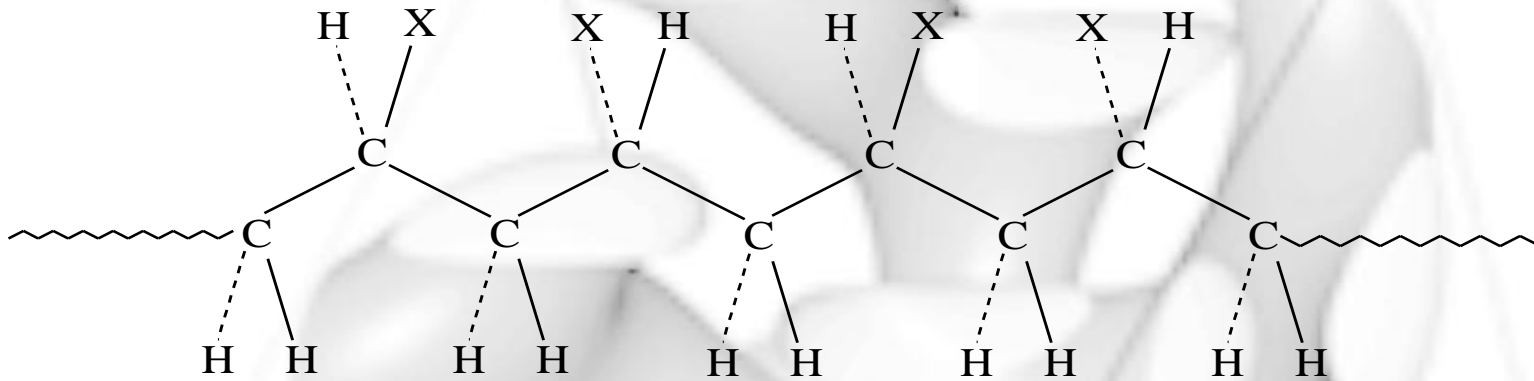
Ισοτακτική διαμόρφωση



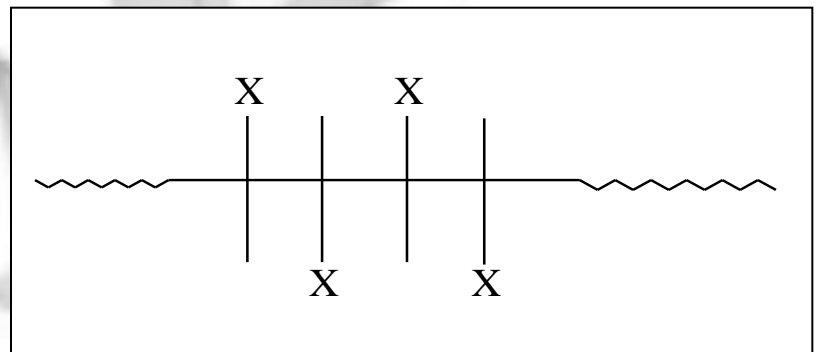
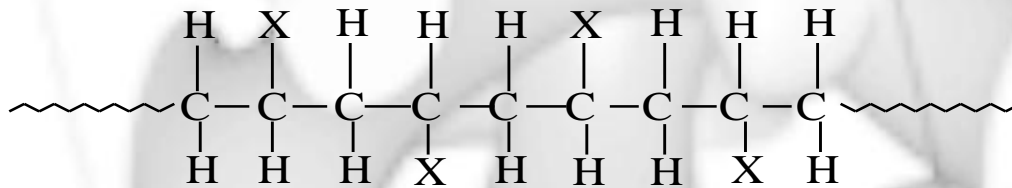
ή



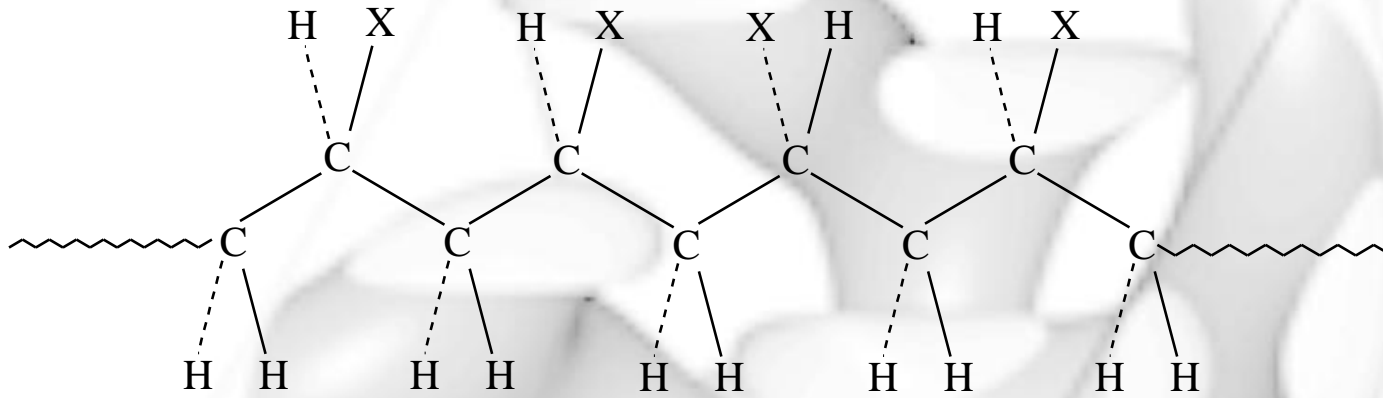
Συνδιοτακτική διαμόρφωση



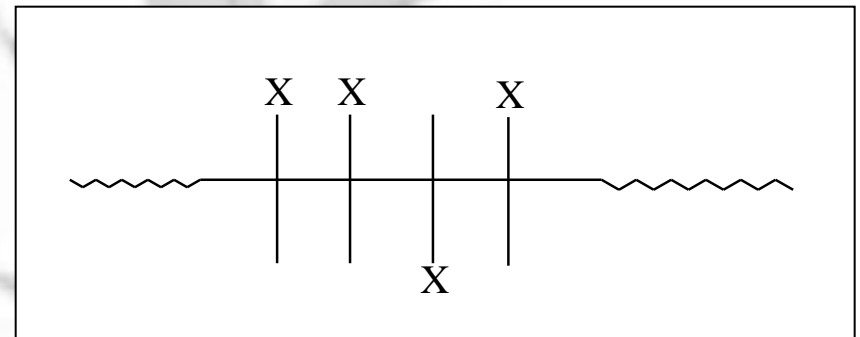
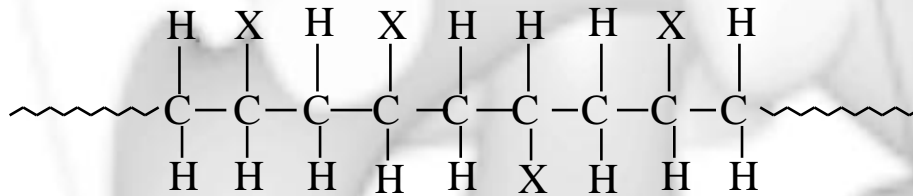
ή



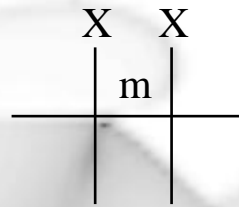
Ατακτική διαμόρφωση



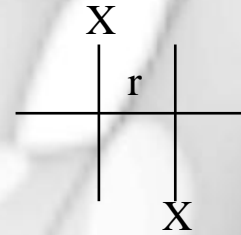
ή



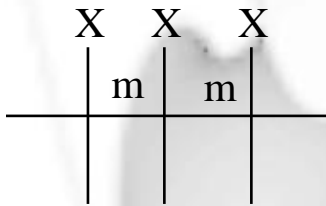
Τα συνθετικά πολυμερή είναι κατανομή από ατακτικές, ισοτακτικές και συνδιοτακτικές διαμορφώσεις



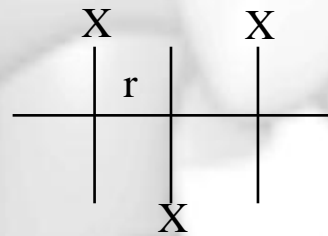
ισοτακτική δυάδα (m)*



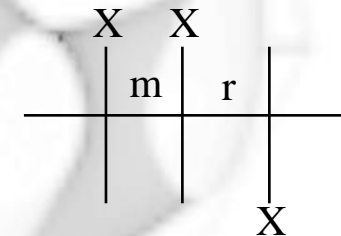
συνδιοτακτική δυάδα (r)*



ισοτακτική τριάδα (mm)

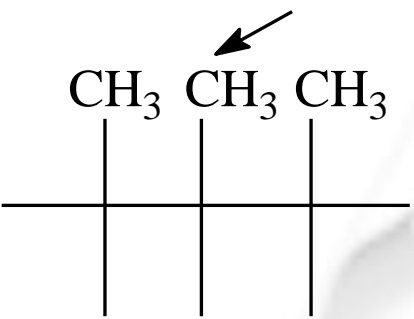


συνδιοτακτική τριάδα (rr)

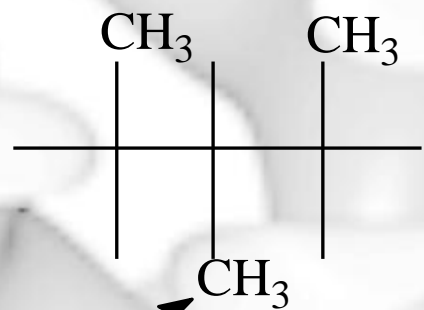


ατακτική τριάδα (mr)

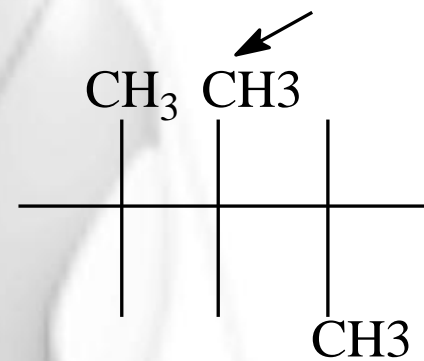
Παράδειγμα προσδιορισμού τακτικότητας (τριάδων) από NMR για τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα)



mm ($\delta = 1.22$ ppm)



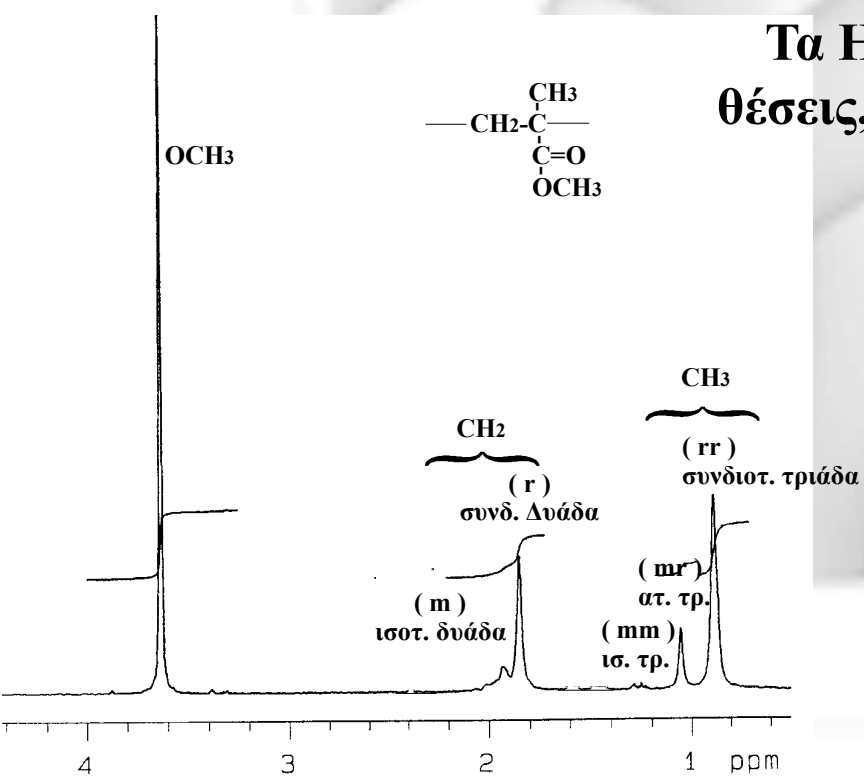
rr ($\delta = 0.91$ ppm)



mr ($\delta = 1.05$ ppm)

Τα Η της α-CH₃ των τριάδων σε διαφορετικές θέσεις, λόγω διαφορετικών μαγνητικών ιδιοτήτων

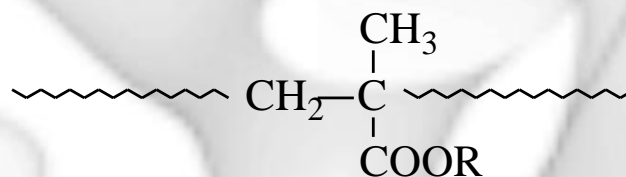
Η σύγκριση των κορυφών της α-CH₃, δίνει το ποσοστό των τριάδων: mm=6%, mr=36% και rr=58%. Η σύγκριση των επιφανειών των κορυφών της CH₂ ομάδας δίνει το ποσοστό των διάδων (m=25%, r=75%)



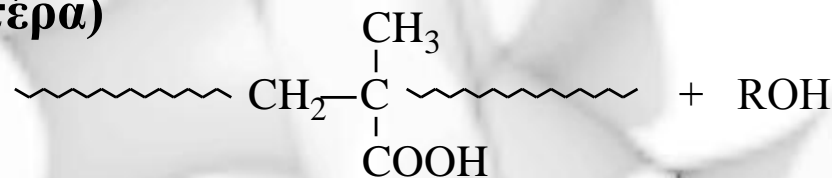
ΟΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΕΠΙΔΡΟΥΝ ΣΤΗΝ ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

**Πώς προσδιορίζεται η τακτικότητα πολυ(μεθακρυλικού εστέρα)
όταν τα H της πλευρικής του ομάδας R επικαλύπτουν τα H της α-CH₃;**

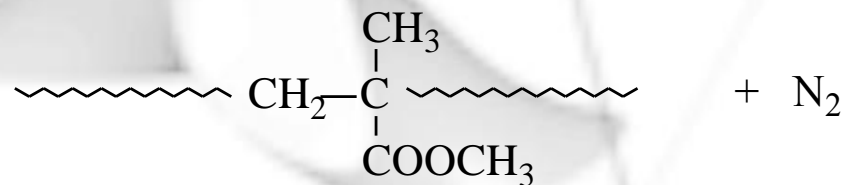
**Μετατροπή του εστέρα με
πλευρική ομάδα R σε
πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα)**



Υδρόλυση H_2SO_4

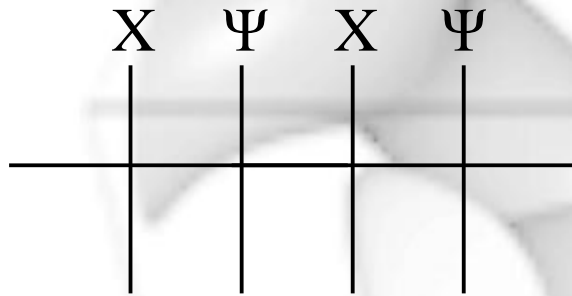


Αιθέρας CH_2N_2 (Διαζωμεθάνιο)

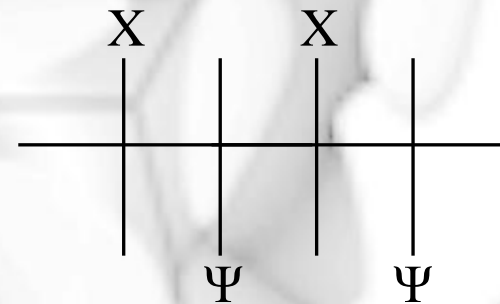


Το PP του εμπορίου έχει υψηλό ποσοστό ισοτακτικών τριάδων οπότε και έχει: Καλές μηχανικές ιδιότητες, υψηλό T_m και μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Το ατακτικό PP είναι άμορφο έχει χαμηλό T_m (75°C) και είναι άχρηστο υλικό λόγω κακών μηχανικών ιδιοτήτων.

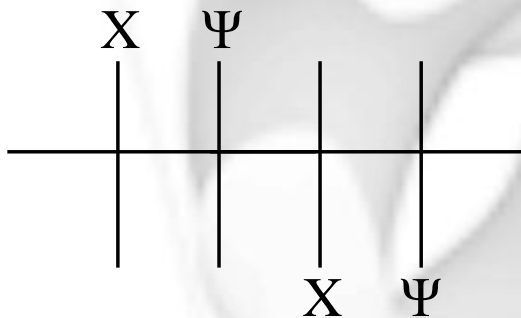
Στην περίπτωση δύο ασύμμετρων ατόμων άνθρακα



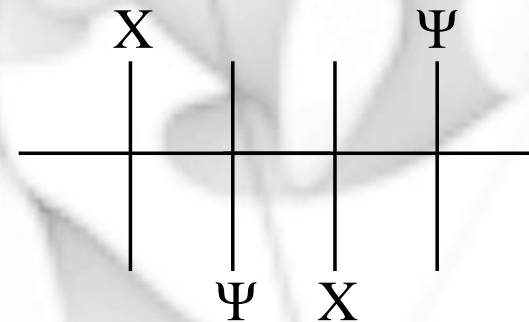
ερυθροδισοτακτικό



θρεοδισοτακτικό

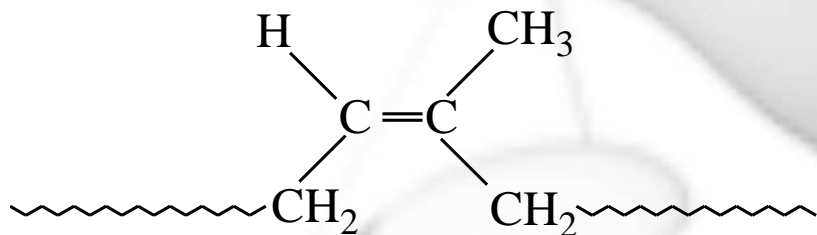


ερυθροδισυνδιοτακτικό

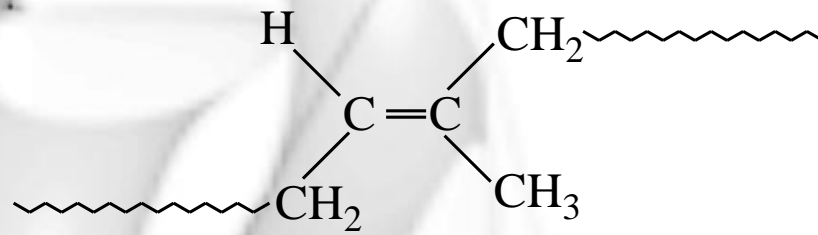


θρεοδισυνδιοτακτικό

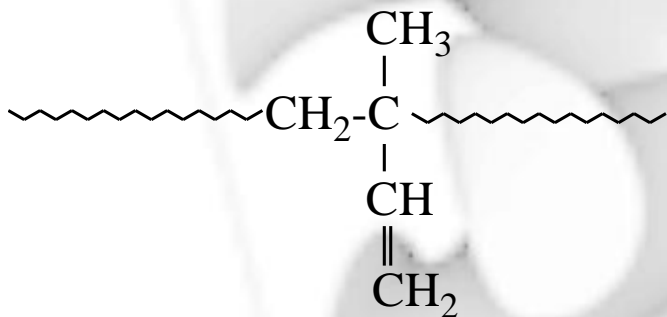
Γεωμετρική Ισομέρεια Δομικών Μονάδων



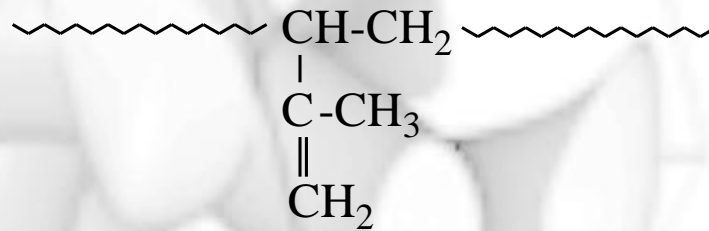
(cis-1,4)



(trans-1,4)



(1,2)



(3,4)

Το cis-PI (καουτσούκ) είναι ελαστομερές ενώ το trans-PI είναι ημικρυσταλλικό πλαστικό (γουταπέρκα)

Μέσα Μοριακά Βάρη

Γιατί μέσα μοριακά βάρη για χαρακτηρισμό των πολυμερών;

Οι απλές ενώσεις χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένο ΜΒ. Κατά την διάρκεια του πολυμερισμού το μήκος των αλυσίδων εξαρτάται από την ύπαρξη δραστικών ομάδων και τον χρόνο ζωής των ενεργών κέντρων.

ΤΥΧΑΙΟΣ Ο ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

**ΤΟ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΕΙΝΑΙ ΜΙΓΜΑ ΟΜΟΛΟΓΩΝ
ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥ ΜΗΚΟΥΣ**

**ΆΡΑ ΜΟΝΟ ΧΡΗΣΗ ΜΕΣΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ
ΓΙΑ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΠΟΤΕ ΚΑΘΑΡΟ ΜΒ**

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Αριθμό $\langle M_n \rangle$

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος $\langle M_w \rangle$

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά z $\langle M_z \rangle$

Το Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Αριθμό $\langle M_n \rangle$ προσδιορίζεται με μέθοδο που βασίζεται στον αριθμό των μακρομορίων, *οσμOMETρία*

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

N_i = αριθμός moles μακρομορίων i με μοριακό βάρος M_i

Το Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος $\langle M_w \rangle$ προσδιορίζεται με μέθοδο που βασίζεται στο βάρος των μακρομορίων, *σκέδαση φωτός*

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

$$\boxed{\overline{M}_w}$$

Εξ' ορισμού ισχύει ότι: $w_i = N_i M_i$

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

Το Μέσο Μοριακό Βάρος κατά z $\langle M_z \rangle$ προσδιορίζεται με μέθοδο που βασίζεται σε μετρήσεις υπερφυγοκέντρωσης, z από zentrifuge

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

Μέτρο της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών είναι ο συντελεστής πολυμοριακότητας ή η κατανομή μοριακών βαρών, I

$I = \text{polydispersity index}$

$$I = \frac{\langle M \rangle_w}{\langle M \rangle_n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Στην περίπτωση που $I < 1.1$ το πολυμερές παρουσιάζει πολύ μικρή μοριακή διασπορά, αποτελείται από μόρια ίδιου περίπου M_B

**Παράδειγμα μέσω
μοριακών βαρών**

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

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{65.100}{2,32} = 28.100 \quad \langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{2,32}{17,65 \times 10^{-5}} = 13.150$$

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

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

$$X = \frac{\text{Μοριακό Βάρος Πολυμερούς}}{\text{Μοριακό Βάρος Δομικής Μονάδας}} = \frac{M}{M_0}$$

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

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

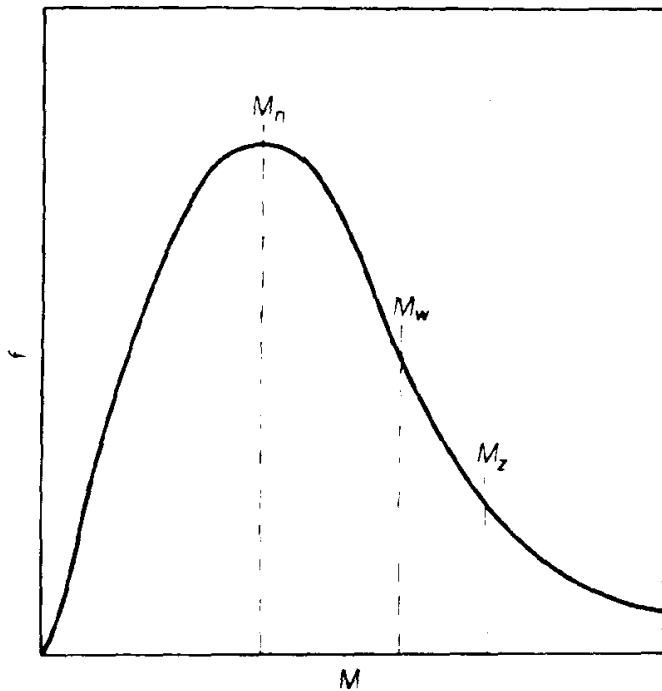
$$\bar{X}_z = \frac{\bar{M}_z}{M_0}$$

**Μέσος Βαθμός
Πολυμερισμού κατά Αριθμό**

**Μέσος Βαθμός
Πολυμερισμού κατά Βάρος**

**Μέσος Βαθμός
Πολυμερισμού κατά z**

Στην περίπτωση που $I < 1.1$ το πολυμερές αποκαλείται monodisperse (ή μονοδιάσπαρτο, κυριολεκτική μετάφραση), αν $I > 1.1$ polydisperse



**Τυπική κατανομή μοριακών βαρών
συνθετικού πολυμερούς.**

**f: κλάσμα πολυμερούς για κάθε
περιοχή τιμών μοριακού βάρους M.**

$$\text{Ροπή κ-τάξης} = \sum_i f_i (M_i - M_s)^2$$

Το $\langle M_n \rangle$ είναι η πρώτη ροπή της κατανομής περί την αρχή ($M_s=0$), το $\langle M_w \rangle$ είναι ο λόγος της δεύτερης ροπής προς την πρώτη της κατανομής περί την αρχή, το $\langle M_z \rangle$ είναι ο λόγος της τρίτης προς την δεύτερη ροπή κατανομής κλπ. Για μηχανικές ιδιότητες σημαντική η χρήση του $\langle M_{z+1} \rangle$.

$$\text{Ισχύει ότι: } M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Η τυπική απόκλιση, σ , της κατανομής πως ορίζεται;

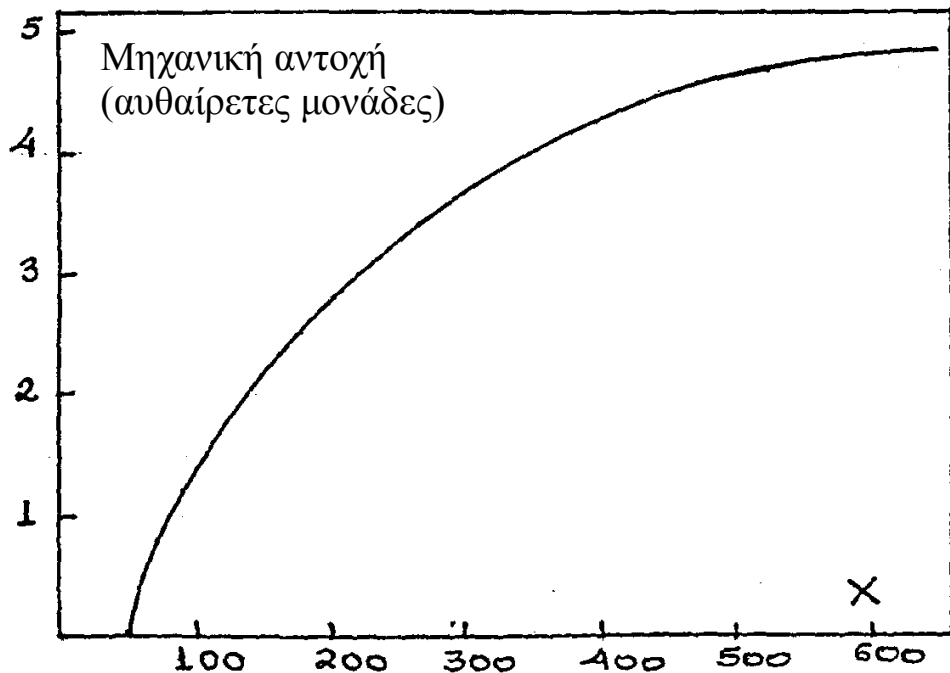
$$\sigma^2 = \bar{M}_n^2 (I - 1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i N_i (M_i - \bar{M}_n)^2}{\sum_i N_i}}$$

Μοριακά Βάρη και Ιδιότητες

Κάτω από ένα κρίσιμο ΜΒ ή βαθμό πολυμερισμού (X_c) τα πολυμερή δεν έχουν μηχανικές αντοχές, λόγω του ότι όσο μικρότερα τα μόρια τόσο μικρότερες και οι Van der Waals δυνάμεις μεταξύ τους.

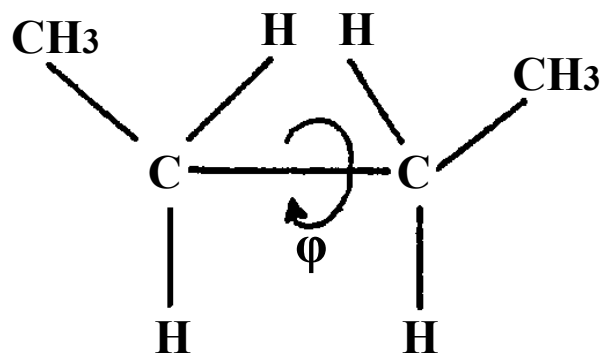
$$X_{c(\text{βινυλικά})} = \sim 100 \text{ και } X_{c(\text{Nylon})} = \sim 40$$



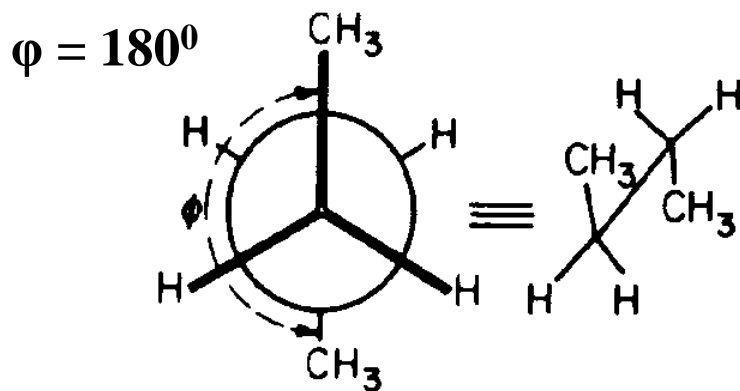
Όταν $X > 600$ το ιξώδες είναι τόσο μεγάλο, οπότε και η κατεργασία των πολυμερών είναι αδύνατη
Στα πολυμερή εμπορίου ισχύει:
 $200 < X < 600$

Επίδραση στις ιδιότητες έχει και η κατανομή μοριακών βαρών.
Πχ. $X_w \sim 400$ και $I > 10$ τότε έχουμε κακές μηχανικές ιδιότητες

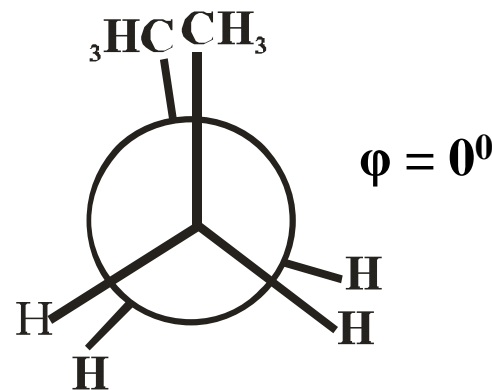
Μέγεθος και Σχήμα Μακρομορίων



Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς δεν δίνει πληροφορίες για το μέγεθος και το σχήμα του. Θα δούμε το απλούστερο όλων, PE, μελετώντας το μικρό μόριο βουτάνιο και την συμπεριφορά κατά την περιστροφή γύρω από το δεσμό C₂-C₃.

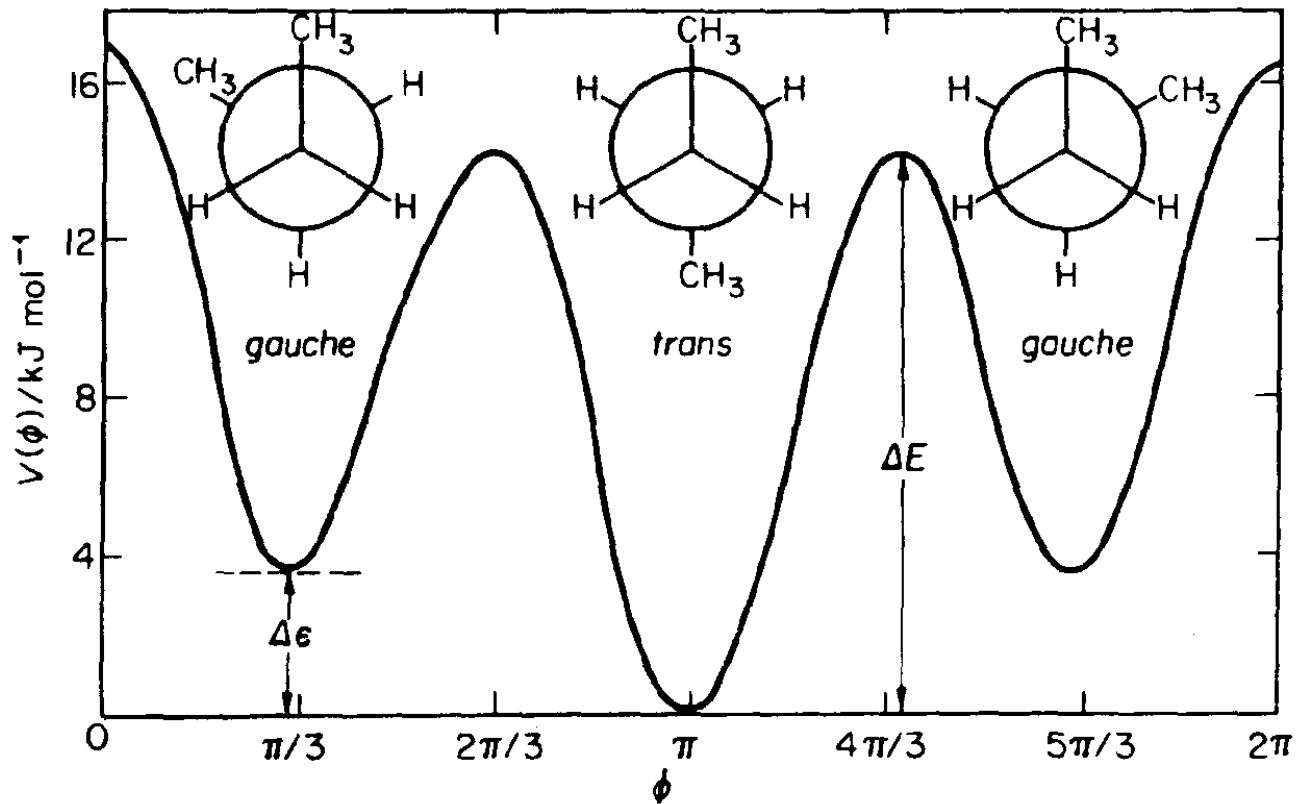


Διαβαθμισμένη διάταξη



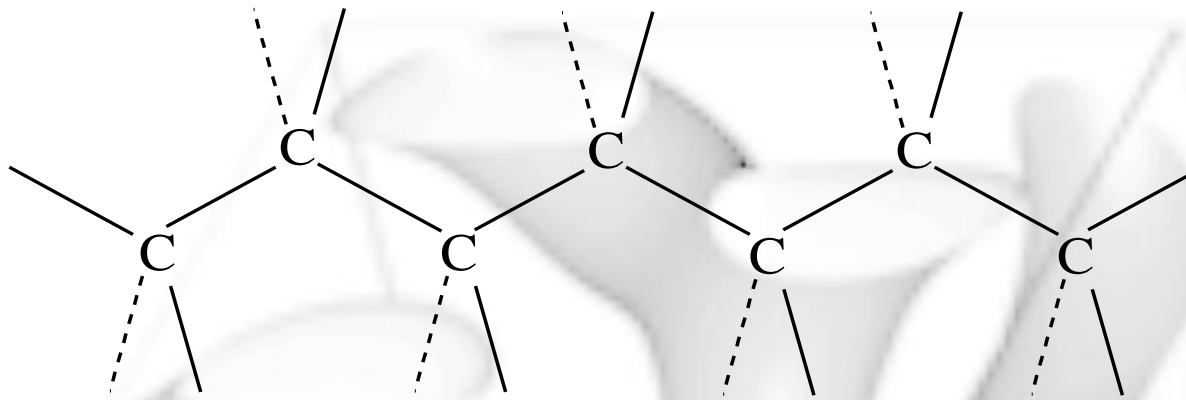
Καλυπτική διάταξη

Οι μορφές που προκύπτουν από την περιστροφή αυτή λέγονται διατάξεις (conformations). Προτάθηκαν τύποι προβολής σε επίπεδο κάθετο στον απλό δεσμό, όπου οι υποκαταστάτες του C₂ συνδέονται με το κέντρο κύκλου, ενώ εκείνοι του C₃ τοποθετούνται στην περιφέρεια του.



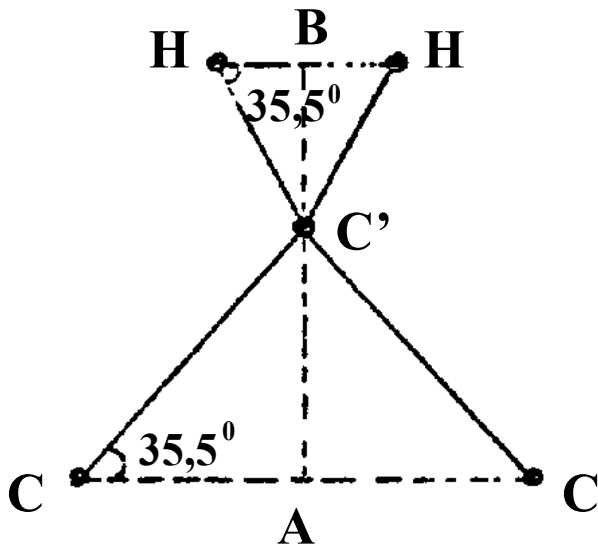
Μεταβολή του ενεργειακού περιεχομένου συναρτήσει της γωνίας ϕ

Η διαβαθμισμένη με $\phi=180^\circ$ λέγεται trans διάταξη και είναι η πιο σταθερή απ'όλες, αφού οι μεθυλομάδες είναι όσο το δυνατόν πιο απομακρυσμένες. Στις καλυπτικές διατάξεις δημιουργία απωστικών δυνάμεων και αστάθεια. Τα μέγιστα αντιστοιχούν σε καλυπτικές διατάξεις και επιδεικνύουν μεγάλη αστάθεια. Η μικρότερη τιμή της trans δείχνει και την μεγαλύτερη σταθερότητα της. Οι gauche είναι λίγο πιο ασταθείς. Αν αντικαταστήσω τις μεθυλομάδες με δύο μακρομοριακές αλυσίδες παίρνω το αντίστοιχο διάγραμμα του ΡΕ.



ζιγκ-ζαγκ
διάταξη

Αναπαράσταση μακρομορίου με όλες τις διατάξεις να είναι trans



$M=140000$ (MB ενός μακρομορίου PE)

$MB_{(-CH_2CH_2-)}=28$ άρα $X = 5000$ και το μακρομόριο έχει 10000 άτομα C.

$\varphi_{C-C-C}=109^\circ$ και $\varphi_{H-C-H}=109^\circ$

$l_{C-C}=0.154$ nm και $l_{C-H}=0.109$ nm

Ποιο το μήκος και η διάμετρος του μακρομορίου;

$$L=10000 \times (AC) = 10000 \times [(CC') \times \cos 35.5^\circ] = 1254 \text{ nm}$$

$$D=2 \times [(AC') + (C'B)] = 2 \times [(CC') \times \sin 35.5^\circ + (C'H) \times \sin 35.5^\circ] = 0.31 \text{ nm}$$

Πόσο πραγματική είναι η κατάσταση αυτή;

Κάθε ομάδα 4 ατόμων C κατά μήκος του μακρομορίου έχει επιλογή μεταξύ τριών σταθερότερων διατάξεων (trans, +gauche, -gauche)

Άρα για PE με 10000 C θα έχουμε 3^{10000} διατάξεις και μόνο μία είναι η ζγκ-ζαγκ

Η σταθερότερη λοιπόν διάταξη δεν ευνοείται και ευνοείται μία αναδιπλωμένη διάταξη όπου θα υπάρχουν και περιοχές με τις σταθερές trans, +gauche, -gauche διατάξεις

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

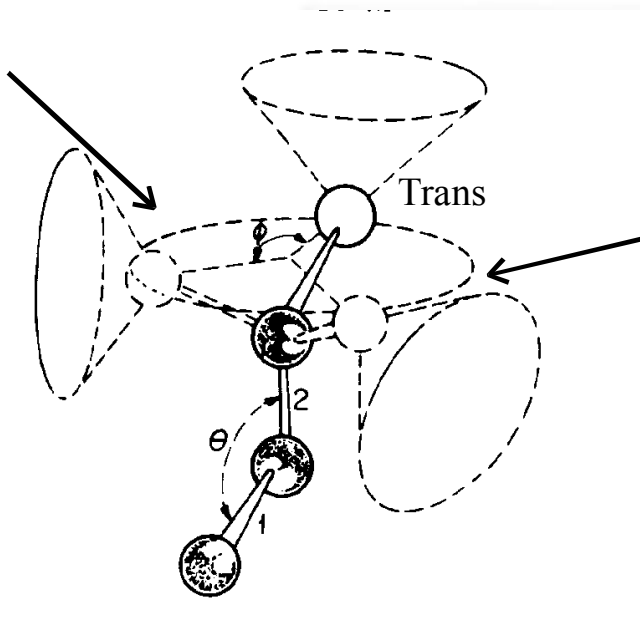
$$\Delta\varepsilon_{(PE)} = 3.34\text{kJ/mol}$$

n_g, n_t = αριθμός των gauche και trans διατάξεων
 $\Delta\varepsilon$ = ενεργειακή διαφορά μεταξύ των 2 διατάξεων
 R = παγκόσμια σταθερά των αερίων
 T = απόλυτη θερμοκρασία ($^{\circ}\text{K}$)

Το 2 οφείλεται στην ύπαρξη δύο gauche διατάξεων

Αύξηση του T , αυξάνει τις gauche διατάξεις άρα αναδιπλώνεται συνεχώς το μακρομόριο και παίρνει μικρότερες διαστάσεις

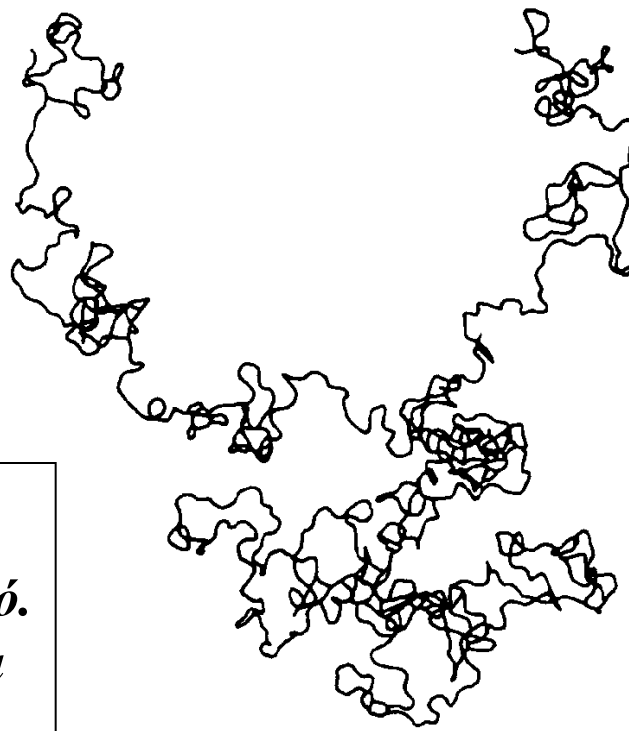
+ gauche
Αναδίπλωση
μακρομορίου



- gauche
Αναδίπλωση
μακρομορίου

Διαγραμματική παρουσίαση
όλων των δυνατών θέσεων του
τρίτου και τέταρτου σθένους

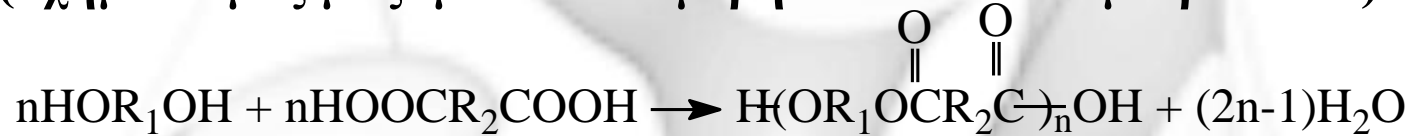
Σχηματική αναπαράσταση ΡΕ στην
συνηθισμένη θερμοκρασία
(το μακρομόριο έχει σχήμα σφαιρικό)



Διάταξη (conformation) προέρχεται από
άλλη με περιστροφή γύρω από απλό δεσμό.
Διαμόρφωση (configuration) προέρχεται
από άλλη με σπάσιμο δεσμού.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation)
(σχηματισμός μαζί με τα πολυμερή και ενώσεων μικρού ΜΒ)



Ταξινόμηση κατά
Carothers (1929)



Αντιδράσεις πολυπροσθήκης (polyaddition)
(χωρίς τον σχηματισμό ενώσεων μικρού ΜΒ)



R-R: ένωση που δίνει ελεύθερες ρίζες



Σχηματισμός πολυουρεθάνης από διόλη και δισοκυανικό εστέρα τι αντίδραση είναι;
Είναι πολυσυμπύκνωσης, αν και σύμφωνα με Carothers θεωρείται πολυπροσθήκης
(λόγω έλλειψης σχηματισμού ένωσης με μικρό MB)

**Ταξινόμηση κατά
Flory (1937)**

**Σταδιακές αντιδράσεις
(step-reactions)**

Σχηματισμός πολυμερούς σταδιακά
με αντιδράσεις δραστικών ομάδων
(-COCl, -NH₂, -OH, -COOH, κλπ)

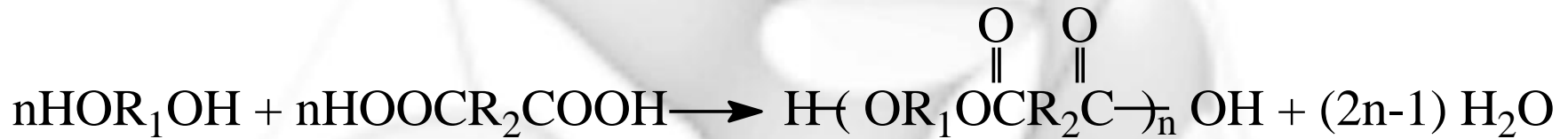
**Αλυσωτές αντιδράσεις
(chain-reactions)**

Σχηματισμός πολυμερούς γρήγορα
(αντιδράσεις: ανιόντων, κατιόντων,
ελευθέρων ριζών)

Ο παραπάνω σχηματισμός πολυουρεθάνης είναι επομένως σταδιακή αντίδραση

ΣΤΑΔΙΑΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

A). Χρήση δύο μονομερών με δύο δραστικές ομάδες το καθένα



B). Χρήση μονομερούς με δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες



ή



Ποια αντίδραση θα προτιμηθεί, η (1) ή η (2);

Εξάρτηση από τον αριθμό ατόμων C της ομάδας R

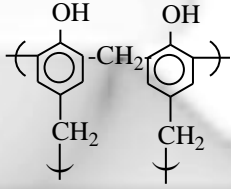
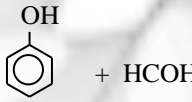
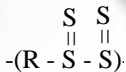
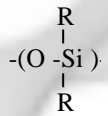

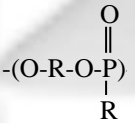
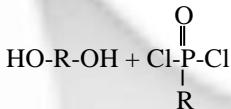
R: 3 άτομα C ενοείται η (2) (πενταμελής δακτύλιος, σταθερός)

R: 4 ή 5 άτομα C ενοούνται και οι δύο (6μελείς, 7μελείς δακτύλιοι είναι μικρής σταθερότητας)

R: < 3 άτομα C ή > 5 άτομα C γίνεται η αντίδραση (1)

Δομή, Ιδιότητες και Χρήσεις Πολυμερών Σταδιακού Πολυμερισμού

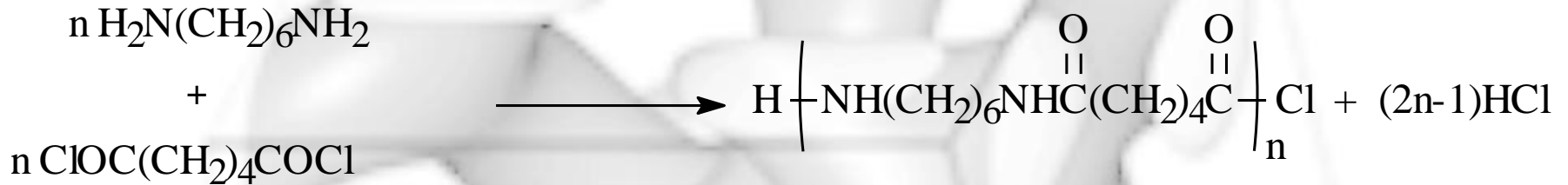
Όνομασία	Δομική μονάδα	Μονομερή ή μονομερές	Ιδιότητες (Χρήσεις)
Πολυαμίδια ή Nylon	$-(\text{NH-R-NH-CO-R}'-\text{CO})-$	$\begin{array}{c} \text{C=O} \\ \diagup \quad \\ (\text{CH}_2)_x \quad \\ \diagdown \quad \\ \text{N-H} \end{array} \quad \begin{array}{l} x > 5 \\ \text{ή } x < 3 \end{array}$ $\text{H}_2\text{NRNH}_2 + \text{HOOCR}'\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{NRNH}_2 + \text{ClOCR}'\text{COCl}$ H_2NRCOOH	Καλή αντοχή στον εφελκυσμό και στη τριβή. Καλή ελαστικότητα. Αντίσταση στην υγρασία και διαλύτες (Ίνες, πλαστικά)
Πολυουρεθάνες	$-(\text{OROCO-NH-R}'-\text{NH-CO})-$	$\text{HO-R-OH} + \text{O=C=N-R}'-\text{N=C=O}$	Καλή αντοχή στη τριβή. Καλή ελαστικότητα. Καλή αντίσταση στα ορυκτέλαια, διαλύτες κλπ. (Ελαστομερή, ίνες, επικαλυπτικά και αφρώδη πλαστικά)
Πολουρίες	$-(\text{NH-R-NH-CO-NH-R}'-\text{NH-CO})-$	$\text{H}_2\text{N-R-NH}_2 + \text{O=C=N-R}'-\text{N=C=O}$	Υψηλό T_g . Καλή αντίσταση στα ορυκτέλαια και διαλύτες. (Μικρή βιομηχανική εφαρμογή)
Πολυεστέρες	$-(\text{O-R-O-CO-R}'-\text{CO})-$	$\text{HO-R-OH} + \text{HOOC-R}'-\text{COOH}$ $\text{HO-R-OH} + \text{ClCO-R}'-\text{COCl}$ HO-R-COOH	Υψηλό T_g και T_m . Καλές μηχανικές ιδιότητες. Καλή αντίσταση στους διαλύτες και στα ορυκτέλαια. (φίλμ, ίνες)
Πολυαιθέρες	$-(\text{R-O})-$	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{---} \\ (\text{CH}_2)_x \end{array}$	Καλές μηχανικές ιδιότητες. (Θερμοπλαστικά, φίλμ)
Πολυανθρακικά	$-(\text{O-R-O-CO})-$	$\text{HO-R-OH} + \text{Cl-CO-Cl}$	Καλές μηχανικές ιδιότητες. Σταθερότητα στη θέρμανση και οξείδωση. Αυτόςβεση. (Θερμοπλαστικά)

Όνομασία	Δομική μονάδα	Μονομερή ή μονομερές	Ιδιότητες (Χρήσεις)
Πολυακετάλες	$-(O-R-O-CH_2)-$	$HO-R'OOH + R''O-CH_2-OR'$	Μέτριες φυσικές ιδιότητες (Μικρή βιομηχανική εφαρμογή)
Πολυανυδρίτες	$-(CO-R-CO-O)-$	$HOOC-R-COOH$	Μέτριο T_g και T_m . Μέτριες μηχανικές ιδιότητες. (Μικρή βιομηχανική εφαρμογή)
Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης			Καλές διηλεκτρικές ιδιότητες. Καλή αντίσταση στη θερμότητα και στους περισσότερους διαλύτες. (ηλεκτρικά είδη, κόλλες)
Πολυσουλφίδια	$-(R-S_x)-$ 	$Cl-R-Cl + Na_2S_x$ $Cl-R-Cl + Na_2S_4$	Κακή αντίσταση στη θερμότητα. Κακές μηχανικές ιδιότητες. Εξαιρετική αντίσταση στα ορυκτέλαια, στους διαλύτες, στο O_2 , O_3 κλπ. (κόλλες)
Πολυσιλοξάνες ή σιλκόνες		$Cl-\overset{R}{\underset{R}{ \text{Si} }}-Cl + H_2O$  $HO-\overset{R}{\underset{R}{ \text{Si} }}-OH$	Καλές φυσικές ιδιότητες σε χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες. Καλή αντίσταση στο O_2 , O_3 , στους διαλύτες, στα ορυκτέλαια, κλπ. (ελαστομερή, κόλλες, χειρουργικά εργαλεία)
πολυφωσφορικά		$HO-R-OH + Cl-\overset{O}{\parallel}P-Cl$ 	Καλή αντοχή στη θερμότητα και στη καύση (κόλλες για γυαλί κλπ)

ΤΥΠΟΙ ΣΤΑΔΙΑΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

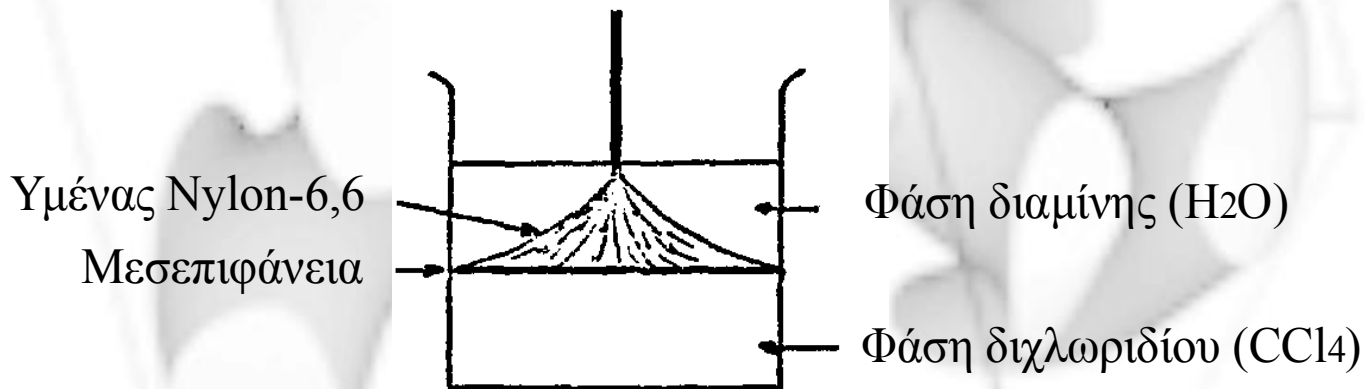
Τέσσερις κυρίως αντιδράσεις δραστικών ομάδων οδηγούν σε πολυμερή με σχετικά μεγάλο μοριακό βάρος ($M_n \sim 30.000$).

A). Αντίδραση Schotten-Baumann



Διχλωρίδιο αδιπικού οξέος

Nylon-6,6



Το διχλωρίδιο του αδιπικού οξέος διαλύεται σε CCl_4 , η διαμίνη σε υδατικό διάλυμα NaOH και το πολυμερές σχηματίζεται στην μεσεπιφάνεια των δύο φάσεων (οργανική/υδατική).

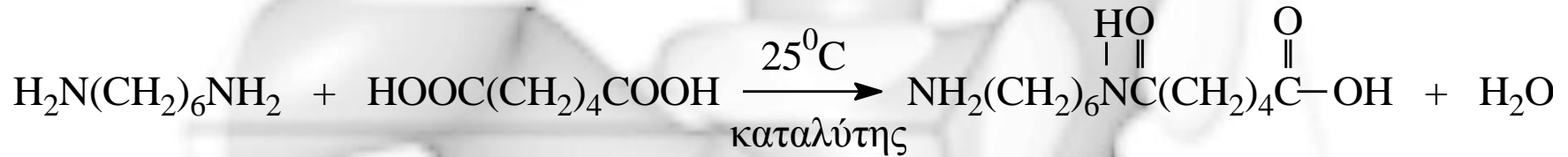
Απομακρύνεται ως νήμα, χρήση για πολυμερή που είναι ασταθή σε μεγάλες T .

B). Άμεση αντίδραση διοξέος και διόλης ή διαμίνης

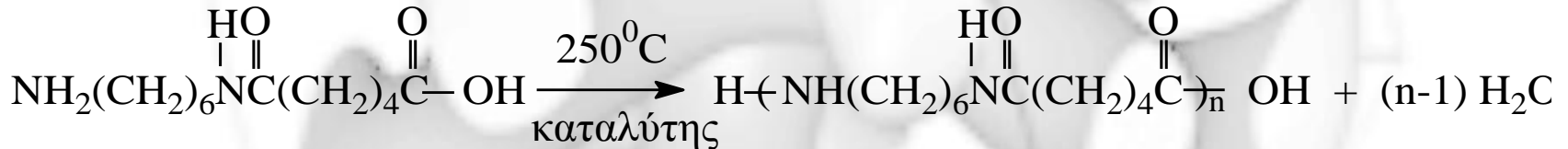
Καταλύτης: π-τολουολοσουλφονικό οξύ και υψηλές θερμοκρασίες (150⁰-350⁰)

Το νερό απομακρύνεται, αλλιώς μικρή απόδοση αντίδρασης. Για να έχουμε τελικά μεγάλο MB χρήση στοιχειομετρικών ποσοτήτων των αντιδραστηρίων άρα και μεγάλη καθαρότητα.

Πρώτα παρασκευάζεται το απλό άλας, εξαμεθυλενοαδιπαμίδιο, με στοιχειομετρικές ποσότητες -NH₂ και -COOH.

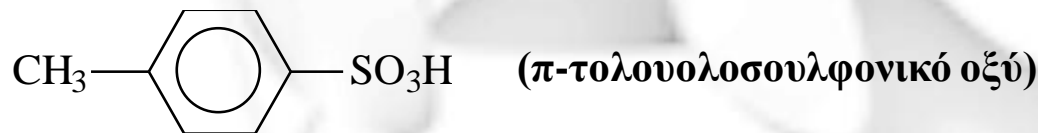


Το πολυμερές σχηματίζεται με θέρμανση του άλατος σε υψηλές θερμοκρασίες

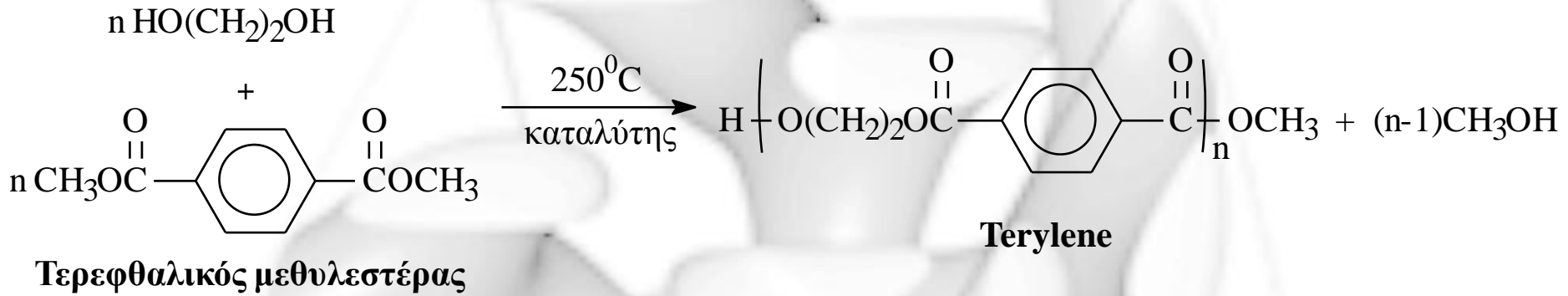


εξαμεθυλενοαδιπαμίδιο

Nylon-6,6

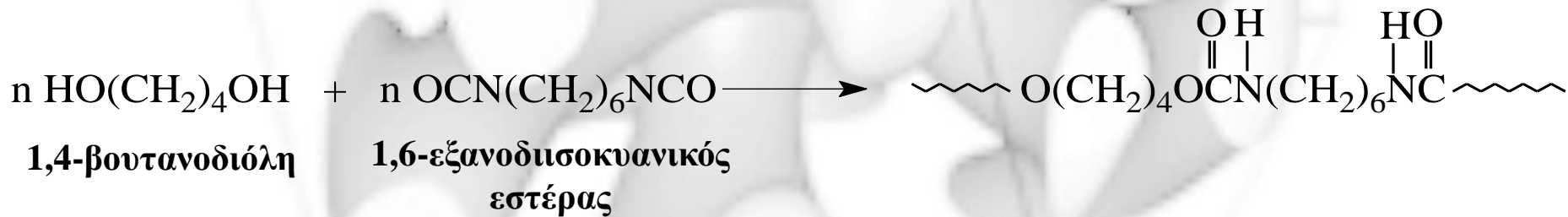


Γ). Αντίδραση διεστέρα και διόλης (μετεστεροποίηση)



Γρήγορη αντίδραση και πολύ εύκολος ο καθαρισμός των αντιδραστηρίων

Δ). Αντίδραση διόλης και δισοκυανικού εστέρα



Γίνεται παρουσία ενός βασικού καταλύτη (διαμίνης) και οδηγεί στο σχηματισμό πολυουρεθάνης

Έλεγχος μοριακού βάρους σταδιακών αντιδράσεων

Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μοριακό τους βάρος.

Όσο μεγαλύτερο το MB τόσο καλύτερεύουν οι ιδιότητες, αυξάνει όμως και το ιξώδες, οπότε και παρατηρούνται δυσκολίες στην κατεργασία τους. Το Nylon-6,6 για να δώσει ίνες καλής αντοχής και να κατεργαστεί εύκολα πρέπει: $\langle M_n \rangle = 12000-13000$.

Εξίσωση Carothers

Έστω N_0 ο αρχικός αριθμός $-COOH$ ή $-OH$ ή μορίων του μονομερούς $HOOC-R-OH$ και N ο αριθμός των $-COOH$ που παραμένουν μετά από χρόνο t , τότε ο αριθμός των $-COOH$ που έχουν αντιδράσει θα είναι φυσικά $N_0 - N$. Η έκταση πολυμερισμού, p (extent of polymerization) στο χρόνο t , δίνεται από την εξίσωση:

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

Το πρώτο μέλος της τελευταίας εξίσωσης δεν είναι τίποτα άλλο από το μέσο βαθμό πολυμερισμού κατ' αριθμό, $\langle X_n \rangle$, και η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

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

Εξίσωση Carothers
(συνδέει τον βαθμό πολυμερισμού με την έκταση πολυμερισμού)

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

Εξίσωση Carothers

(όταν το μονομερικό στοιχείο αποτελείται από ένα μόριο διοξέος και ένα μόριο διόλης ή διαμίνης)

Από τις παραπάνω εξισώσεις φαίνεται ότι πετυχαίνουμε συγκεκριμένο $\langle M_n \rangle$ αν σταματήσουμε την αντίδραση σε συγκεκριμένο p , είτε με απότομη ψύξη είτε με προσθήκη περίσσειας μονοκαρβονικού οξέος (CH_3COOH). Το p κάθε στιγμή προσδιορίζεται από ογκομέτρηση των $-\text{COOH}$.

Παράδειγμα: Θέλω Nylon-6,6 με $\langle M_n \rangle = 12000 - 13000$. Πότε θα σταματήσω την αντίδραση;

Θα υποθέσω ότι φτιάχνω το nylon-6,6 από διαμίνη (εξαμεθυλενοδιαμίνη) και διοξύ (αδипικό οξύ)

$$\text{MB}_{(\text{διαμίνης})} = 116 \text{ και } \text{MB}_{(\text{διοξέος})} = 146 \quad \text{MB}_{\text{δομικής μονάδας}} = 226 = [262 - (2 \times 18)]$$

$$\langle X \rangle_n = \frac{1}{2(1-p)} \Rightarrow \frac{12000 - 13000}{226} = \frac{1}{2(1-p)} \Rightarrow 53 - 58 = \frac{1}{2(1-p)}$$

$$53 = \frac{1}{2(1-p)} \Rightarrow p = \frac{105}{106} \Rightarrow p = 0.991$$

$$58 = \frac{1}{2(1-p)} \Rightarrow p = \frac{115}{116} \Rightarrow p = 0.990$$

Σταματώ λοιπόν όταν $p=0.99$ (δηλαδή όταν ολοκληρώνεται η αντίδραση κατά 99%)

Στοιχειομετρικός έλεγχος του $\langle M_n \rangle$

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

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

N_A = αρχικός αριθμός των ομάδων A (OH)

N_B = αρχικός αριθμός των ομάδων B (COOH)

$$\frac{N_A}{N_B} = r \quad (N_A < N_B) \quad \begin{array}{l} r: \text{έκταση πολυμερισμού των ομάδων A} \\ pr: \text{έκταση πολυμερισμού των ομάδων B} \end{array}$$

$$\frac{N_A + N_B}{2} : \text{Ο αριθμός των μονομερικών στοιχείων}$$

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

Ποιος είναι ο συνολικός αριθμός των ακροομάδων ($N_{ol}(t)$) σε χρόνο t ;

$$N_A(t) = N_A - N_A p = N_A(1 - p)$$

$$N_B(t) = N_B - N_B pr = N_B(1 - pr)$$

Άρα για το $N_{ολ}(t)$ θα ισχύει ότι:

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

Ο αριθμός των μορίων σε χρόνο t θα δίνεται από την σχέση (κάθε αλυσίδα έχει δύο άκρα, οπότε ο αριθμός τους θα είναι το μισό των ελευθέρων ομάδων) :

$$N(t) = \frac{N_{ολ}(t)}{2} = \frac{1}{2} N_A \left(1 - p + \frac{1 - pr}{r}\right)$$

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

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

Άρα όταν $p=1$, έκταση πολυμερισμού 100% ισχύει ότι:

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

Επομένως είναι δυνατόν να πετύχουμε συγκεκριμένο $\langle X_n \rangle$ αν ελέγχουμε το r , την περίσσεια δηλαδή του ενός μονομερικού στοιχείου ως προς το άλλο, εάν βέβαια ολοκληρωθεί η αντίδραση ($p=1$).

Ελέγχεται το $\langle X_n \rangle$ αν προσθέσω ποσότητα μονοδραστικού αντιδραστηρίου, πχ. -B από την αρχή;

N_x = ο αριθμός των δραστικών ομάδων B του μονοδραστικού αντιδραστηρίου

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

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_x}$$

Στοιχειομετρικές ποσότητες

Περίσσεια του μονομερούς B-B

Παράδειγμα

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

- 1. Αν σταματήσουμε την αντίδραση όταν $p=0.98$ (εξίσωση Carothers) και χρησιμοποιήσουμε στοιχειομετρικές ποσότητες διόλης και διοξέος.**
- 2. Αν αφήσουμε την αντίδραση να προχωρήσει μέχρι 100% ($p=1$) και χρησιμοποιήσουμε 0.97 mol διόλης και 1 mol διοξέος.**
- 3. Αν προσθέσουμε από την αρχή σε ισομοριακές ποσότητες διόλης (1 mol) και διοξέος (1 mol), 0.015 mol μονοκαρβονικού οξέος και αφήσουμε την αντίδραση μέχρι $p=1$.**
- 4. Αν προσθέσουμε από την αρχή σε μίγμα διόλης (0.99 mol) και διοξέος (1 mol), 0.01 mol μονοκαρβονικού οξέος και αφήσουμε την αντίδραση μέχρι $p=1$.**

Τι ισχύει όταν χρησιμοποιείται ένα διδραστικό μονομερές του τύπου A-B (A: -OH και B: -COOH);

Εδώ θα ισχύει πάντα ότι $r = 1$, αφού $N_A = N_B$

$$\bar{X}_n = \frac{2N_A}{2N_A(1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

Στην περίπτωση προσθήκης μονοδραστικού αντιδραστηρίου, πχ. -B τότε ισχύει ότι:

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

$$r = \frac{N_A}{N_A + N_x}$$

Παράδειγμα

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

- 1. Αν σταματήσουμε την αντίδραση όταν $p=0.97$*
- 2. Αν προσθέσουμε από την αρχή σε 1 mol OH-R-COOH 0.07 mol μονοκαρβονικού οξέος και αφήσουμε την αντίδραση μέχρι $p=1$.*

Κατανομή μοριακών βαρών σταδιακών αντιδράσεων

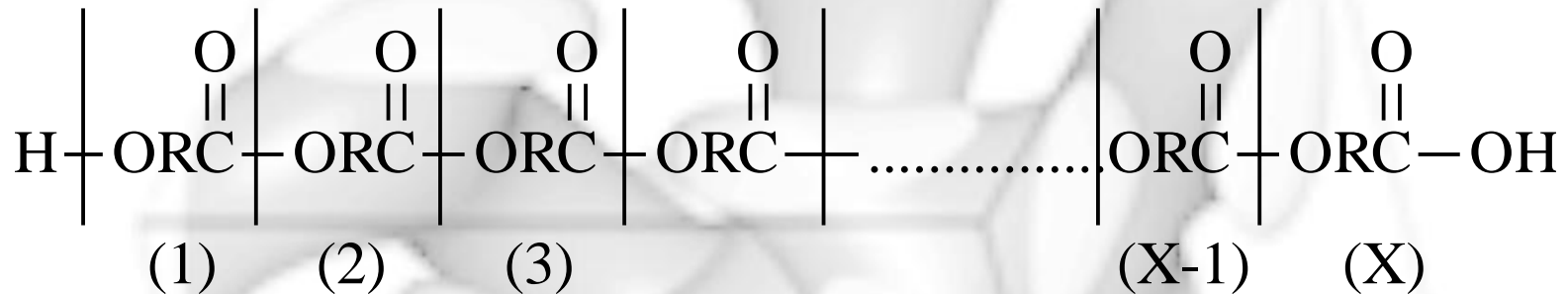
Τα πολυμερή των σταδιακών αντιδράσεων χαρακτηρίζονται από κατανομή μοριακών βαρών, αφού αυτές οι αντιδράσεις έχουν στατιστικό χαρακτήρα. Και εδώ δεν αρκεί μόνο ικανοποιητικό μοριακό βάρος, πρέπει και η κατανομή να είναι μικρή ώστε το πολυμερές να έχει καλές ιδιότητες. Αρκεί να υπολογίσουμε τα $\langle M_w \rangle$ και $\langle M_n \rangle$.

Έστω N_0 : αρχικός αριθμός $-\text{COOH}$ του μονομερούς HO-R-COOH

N : αριθμός $-\text{COOH}$ μετά από χρόνο t

Η έκταση πολυμερισμού, p , μετά από χρόνο t είναι η πιθανότητα της ομάδας $-\text{COOH}$ να αντιδράσει σε χρόνο t .

Αν θεωρήσουμε την στιγμή t μία μακρομοριακή αλυσίδα με βαθμό πολυμερισμού X , θα αποτελείται από $(X-1)$ $-COOH$ που έχουν αντιδράσει και ένα $-COOH$ που δεν έχει αντιδράσει και βρίσκεται στην άκρη του μακρομορίου.



Μακρομόριο με βαθμό πολυμερισμού X , με $(X-1)$ εστεροποιημένα $-COOH$ και ένα ελεύθερο

Η πιθανότητα του $-COOH$ του μονομερικού στοιχείου (1) να είναι εστεροποιημένο είναι p . Το ίδιο ισχύει και για το μονομερικό στοιχείο (2) κλπ. Η πιθανότητα του μακρομορίου να έχει $(X-1)$ εστεροποιημένα $-COOH$ είναι: p^{X-1}

Αντίστοιχα η πιθανότητα του ακραίου $-COOH$ να μην είναι εστεροποιημένο θα είναι: $(1-p)$

Η πιθανότητα του μακρομορίου να έχει X μονομερή στοιχεία θα είναι:

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

Ποσοστό μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού X μετά από χρόνο t

Ο ολικός αριθμός μακρομορίων με X δομικές μονάδες θα είναι:

$$N_X = N(1-p)p^{X-1}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum N_X X M_0}{N} = \frac{\sum N(1-p)p^{X-1} X M_0}{N} = M_0(1-p) \sum X p^{X-1}$$

Ισχύει ότι: $\sum X p^{X-1} = \frac{1}{(1-p)^2}$

$$\bar{M}_n = \frac{M_0}{1-p}$$

Εξίσωση Carothers

Ισχύει επίσης ότι: $N = N_0(1-p) \Rightarrow N_X = N_0(1-p)^2 p^{X-1}$

Το βάρος των μακρομορίων με βαθμό πολυμερισμού X θα είναι:

$$w_X = N_X X M_0 = N_0 (1-p)^2 p^{X-1} X M_0$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum w_X X M_0}{N_0 M_0} = \frac{\sum N_0 (1-p)^2 p^{X-1} X^2 M_0^2}{N_0 M_0}$$

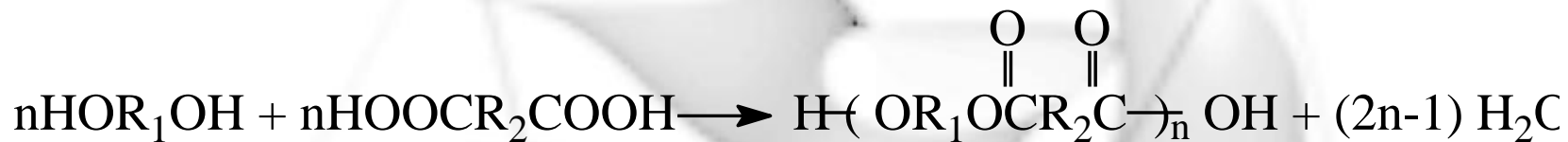
$$\acute{\eta} \quad \bar{M}_w = M_0 (1-p)^2 \sum X^2 p^{X-1}$$

Ισχύει ότι: $\sum X^2 p^{X-1} = \frac{1+p}{(1-p)^3}$

$$\bar{M}_w = \frac{M_0 (1+p)}{1-p}$$

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{M_0 (1+p) / 1-p}{M_0 / 1-p} \Rightarrow I = 1+p$$

Κινητική Σταδιακών Αντιδράσεων

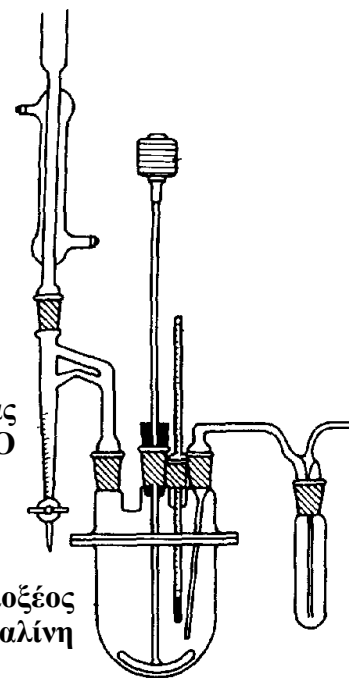


Μελέτη της κινητικής μιας σταδιακής αντίδρασης μιας διόλης και ενός διοξέος παρατηρώντας την μεταβολή της συγκέντρωσης των $-\text{COOH}$ με τιτλοδότηση ή την ποσότητα του νερού που σχηματίζεται κατά την πολυεστεροποίηση.

Συσκευή παρακολούθησης της ποσότητας νερού που σχηματίζεται κατά την πολυεστεροποίηση

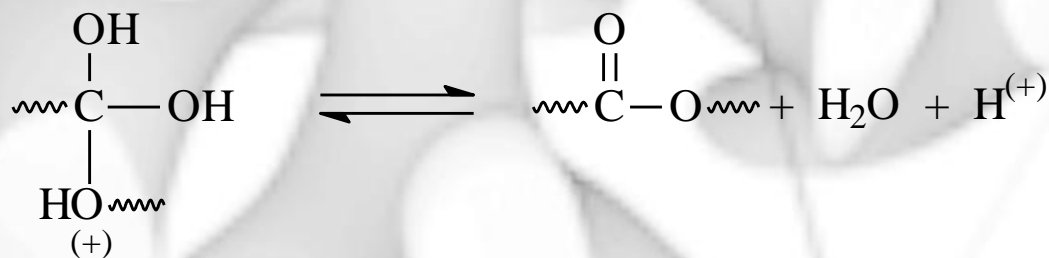
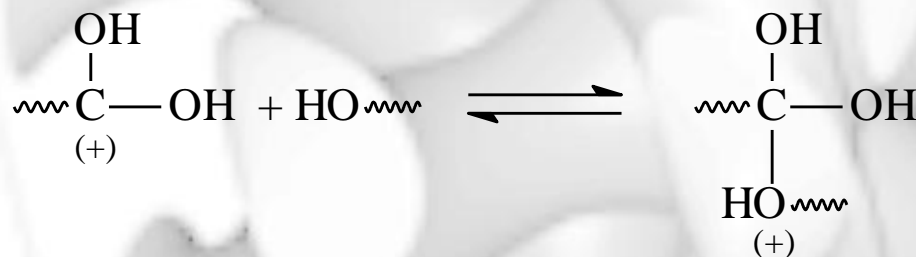
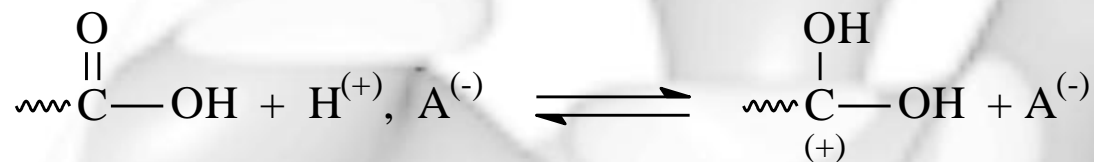
Βαθμολογημένος σωλήνας για τη μέτρηση του H_2O

Διάλυμα διόλης και διοξέος σε δεκαλίνη



N_2 (άζωτο)

Έχει αποδειχτεί πειραματικά, ότι η σταθερά ταχύτητας εστεροποίησης προσεγγίζει πολύ γρήγορα μια οριακή τιμή που είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους της αλκοόλης και του οξέος. Επίσης η σταθερά ταχύτητας εστεροποίησης είναι η ίδια για μονοδραστικά και διδραστικά μόρια, αρκεί οι δυο δραστικές ομάδες να μην βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους. Οι αντιδράσεις εστεροποίησης καταλύονται από οξέα. Η αντίδραση περιγράφεται ως εξής:



Τι γίνεται παρουσία ενός καταλύτη (π-τολουολοσουλφονικό οξύ), στην κινητική των σταδιακών αντιδράσεων;

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

[H⁺] είναι η συγκέντρωση του καταλύτη που είναι όμως σταθερή, λόγω συνεχούς επαναδημιουργίας του, άρα:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = K[COOH][OH], \text{ αφού θεωρήσω ότι : } K_{\alpha}[H^+] = K$$

Για ισομοριακό μίγμα διόλης και διοξέος θα ισχύει ότι:

$$-\frac{dN}{dt} = KN^2 \Rightarrow -\frac{dN}{N^2} = Kdt \Rightarrow \int -\frac{dN}{N^2} = \int Kdt \Rightarrow \frac{1}{N} = Kt + K' \quad K' = \frac{1}{N_0}$$

Προκύπτει τελικά ότι:

$$\frac{1}{N} = Kt + \frac{1}{N_0} \Rightarrow \frac{N_0}{N} = 1 + KN_0t \Rightarrow \boxed{\bar{X}_n = \frac{1}{2}(1 + KN_0t)}$$

$$\text{και επειδή : } \frac{N_0}{N} = 2\bar{X}_n$$

Τι γίνεται απουσία καταλύτη στην κινητική των σταδιακών αντιδράσεων;

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

Χρήση ισομοριακών μιγμάτων διόλης και διοξέος οδηγεί ώστε σε κάθε στιγμή ο αριθμός των $-\text{COOH}$ να είναι ίσος με εκείνο των $-\text{OH}$.

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

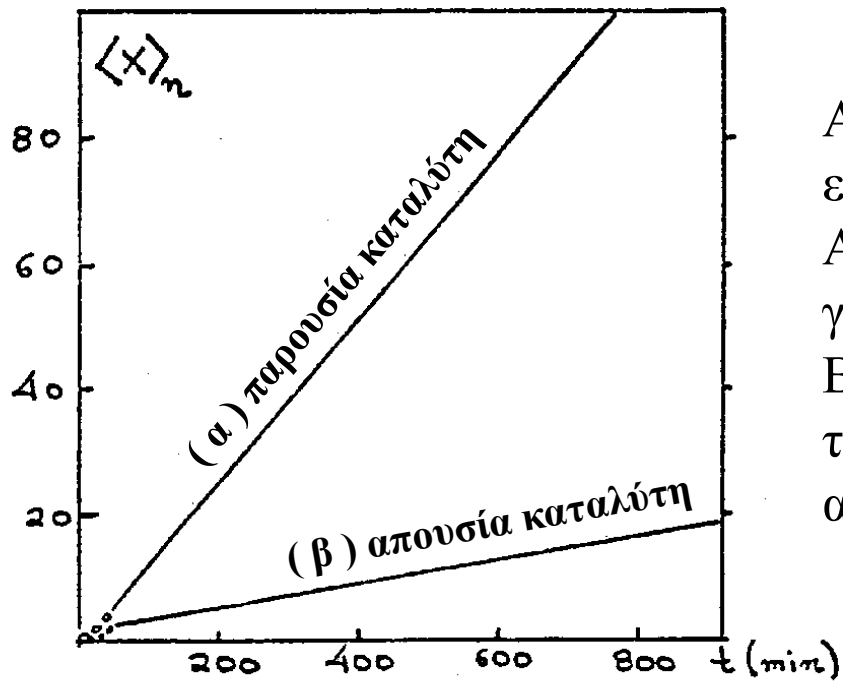
$$\int -\frac{dN}{N^3} = Kdt \Rightarrow \frac{1}{2N^2} = Kt + K'$$

K' είναι η σταθερά ολοκλήρωσης. $t=0, N=N_0$ (N_0 =αρχικός αριθμός $-\text{COOH}$)

$$\frac{1}{2N^2} = Kt + K' \Rightarrow K' = \frac{1}{2N_0^2}, t = 0$$

$$\frac{1}{2N^2} = Kt + \frac{1}{2N_0^2} \Rightarrow \left(\frac{N_0}{N}\right)^2 = 1 + 2KN_0^2t \Rightarrow \bar{X}_n = \frac{1}{2}(1 + 2KN_0^2t)^{1/2}$$

και επειδή $:\frac{N_0}{N} = 2\bar{X}_n$



Από τις εξισώσεις του X_n προκύπτουν τα εξής δύο βασικά συμπεράσματα:

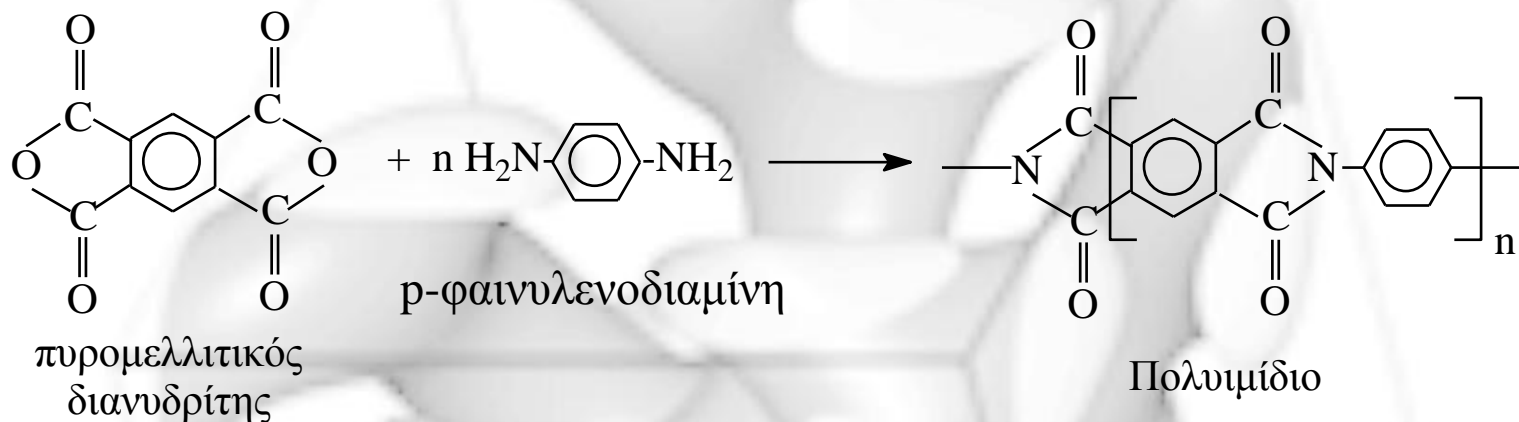
A). Παρουσία καταλύτη η αντίδραση γίνεται πολύ πιο γρήγορα και

B). Το μοριακό βάρος των πολυμερών των σταδιακών αντιδράσεων εξαρτάται από τον χρόνο.

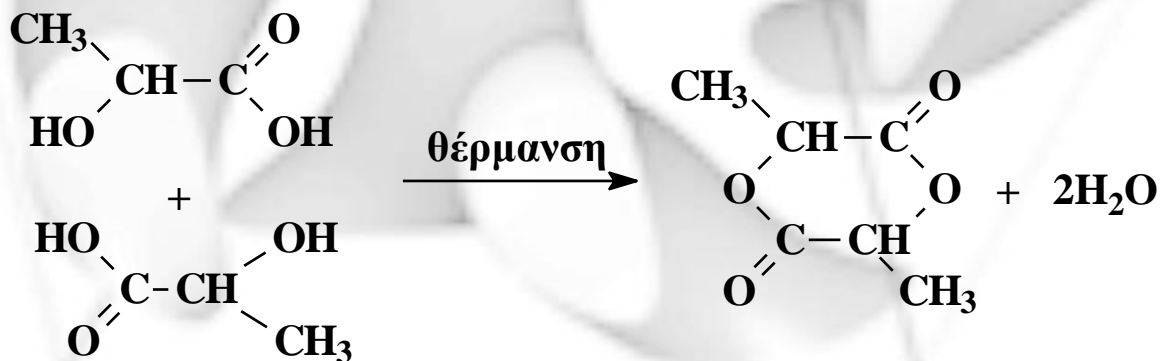
Αντίδραση διόλης και διοξέος
απουσία και παρουσία καταλύτη

Πολυμερή ανθεκτικά στην θέρμανση

Μέσω σταδιακών αντιδράσεων είναι δυνατή η σύνθεση πολυμερών ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες (500°C-600°C)



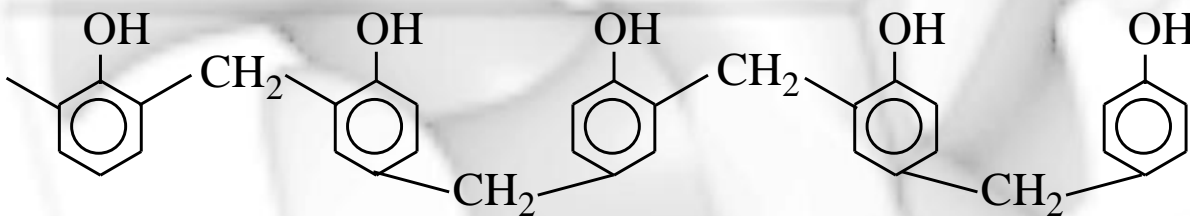
Βασική παρατήρηση: όλα τα υδροξυοξέα ή αμινοξέα δεν είναι κατάλληλα για σταδιακό πολυμερισμό, αφού αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης ή κυκλοποίησης δρούν ανταγωνιστικά.



Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

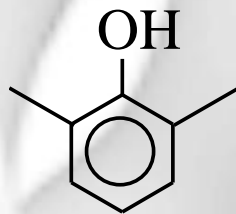
Η παρασκευή τους γίνεται σε δυο στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται το προπολυμερές (prepolymer) που έχει μικρό μοριακό βάρος και είναι εύκαμπτο (ευθύγραμμο μακρομόριο) και στο δεύτερο στάδιο σχηματίζεται το δύσκαμπτο τελικό προϊόν που αποτελείται από δικτυωμένα μακρομόρια. Χρήση για παρασκευή αντικειμένων όπου απαιτείται αντοχή στην θέρμανση (πχ. Ηλεκτρικές πρίζες).

A). Πολυμερή φαινόλης-φορμαλδεΐδης (φαινοπλάστες ή βακελίτης)

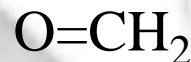


προπολυμερές βακελίτη

(παρασκευάζεται από φαινόλη και CH_2O παρουσία οξέος ως καταλύτη)

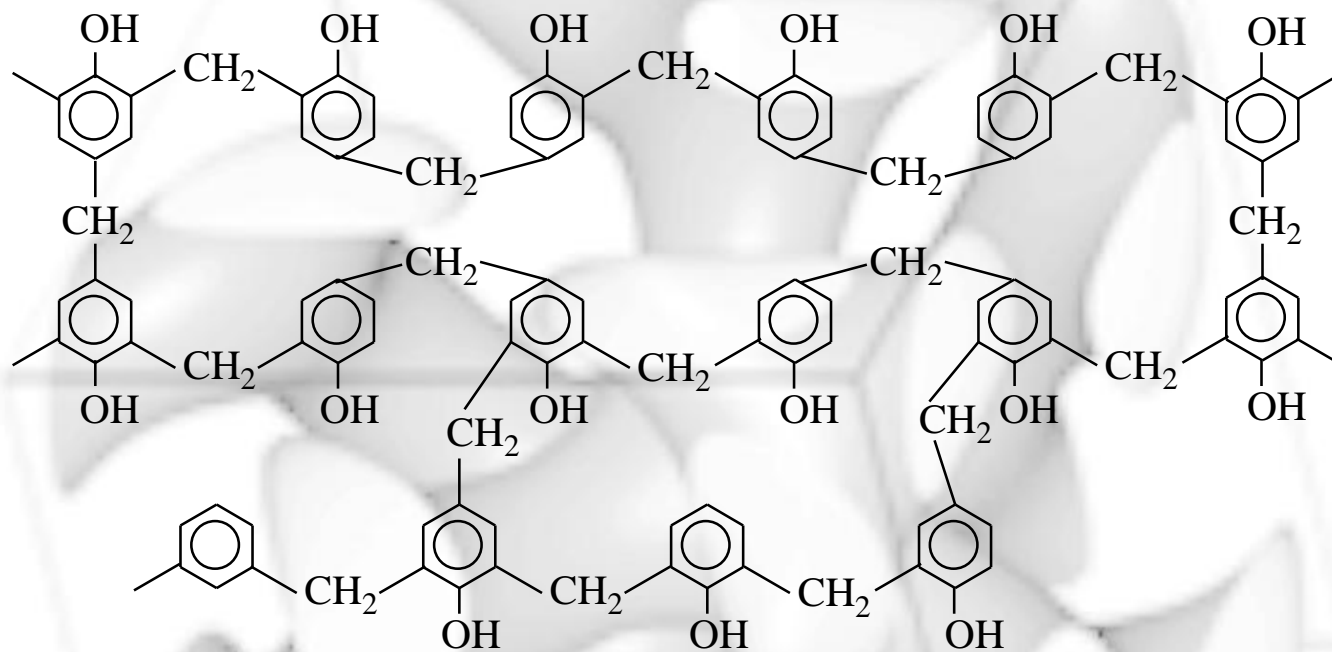


Φαινόλη

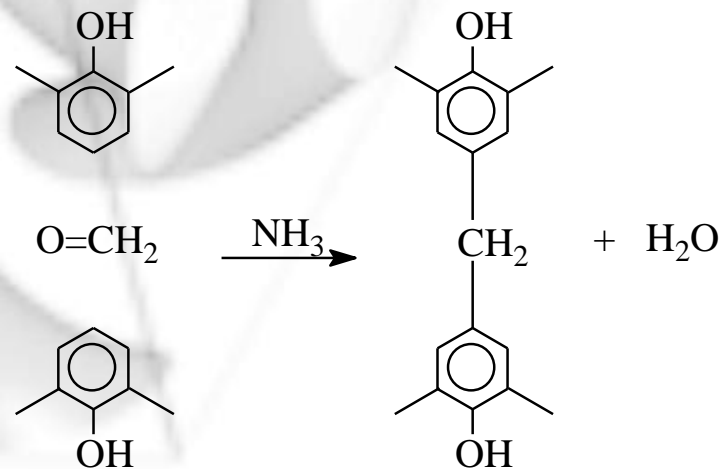


Φορμαλδεΐδη

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

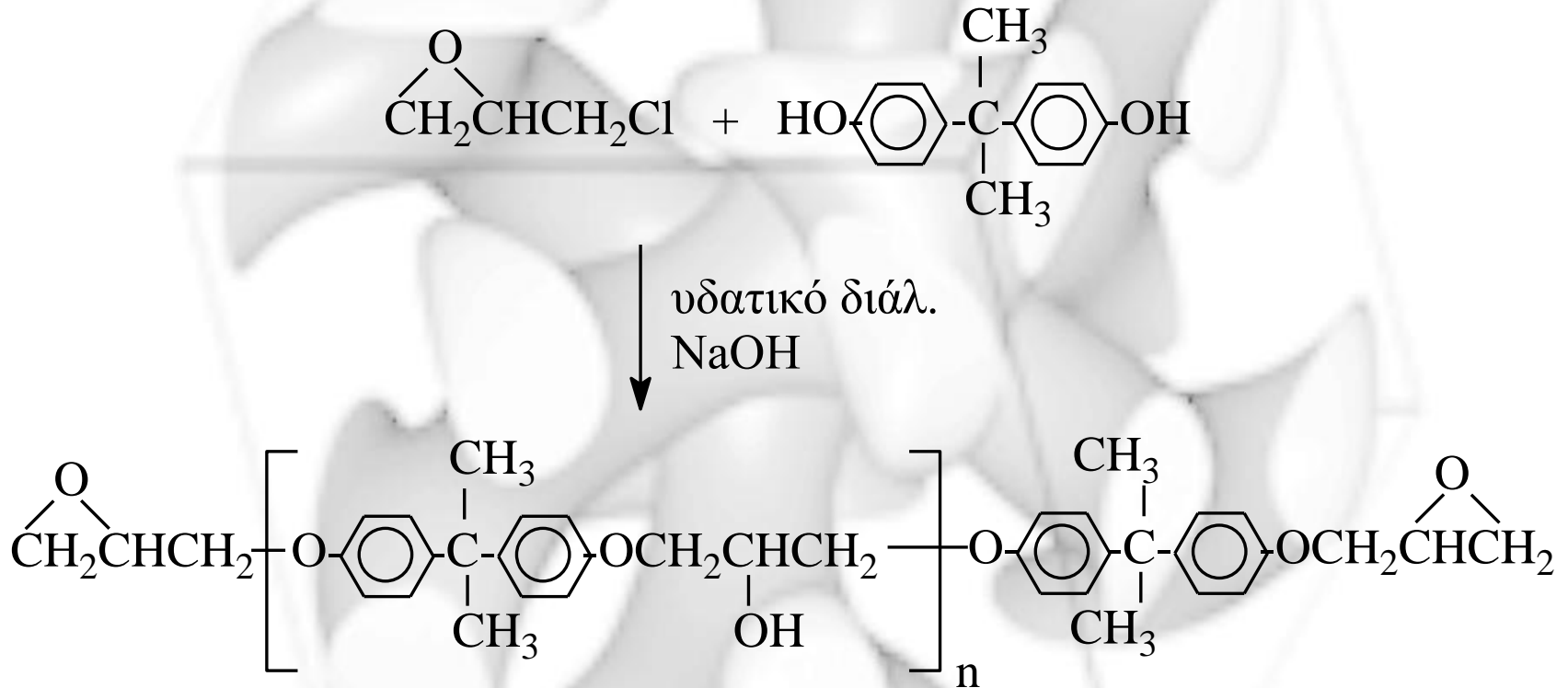


Η φορμαλδεΰδη που χρειάζεται για να ενωθούν τα γραμμικά μόρια και να σχηματίσουν δικτυωμένα μακρομόρια προέρχεται από την υδρόλυση της εξαμεθυλενοτετραμίνης. Επίσης η NH_3 που παράγεται από την υδρόλυση της $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ καταλύει την αντίδραση:

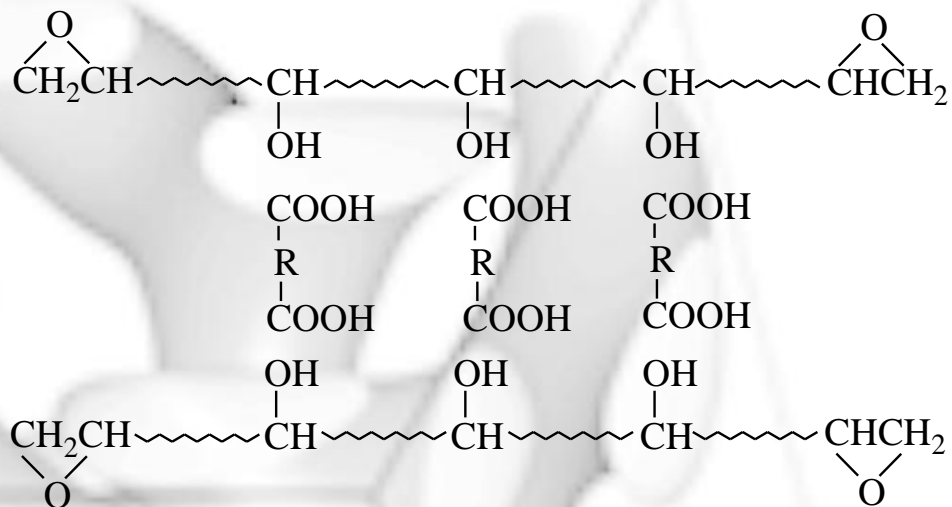


B). Εποξυδικές ρητίνες

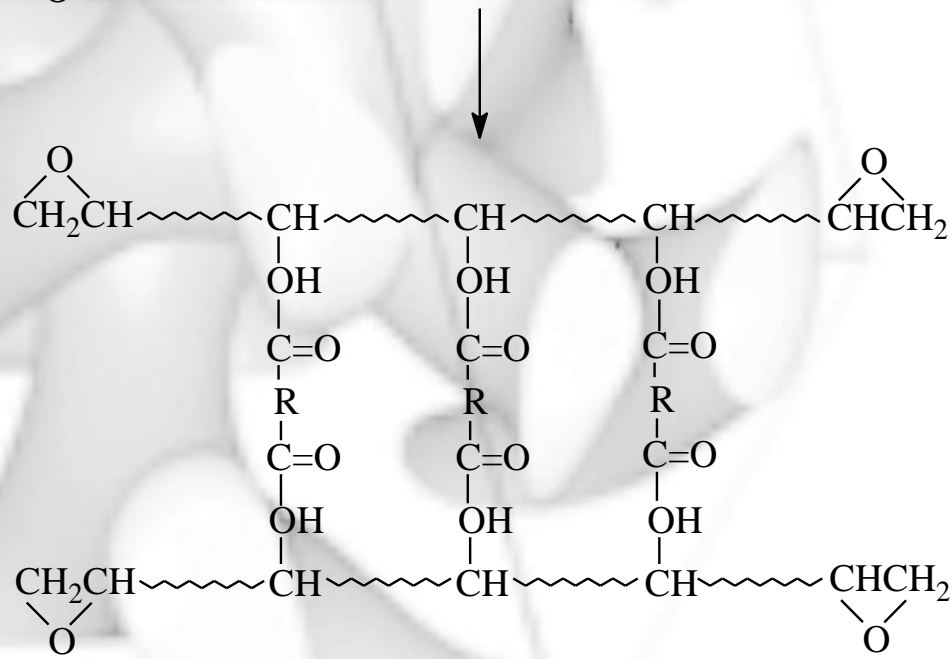
Οι εποξυδικές ρητίνες (epoxy resins) χρησιμοποιούνται κυρίως ως επιχρίσματα και ως κόλλες. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάζεται ένα προπολυμερές από επιχλωρυδρίτη και διυδροξυδιφαινυλοπροπάνιο.



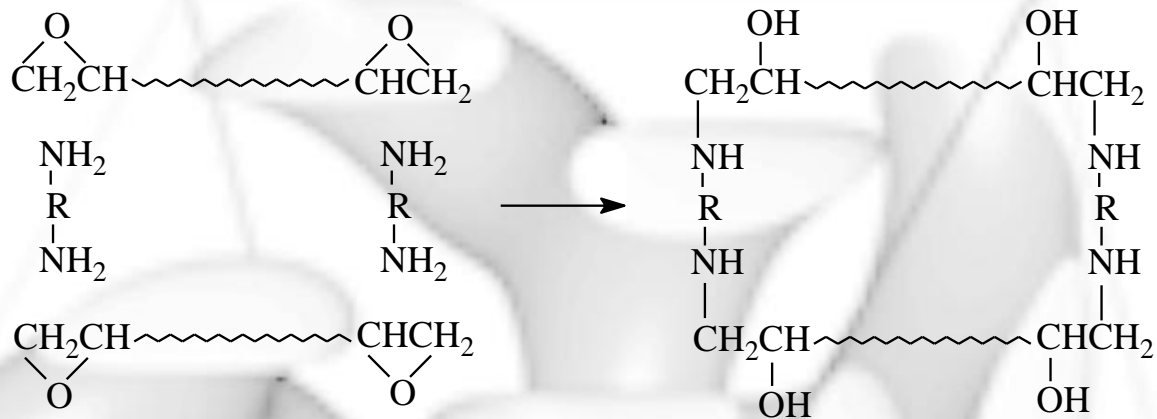
Το δικτυωμένο πολυμερές
σχηματίζεται με θέρμανση
του προπολυμερούς με
διοξεία ή διαμίνες



Αντίδραση διοξείων με
τα δευτεροταγή -OH



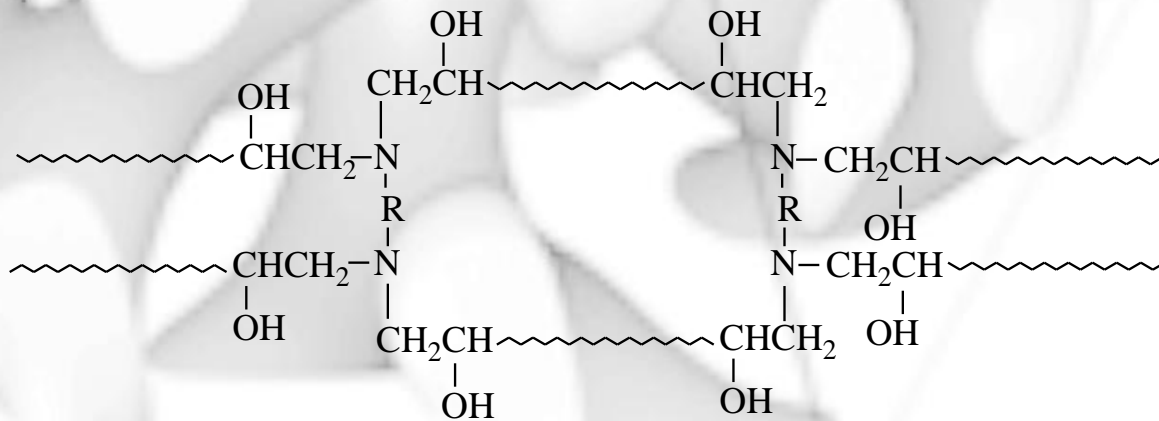
Δικτυωμένο πολυμερές



προπολυμερές + διαμίνη

Αντίδραση διαμινών με τις επόξυ ομάδες

+ προπολυμερές



Δικτυωμένο πολυμερές

Βιομηχανικές Μέθοδοι Σταδιακού Πολυμερισμού

1. *Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος (mass, or bulk, or melt polymerization)*
2. *Πολυμερισμός διαλύματος (solution polymerization)*
3. *Πολυμερισμός στην μεσεπιφάνεια δύο υγρών (interfacial polymerization)*

Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος

Κατά τη μέθοδο αυτή τα μονομερή (διοξέα και διαμόνες, διοξές και διόλες, διμεθυλεστέρες και διόλες, ω-αμινοξέα, ω-υδροξυοξέα κλπ) αναμιγνύονται με τον καταλύτη, το μίγμα θερμαίνεται λίγο πιο πάνω από τη θερμοκρασία τήξεως (300⁰-350⁰C) και ελαττώνεται η πίεση. Η ελάττωση της πίεσης είναι αναγκαία για να απομακρύνονται εύκολα τα μικρά μόρια (H₂O, NH₃ κλπ) που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό και έτσι να λαμβάνεται πολυμερές με το επιθυμητό μοριακό βάρος. Συνήθως ο πολυμερισμός τήγματος διαρκεί από μερικές ώρες ως μερικές μέρες. Η μέθοδος αυτή περιορίζεται σε μονομερή και πολυμερή που είναι σταθερά σε μεγάλες θερμοκρασίες. (Nylon, PET, κλπ.)

Πολυμερισμός διαλύματος

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

Τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι:

1. Τα μονομερή είναι ακριβά
2. Απαιτούνται πρόσθετες εγκαταστάσεις για την ανακύκλωση του διαλύτη.

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

Πολυμερισμός στην μεσεπιφάνεια δύο υγρών

Τα δραστικά μονομερή (διόλη και COCl_2 , διαμίνη και διχλωρίδιο οξέος κλπ) διαλύονται σε δύο υγρά που δεν αναμιγνύονται, το ένα από τα δύο υγρά είναι συνήθως νερό. Η υδατική φάση περιέχει μια βάση κατά Lewis (διόλη, διαμίνη, διθειόλη κλπ) και NaOH (απομάκρυνση του HCl), ενώ η οργανική φάση (βενζόλιο, τολουόλιο, οκτάνιο, διαιθυλαιθέρας, CHCl_3 , CCl_4 κλπ) περιέχει ένα οξύ κατά Lewis (COCl_2 , διχλωρίδιο οξέος κλπ). Η αντίδραση γίνεται στη μεσεπιφάνεια των δύο υγρών και το σχηματιζόμενο πολυμερές στη μεσεπιφάνεια απομακρύνεται συνεχώς. Στη βιομηχανία με αυτή τη μέθοδο παρασκευάζονται τα πολυανθρακικά και το Nylon-6,10.

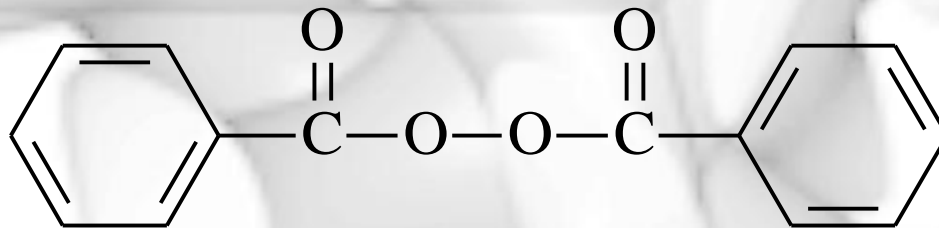
Πίνακας σύγκρισης των βιομηχανικών μεθόδων σταδιακού πολυμερισμού

Συνθήκες πολυμερισμού	Πολυμερισμός Τήγματος	Πολυμερισμός Διαλύματος	Πολυμερισμός Μεσεπιφάνειας
Θερμοκρασία	Μεγάλη	Συνήθως θερμοκρασία περιβάλλοντος	Συνήθως θερμοκρασία περιβάλλοντος
Σταθερότητα σε μεγάλες θερμοκρασίες	Αναγκαία	Όχι	Όχι
Πίεση	Ελαττωμένη	Ατμοσφαιρική	Ατμοσφαιρική
Χρόνος Πολυμερισμού	Ώρες ως μέρες	Λεπτά ως ώρες	Λεπτά ως ώρες
Αντιδραστήρας	Αεροστεγώς κλειστός Ειδικός	Ανοικτός, απλός	Ανοικτός, απλός
Μονομερή	Φθηνά Μικρή δραστικότητα	Ακριβά Μεγάλη δραστικότητα	Ακριβά Μεγάλη δραστικότητα
Ανακύκλωση διαλύτη	Ναι	Όχι	Όχι
Κινητική	Σταδιακή	Σταδιακή	Σαν αλυσωτή

Αλυσωτές Αντιδράσεις Πολυμερισμού

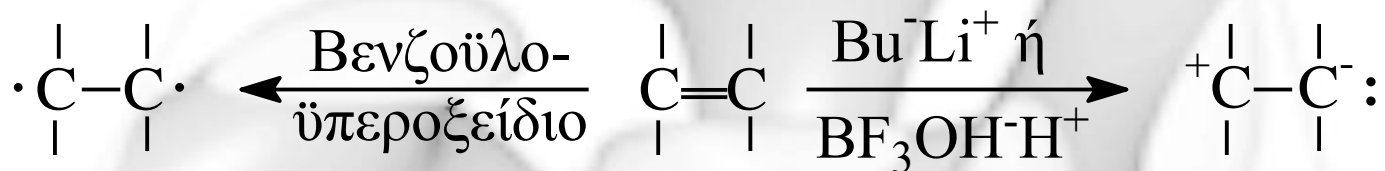
Βασική παρατήρηση: Με αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερίζονται τα βινυλικά ($\text{CH}_2=\text{CX}\Psi$) και τα διενικά μονομερή ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CX}=\text{CH}_2$).

Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται μόνο παρουσία χημικών ενώσεων (βενζοϋλοϋπεροξείδιο, βουτυλολίθιο, τριφθοριούχο βόριο κλπ.) και ονομάζονται απαρχητές



Ομολυτική ανόρθωση: κάθε άνθρακας του διπλού δεσμού έχει από ένα π-ηλεκτρόνιο

Ετερολυτική ανόρθωση: ο ένας από τους δύο άνθρακες του διπλού δεσμού έχει και τα δύο π-ηλεκτρόνια



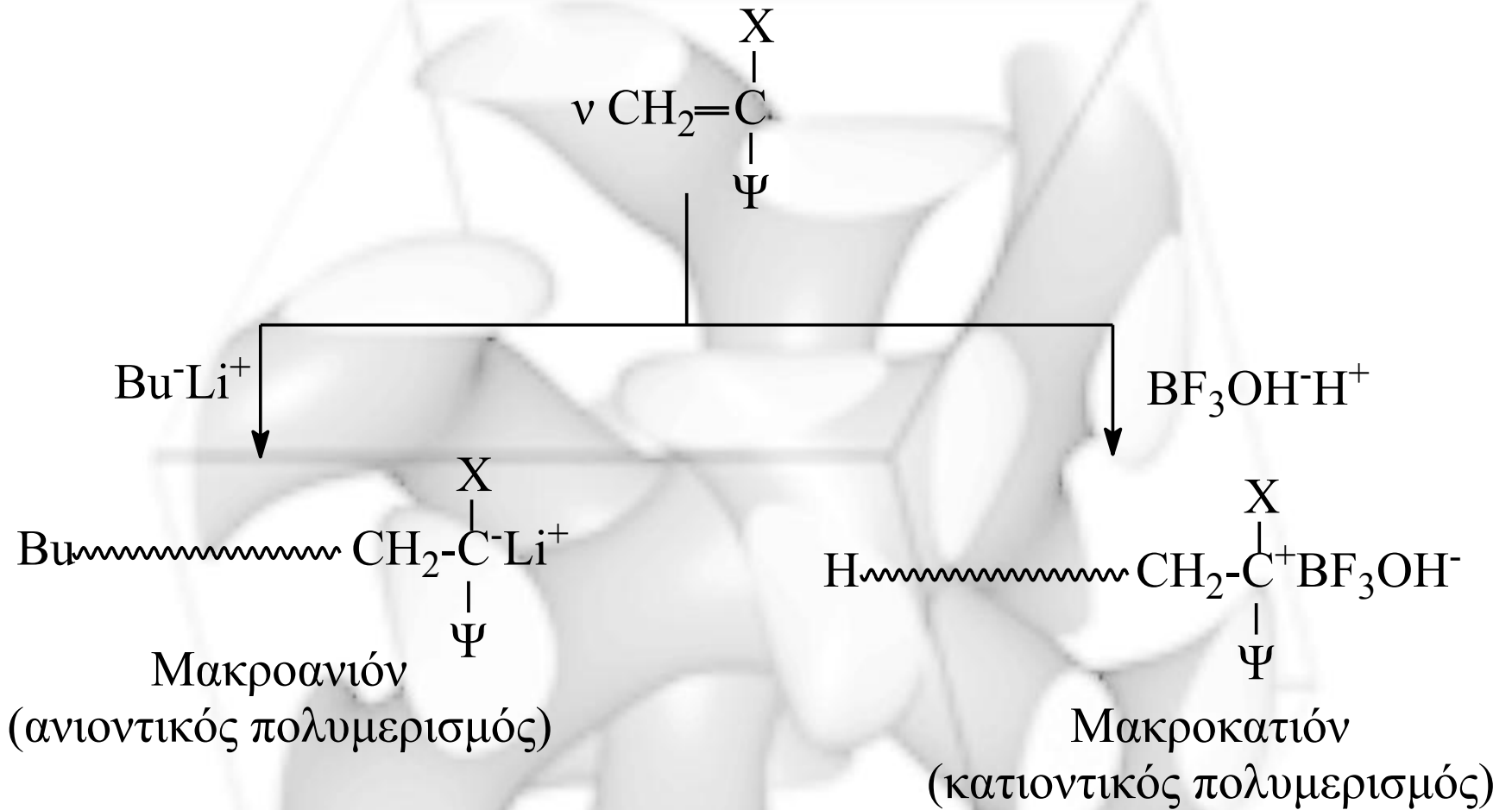
Ομολυτική ανόρθωση
(πολυμερισμός
με ελεύθερες ρίζες)

Ετερολυτική ανόρθωση
(ιοντικός πολυμερισμός)

Ιοντικός Πολυμερισμός

Ανιοντικός Πολυμερισμός
το παραγόμενο μακρομόριο
είναι φορτισμένο αρνητικά

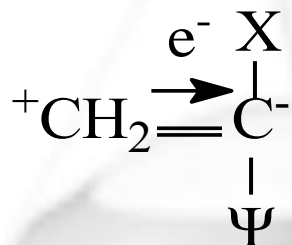
Κατιοντικός Πολυμερισμός
το παραγόμενο μακρομόριο
είναι φορτισμένο θετικά



Η εκλογή του απαρχητή είναι άμεσα συνδεδεμένη με τους υποκαταστάτες X και Ψ. Συνήθως X= -H ή -CH₃, η επιλογή καθορίζεται από τον υποκαταστάτη Ψ. Λαμβάνονται υπόψη:

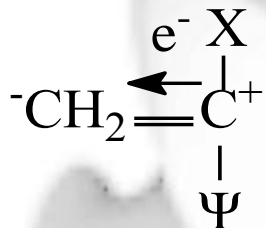
- A). Ηλεκτρονιακή συμπεριφορά του Ψ, δέκτης ή δότης e⁻
- B). Η πιθανότητα συντονισμού του Ψ με τον διπλό δεσμό

Αν ο Ψ είναι δέκτης e^- π.χ. $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OR}$, $-\text{CONH}_2$, ευνοείται ο ανιοντικός πολυμερισμός και χρησιμοποιείται ως απαρχητής αλκυλολίθιο (RLi)



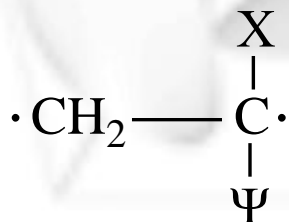
Μονομερές επιδεικτικό
ανιοντικού πολυμερισμού

Αν ο Ψ είναι δότης e^- π.χ. αλκύλιο, ευνοείται ο κατιοντικός πολυμερισμός και χρησιμοποιείται ως απαρχητής $\text{BF}_3\text{OH}^{(-)}\text{H}^{(+)}$



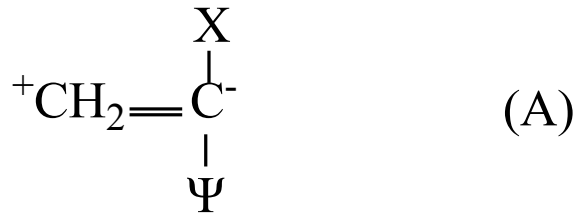
Μονομερές επιδεικτικό
κατιοντικού πολυμερισμού

Αν ο Ψ συμπεριφέρεται ουδέτερα, ούτε είναι δέκτης ούτε δότης e^- ευνοείται ο ριζικός πολυμερισμός και χρησιμοποιείται ως απαρχητής ένωση ικανή να δώσει ελεύθερες ρίζες, π.χ. βενζοϋλοϋπεροξείδιο.

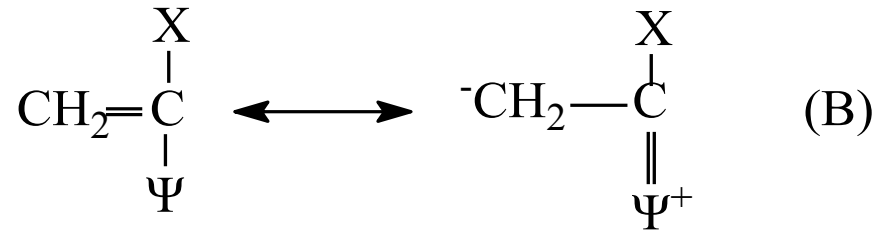


Μονομερές επιδεικτικό
ριζικού πολυμερισμού

Αν ο Ψ είναι δέκτης e⁻ αλλά ταυτόχρονα συντονίζεται με τον διπλό δεσμό:



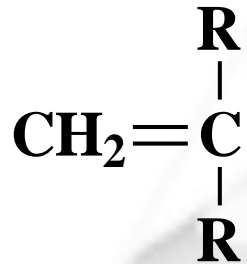
(Ψ: δέκτης ηλεκτρονίων)



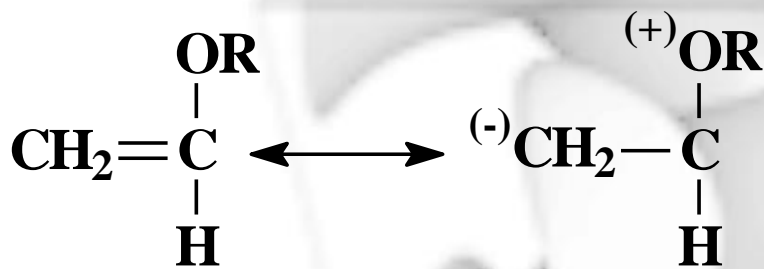
(Ψ: δότης ηλεκτρονίων λόγω συντονισμού)

- Αν (A) > (B) επικρατεί η δομή (A) και το μονομερές πολυμερίζεται με ανιοντικό πολυμερισμό
- Αν (A) < (B) επικρατεί η δομή (B) και το μονομερές πολυμερίζεται με κατιοντικό πολυμερισμό
- Αν (A) = (B) ο Ψ δεν είναι ούτε δέκτης, ούτε δότης e⁻ και το μονομερές πολυμερίζεται με ριζικό πολυμερισμό

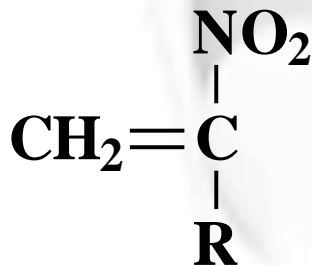
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ



Τα 1,1-διαλκυλοαιθυλένια πολυμερίζονται μόνο με κατιοντικό, αφού οι αλκυλομάδες είναι δότες e^-



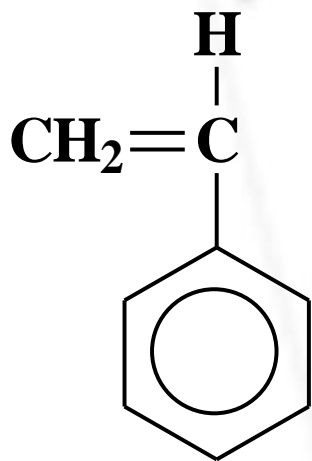
Οι βινυλοαλκυλοαιθέρες πολυμερίζονται μόνο με κατιοντικό, αν και η ομάδα $-\text{OR}$ είναι δέκτης e^- , το φαινόμενο συντονισμού όμως υπερνικά την τάση της ομάδας $-\text{OR}$ να παίρνει e^-



Τα 1-νιτρο-1-αλκένια πολυμερίζονται μόνο με ανιοντικό, διότι η τάση της ομάδας $-\text{NO}_2$ να είναι δέκτης e^- , εξουδετερώνει το φαινόμενο συντονισμού της $-\text{NO}_2$ με τον διπλό δεσμό, καθώς και την τάση της ομάδας $-\text{R}$ να δίνει e^-



Τα βινυλοαλογονίδια πολυμερίζονται κυρίως με ριζικό, διότι η τάση της ομάδας $-\text{X}$ να είναι δέκτης e^- , εξουδετερώνεται από το φαινόμενο συντονισμού της $-\text{X}$ με τον διπλό δεσμό, οπότε η X δεν είναι ούτε δέκτης ούτε δότης e^-



Το στυρένιο πολυμερίζεται πολύ εύκολα και με τα τρία είδη αλυσωτού πολυμερισμού, διότι η φαινυλομάδα έχει την δυνατότητα να συμπεριφέρεται ως δότης ή δέκτης e^- , ή και εντελώς ουδέτερα ανάλογα με τον απαρχητή

Μονομερές	Ριζικός Πολυμερισμός	Ανιοντικός πολυμερισμός	Κατιοντικός πολυμερισμός
Αιθυλένιο CH₂=CH₂	+	-	+
1,1-διαλκυλοαιθυλένια CH₂=CR₁R₂	-	-	+
Βινυλαλογονίδια CH₂=CHX (X: Cl, Br, F, I)	+	-	-
Βινυλεστέρες CH₂=CH(OCOR)	+	-	-
Μεθακρυλικοί εστέρες CH₂=C(CH₃)COOR	+	+	-
Ακρυλονιτρίλιο CH₂=CHCN	+	+	-
Στυρένιο CH₂=CHΦ	+	+	+
1,3-βουταδιένιο CH₂=CH-CH=CH₂	+	+	+

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

(free radical polymerization)

Από βιομηχανικής πλευράς είναι ο πιο σημαντικός αφού τα περισσότερα βιομηχανικά πολυμερή παρασκευάζονται με την μέθοδο αυτή.

Γίνεται σε τρία στάδια:

- Έναρξη (initiation)
- Διάδοση (propagation)
- Τερματισμός (termination)

A). Έναρξη πολυμερισμού

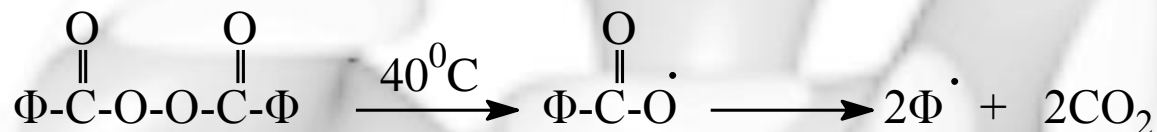
Η έναρξη γίνεται με την βοήθεια χημικών ενώσεων που δίνουν ελεύθερες ρίζες και λέγονται απαρχητές (initiators). Είναι δυνατή η έναρξη και μέσω θερμότητας ή φωτός. Οι ρίζες που σχηματίζονται (R^*) αντιδρούν με το μονομερές και δίνουν τις πρωτογενείς ρίζες. Αυτές σταθεροποιούνται από τους εκάστοτε υποκαταστάτες (Ψ ή X και Ψ) του άνθρακα με το ελεύθερο e^-



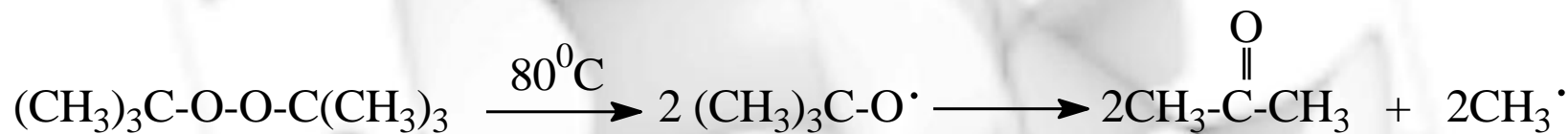
Απαρχητές πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

1). Οργανικά υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία

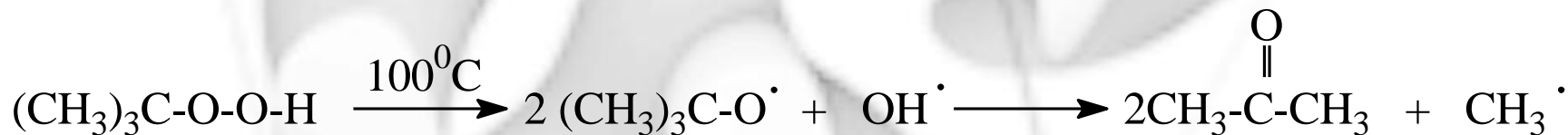
(θέρμανση πάνω από συγκεκριμένη θερμοκρασία δίνουν ελεύθερες ρίζες)



Βενζοϋλοϋπεροξειδίο



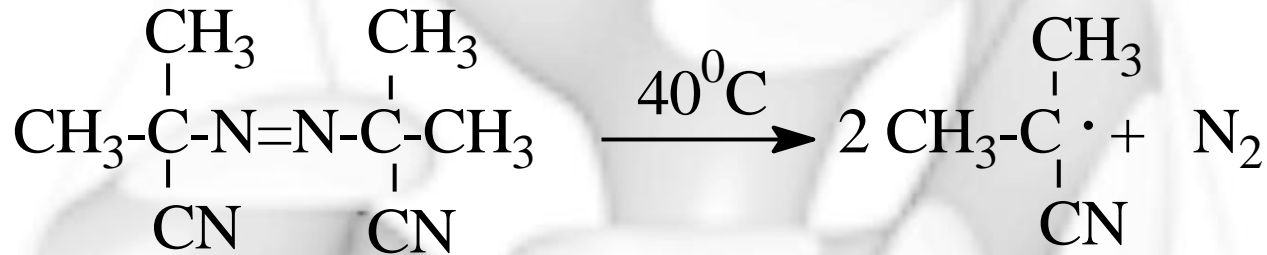
t-βουτυλοϋπεροξειδίο



t-βουτυλοϋδροϋπεροξειδίο

2). Αζωενώσεις

(θέρμανση πάνω από συγκεκριμένη θερμοκρασία δίνουν ελεύθερες ρίζες)



AIBN

(αζω-δισοβουτυλονιτρίλιο)

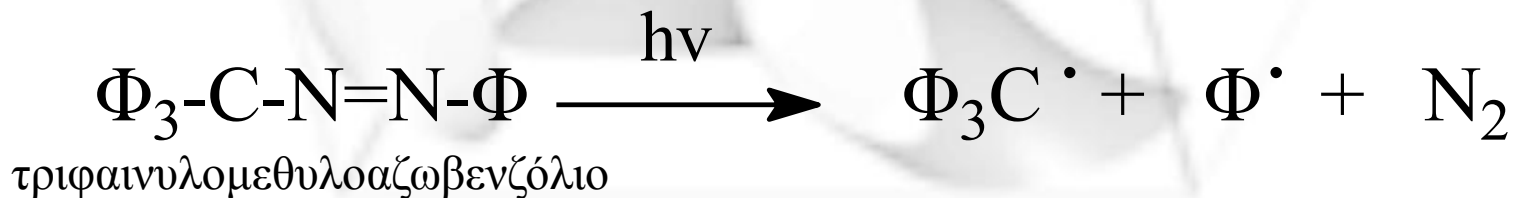
3). Υπερθειικά άλατα

(διασπώνται σε υδατικά διαλύματα και δίνουν ελεύθερες ρίζες)



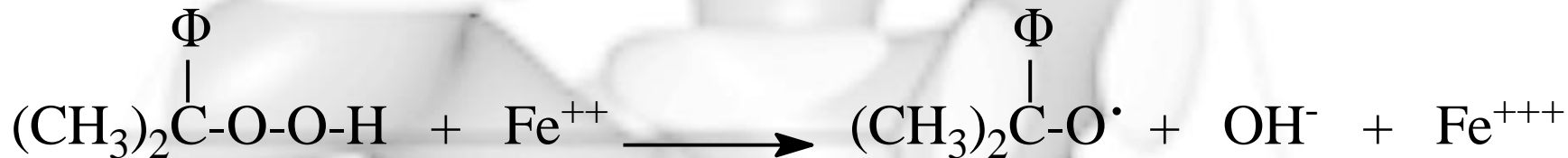
4). Φωτοαπαρχητές

(διασπώνται οι φωτοευαίσθητες χημικές ενώσεις και δίνουν τις ελεύθερες ρίζες)



5). Συστήματα οξειδοαναγωγής

(οι ελεύθερες ρίζες σχηματίζονται από αντιδράσεις μεταφοράς e^- ενός υπεροξειδίου ή υδροϋπεροξειδίου και ενός άλατος Fe^{+++} ή Cu^+)



κυμυλοϋδροϋπεροξείδιο

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



Μόρια με μεγάλη
κινητική ενέργεια

ομολυτική διάσπαση
π-ηλεκτρονίων

Γ). Τερματισμός πολυμερισμού

Στο στάδιο αυτό οι μακρόριζες που σχηματίζονται κατά την διάδοση καταστρέφονται οποιαδήποτε στιγμή είτε με συνένωση (combination) δύο μακροριζών είτε με ανακατανομή (disproportionation) δηλαδή μεταφορά υδρογόνου από μακρόριζα σε μακρόριζα.



Τερματισμός με συνένωση



Τερματισμός με ανακατανομή



Βασικές παρατηρήσεις για τον τερματισμό

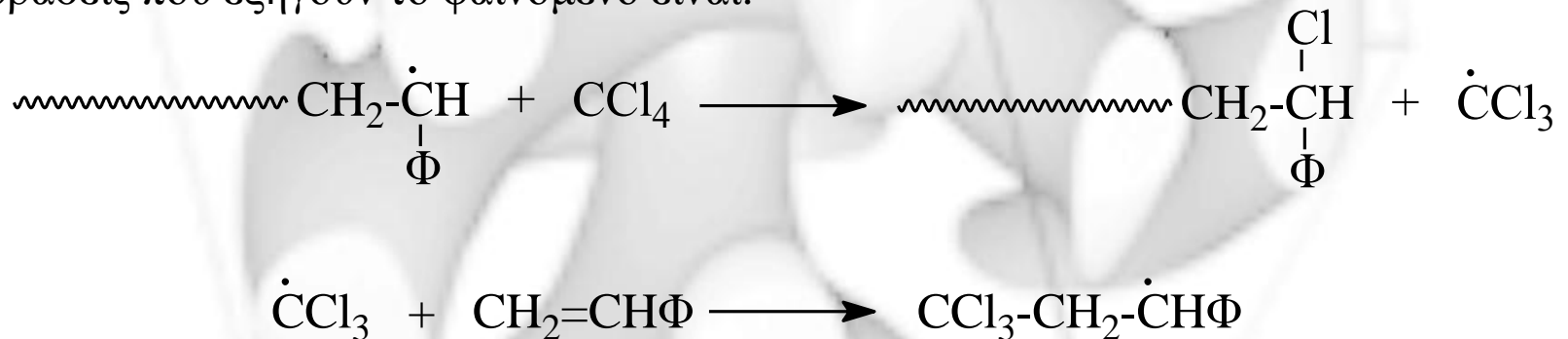
- Στις περισσότερες περιπτώσεις πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες ο τερματισμός γίνεται και με τους δύο τρόπους συγχρόνως. Υπάρχουν και περιπτώσεις όπου ο τερματισμός γίνεται είτε με συνένωση είτε με ανακατανομή.
- Κατά τον πολυμερισμό στυρενίου με AIBN ο τερματισμός γίνεται κυρίως με συνένωση, ενώ κατά τον πολυμερισμό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με AIBN ο τερματισμός γίνεται κυρίως με ανακατανομή.
- Ο τρόπος τερματισμού μπορεί να βρεθεί από τον προσδιορισμό (NMR, IR) του αριθμού των ομάδων $-R$ ανά μακρομόριο.
- Ο τερματισμός μπορεί ακόμα να γίνει, ανάλογα με τις συνθήκες πολυμερισμού (θερμοκρασία, διαλύτης κλπ), με μεταφορά $-H$ ή άλλου ατόμου (π.χ. $-Cl$) στην αναπτυσσόμενη μακρόριζα από το διαλύτη, το μονομερές ή το πολυμερές.

Αντιδράσεις μεταφοράς

Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν σε πολυμερή με μικρότερο μοριακό βάρος, από ότι αν ο πολυμερισμός γινόταν χωρίς αυτές (οδηγούν και σε διακλαδισμένα πολυμερή). Επειδή οι ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μοριακό βάρος και τη δομή τους, είναι λογικό σε κάθε πολυμερισμό να εκλέγονται οι κατάλληλες συνθήκες για να γίνουν ή όχι αντιδράσεις μεταφοράς

A). Μεταφορά ατόμων από τον διαλύτη στην μακρόριζα

Κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου σε CCl_4 το πολυμερές που λαμβάνεται έχει πολύ μικρότερο μοριακό βάρος από ότι αν ο πολυμερισμός γινόταν στις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία, συγκέντρωση μονομερούς, συγκέντρωση απαρχητή) σε βενζόλιο. Οι αντιδράσεις που εξηγούν το φαινόμενο είναι:

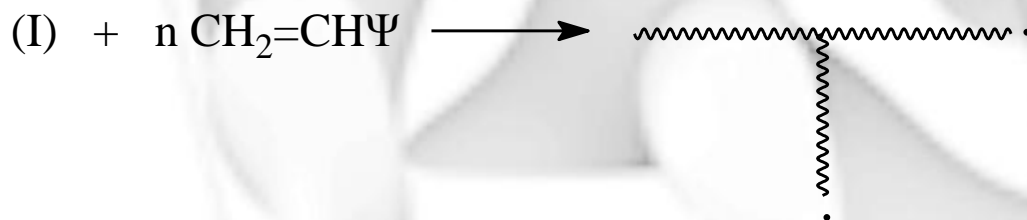
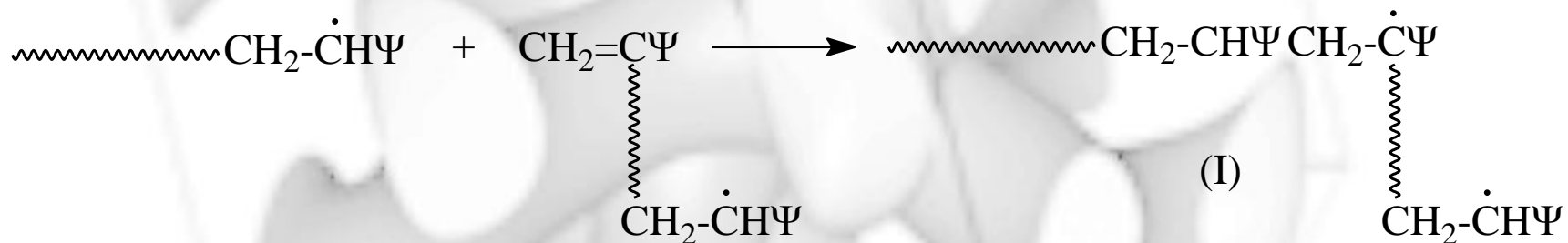


Άρα αν επιθυμώ μικρό μοριακό βάρος, πολυμερίζω το μονομερές σε διαλύτη που ευνοεί αντιδράσεις μεταφοράς (CCl_4 , CBr_4 , κλπ.)

B). Μεταφορά υδρογόνου από το μονομερές στην μακρόριζα και αντίστροφα

Γίνεται με δύο τρόπους:

1ος τρόπος



(διακλαδισμένο μακρομόριο)

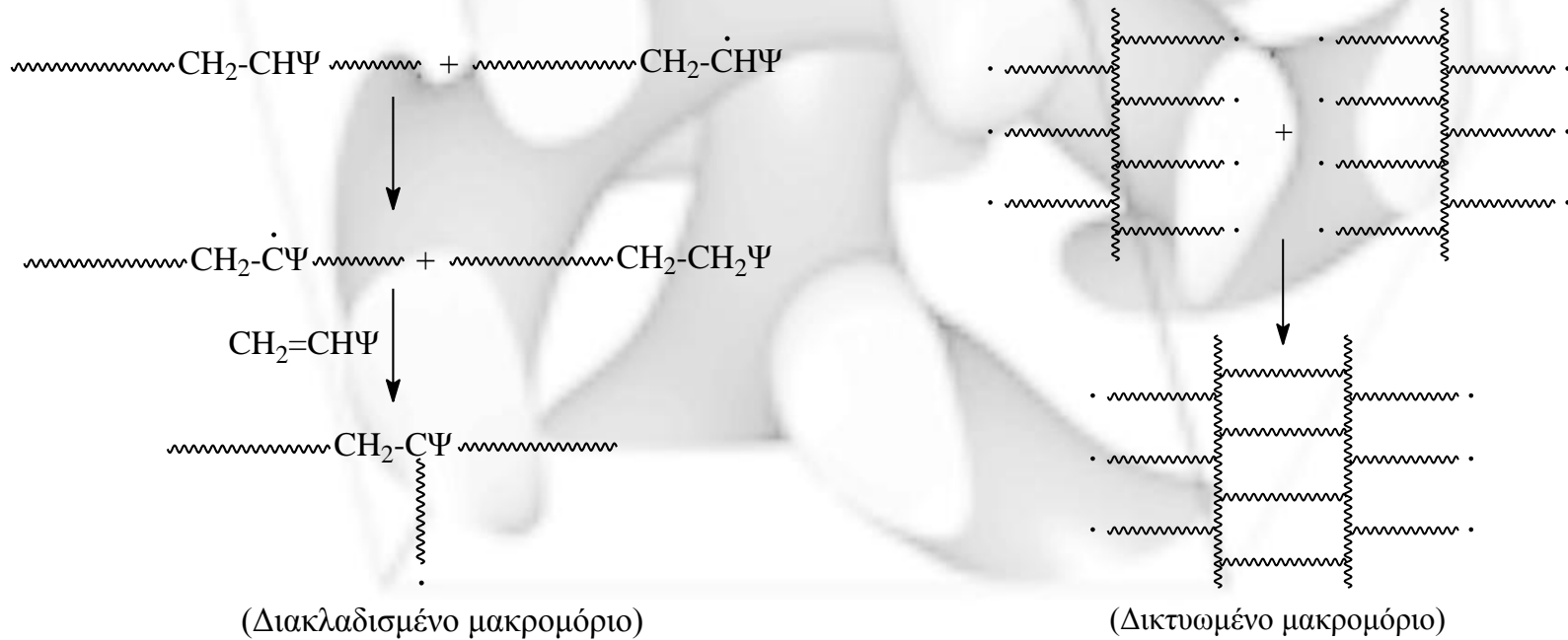
2ος τρόπος



Η ρίζα $\text{CH}_2=\text{C}\cdot\Psi$ δίνει γραμμικά πολυμερή, ενώ το μακρομονομερές $\sim\text{CH}=\text{CH}\Psi$ δεν πολυμερίζεται, γιατί τα 1,2-υποκατεστημένα αιθυλένια δεν πολυμερίζονται με ελεύθερες ρίζες. Η μεταφορά H από μονομερές στις μακρόριζες ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, οπότε αν πρέπει να αποφευχθεί ο σχηματισμός διακλαδώσεων απαραίτητες οι χαμηλές θερμοκρασίες.

Γ). Μεταφορά υδρογόνου από το πολυμερές στην μακρόριζα

Αυτή η μέθοδος (υψηλές T και πιέσεις) οδηγεί στον σχηματισμό διακλαδισμένων και δικτυωμένων (αδιάλυτα σε όλους τους κοινούς διαλύτες) μακρομορίων



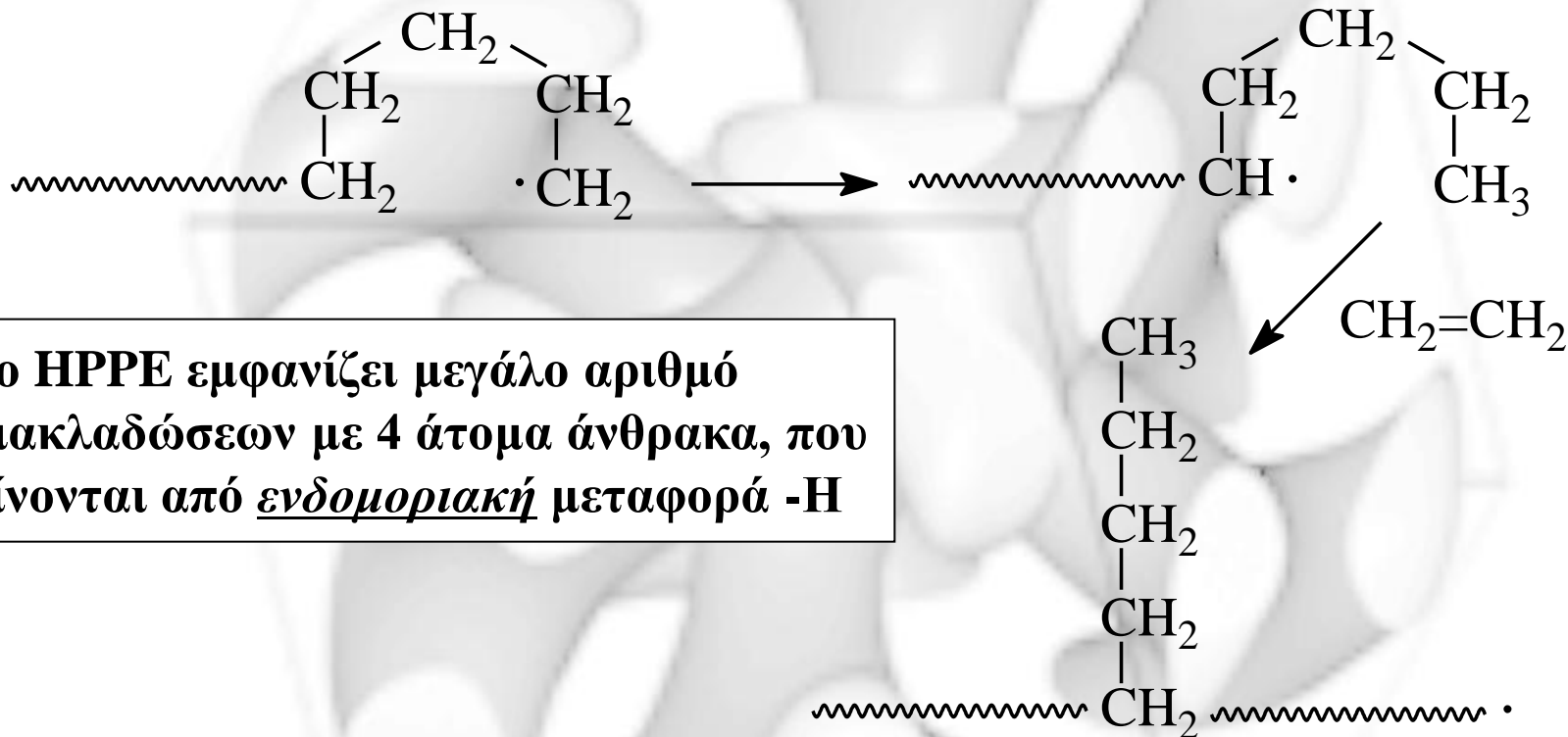
Πολυμερισμός αιθυλενίου σε υψηλές T και υψηλές πιέσεις

Θερμοκρασία: 150°C – 300°C

Πιέσεις: 1000 – 3000 Atm

HPPE (High Pressure PE)

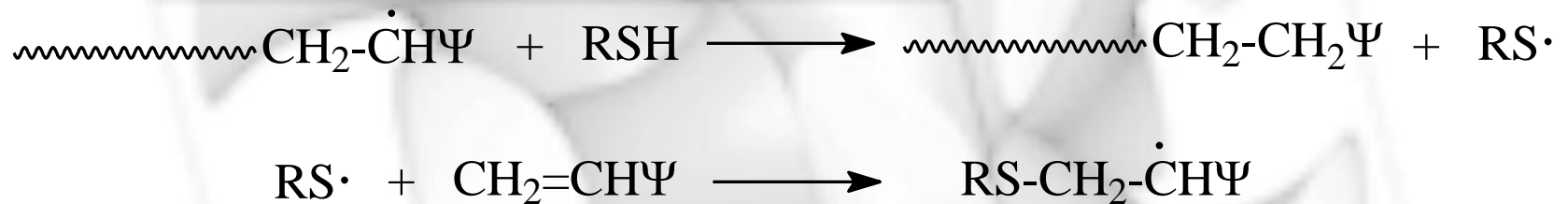
LDPE (Low Density PE)



Οι διακλαδώσεις εμποδίζουν το σφικτό πακετάρισμα των μακρομορίων και το τελικό πολυμερές έχει μικρότερη πυκνότητα από το γραμμικό HDPE.

Τροποποιητές Μοριακού Βάρους

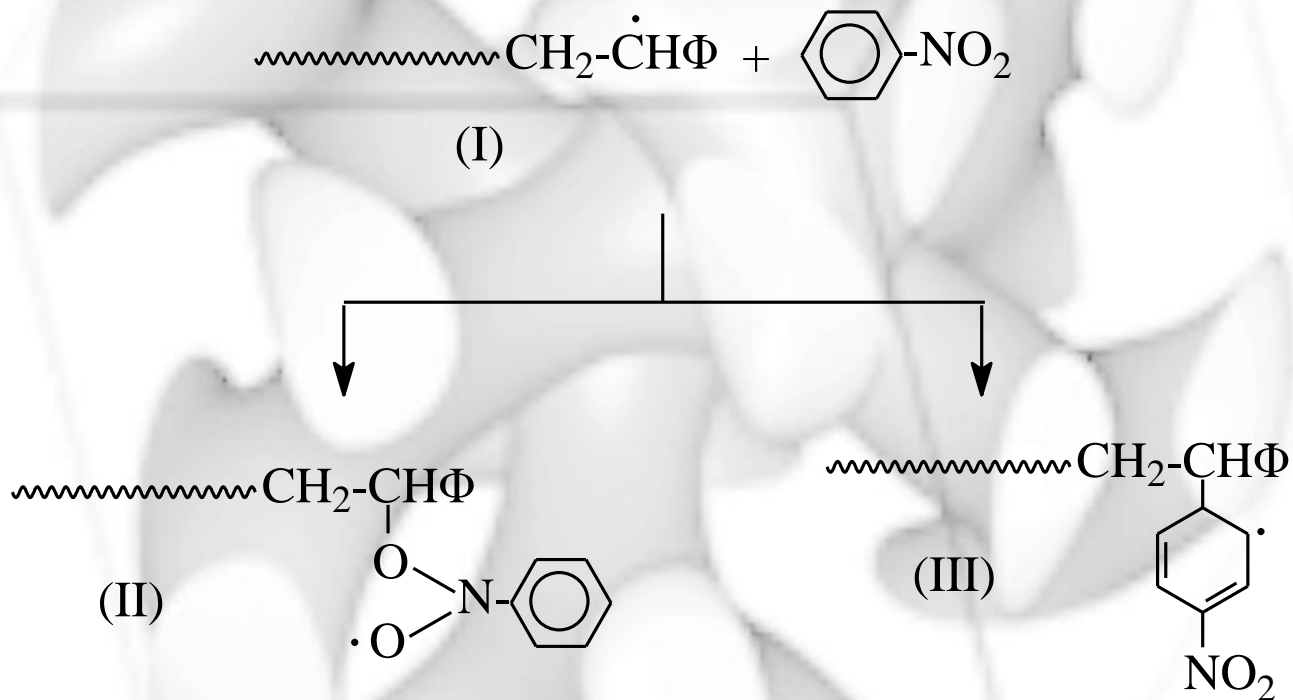
Οι τροποποιητές (modifiers) που συνήθως είναι αλκυλομερκαπτάνες ή αλκυλοθειόλες (π.χ. n-δωδεκυλομερκαπτάνη) προσθέτονται για να ελαττώσουν το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Η δράση των μερκαπτανών μπορεί να εξηγηθεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Η ταχύτητα πολυμερισμού δε μεταβάλλεται, γιατί η ρίζα $\text{RS}\cdot$ μπορεί να αρχίσει νέο πολυμερισμό. Για τη βιομηχανική παρασκευή πολυ(στυρενίου-co-βουταδιενίου) με κατάλληλο μοριακό βάρος είναι απαραίτητη η προσθήκη n-δωδεκυλομερκαπτάνης.

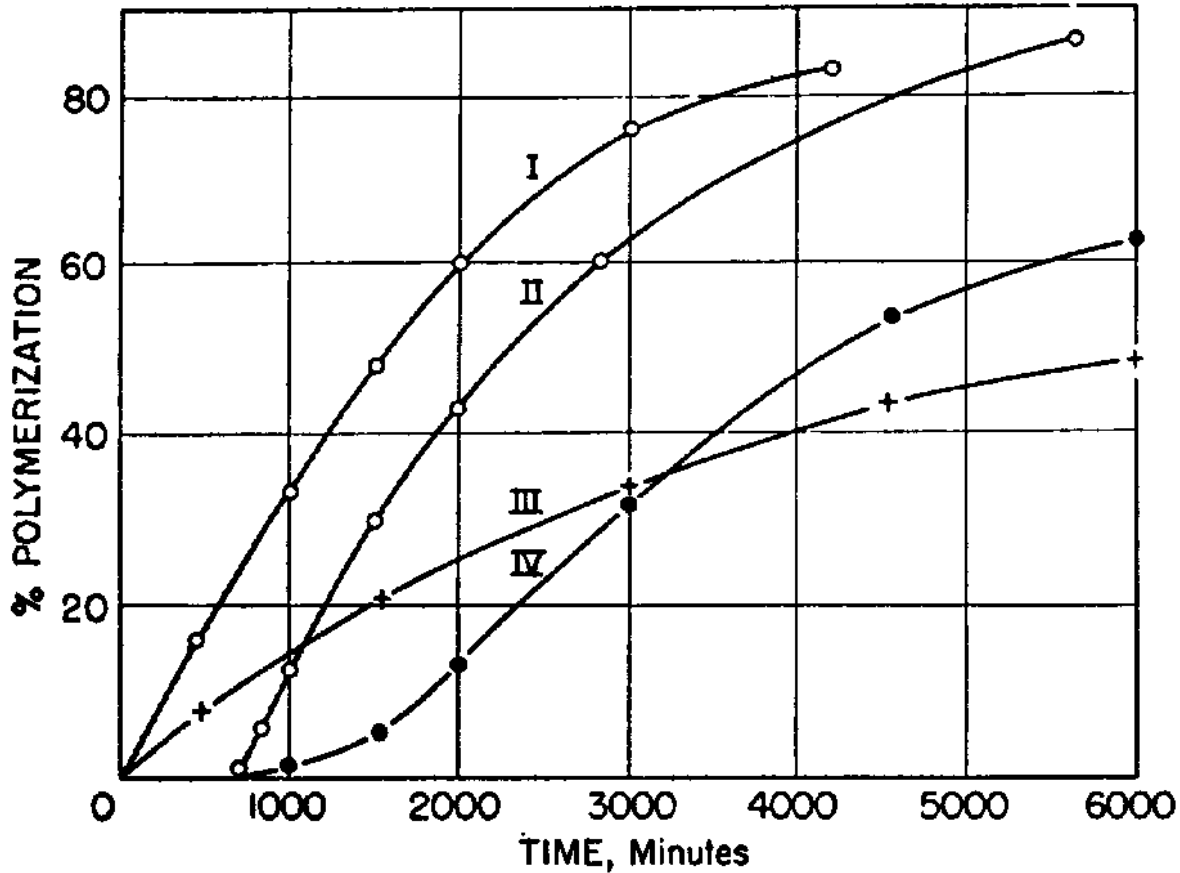
Επιβράδυνση και Αναστολή Πολυμερισμού

Η προσθήκη ορισμένων χημικών ενώσεων σε μονομερή, που πρόκειται να πολυμεριστούν ή που πολυμερίζονται, μπορεί να προκαλέσει επιβράδυνση ή ακόμα και αναστολή, για κάποιο χρονικό διάστημα του πολυμερισμού. Αν π.χ. προστεθεί νιτροβενζόλιο σε στυρένιο που πρόκειται να πολυμεριστεί, επιβραδύνεται ο πολυμερισμός. Γίνονται οι ακόλουθες αντιδράσεις:



Οι ρίζες (II) και (III) είναι πιο σταθερές και άρα λιγότερο δραστικές από τις αρχικές ρίζες (I), οπότε και μείωση της ταχύτητας πολυμερισμού. Το νιτροβενζόλιο λέγεται επιβραδυντής (*retarder*) (νιτρωδοβενζόλιο, δινιτροβενζόλιο κλπ.)

Θερμικός πολυμερισμός στυρενίου στους 100°C



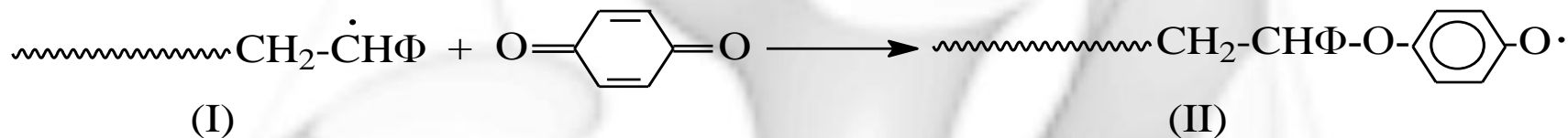
(I): Στυρένιο

(II): Στυρένιο + 0.1% βενζοκινόνης

(III): Στυρένιο + 0.5% νιτροβενζόλιο

(IV): Στυρένιο + 0.2% νιτροδοβενζόλιο

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



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



Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αναστολή του πολυμερισμού μέχρις ότου καταναλωθεί όλη η ποσότητα της βενζοκινόνης. **Η βενζοκινόνη και άλλες χημικές ενώσεις (π.χ. φαινόλες, αμίνες) που προκαλούν αναστολή πολυμερισμού ονομάζονται αναστολείς (inhibitors) πολυμερισμού.**

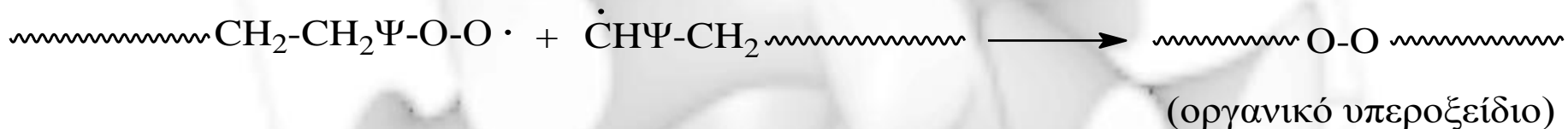
Μια χημική ένωση που είναι αναστολέας για ένα μονομερές μπορεί να είναι επιβραδυντής ή να μην έχει καμιά δράση για ένα άλλο μονομερές. Π.χ. οι αρωματικές νίτρο- και δίνιτρο- ενώσεις είναι αναστολείς για τον οξικό βινυλεστέρα, επιβραδυντές για το στυρένιο και δεν έχουν καμιά δράση για τους ακρυλικούς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

Το οξυγόνο είναι αναστολέας πολυμερισμού των βινυλικών μονομερών σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι απαρχητής πολυμερισμού.

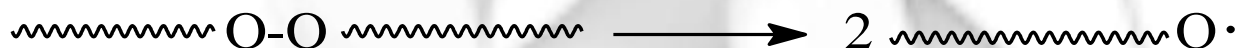
Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου, σε υψηλές θερμοκρασίες (150⁰-300⁰C) και πιέσεις (1.000-3.000 Atm), με ίχνη οξυγόνου, δίνεται ως παράδειγμα. Το οξυγόνο αντιδρά με την μακρόριζα σχηματίζοντας μια υπεροξυρίζα:



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



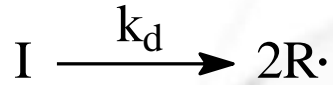
Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες το οργανικό υπεροξειδίο διασπάται σε ρίζες, οι οποίες αρχίζουν τον πολυμερισμό (απαρχητές πολυμερισμού)



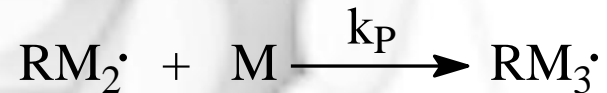
Κινητική πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες

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

Έναρξη



Διάδοση



και γενικά



Τερματισμός



Αν υποθέσουμε ότι οι αντιδράσεις τερματισμού είναι κινητικά ισοδύναμες, τότε:



Οι παραδοχές που γίνονται για απλές εξισώσεις είναι οι εξής:

- α) Η ταχύτητα σχηματισμού ελεύθερων ριζών R^\bullet είναι ίση με την ταχύτητα κατανάλωσης τους.
- β) Στο στάδιο της διάδοσης η δραστηριότητα των μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος τους.
- γ) Η ταχύτητα παραγωγής μακροριζών δεν εξαρτάται από το μήκος τους.
- δ) Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ίση με την ταχύτητα διάδοσης.

Οι εξισώσεις που προκύπτουν από τις αντιδράσεις είναι οι εξής:

$$R_d = 2k_d f [I]$$

$$R_i = k_i [R^\bullet] [M]$$

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

$$R_t = 2k_t [M^\bullet]^2$$

Η 1^η εξίσωση προκύπτει αν λάβουμε υπόψη ότι η ταχύτητα δημιουργίας των ελεύθερων ριζών είναι διπλάσια της ταχύτητας κατανάλωσης του απαρχητή. Επίσης συνήθως ποσοστό των ελεύθερων ριζών αντιδρά και το ορίζουμε ως f .

$[I]$ = συγκέντρωση απαρχητή, $[M]$ = συγκέντρωση μονομερούς,

$[R^\bullet]$ = συγκέντρωση ελεύθερων ριζών και

$[M^\bullet] = \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i^\bullet] =$ ολική συγκέντρωση σε μακρόριζες

Από τις παραδοχές προκύπτουν τα εξής:

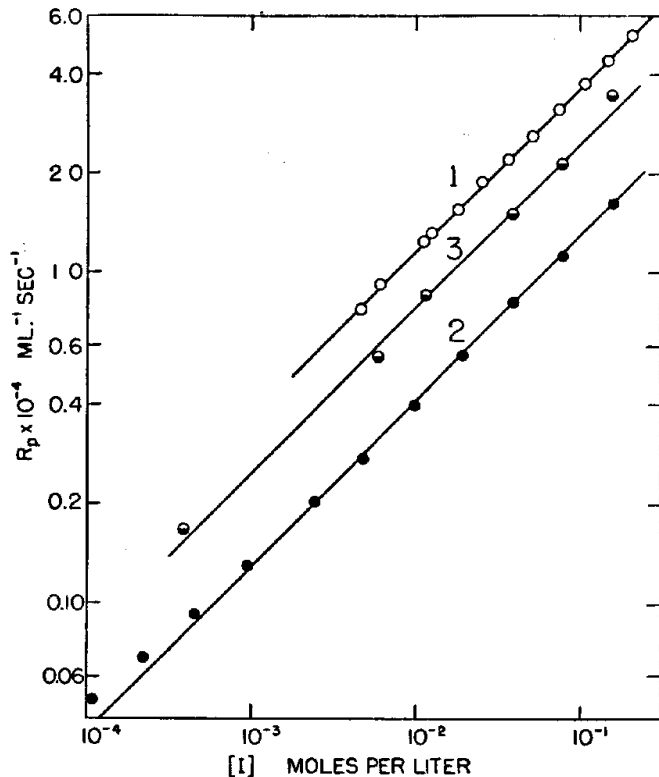
(α) $\longrightarrow R_i = R_d$, άρα και: $R_i = 2k_d f [I]$

(γ) $\longrightarrow R_i = R_t$, άρα και $2k_d f [I] = 2k_t [M^\bullet]^2$

$$[M^\bullet] = \sqrt{\left(\frac{k_d f}{k_t}\right)} [I] \xrightarrow{R_p = k_p [M^\bullet][M]} R_p = k_p [M] \sqrt{\left(\frac{k_d f}{k_t}\right)} [I]$$

λογαρίθμηση
της σχέσης

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



Log - log γραφική παράσταση R_p και $[I]$

1. MMA, AIBN, 50°C.
2. Στυρένιο, βενζοϋλοϋπεροξειδίο, 60°C.
3. MMA, βενζοϋλοϋπεροξειδίο, 50°C.

Όταν η $[M]$ είναι σταθερή τότε η κλίση της γραφικής παράστασης θα είναι $\frac{1}{2}$ και είναι σύμφωνη με τα πειραματικά αποτελέσματα

Μέσο κινητικό μήκος μακρόριζας και βαθμός πολυμερισμού

Ως μέσο κινητικό μήκος \bar{v} ορίζεται, ο αριθμός των μονομερών που καταναλίσκονται ανά πρωτογενή ρίζα RM^\bullet και δίνεται από την σχέση:

$$\bar{v} = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \longrightarrow \bar{v} = \frac{k_p [\text{M}^\bullet][\text{M}]}{2k_t [\text{M}^\bullet]^2} = \frac{k_p [\text{M}]}{2k_t [\text{M}^\bullet]}$$

$$[\text{M}^\bullet] = \sqrt{\left(\frac{k_d f}{k_t}\right)} [\text{I}]$$

$$\bar{v} = \frac{[\text{M}]}{\sqrt{[\text{I}]}} \sqrt{\frac{k_p^2}{4fk_d k_t}}$$

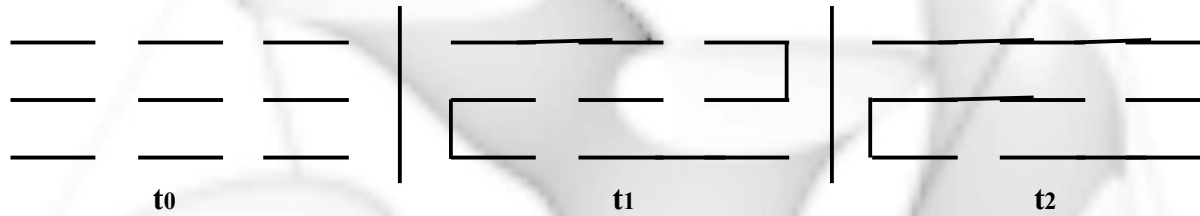
Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού (άρα και το MB) είναι ανάλογος της $[\text{M}]$ και αντιστρόφως ανάλογος της $[\text{I}]$ και ανεξάρτητος του χρόνου

Βασική παρατήρηση: Αν ο τερματισμός γίνει με συνένωση ισχύει ότι: $\bar{X}_n = \bar{v}$
Αν ο τερματισμός γίνει με ανακατανομή τότε: $\bar{X}_n = 2\bar{v}$

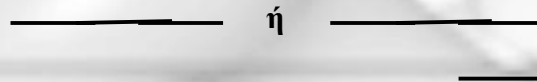
Συνήθως ισχύει ότι: $\bar{v} < \bar{X}_n < 2\bar{v}$

Διαφορά μεταξύ σταδιακού και ριζικού πολυμερισμού

Σταδιακός πολυμερισμός



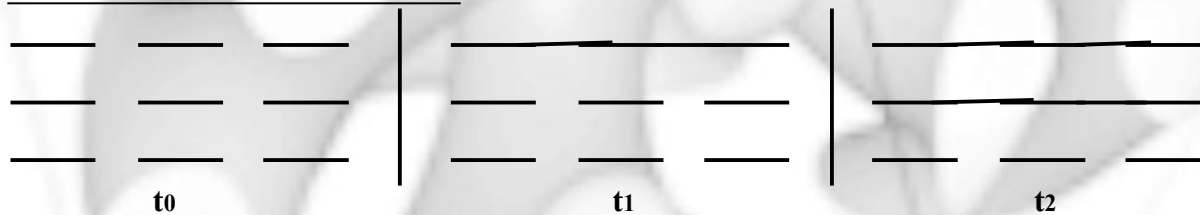
— : μονομερές π.χ. $\text{HO}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$



ή κλπ: μακρομόρια
με ακραίες δραστικές ομάδες

Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού t , αύξηση X_n

Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες



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

— : μακρομόριο αδρανές

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

Επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα και βαθμό πολυμερισμού

$$\begin{aligned}
 k_d &= A_d \exp(-E_d / RT) \\
 k_p &= A_p \exp(-E_p / RT) \\
 k_t &= A_t \exp(-E_t / RT)
 \end{aligned}$$

Όπου A_d, A_p και A_t = παράγοντες συχνότητας,
 E_d, E_p και E_t = ενέργειες ενεργοποίησης,
 R = παγκόσμια σταθερά των αερίων και
 T = απόλυτη θερμοκρασία

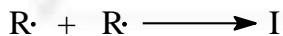
Τελικά προκύπτει ότι:

$$R_p = K_1 \exp\left(\frac{\frac{E_t}{2} - E_p - \frac{E_d}{2}}{RT}\right), \text{ όπου } K_1 = [M]A_p \sqrt{f[I] \frac{A_d}{A_t}}$$

$E_d \gg E_p > E_t$

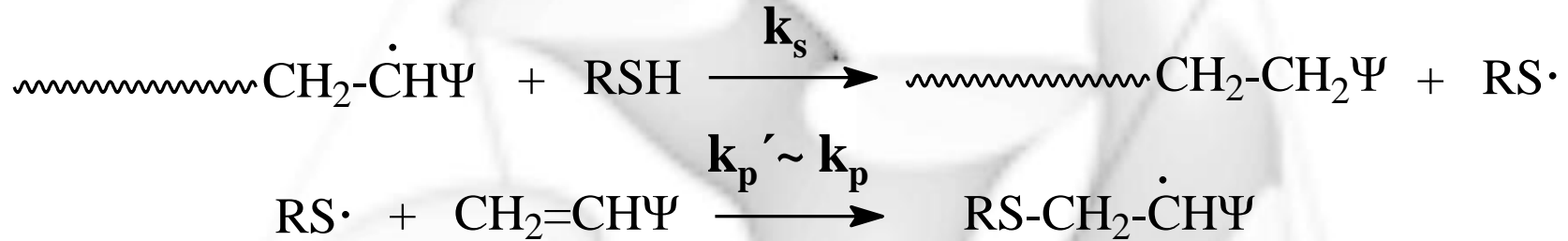
$$\bar{v} = K_2 \exp\left(\frac{\frac{E_d}{2} + \frac{E_t}{2} - E_p}{RT}\right), \text{ όπου } K_2 = [M]A_p \sqrt{\frac{f}{2[I]A_d A_t}}$$

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



Η θερμοκρασία αποπολυμερισμού για το πολυστυρένιο είναι 310°C, ενώ για το πολυ(α-μεθυλοστυρένιο) μόνο 61°C

Έλεγχος μοριακού βάρους με προσθήκη τροποποιητών



Η ταχύτητα μεταφοράς H (ή άλλου ατόμου, ανάλογα με την ένωση που χρησιμοποιείται ως τροποποιητής) R_s από τον RSH στις μακρόριζες δίνεται από την σχέση:

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

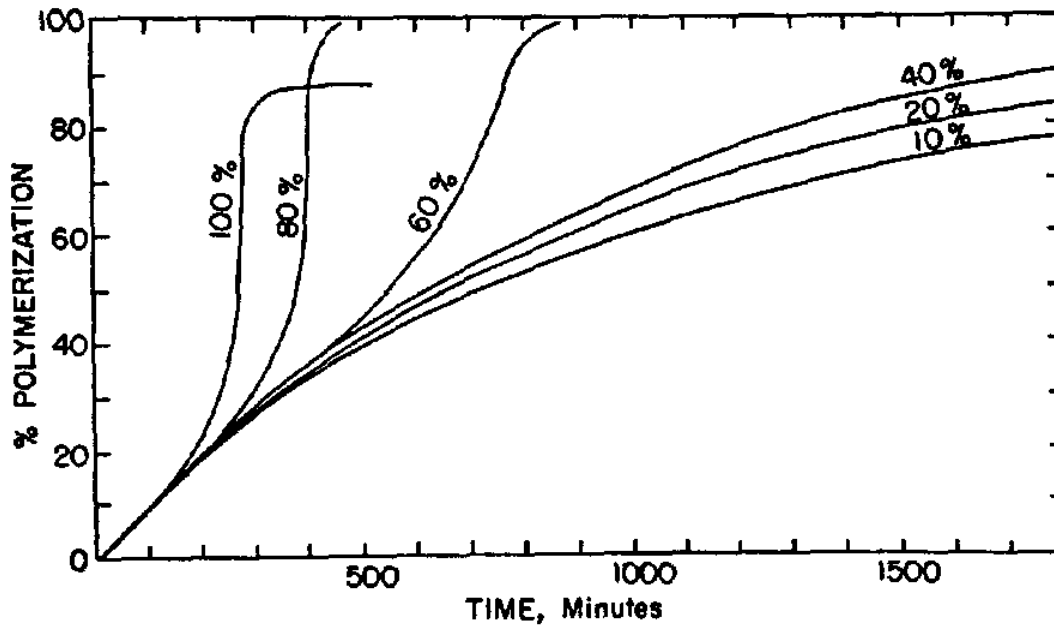
όπου [S] η συγκέντρωση του τροποποιητή, k_s η σταθερά ταχύτητας μεταφοράς και $[M\cdot]$ η ολική συγκέντρωση σε μακρόριζες. Βασικό είναι να τονίσουμε ότι ο τερματισμός δεν γίνεται με συνένωση ή ανακατανομή αλλά με μεταφορά.

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

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

Όπου $C_s = k_s/k_p$ ο συντελεστής μεταφοράς \bar{v}_0 είναι το μέσο κινητικό μήκος χωρίς τροποποιητή

Συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών



Πολυμερισμός μεθακρυλικού μεθυλεστέρα στους 50°C με βενζοϋλοϋπεροξείδιο σε διάλυμα βενζολίου. $[M]$: 10%, 20%, 40%, 60%, 80% και 100%.

Οι εξισώσεις της ταχύτητας πολυμερισμού και του μέσου κινητικού μήκους ισχύουν για μικρές αποδόσεις σε πολυμερές (μέχρι ~30%) και όταν ο πολυμερισμός γίνεται σε αραιά διαλύματα. Στις περιπτώσεις αυτές ο συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών $I = M_w/M_n$ κυμαίνεται μεταξύ 1.5 (τερματισμός με συνένωση δύο μακροριζών) και 2 (τερματισμός με ανακατανομή). Όταν ο πολυμερισμός γίνεται σε πυκνά διαλύματα ή για μεγάλες αποδόσεις σε πολυμερές, με την πάροδο του χρόνου αυξάνει το ιξώδες του διαλύματος (αύξηση απόδοσης σε πολυμερές), η κίνηση των μακροριζών δυσκολεύεται και επομένως ελαττώνεται η ταχύτητα τερματισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού (η μακρόριζα αντιδρά πιο εύκολα με μονομερές παρά με μια άλλη μακρόριζα) καθώς επίσης και την αύξηση του μοριακού βάρους. Στις περιπτώσεις αυτές (**φαινόμενο Trommsdorff**) δεν ισχύουν οι σχέσεις (R_p και ν) και ο I κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5. Για ορισμένα μάλιστα μονομερή, όπως π.χ. τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, το φαινόμενο Trommsdorff είναι τόσο ισχυρό που ο I μπορεί να πάρει τιμές ακόμα και μέχρι 10.

Συμπεράσματα κινητικής ριζικού πολυμερισμού

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

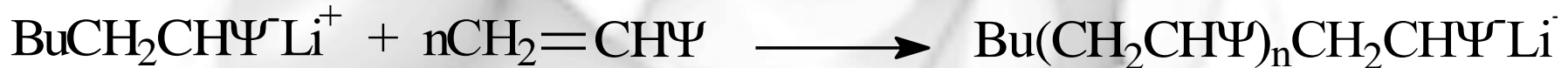
ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Γίνεται σε δύο μόνο στάδια:

Έναρξη



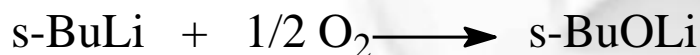
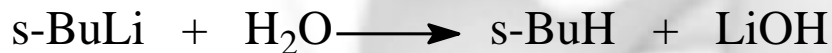
Διάδοση



Λόγω έλλειψης του τερματισμού είναι δυνατή η σύνθεση πολυμερών με:

A). Προκαθορισμένο μοριακό βάρος και μικρή κατανομή

B). Καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική (αστεροειδή, εμβολιασμένα κλπ.)



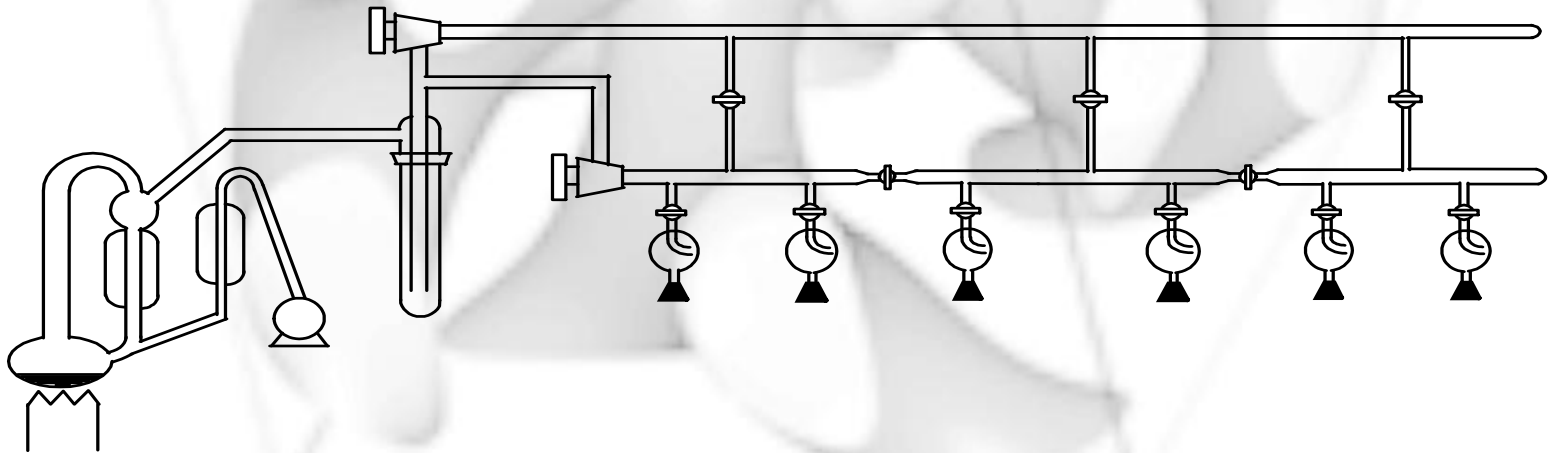
Όλα τα αντιδραστήρια είναι ευαίσθητα στον ατμοσφαιρικό αέρα (αντίδραση με υδρατμούς, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα) και σε κάθε ένωση που περιέχει ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τις ομάδες $-\text{C}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ και $-\text{SiCl}$ οπότε χρήση απόλυτου κενού για σύνθεση των πολυμερών (τεχνική υψηλού κενού)

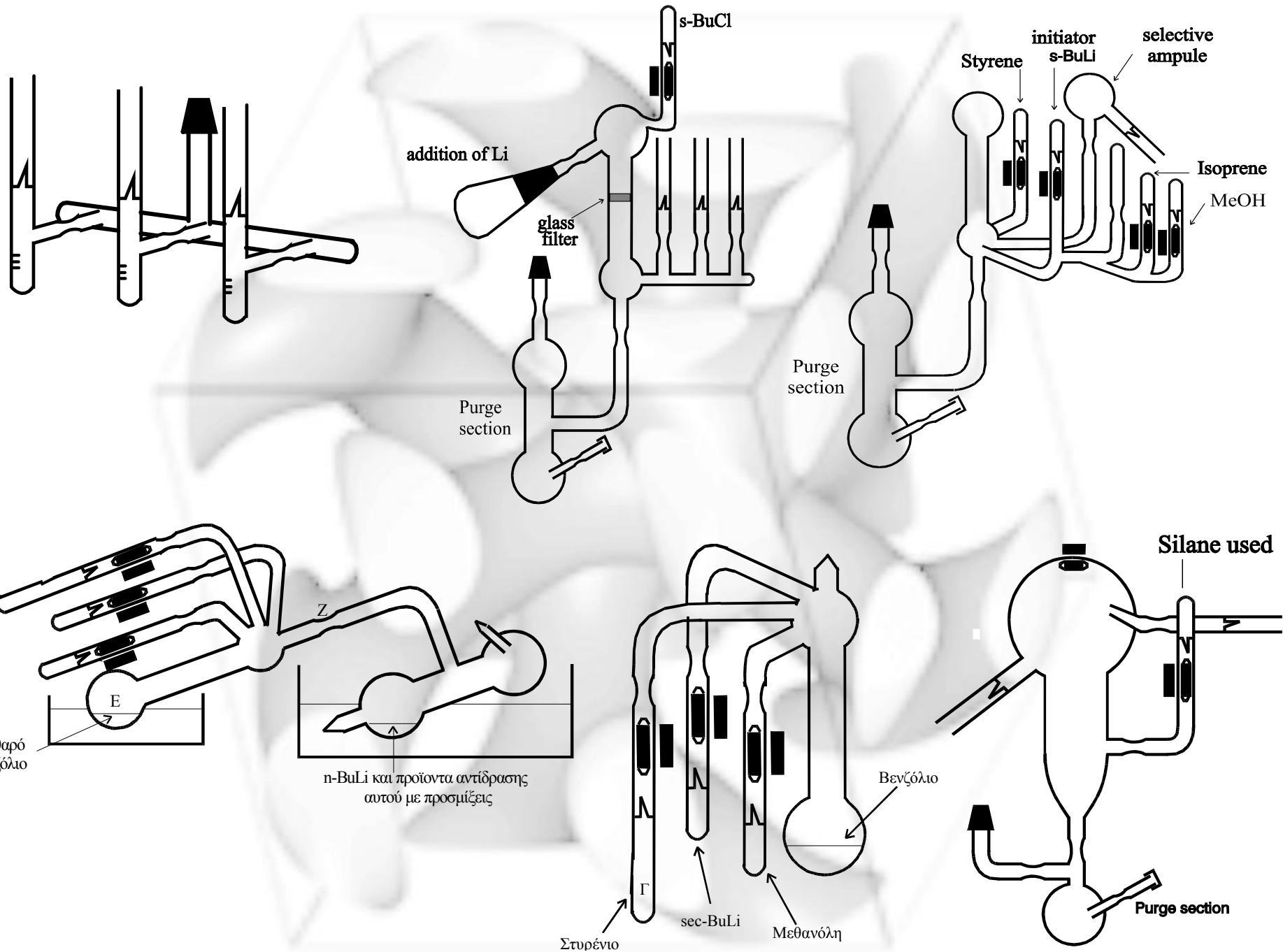
Λόγω έλλειψης του τερματισμού στον ανιοντικό πολυμερισμό καταναλώνεται όλο το μονομερές και το \bar{M}_n δίνεται ως εξής:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{γραμμάριανομομερούς}}{\text{moles sec-BuLi}}$$

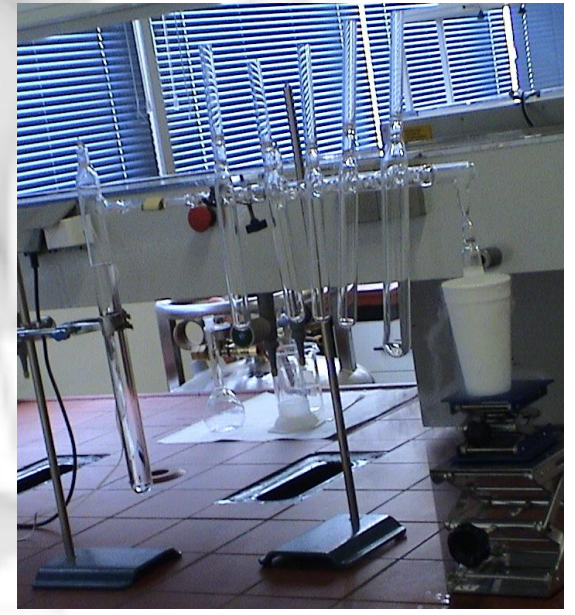
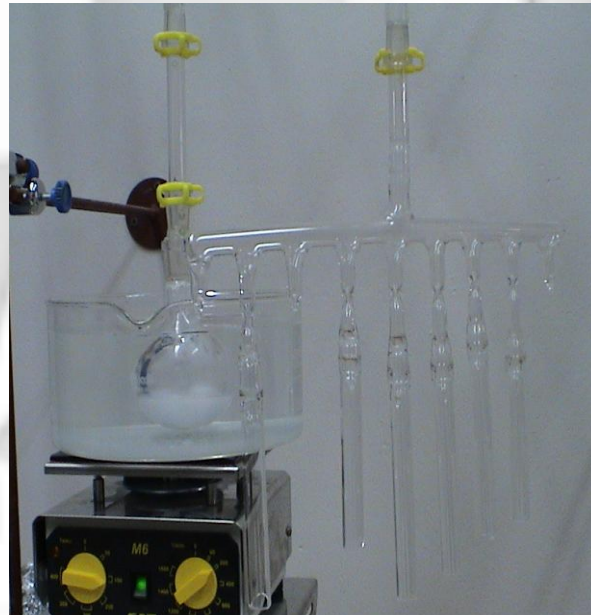
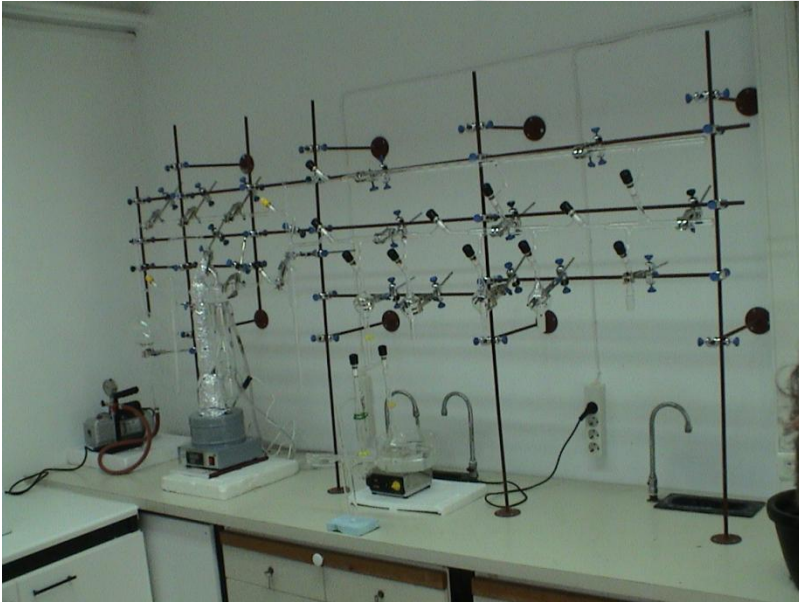
Παράδειγμα: Για σύνθεση 10g PI με $\bar{M}_n = 100000$, απαιτείται 10^{-4} moles *sec*-BuLi, οπότε είναι κατανοητό πόσο απαραίτητο είναι να απομακρυνθούν όλες οι ακαθαρσίες, αφού αν δεν είναι απόλυτα καθαρά το μονομερές ή ο διαλύτης τότε ή καταστρέφεται όλο το *sec*-BuLi και δεν γίνεται πολυμερισμός, ή μέρος του *sec*-BuLi οπότε το μοριακό βάρος είναι μεγαλύτερο του επιθυμητού.

Γραμμή υψηλού κενού ανιοντικού πολυμερισμού

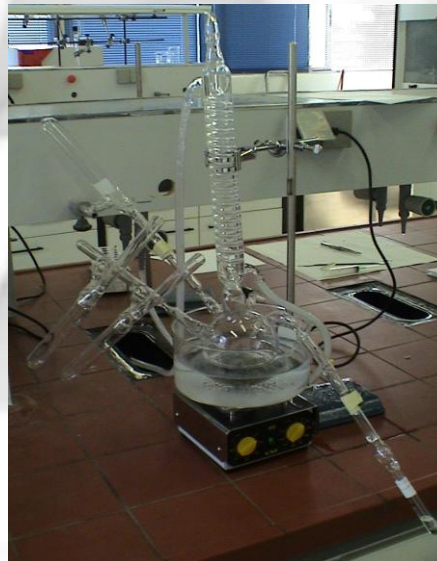
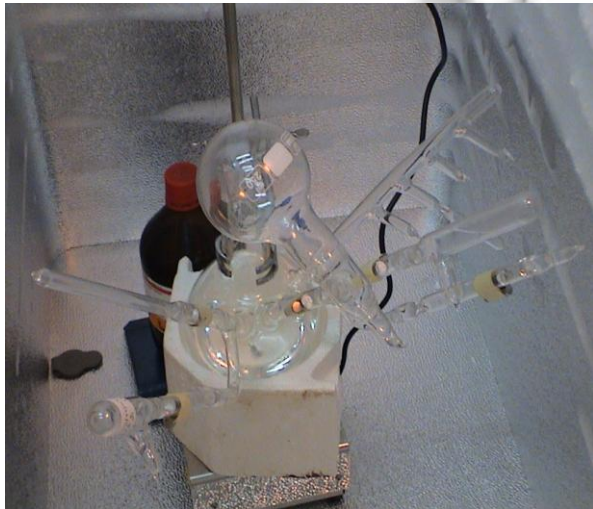
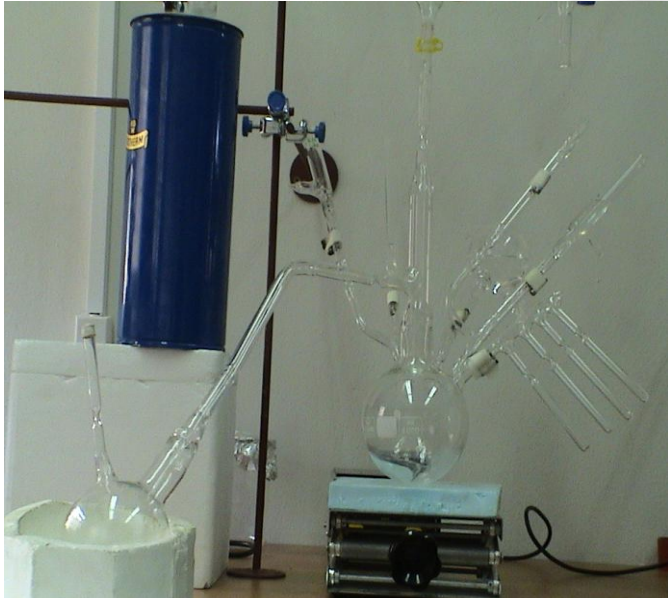




Γραμμές Υψηλού Κενού και Συσκευές Υαλουργίας



Τεχνική Υψηλού Κενού και Συσκευές Υαλουργίας



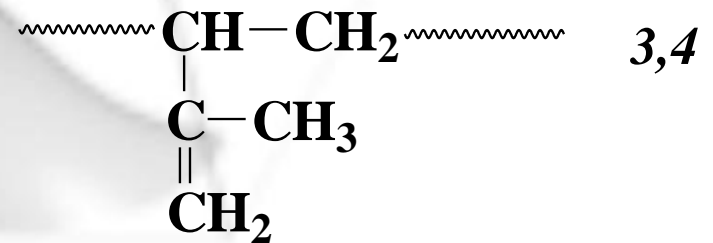
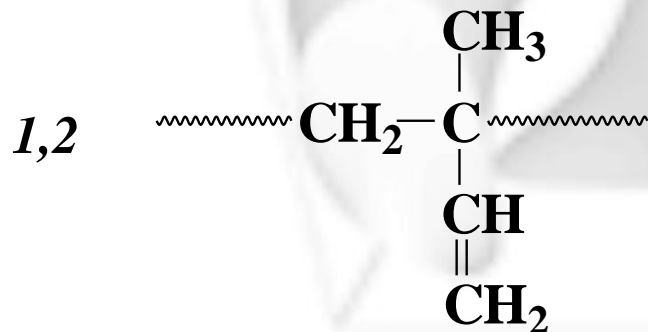
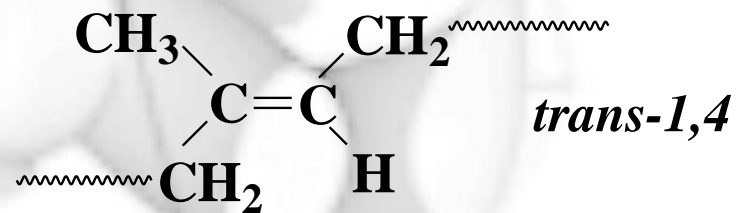
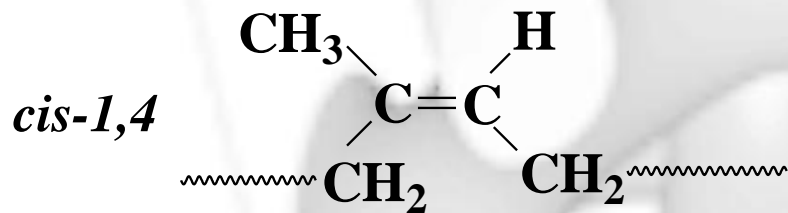
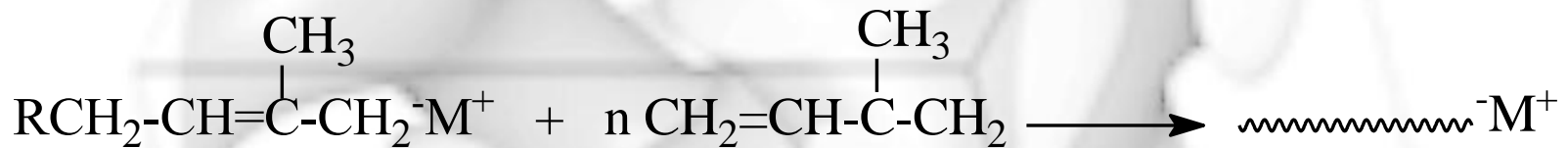
Επιλογή συνθηκών ανιοντικού πολυμερισμού ισοπρενίου

Μικροδομή και πολυμοριακότητα

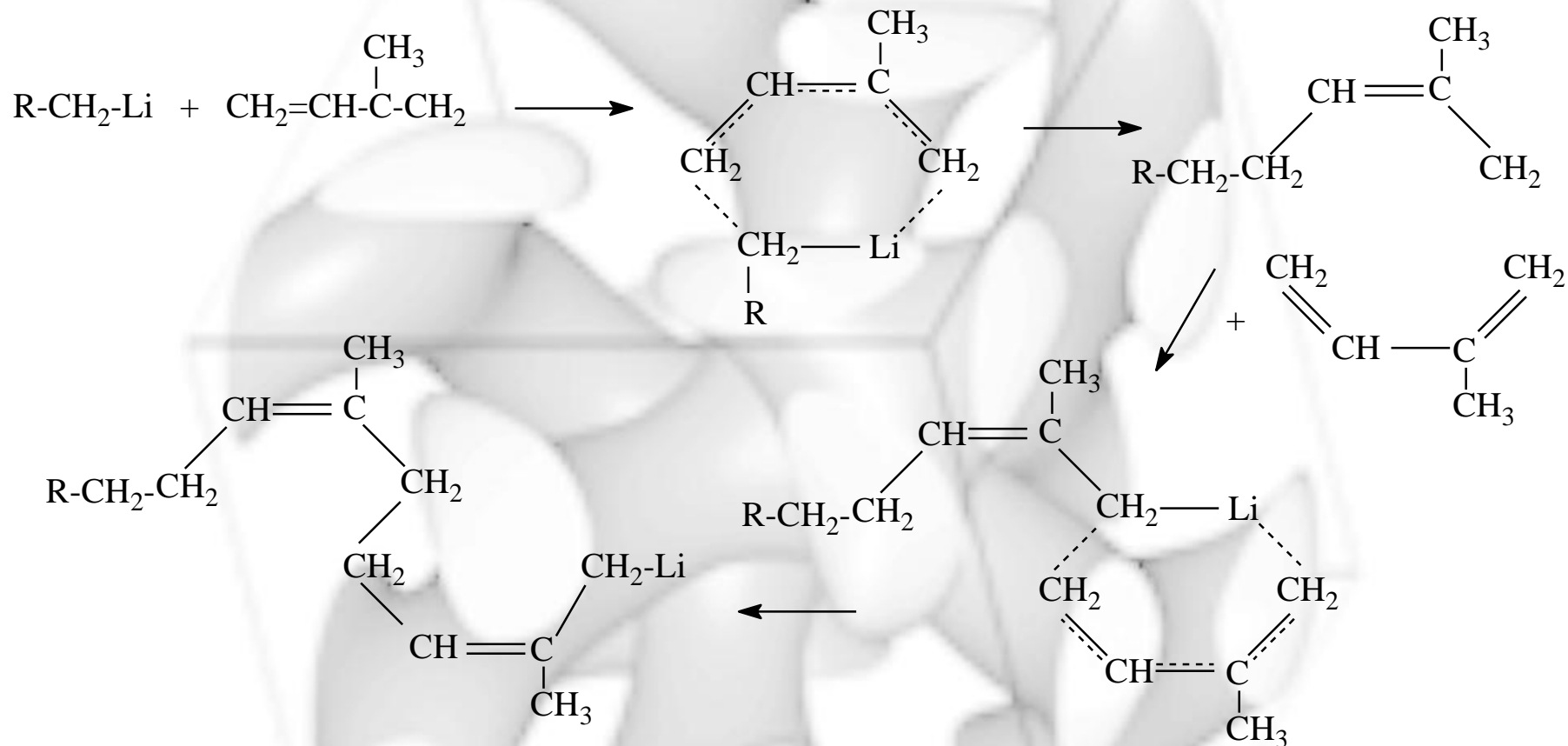
Έναρξη



Διάδοση



Το λίθιο παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα για την μικροδομή cis-1,4 (ίσως λόγω της μικρής ακτίνας του Li⁺ που δίνει ομοιοπολικό χαρακτήρα στον δεσμό C-Li όποτε σχηματίζεται κυκλικό εξαμελές σύμπλοκο)



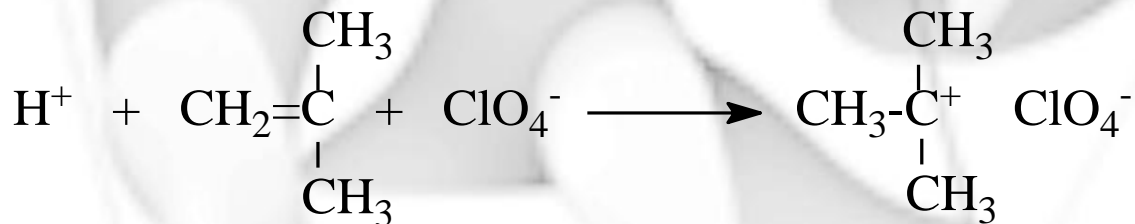
Η ταχύτητα έναρξης πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης. Διαφορετικά ο πολυμερισμός προχωρεί χωρίς να έχουν αντιδράσει όλα τα μόρια του απαρχητή με το ισοπρένιο, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η διασπορά μοριακών βαρών του τελικού πολυισοπρενίου. Οι μη πολικοί διαλύτες (π.χ. βενζόλιο, εξάνιο, κυκλοεξάνιο) οδηγούν σε πολυισοπρένια cis-1,4, ενώ οι πολικοί διαλύτες, έστω και αν υπάρχουν σε ίχνη σε μη πολικούς διαλύτες, οδηγούν στις άλλες μικροδομές του πολυισοπρενίου. Η μικροδομή cis-1,4 (φυσικό καουτσούκ άρα μεγάλο βιομηχανικό ενδιαφέρον), και η μονομοριακότητα, εξασφαλίζεται με απαρχητή το sec-BuLi και διαλύτη ένα υδρογονάνθρακα, π.χ. το βενζόλιο

ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

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

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

Έναρξη



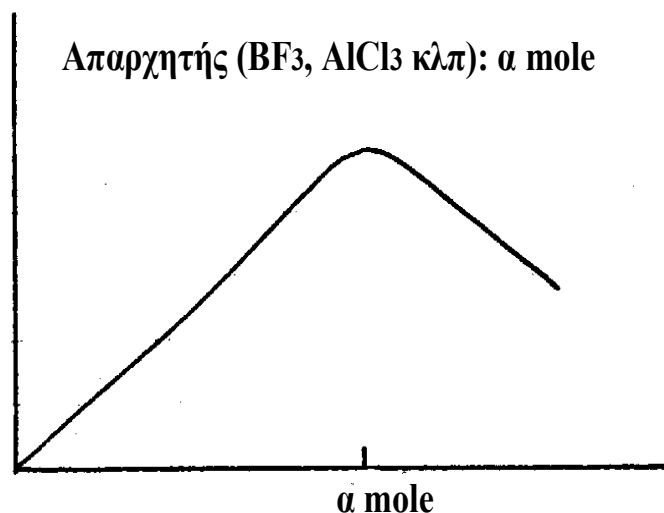
(πρωτογενές κατιόν)

Απαρχητές κατιοντικού πολυμερισμού

Ισχυρά ανόργανα πρωτονικά οξέα

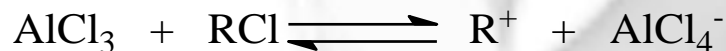
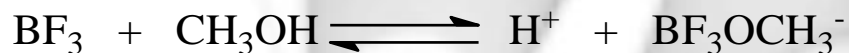


Ταχύτητα πολυμερισμού



Συναπαρχητής (H₂O, CH₃OH κλπ)

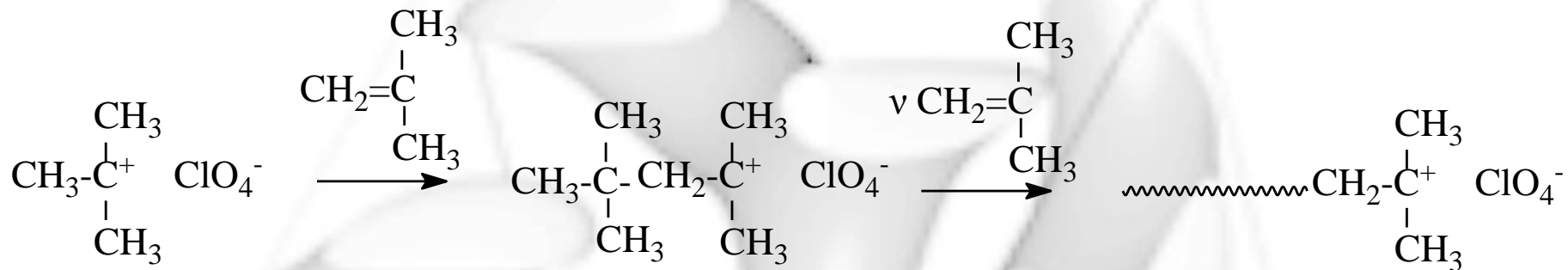
Σύμπλοκα οξέων Lewis



Αλογόνα



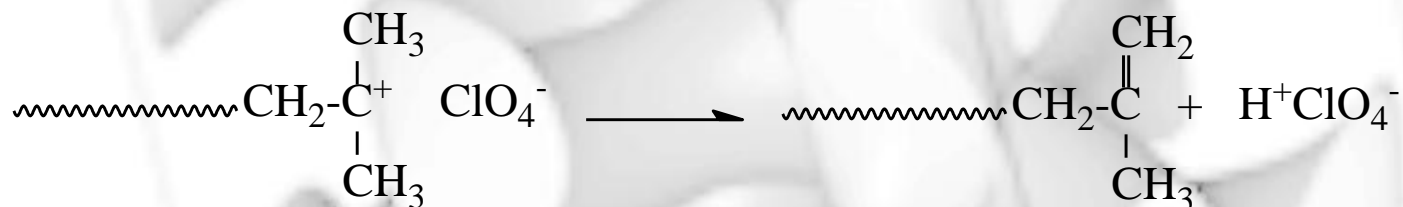
Διάδοση



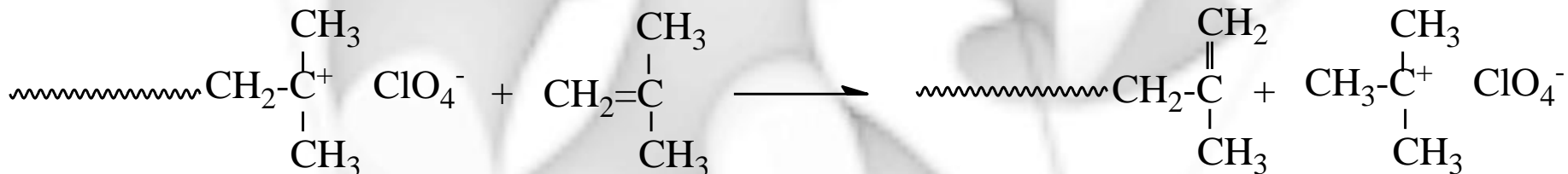
(μακροκατιόν)

Τερματισμός

Τερματισμός με απόσπαση H⁽⁺⁾

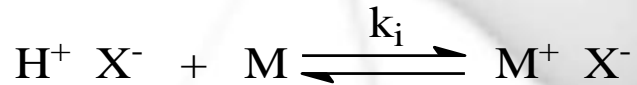
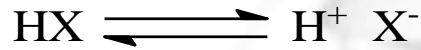


Τερματισμός με μεταφορά H⁽⁺⁾ από το μακροκατιόν στο μονομερές



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

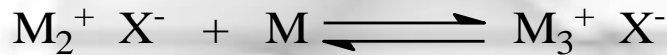
Έναρξη



Εξισώσεις κινητικής

$$R_i = k_i [\text{HX}] [\text{M}]$$

Διάδοση



$$R_p = k_p [\text{M}^+] [\text{M}]$$

Τερματισμός



$$R_t = k_t [\text{M}^+]$$

$$R_m = k_m [\text{M}^+] [\text{M}]$$

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

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

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

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

και

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

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

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

Άρα αντίθετα με τον ριζικό πολυμερισμό στον κατιοντικό το μοριακό βάρος είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του απαρχητή



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ**

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΕ
ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ**

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑ

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ

ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΛΑΣΗ
ΦΩΤΟΣ

ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ
ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ
ΜΕΓΕΘΩΝ

ΆΜΕΣΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

ΈΜΜΕΣΟΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από την κατανομή μοριακών βαρών και ιδιαίτερα στα πολυμερή εμπορίου είναι πολύ μεγάλη, άρα στο ίδιο δείγμα συνυπάρχουν αλυσίδες με διαφορετικά ΜΒ. Επομένως απαραίτητη η έννοια της μέσης τιμής του μοριακού βάρους.

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Αριθμό $\langle M_n \rangle$ ή \overline{M}_n

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά Βάρος $\langle M_w \rangle$ ή \overline{M}_w

Μέσο Μοριακό Βάρος κατά z $\langle M_z \rangle$ ή \overline{M}_z

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ

μέθοδος προσδιορισμού του \bar{M}_n

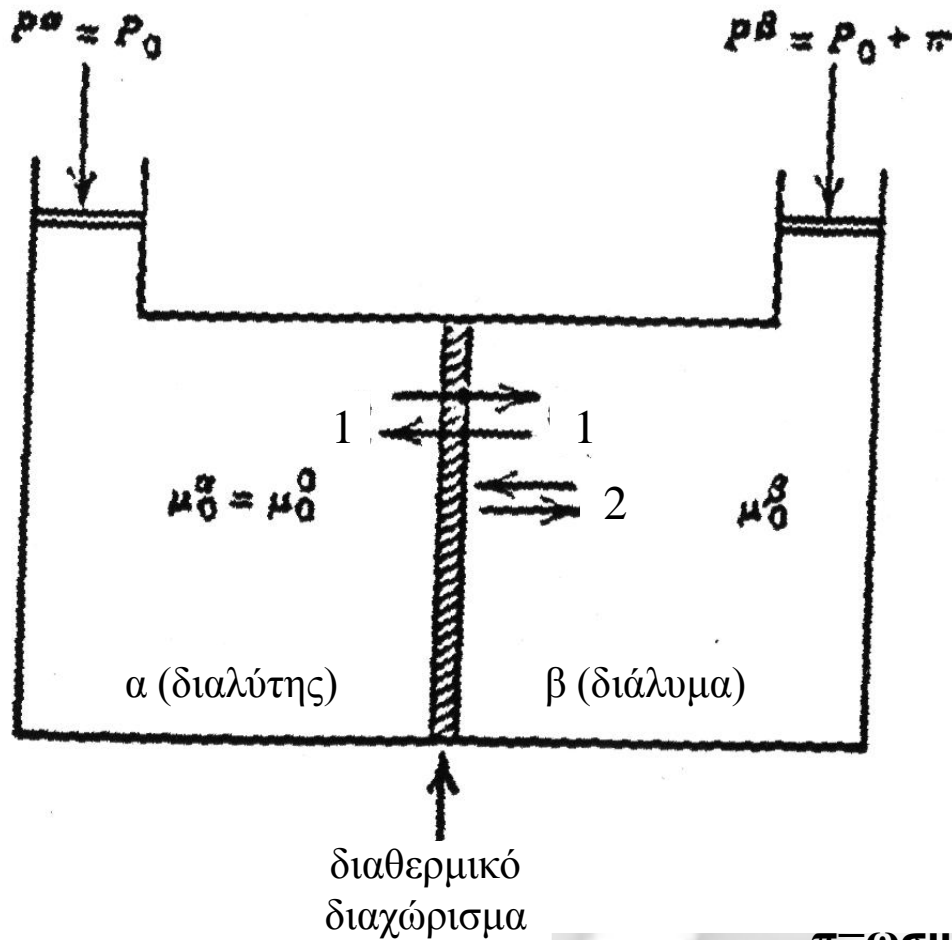
ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ
ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ
ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ

Η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), η ανάλυση ακραίων ομάδων και μέτρηση των προσθετικών ιδιοτήτων εφαρμόζονται για υπολογισμό του \bar{M}_n

1. Η SEC δίνει πλήρη περιγραφή του πολυμερούς ως προς τα μέσα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακών βαρών. Δεν είναι απόλυτη μέθοδος και απαιτείται βαθμονόμηση.
2. Η ανάλυση ακραίων ομάδων (UV, IR, NMR προσδιορισμοί) ισχύει για μικρά μοριακά βάρη (<10000), αφού εκεί η συγκέντρωση των ομάδων αυτών είναι μεγάλη, άρα και ακριβής ο προσδιορισμός του MB. Απαραίτητο να είναι γνωστά η φύση και ο αριθμός των ακραίων ομάδων.
3. Η μέτρηση των προσθετικών ιδιοτήτων είναι απόλυτη μέθοδος και οδηγεί σε άμεσο προσδιορισμό του \bar{M}_n . Εξάρτηση από τον αριθμό και όχι το είδος των διαλυμένων συστατικών.
 - Κρυοσκοπία (μειωμένη ευαισθησία, υπέρψυξη, συσσωμάτωση σε μικρές T)
 - Ζεσεοσκοπία (μειωμένη ευαισθησία, υπερθέρμανση)
 - Πτώση τάσης ατμών διαλύτη
 - Ωσμωτική πίεση

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ



Το διαχώρισμα είναι ακίνητο και ημιπερατό στον διαλύτη. Κάτω από θερμοκρασία T , διαλύτης περνά από το α στο β μέσω του διαχωρίσματος που μπορεί να είναι και μία μεμβράνη, μέχρι να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις στα α και β .

Το φαινόμενο αυτό λέγεται ώσμωση

Η ροή σταματά όταν η υδροστατική πίεση στο β γίνει τόσο μεγάλη ώστε να εμποδίζεται η είσοδος νέων μορίων διαλύτη (αυτό γίνεται και αν αυξήσουμε την πίεση στο β από P_0 σε $P_0 + \pi$)

Η επιπλέον ασκούμενη πίεση ώστε να παρεμποδίζεται το φαινόμενο της ώσμωσης λέγεται ωσμωτική πίεση

π = ωσμωτική πίεση

c = συγκέντρωση πολυμερούς σε g/ml

M_n = μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος πολυμερούς

R = παγκόσμια σταθερά αερίων

T = απόλυτη θερμοκρασία

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

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

Εάν οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς δεν είναι μεγάλες τότε:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + RTA_2c$$

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \rightarrow 0}}$$

Η απόκλιση από τη ιδανική κατάσταση είναι τέτοια ώστε να λαμβάνεται και ο A_3 :

$$A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT}$$

$$A_3 = \frac{1}{4} A_2^2 \overline{M}_n$$

Stockmayer-Casassa

$$\frac{\pi}{c} = RT \left(\frac{1}{\overline{M}_n} + A_2c + A_3c^2 \right)$$

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

Ποιο αξιόπιστα αποτελέσματα ιδίως για το \overline{M}_n

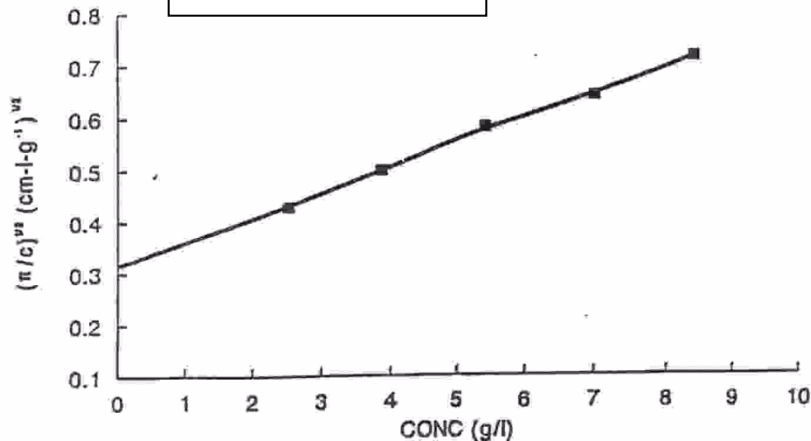
$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\left[\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0} \right]^{1/2}}$$

$$A_2 = \frac{2 \cdot \text{κλίση}}{\overline{M}_n \left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0}^{1/2}}$$

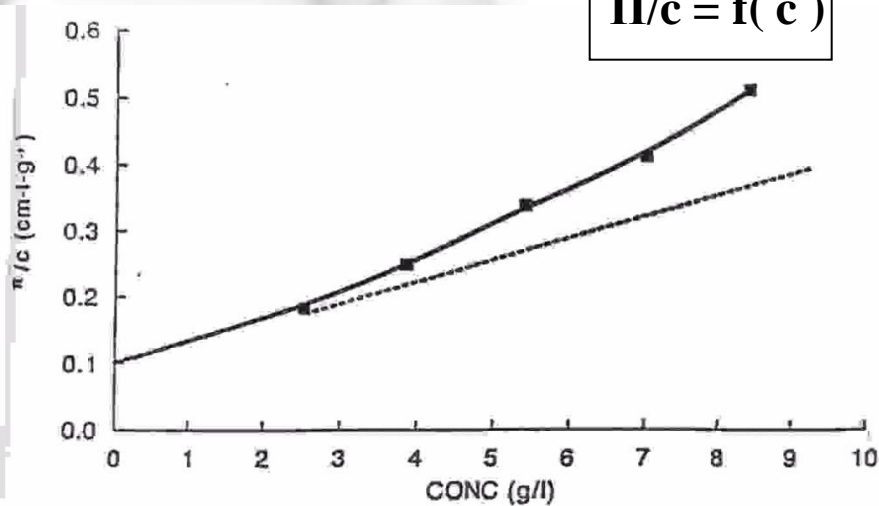
Παραδείγματα διαγραμμάτων $\Pi/c = f(c)$ και $(\Pi/c)^{1/2} = f(c)$

Πολυβουταδιένιο ($\overline{M}_n=338000$)

$(\Pi/c)^{1/2} = f(c)$

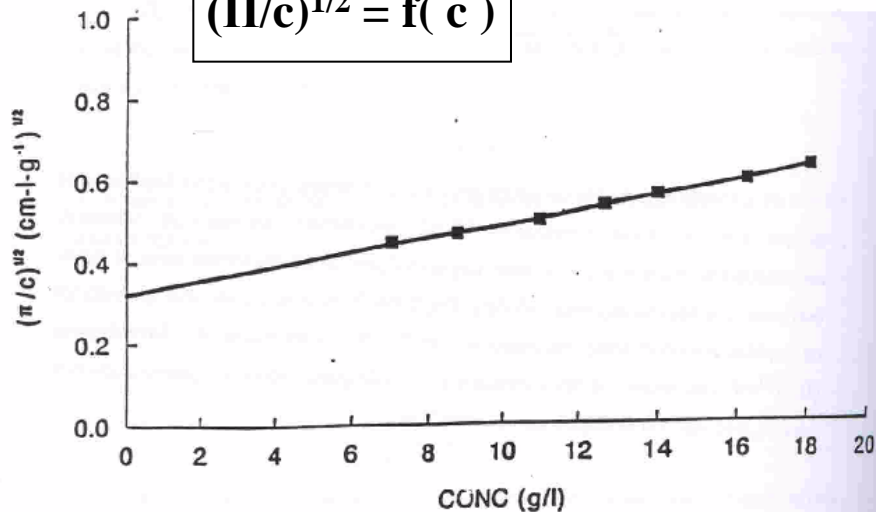


$\Pi/c = f(c)$

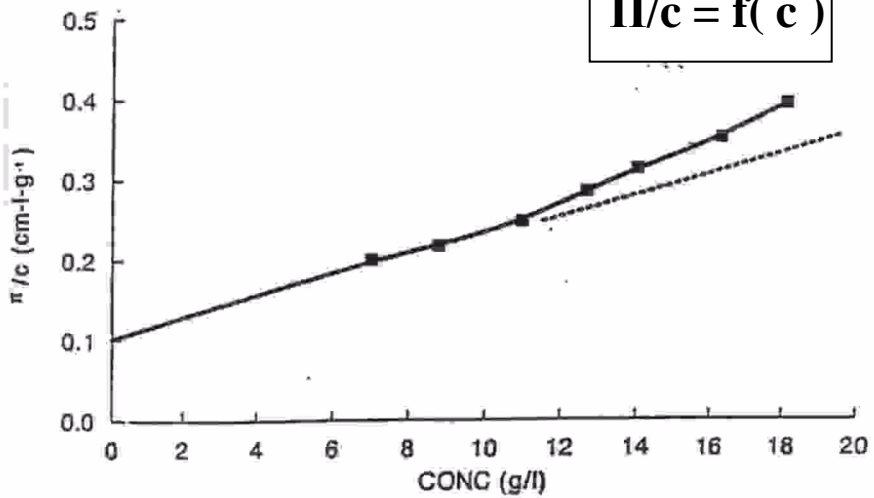


Πολυστυρένιο ($\overline{M}_n=279000$)

$(\Pi/c)^{1/2} = f(c)$



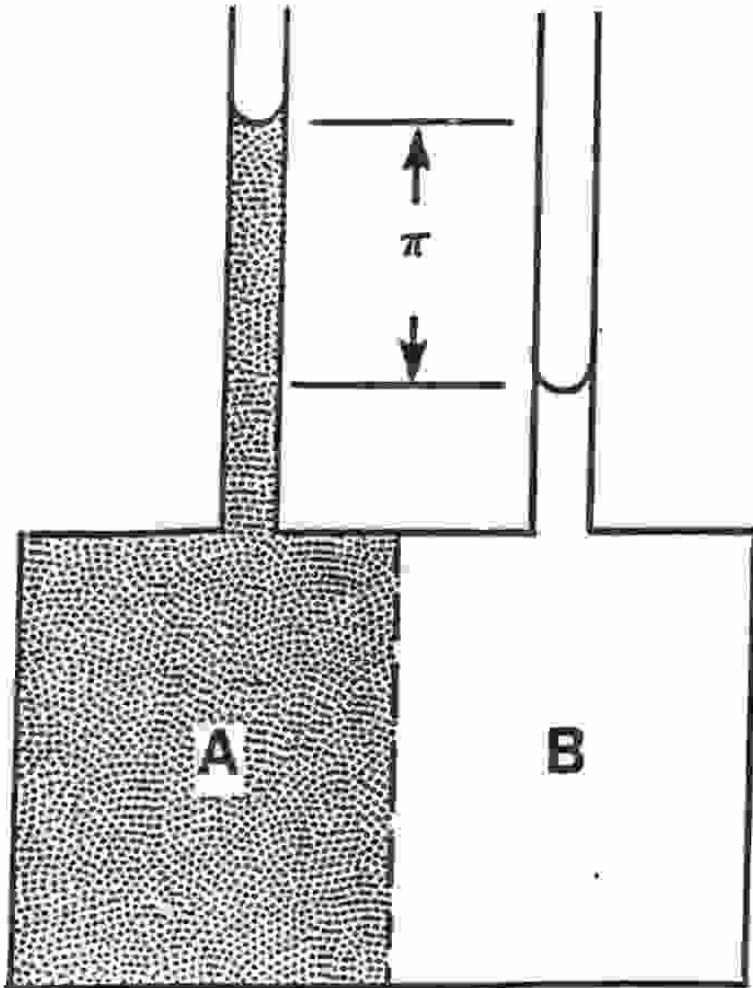
$\Pi/c = f(c)$



Χαρακτηριστικά της μεθόδου

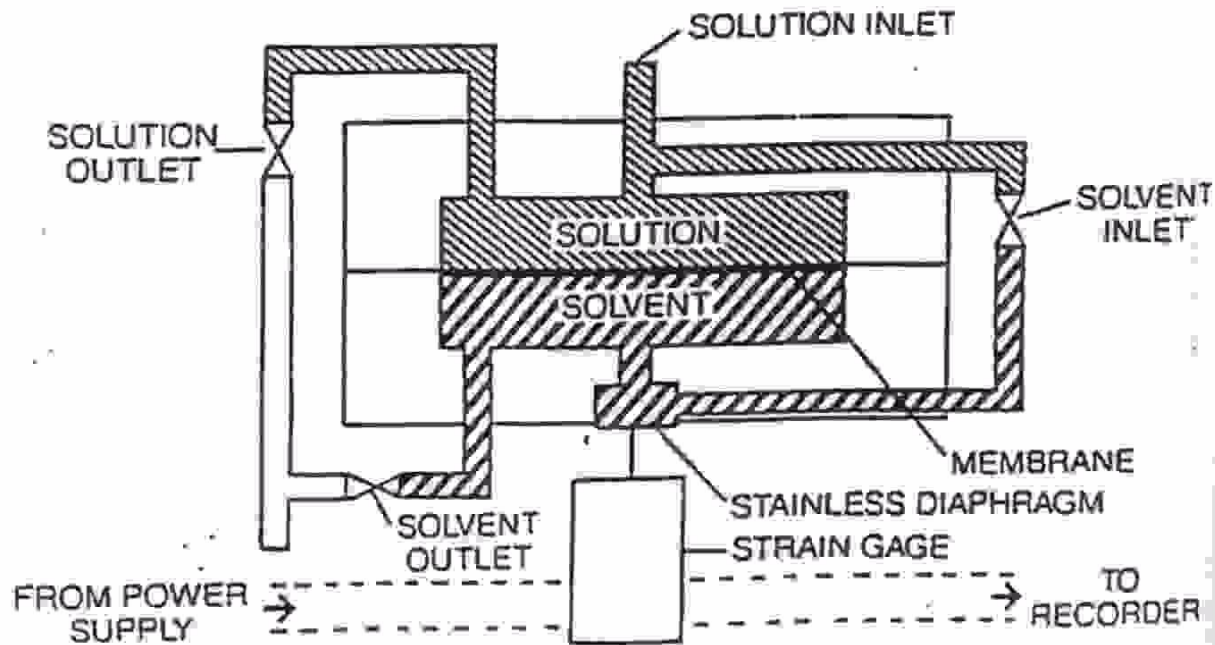
- Εφαρμογή για μέτρηση μοριακών βαρών κατά αριθμό από 10000 – 500000. Το κατώτερο όριο εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης (πορώδες, $MB < 10000$ δηλώνει μικρό μέγεθος και διαπερατό από την μεμβράνη οπότε επίδραση στην Π). Το μέγιστο όριο καθορίζεται από την ακρίβεια μέτρησης της Π (μεγάλο MB οδηγεί σε μικρή Π , όταν T και C είναι σταθερά).
- Η ακρίβεια στην μέτρηση του \bar{M}_n είναι $\pm 5\%$ (ίσως μικρότερη όταν έχουμε μειωμένη ακρίβεια στην μέτρηση της Π)
- Η ακρίβεια στην μέτρηση του A_2 είναι $\pm 10\%$ (εξάρτηση από την ποιότητα της μεμβράνης)
- A_2 = μέτρο αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-διαλύτη. Όσο μικρότερη η τιμή του, τόσο χειρότερος ο διαλύτης για το πολυμερές. Όταν $A_2 = 0$ οι συνθήκες ορίζονται ως συνθήκες θ και η θερμοκρασία ορίζεται ως θ επίσης. Με την ωσμωμετρία είναι δυνατόν να προσδιορισθεί η T_θ . Μετρούνται οι A_2 σε διάφορες T και γίνεται διάγραμμα $A_2 = f(T)$. Προέκταση του για $A_2=0$ προσδιορίζεται η T_θ .

Μέθοδοι μέτρησης - Οργανολογία



Αναπαράσταση κλασσικού
στατικού ωσμωμέτρου

- Τα στατικά ωσμόμετρα ήταν δύσχρηστα. Είχαν κυψελίδες μεγάλου όγκου. Όταν διαλύτης περνούσε από την μεμβράνη, ανέβαινε η στάθμη του διαλύματος στον τριχοειδή σωλήνα του δείγματος. Σε κατάσταση ισορροπίας η υδροστατική πίεση εμποδίζει περαιτέρω ροή διαλύτη. Αυτή η πίεση είναι η Π . Η λήψη ισορροπίας ήταν από λίγες ώρες ως μέρες.
- Δυναμική ωσμωμετρία με μέτρηση της ταχύτητας διόδου του διαλύτη μέσα από την ημιπερατή μεμβράνη. Μειωμένη ακρίβεια στον προσδιορισμό των MB.
- Αυτόματη ωσμωμετρία είναι δύο τύπων και οδηγεί σε ταχεία μέτρηση του Π . Άμεση μέτρηση με χρήση μεταλλάκτη πίεσης ή χρήση μηχανισμού για εξισορρόπηση υδροστατικής πίεσης και απαγόρευση ροής διαλύτη μέσα από την μεμβράνη.



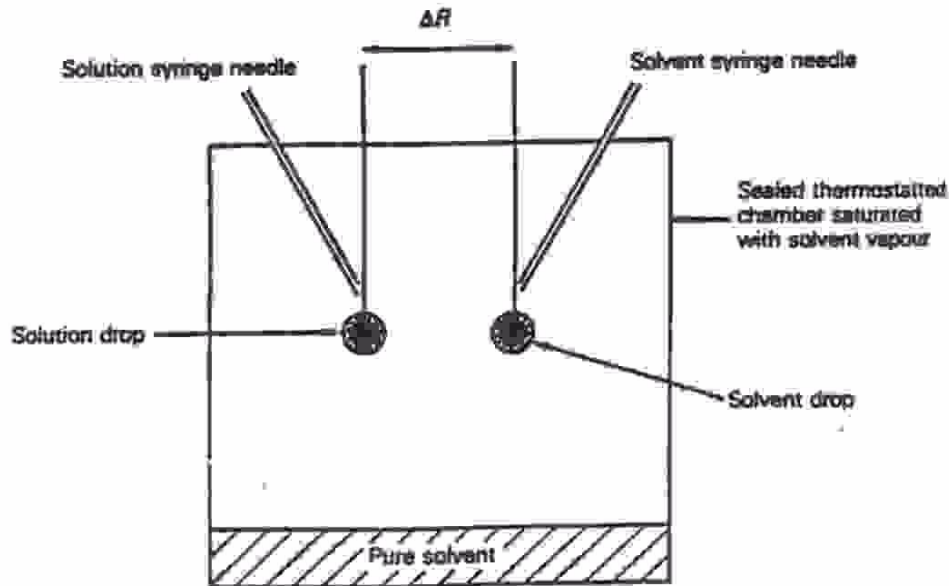
Αναπαράσταση κλασικού ωσμόμετρου μεμβράνης τύπου Wescan 230

Η μεμβράνη (κυτταρινικής βάσης, αναγεννημένη ή οξική για οργανικούς διαλύτες ή υδατικά δια/τα αντίστοιχα) τοποθετείται σε υποδοχή από ανοξείδωτο ατσάλι και σε χώρο θερμοστατημένο, λειτουργεί ως φυσικό εμπόδιο στην άμεση επικοινωνία διαλύτη, διαλύματος. Ο διαλύτης βρίσκεται στην κάτω κυψελίδα του οργάνου, το ένα τοίχωμα της οποίας είναι ένα ευκίνητο διάφραγμα. Καθώς ο διαλύτης περνά μέσα από τη μεμβράνη το διάφραγμα διαστέλλεται αλλάζοντας τον όγκο της κυψελίδας. Το διάφραγμα συνδέεται με το μετρητή πίεσης για τη συνεχή καταγραφή του σήματος. Μεγάλη προσοχή απαιτείται στα όργανα αυτά στην αποφυγή καταστροφής του μεταλλάκτη πίεσης, που αποτελεί το πιο ευαίσθητο τμήμα τους

Οι μεμβράνες πρέπει πάντα να είναι υγρές, γιατί αν στεγνώσουν υφίστανται μη αντιστρεπτές μεταβολές και μη κατάλληλες για χρήση. Βρίσκονται λοιπόν σε υδατικό διάλυμα φορμαλδεύδης ή αλκοόλης, για να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών και βακτηρίων. Όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε υδατικά διαλύματα εκπλένονται με απεσταγμένο νερό, όπου τοποθετούνται για δύο τουλάχιστον ώρες, ενώ όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε οργανικούς διαλύτες (συστολή, άρα μέγεθος μεγαλύτερο του επιθυμητού) πρέπει να γίνει σταδιακά η μετάβαση στον επιθυμητό διαλύτη. Έτσι για χρήση σε τολουόλιο προτείνεται η παρακάτω πορεία:

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

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ



Αναπαράσταση ωσμωμέτρου
τάσης ατμών

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

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

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

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

Τ η απόλυτη θερμοκρασία,
 R η σταθερά των αερίων,
 ΔH_v η ενθαλπία εξαέρωσης,
 N_2 το γραμμομοριακό κλάσμα του πολυμερούς.

Το μοριακό βάρος προκύπτει από την κατά βάρος συγκέντρωση του πολυμερούς. Από την έκφραση της συγκέντρωσης σε αραιά διαλύματα και παίρνοντας το ανάπτυγμα των όρων Virial, όμοια με τη διαδικασία που ακολουθείται στην ωσμωμετρία λαμβάνεται η εξίσωση:

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

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

V_1 : μοριακός όγκος του διαλύτη

M_n : μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος του πολυμερούς

A_2, A_3 : ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial αντίστοιχα

c : συγκέντρωση του διαλύματος σε g/ml

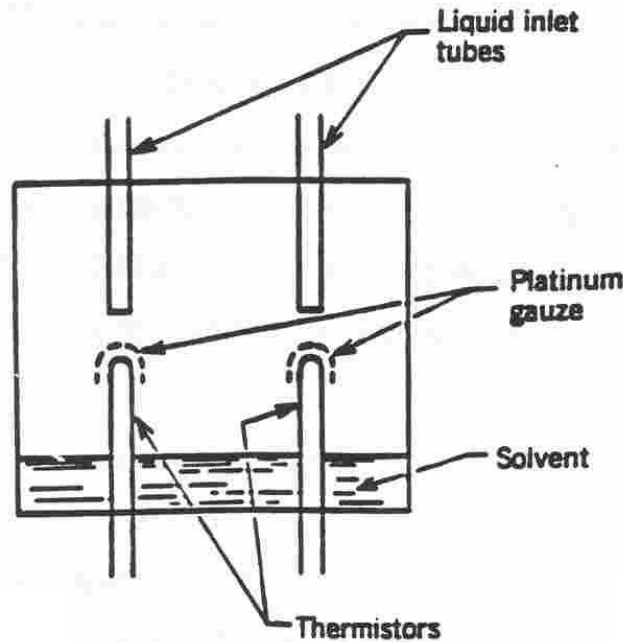
Αντί της μέτρησης της διαφοράς θερμοκρασίας ΔT , μετράται η διαφορά στην αντίσταση μεταξύ των δύο thermistors εφόσον $\Delta R \approx \Delta T$

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

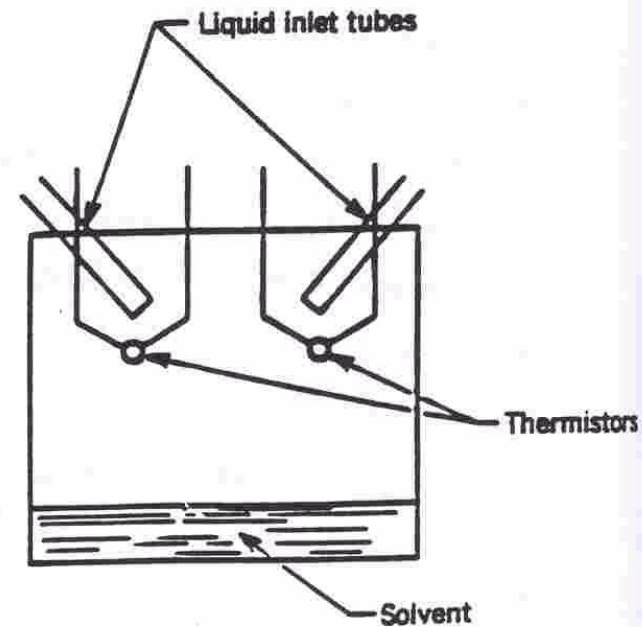
Η ωσμωμετρία τάσης ατμών δεν είναι απόλυτη μέθοδος χαρακτηρισμού. Ο διαλύτης και η θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Η θερμοκρασία του θαλάμου πρέπει να είναι τέτοια, ώστε η τάση ατμών του διαλύτη να είναι μεγαλύτερη των 50 Torr, αλλά όχι τόσο μεγάλη ώστε να υπάρχουν προβλήματα διαρροής ατμών από το θάλαμο. Η καθαρότητα του διαλύτη είναι σημαντική παράμετρος καθώς η ύπαρξη πτητικών προσμίξεων επηρεάζει τις συνθήκες εξισορρόπησης. Για το λόγο αυτό απαιτείται η χρήση διαλυτών που είναι απεσταγμένοι και από τους οποίους έχει αφαιρεθεί η υγρασία. Για τη βαθμονόμηση των ωσμωμέτρων τάσης ατμών (προσδιορισμός της K_{Rs}) απαιτείται η χρήση ουσιών γνωστού μοριακού βάρους.

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

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



Ωσμόμετρο με thermistors στην βάση του θαλάμου



Ωσμόμετρο με thermistors κρεμαστής σταγόνας

Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την μέτρηση M_n έως 25000 με ικανοποιητική ακρίβεια ($\pm 10\%$)

ΣΤΑΤΙΚΗ ΣΚΕΔΑΣΗ ΦΩΤΟΣ

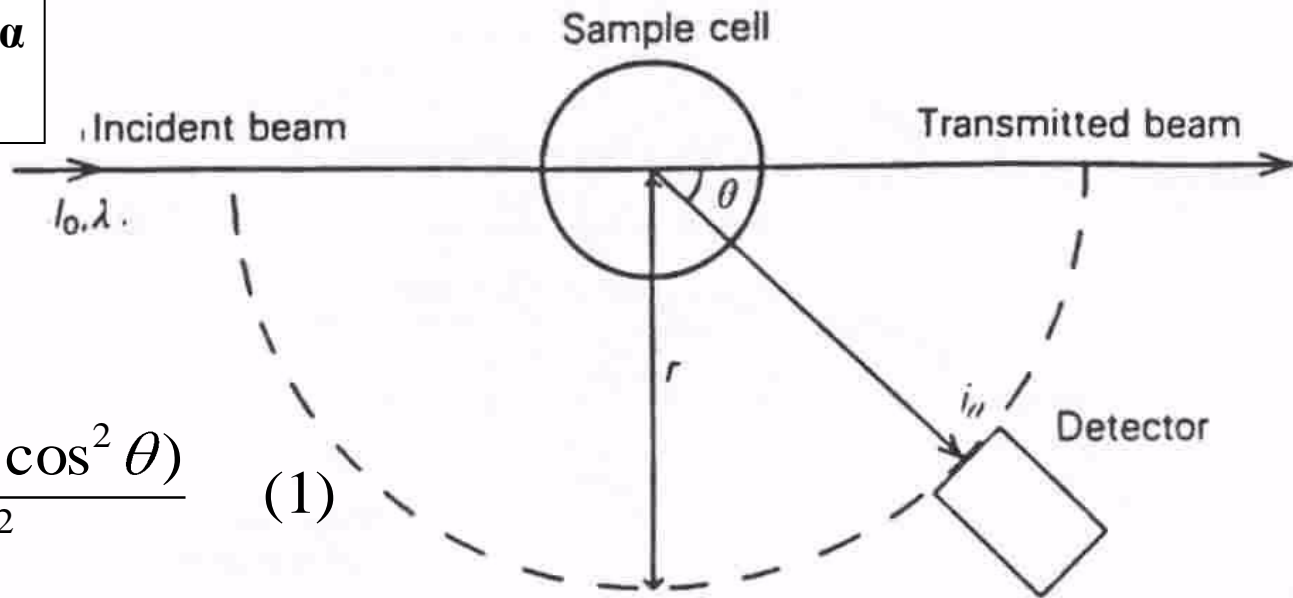
Με τεχνικές σκέδασης φωτός, προσδιορίζονται το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, \bar{M}_w , ο δεύτερος συντελεστής Virial, A_2 , και η μέση γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration), $\langle S^2 \rangle$

Το φως είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρικού και ενός μαγνητικού πεδίου κάθετα μεταξύ τους και στην διεύθυνση διάδοσης). Όταν φως πέφτει σε μόριο έχουμε ή απορρόφηση ή σκέδαση φωτός.

Απορρόφηση έχουμε όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει τέτοιες συχνότητες που να αντιστοιχούν σε ηλεκτρονικές, δονητικές ή περιστροφικές μεταπτώσεις του μορίου. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας αποτελεί τη βάση στην οποία στηρίζονται οι φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης.

Η σκέδαση φωτός οφείλεται σε ένα διαφορετικό φυσικό φαινόμενο. Κατά την αλληλεπίδραση του φωτός με τα μόρια είναι δυνατό να επάγεται η δημιουργία ηλεκτρικών διπόλων. Με άλλα λόγια το ηλεκτρονιακό νέφος μετατοπίζεται ως προς την αρχική του θέση με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα κέντρο αρνητικού φορτίου και ένα άλλο κέντρο θετικού φορτίου (τα πρωτόνια του πυρήνα), δηλαδή ένα ηλεκτρικό δίπολο. Το δίπολο αυτό ταλαντώνεται με συχνότητα όμοια με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Είναι όμως γνωστό ότι ένα ταλαντούμενο δίπολο είναι πηγή δευτερογενούς ακτινοβολίας. Αυτή η δευτερογενής ακτινοβολία εκπέμπεται προς όλες τις κατευθύνσεις και χαρακτηρίζεται ως σκεδαζόμενη ακτινοβολία. (ίδιο λ με την προσπίπτουσα, ελαστική σκέδαση = σκέδαση Rayleigh, διαφορετικό λ , ανελαστική σκέδαση και βάση για φασματοσκοπία Raman)

**Σκέδαση από μόρια
μικρού μεγέθους**



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

λ = μήκος κύματος του πολωμένου μονοχρωματικού φωτός

I_{θ} = η ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, που οφείλεται σε ένα μόνο μόριο

I_0 = η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

r = η απόσταση από το σκεδάζον σημείο (σχήμα 1)

θ = η γωνία υπό την οποία μετράται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

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

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

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

Η πολωσιμότητα δεν είναι ένα εύκολα μετρήσιμο πειραματικό μέγεθος, αλλά σχετίζεται με το δείκτη διάθλασης, που προσδιορίζεται πειραματικά πολύ ευκολότερα ($n =$ δείκτης διάθλασης αερίου και $n_0 =$ δείκτης διάθλασης κενού $= 1$):

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

$$n^2 - 1 = 4\pi(N/V)\alpha \quad (4) \text{ και } n = 1 + (dn/dc)c \quad (5)$$

$dn/dc = \eta$ μεταβολή του δείκτη διάθλασης με την συγκέντρωση.

Για μικρές c , ισχύει $(1 + c)^2 = 1 + 2c$ Επομένως: $n^2 \sim 1 + 2(dn/dc)c$ (6)

$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 (dn/dc)^2 c^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2 \left(\frac{N}{V}\right)} \quad (8) \quad \alpha = \frac{c}{2\pi} \left(\frac{dn}{dc}\right) \left(\frac{N}{V}\right)^{-1} \quad (7)$$

M : η μοριακή μάζα του αερίου
 N_A : ο αριθμός Avogadro

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

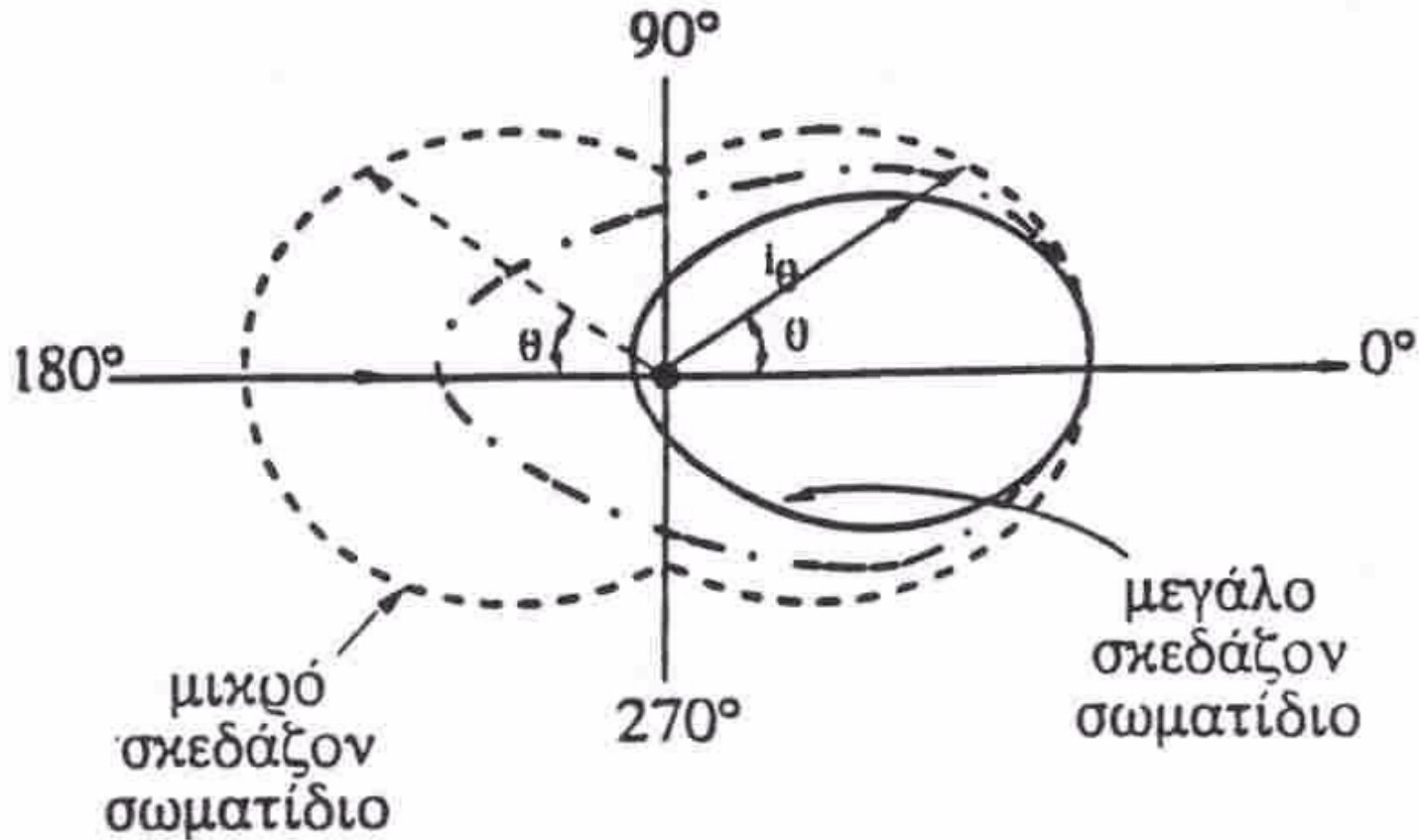
$$\frac{i_\theta}{I_0} = \frac{2\pi^2 (dn/dc)^2 M c (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2 N_A} \quad (10)$$

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

Εξίσωση Rayleigh
Εξάρτηση από το θ όχι το r
 (ελαστική σκέδαση μη πολωμένου φωτός από μικρά μόρια)

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

Η εξίσωση (12) περιγράφει την ελαστική σκέδαση μη πολωμένου φωτός από μικρά μόρια



Η κατανομή της έντασης του σκεδαζομένου φωτός για διάφορες γωνίες σκέδασης, σε δύο διαστάσεις. Η κατανομή είναι συμμετρική για μικρά μόρια ($i_\theta = i_{180-\theta}$), αλλά ασύμμετρη στα μεγάλα μόρια.

Σκέδαση από υγρά και διαλύματα μικρών μορίων

Από τα προηγούμενα αναμένεται μηδενική σκέδαση φωτός από καθαρά υγρά, διότι $dn/dc=0$ σε καθαρό υγρό. Το φως βρέθηκε πειραματικά ότι σκεδάζεται από καθαρά υγρά. Η εξήγηση δόθηκε από τη θεωρία διαταραχών των Smolukowski και Einstein. Τα υγρά δε χαρακτηρίζονται από τέλεια τάξη, ώστε η σκεδαζόμενη ακτινοβολία από τους επιμέρους σκεδαστές να εξουδετερώνεται, λόγω φαινομένων συμβολής. Εξαιτίας της κίνησης Brown παρατηρούνται τοπικές διακυμάνσεις της πυκνότητας του υγρού, δηλαδή σε μία δεδομένη χρονική στιγμή οι διάφοροι στοιχειώδεις όγκοι του υγρού δεν περιέχουν όλοι τον ίδιο αριθμό μορίων. Έτσι αυτές οι διαταραχές πυκνότητας οδηγούν σε μη μηδενικές τιμές του dn/dc και άρα σε μη μηδενική ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Στην περίπτωση των αραιών διαλυμάτων εμφανίζεται μία πρόσθετη αιτία για την εμφάνιση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, οι διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του διαλύματος. Όταν μελετούνται αραιά διαλύματα πολυμερών βασιζόμαστε στην επίδραση των διαλυμένων αλυσίδων στη σκεδαζόμενη ακτινοβολία.

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

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

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

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

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

$$\text{περίπτωση αραιών διαλυμάτων: } n^2 \approx n_0^2 + 2 n_0 (dn/dc)c \quad (17)$$

$$\delta\Delta\alpha = \left(\frac{n_0 (dn/dc) \delta V}{2\pi} \right) \delta c \quad (18) \quad \langle \delta\Delta\alpha \rangle = \left(\frac{n_0^2 (dn/dc)^2 \delta V^2}{4\pi^2} \right) \langle \delta c \rangle \quad (19)$$

Διαφύριση της (17)

Χρονικά μέση τιμή

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \theta) \delta V \langle \delta c \rangle}{\lambda^4} \quad (20)$$

$$\langle \delta c \rangle = \frac{RTc}{\delta V N_A \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right)} \quad (21) \quad \frac{\partial \pi}{\partial c} = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right) \quad (22)$$

Θεωρία των
δακυμάνσεων

$$\Delta R_\theta = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 (1 + \cos^2 \theta) c}{N_A \lambda^4 \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right)} \quad (23)$$

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (24) \quad \text{Ορισμός της οπτικής σταθεράς K}$$

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (+ \cos^2 \theta) = \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (25)$$

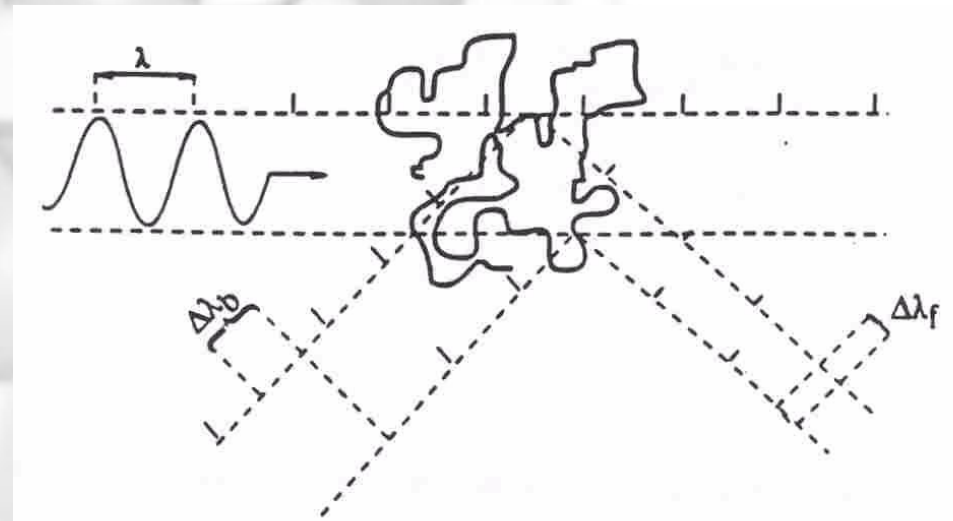
Σκέδαση φωτός από μεγάλα μόρια σε διάλυμα

Η εξίσωση (25) ισχύει για σκέδαση φωτός που οφείλεται σε μικρά μόρια διαλυμένα σε διαλύτη. Όταν το μέγεθος των διαλυμένων μορίων συγκρινόμενο με τα λ της I_0 είναι αυξημένο, έχουμε αποκλίσεις από την (25).

Συγκεκριμένα οι αποκλίσεις ισχύουν όταν: Διαστάσεις $\geq \left(\frac{\lambda}{20}\right)n_0$

Οι μακρομοριακές αλυσίδες έχουν συνήθως διαστάσεις συγκρινόμενες του $(\lambda/20)n_0$ με αποτέλεσμα να μη μπορούν να θεωρηθούν ως σημειακοί σκεδαστές. Αντίθετα τα διαφορετικά σημεία του μακρομορίου μπορούν να δράσουν ως ανεξάρτητοι σκεδαστές, αλλά τα σκεδαζόμενα κύματα, λόγω φαινομένων συμβολής εξασθενούν. Αυτή η εξασθένιση είναι μηδενική σε $\theta=0^\circ$, αλλά αυξάνει με την αύξηση της γωνίας παρατήρησης. Η κατανομή της I_θ ως προς την γωνία παρατήρησης δεν είναι συμμετρική.

Για αντιμετώπιση της γωνιακής μείωσης της I_θ εισήχθη ο συντελεστής σκέδασης σωματιδίων, $P(\theta)$, ο λόγος των τιμών ΔR σε γωνίες θ και 0° . Για μικρά μόρια $P(\theta)=1$ για όλες τις γωνίες.



Φαινόμενο συμβολής λόγω διαφοράς φάσης. Για τα μεγάλα μακρομόρια πάντα $\Delta R_\theta < \Delta R_{\theta=0}$

$$P(\theta) = \frac{\Delta R_\theta}{\Delta R_{\theta=0}} \quad (26)$$

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \langle + \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (25)$$

↓ (26)

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} \langle + \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{P(\theta)M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (27)$$

Ο Debye έδειξε ότι ο $P(\theta)$ εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των σκεδαστών και συγκεκριμένα για μονοδιάσπαρτα τυχαία σπειρώματα (Gaussian coils) ισχύει:

$$P(\theta) = \frac{2}{u^2} \left[-u - \langle -u \rangle \right] \quad (28)$$

$$\text{όπου } \mathbf{u} = \mathbf{q}^2 \langle \mathbf{s}^2 \rangle \quad (29)$$

$$\mathbf{q} = \frac{4\pi \mathbf{n}_0 \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad (30)$$

\mathbf{q} είναι το διάνυσμα της σκέδασης και $\langle \mathbf{s}^2 \rangle$ η γυροσκοπική ακτίνα

Για το $P(\theta)$ και στο όριο των μικρών γωνιών, όπου το γεωμετρικό σχήμα δεν επηρεάζει σημαντικά την τιμή του $P(\theta)$, ισχύει η σχέση:

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2 \mathbf{n}_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle \mathbf{s}^2 \rangle \quad (31)$$

Για μικρές τιμές x ($0 < x < 1$) ισχύει προσεγγιστικά: $\frac{1}{1-x} \cong 1 + x$

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{1}{P(\theta)} = \frac{1}{1 - \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle} = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \quad (32)$$

(27)

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) \cong \frac{1}{M} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle \right) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (33)$$

Σε δείγματα με πολυμοριακότητα, το M της (33) ταυτίζεται με την μέση τιμή $\langle M_w \rangle$ και η γυροσκοπική ακτίνα με την z-μέση τιμή. Για αραιά διαλύματα πολυμερών:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) \cong \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \right) + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (34)$$

Περιγράφεται λοιπόν μια 3D-επιφάνεια με δύο μεταβλητές, c και θ . Για διευκόλυνση, χρήση της μεθόδου κατά Zimm. Μέτρηση του I_θ σε διαφορετικές θ για διαφορετικές c και φτιάχνεται το διάγραμμα:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = f \left[\sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \beta c \right] \quad (\beta = \text{σταθερά})$$

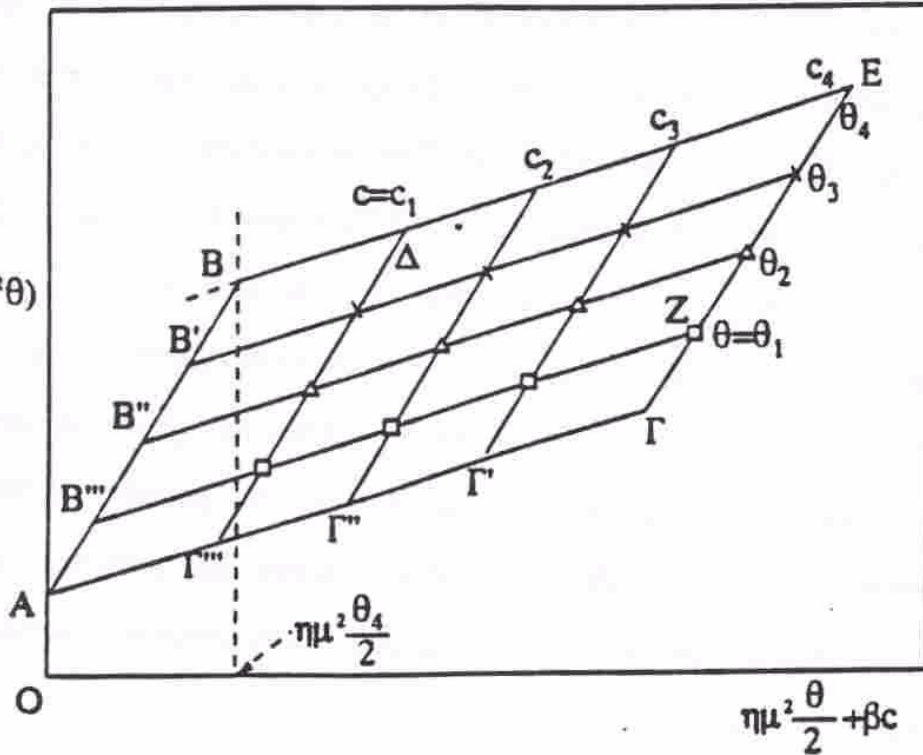
Για $c = \text{σταθερό}$ η (34) δίνει ευθεία γραμμή, όπως και για $\theta = \text{σταθερό}$. Λαμβάνεται ευθεία για την οριακή τιμή $\theta \rightarrow 0$ και για διάφορες συγκεντρώσεις (ευθεία ΑΓ) και αντίστοιχα ευθεία για την οριακή περίπτωση $c \rightarrow 0$ και για διάφορες γωνίες (ευθεία ΑΒ). Είναι σαφές ότι η οριακή τιμή για $\theta=0$ και $c=0$ είναι το $1/M_w$. Όταν η γωνία είναι ίση με μηδέν (ευθεία ΑΓ) η (34) ανάγεται στην:

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + 2A_2c \quad (35)$$

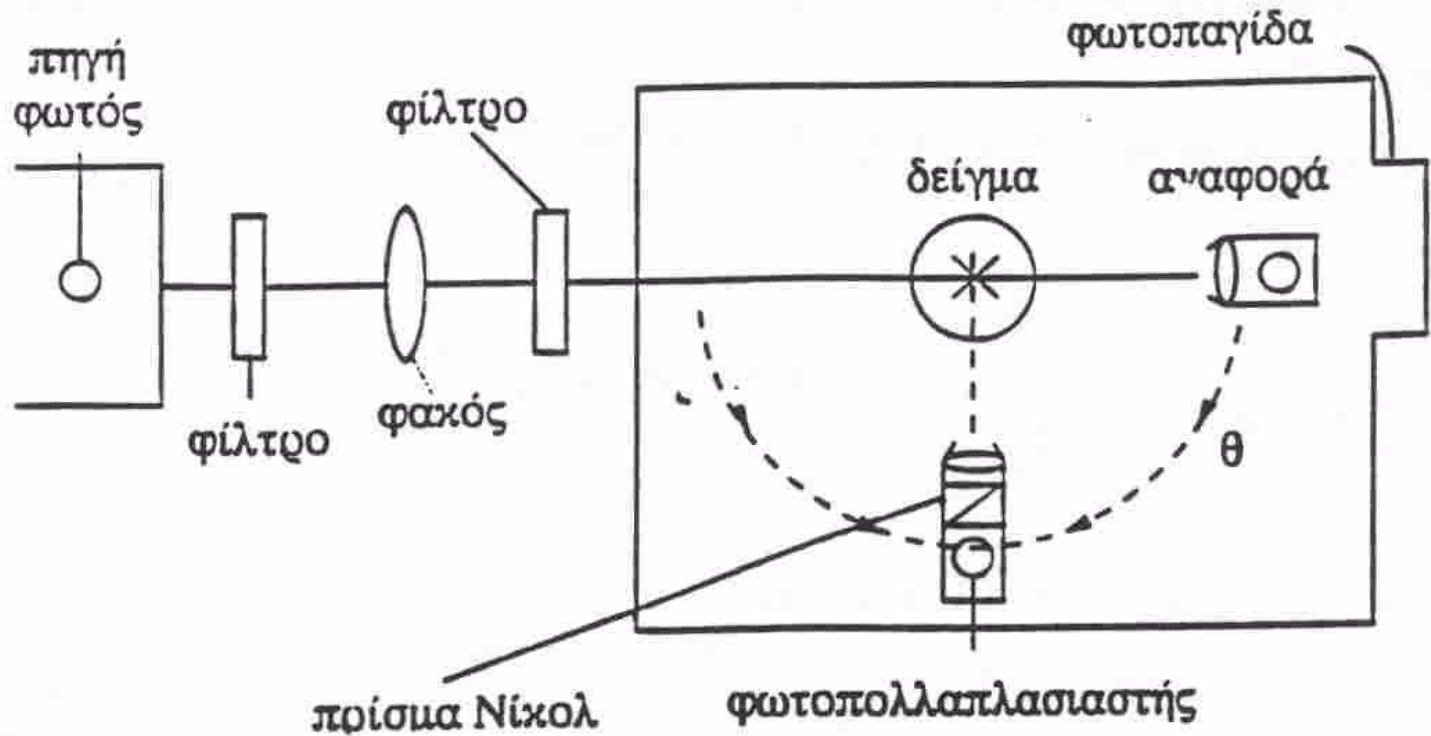
$\text{κλίση της ΑΓ} = 2A_2$

Στην οριακή περίπτωση $c \rightarrow 0$ η (34) ανάγεται στην:

$$\text{κλίση της ΑΒ} = \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z$$



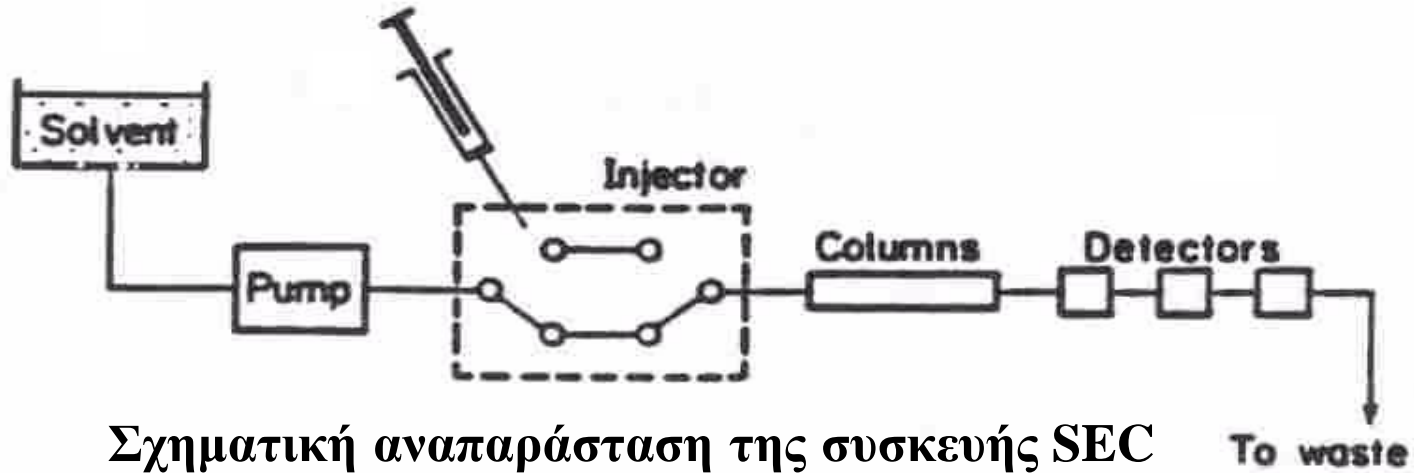
$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} (1 + \cos^2 \theta) = \frac{1}{M_w} + \frac{16\pi^2 n_0^2 \sin^2(\theta/2)}{3\lambda^2} \langle s^2 \rangle_z \quad (36)$$



Τυπική διάταξη οργάνου μέτρησης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

Από την εξίσωση (34) όταν γίνονται μετρήσεις σε μικρές γωνίες τότε μπορεί να προσδιοριστούν τα M_w και A_2 . Όταν συνδυάζεται με χρήση μονοχρωματικής πηγής ακτινοβολίας χαρακτηρίζεται ως σκέδαση laser σε μικρές γωνίες (low angle laser light scattering, LALLS). Με τη μέθοδο αυτή δε μπορεί να προσδιοριστεί η γυροσκοπική ακτίνα των πολυμερών, αλλά είναι δυνατό εύκολα και γρήγορα να υπολογιστούν τα M_w και A_2 . Απαραίτητη η απομάκρυνση σκόνης (διαφορετικά συνεισφορά στην μετρούμενη I_θ , άρα σφάλμα). Τα μοριακά βάρη καλύπτουν μεγάλα όρια. Εξάρτηση από το dn/dc (όσο μεγαλύτερο τόσο ακριβέστερος ο υπολογισμός του I_θ).

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ

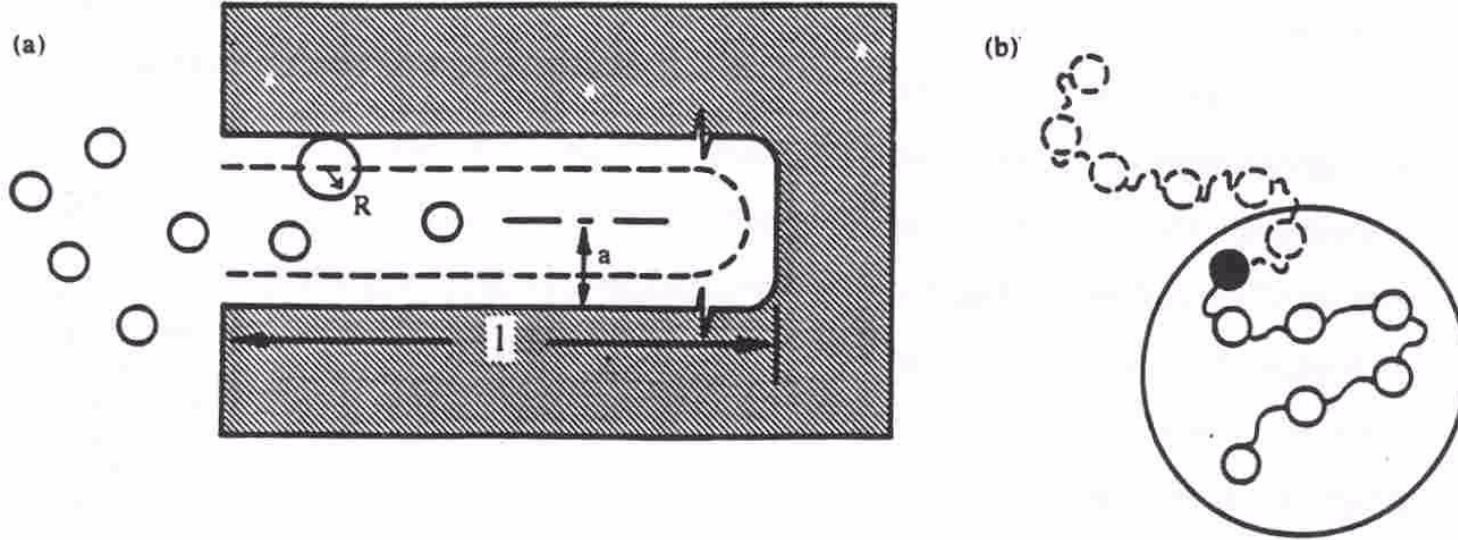


Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής SEC

Αραιό διάλυμα πολυμερούς ενίεται σε ποσότητα διαλύτη σταθερής ροής, η οποία εξασφαλίζεται από κατάλληλη αντλία. Το πολυμερές παρασύρεται από το διαλύτη στις στήλες του οργάνου, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία διαχωρισμού. Οι στήλες περιέχουν τη στατική φάση, δηλαδή κόκκους από πορώδες υλικό. Τα μικρά μόρια περνούν τόσο μεταξύ των κόκκων, όσο εισχωρούν μέσα στους πόρους των κόκκων με αποτέλεσμα να καθυστερεί η έκλουση τους από τη στήλη. Αντίθετα τα μεγάλα σωματίδια με διαστάσεις μεγαλύτερες από το μέγεθος των πόρων δε μπορούν να διέλθουν μέσα απ' αυτούς με συνέπεια να κινούνται μόνο μεταξύ των κόκκων και να εκκλύονται πρώτα.

Ο συνολικός όγκος που περιέχεται σε ένα σύστημα SEC, από την αρχή, είναι το άθροισμα του κενού όγκου, V_0 (όγκος που βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους) και του εσωτερικού όγκου, V_i (όγκος που καταλαμβάνουν οι πόροι). Ο όγκος του διαλύτη που χρειάζεται για την έκλουση ενός πολυμερούς χαρακτηρίζεται ως όγκος έκλουσης, V_e (elution ή retention volume) και δίνεται από την εξίσωση: $V_e = V_0 + KV_i$, K =κλάσμα εσωτερικού όγκου πόρων που καταλαμβάνονται από το πολυμερές. $K=1$, μικρά και $K=0$ μεγάλα μόρια.

Η K λέγεται και σταθερά κατανομής ενός συστατικού μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Έτσι αν c_1 η συγκέντρωση ενός συστατικού στο εσωτερικό των πόρων και c_0 στον κενό χώρο μεταξύ των κόκκων τότε θα ισχύει: $K = c_1/c_0$, εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πόρων και των διαλυμένων συστατικών.



Έστω ότι τα διαλυμένα μόρια είναι σφαιρικά με ακτίνα R και οι πόροι του υλικού της στήλης είναι κυλινδρικοί με ακτίνα a και μήκος l . Φαινόμενα αποκλειόμενου όγκου παρεμποδίζουν το κέντρο μάζας των σφαιρικών διαλυμένων σωματιδίων να πλησιάζουν το τοίχωμα του κυλινδρικού πόρου σε απόσταση μικρότερη του R . Έτσι τα κέντρα βάρους των διαλυμένων σωματιδίων καταλαμβάνουν τον όγκο ενός μικρότερου κυλίνδρου, ακτίνας $a-R$. Ο αποκλεισμός μέρος του όγκου του πόρου ευθύνεται για την διαφορετική συγκέντρωση εντός και εκτός πόρου. Ισχύει λοιπόν ότι: $K = \pi(a-R)^2 l / \pi a^2 l = (a-R)^2 / a^2$

Τα μακρομόρια μπορούν να θεωρηθούν ότι αποτελούνται από μικρές σφαίρες συνδεδεμένες μεταξύ τους, όπως οι χάντρες στο κομπολόι. Στο σχήμα δίνονται δύο διαμορφώσεις ενός μακρομορίου. Αυτές είναι πιθανές σε διάλυμα, αλλά μόνο αυτή που παριστάνεται με τη συμπαγή γραμμή είναι εφικτή εντός του πόρου (συμβολίζεται με κλειστό κύκλο).

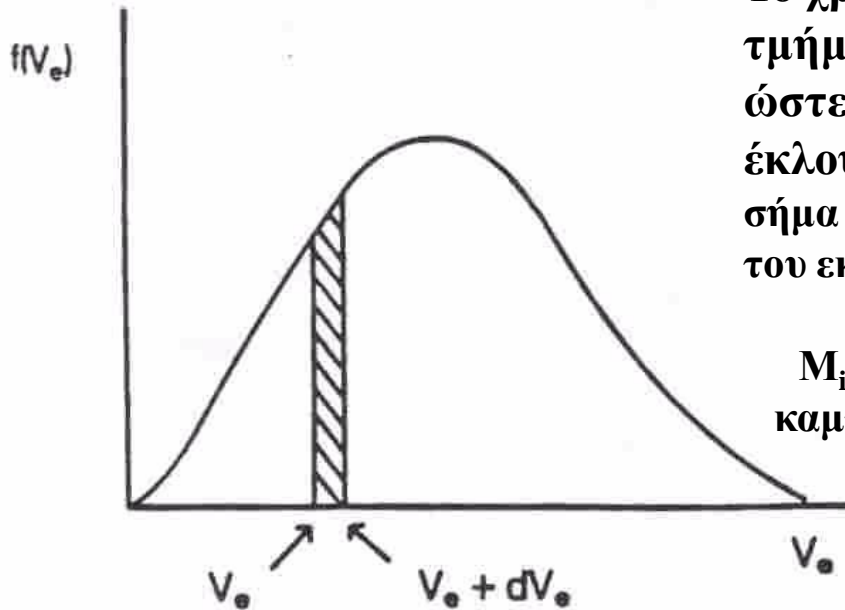
Unregister Version

Flash/SWF to GIF/AVI converter - unregister version

www.minihttpserver.net

Καμπύλη βαθμονόμησης – Προσδιορισμός \overline{M}_n , \overline{M}_w και I

Η SEC δεν είναι απόλυτη μέθοδος, εξαιτίας της σύνδεσης μεταξύ μεγέθους και μοριακού βάρους μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των μέσων ΜΒ των πολυμερών. Η σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e είναι γραμμική. Έτσι χρησιμοποιώντας δείγματα γνωστού μοριακού βάρους και μετρώντας τον όγκο έκλουσής τους μπορεί να κατασκευαστεί η καμπύλη αναφοράς. Ο όγκος έκλυσης όμως δεν εξαρτάται άμεσα από το μοριακό βάρος, αλλά από το μέγεθος των μακρομορίων, άρα τα δείγματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα αγνώστου μοριακού βάρους δείγματα πρέπει να έχουν την ίδια χημική σύσταση και την ίδια αρχιτεκτονική και οι μετρήσεις των όγκων έκλυσης σε όλα τα δείγματα να γίνονται υπό τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες (ροή διαλύτη, θερμοκρασία κλπ).

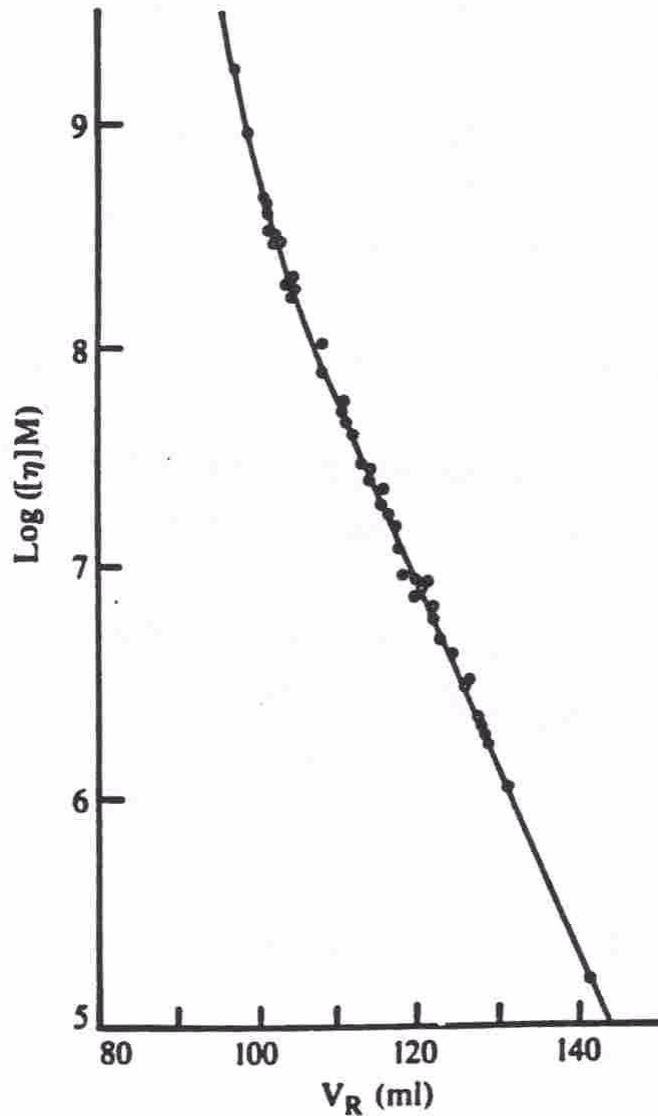


Το χρωματογράφημα χωρίζεται σε N στοιχειώδη τμήματα. Κάθε τέτοιο τμήμα i είναι τόσο στενό, ώστε να χαρακτηρίζεται από ένα ορισμένο όγκο έκλυσης, $V_{e,i}$ και ύψος h_i . Πρέπει να τονιστεί ότι το σήμα που παρέχει ο ανιχνευτής είναι ανάλογο του βάρους του εκλουόμενου συστατικού. Έτσι :

$$h_i = w_i = N_i M_i$$

M_i το μοριακό βάρος του συστατικού i. Με βάση την καμπύλη αναφοράς μπορεί να γίνει αντιστοιχία σε κάθε $V_{e,i}$ ενός M_i .

Αποκλειόμενος όγκος σωματιδίου είναι ο όγκος στον οποίο δεν μπορεί να εισέλθει το κέντρο βάρους 2ου σωματιδίου.

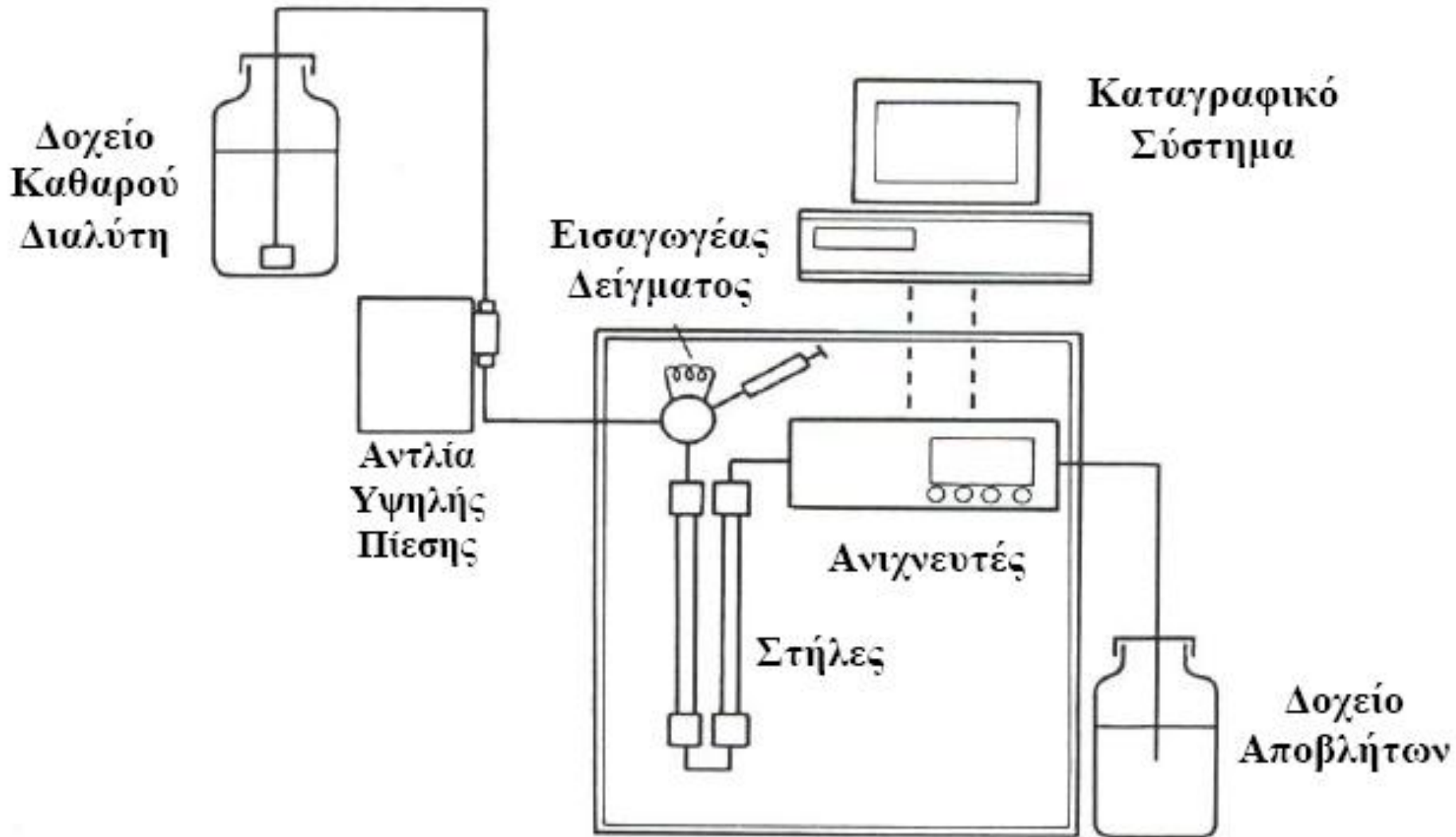


Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς και τα προς ανάλυση πολυμερή έχουν ίδια σύσταση και δομή. Η καμπύλη αναφοράς πρέπει να κατασκευάζεται από πρότυπα πολυμερή, δηλαδή από δείγματα με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Κάτι τέτοιο όμως είναι εξαιρετικά δύσκολο να συμβεί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

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

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

Σχηματικό διάγραμμα συσκευής SEC



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ

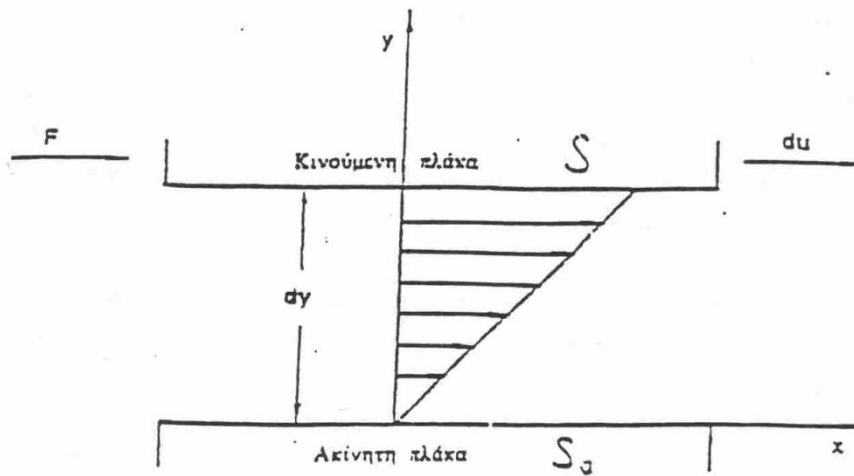


Χρωματογραφία
Αποκλεισμού Μεγεθών
(SEC) με Ανιχνευτές RI &
UV



Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών
(SEC) με Ανιχνευτές RI & DALS

ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ



Το ιξώδες ενός υγρού αντικατοπτρίζει την αντίσταση του στη ροή. Έστω λεπτό στρώμα υγρού τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες, που έχουν επιφάνεια A και απέχουν απόσταση dy . Θεωρείται ότι η κάτω πλάκα είναι ακίνητη, ενώ η επάνω κινείται με ταχύτητα du , με την επίδραση μίας δύναμης F . Αν η ροή παραμένει στρωτή οι διαδοχικές στοιβάδες του υγρού κινούνται με καθορισμένη ταχύτητα η μία προς την άλλη. Έτσι το στοιχειώδες στρώμα υγρού που εφάπτεται της ακίνητης επιφάνειας παραμένει ακίνητο. Στις διαδοχικές στοιβάδες του υγρού ο λόγος du/dy παραμένει σταθερός και έτσι ισχύει:

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

$$\eta = \text{απόλυτο ιξώδες ή απλά ιξώδες} \quad (1)$$

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

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

Ειδικό ιξώδες, η_{sp} :

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

και κατά συνέπεια:

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

Ανηγμένο ιξώδες, η_{red} : εκφράζει το λόγο του ειδικού ιξώδους προς τη συγκέντρωση του διαλύματος:

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

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

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

Προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους

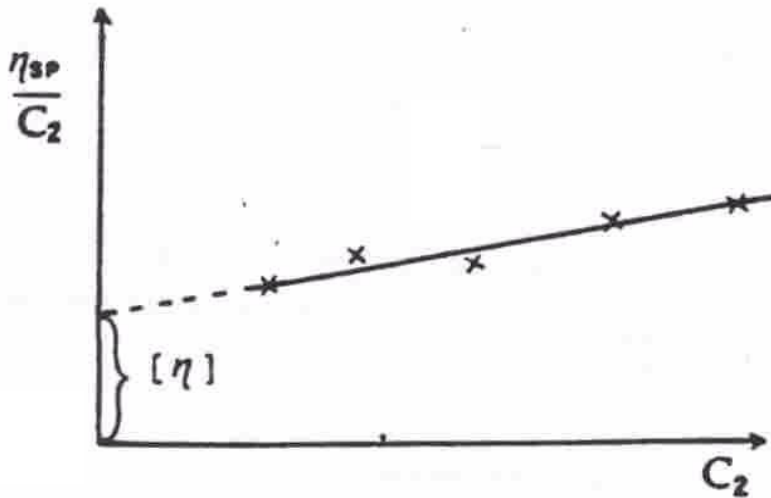
Η πιο γνωστή εξίσωση είναι η εξίσωση Huggins:

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

όπου k_H είναι η σταθερά Huggins. Για αραιά διαλύματα ισχύει η απλούστερη εξίσωση:

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

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



α) Η τιμή της k_H είναι ίση με $1/3$ σε καλούς διαλύτες, ενώ σε κακούς διαλύτες παίρνει τις τιμές $0,5-1$. Κατά συνέπεια η k_H αποτελεί ένα μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη.

β) το μέγεθος της k_H επηρεάζεται από την κατανομή μοριακών βαρών, το μοριακό βάρος των πολυμερών, τη θερμοκρασία και την ύπαρξη διακλαδώσεων.

γ) η k_H είναι ευαίσθητη στο σχηματισμό συσσωματωμάτων.

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

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

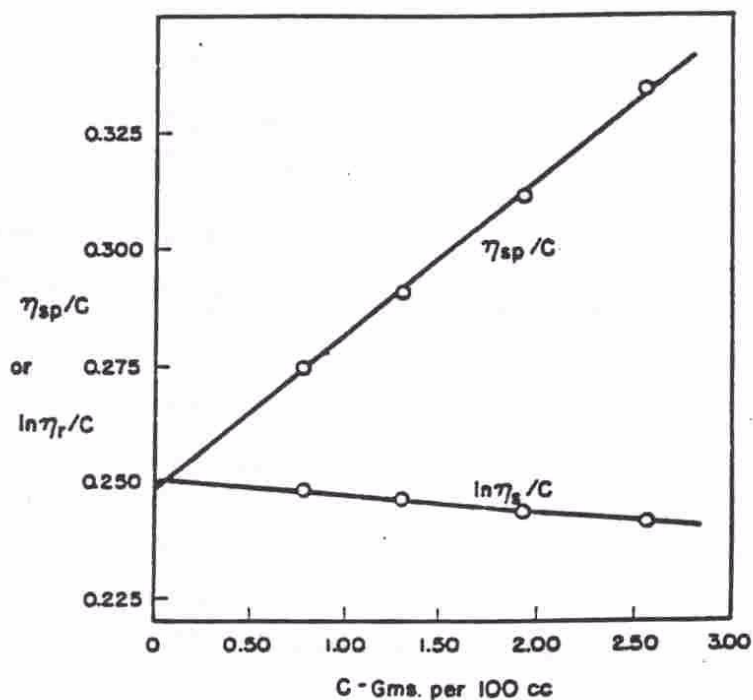
όπου k_K είναι η σταθερά Kraemer. Και στην περίπτωση αυτή, όταν χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα η εξίσωση (9) μπορεί να απλοποιηθεί:

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

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

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

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



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

όπου K είναι μία σταθερά σε ορισμένη θερμοκρασία και σύστημα πολυμερούς-διαλύτη. Η σχέση ισχύει μόνο για πλήρως εκτεταμένα μακρομόρια και έτσι αντ' αυτής χρησιμοποιείται η εξίσωση που προτάθηκε από τους

$$\text{Mark-Houwink-Sakurada: } [\eta] = KM^a \quad (15)$$

όπου K και a είναι οι σταθερές Mark-Houwink. Για τα περισσότερα πολυμερή η τιμή του a κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,5 και 1. Σε διαλύτες θ η τιμή του a είναι 0,5 ενώ αυτή αυξάνεται όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης. Για άκαμπτα μακρομόρια η τιμή του a τείνει στην τιμή 1.

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

$\log[\eta] = f(\log M)$ είναι ευθεία από την οποία μπορούν να προσδιοριστούν οι K και a .

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ
ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

ΣΚΕΛΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ
ΥΠΟ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ

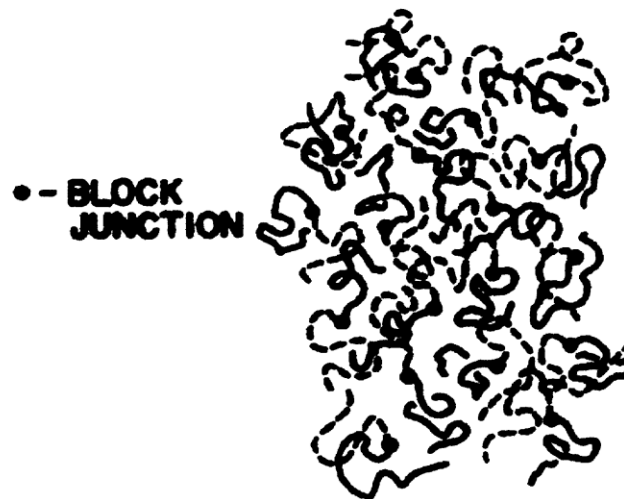
ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ
(TEM)

ΣΑΡΩΣΗΣ
(SEM)

ORDERED



DISORDERED



Στην Επιστήμη Πολυμερών ο όρος “μορφολογία” αντιστοιχεί στην δομή και οργάνωση των συστατικών σε κλίμακα μεγαλύτερη της διαμόρφωσης των ατόμων αλλά μικρότερης σε μέγεθος και σχήμα όσον συγκρίνεται με ολόκληρο το δείγμα.

ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΙΚΡΟΦΑΣΕΩΝ

Η σχέση που ισχύει για την ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης ΔG^M στην περίπτωση των ιδανικών διαλυμάτων ($\Delta H^M = 0$) είναι η εξής:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = -T\Delta S^M = kT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)$$

k = σταθερά, T = θερμοκρασία σε Kelvin, N_1, N_2 = αριθμός μορίων συστατικού 1, 2 και x_1, x_2 = γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών 1 και 2.

Νόμος Raoult: Ένα μίγμα είναι ιδανικό όταν η ενεργότητα κάθε συστατικού στο μίγμα είναι ίση με το γραμμομοριακό του κλάσμα. Ισχύει μόνο όταν τα δύο συστατικά έχουν μόρια συγκρίσιμου μεγέθους, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομοίων και μη μορίων είναι ίσες και τα μόρια ανταλλάσσουν θέσεις χωρίς μεταβολή της συνολικής ενέργειας του συστήματος ($\Delta H^M = 0$).

Η περίπτωση των ιδανικών διαλυμάτων είναι σπάνια έως απίθανη οπότε στα υπό εξέταση διαλύματα (πολυμερές + διαλύτης) ισχύει:

$$\Delta H^M \neq 0 = kT \chi N_1 \phi_2$$

χ είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο διαφορετικών συστατικών και λέγεται *παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins*. Άρα θα ισχύει ότι:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M = kT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1 \phi_2 \chi)$$

Απλούστερη περίπτωση: Μίγμα δύο ομοπολυμερών

$$\Delta H_M = RT\chi_1 n_1 \phi_2$$

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων, T = θερμοκρασία, n_1 = moles του συστατικού 1, ϕ_2 = κλάσμα όγκου του συστατικού 2, χ = Flory-Huggins παράμετρος αλληλεπίδρασης (ενέργειες αλληλεπίδρασης μεταξύ των τμημάτων, έχει θετικές τιμές και εξαρτάται της θερμοκρασίας)

$$\chi \sim \alpha T^{-1} + \beta$$

Για μίγματα με θετική ενθαλπία ανάμιξης: $\Delta H_M = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$

δ_1 και δ_2 είναι οι παράμετροι διαλυτότητας, V είναι ο μοριακός όγκος του μίγματος

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Η εξίσωση υπολογίζει τις πιθανές διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων. Εάν το μοριακό βάρος αυξάνεται τα moles μειώνονται οδηγώντας και σε μείωση του ΔS_M . Εφόσον ισχύει πάντα ότι $\Delta H_M > 0$ παρατηρείται διαχωρισμός μικροφάσεων.

Οι δύο πρώτοι παράγοντες, ϕ_i και n_i , σχετίζονται με τη σύσταση του πολυμερισμού και επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης. Ο παράγοντας χ αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο ομοπολυμερών.

Από τα παραπάνω: $\Delta S^M \sim 1/N$ ($N = N_A + N_B$, $n = m/MB = m/Nm_0$)

$$\Delta H^M \sim \chi$$

Αφού πάντα $\chi \ll N$ ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από το γινόμενο χN

Για συμπολυμερή (π.χ. απλούστερη περίπτωση τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή) η κατάσταση είναι διαφορετική λόγω του κομβικού σημείου μεταξύ των αλυσίδων A και B

$$\Delta S_{total} = \Delta S_M + \Delta S_j$$

ΔS_j = Μεταβολή της εντροπίας λόγω εντοπισμού του κομβικού σημείου στην επιφάνεια που χωρίζει τις δύο φάσεις.

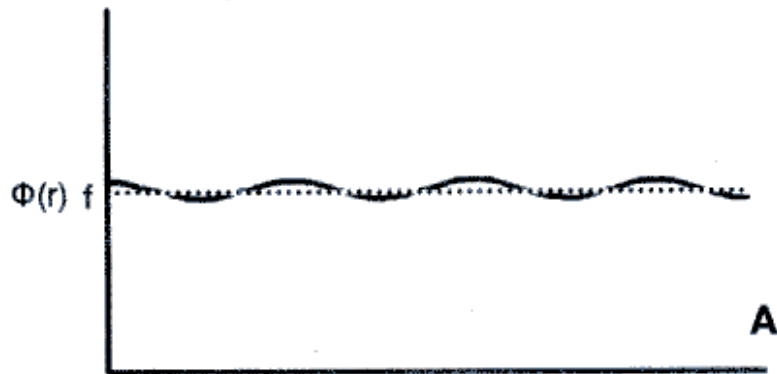
Σε κατάσταση ισορροπίας οι αλυσίδες τοποθετούνται ώστε το σύστημα να εμφανίζει ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Αύξηση του χ και του N οδηγεί σε μείωση ετεροεπαφών και σε τοπικό διαχωρισμό των συστατικών που αποκαλείται διαχωρισμός μικροφάσεων.

Αν χ και N πολύ μικρά τότε ανοργάνωτη κατάσταση

Για γραμμικό συμπολυμερές η μετάπτωση από την ανοργάνωτη στην οργανωμένη κατάσταση (ODT) ισχύει όταν $\chi N \sim 10$.

Η μορφολογία καθορίζεται από τους εντροπικούς και ενθαλπικούς όρους που συνιστούν την εξίσωση της ολικής ελεύθερης ενέργειας. Ο ενθαλπικός ευνοεί την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της επιφάνειας ενώ ο εντροπικός σχετίζεται με την δομή των φάσεων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας.

Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL)



Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL)



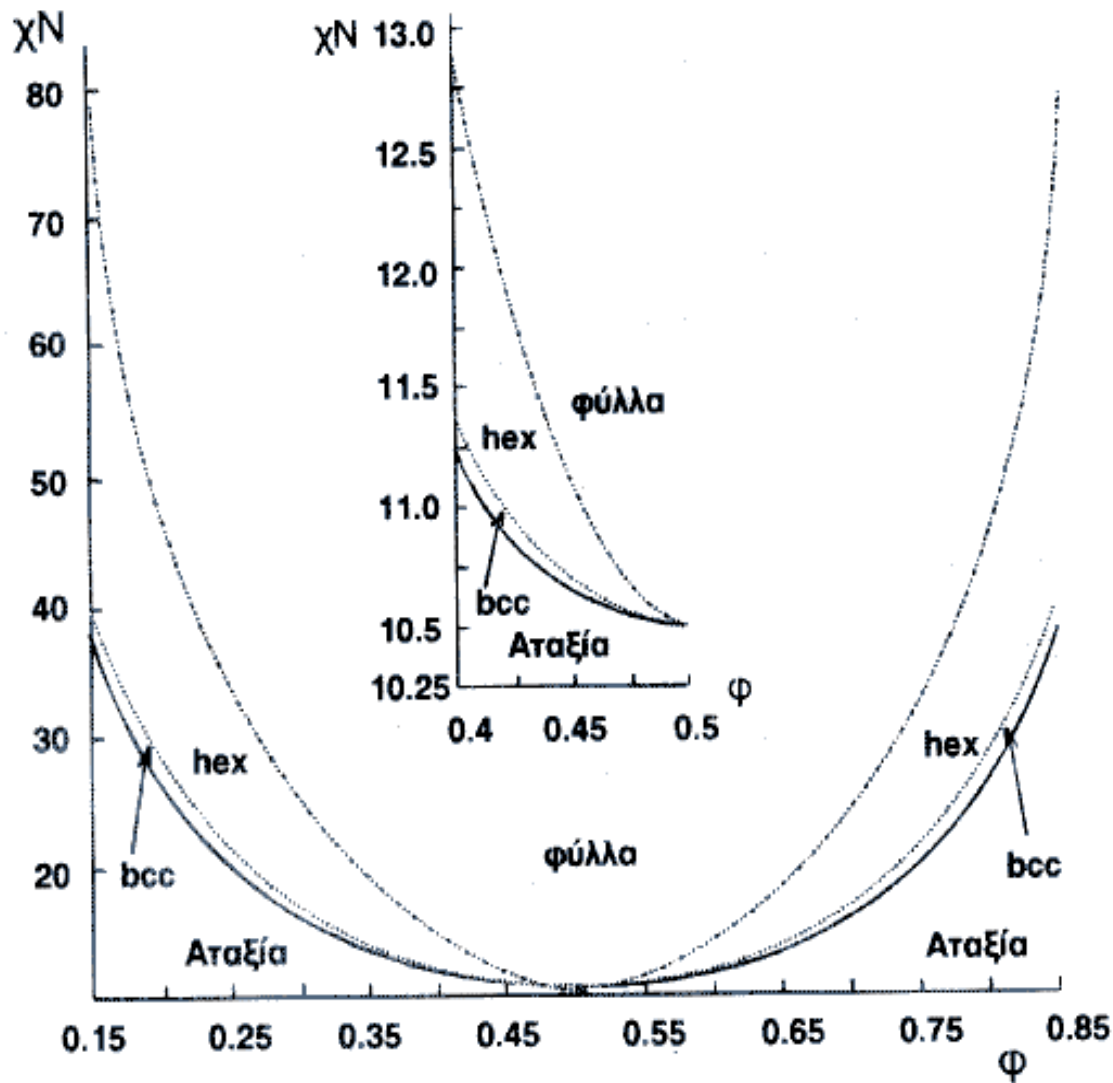
Θεωρητικά προφίλ σύστασης σε απόσταση r εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για φυλλοειδή δομή

$\Phi(r)$ = σύσταση σε απόσταση r

f = μακροσκοπική σύσταση δείγματος

$\chi N > 10$, παρατηρείται μετάπτωση από την αταξία στην οργάνωση. Κατά τη μετάπτωση αυτή, οι αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά ασθενείς και εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στη περιοχή αυτή εμφανίζεται σαν διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο, και στη περίπτωση του συμμετρικού συμπολυμερούς με δύο συστάδες η διακύμανση αυτή περιγράφεται όπως και μια ημιτονοειδής συνάρτηση.

$\chi N \gg 10$, μεσεπιφάνειες πολύ μικρού πάχους διαχωρίζουν καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών με σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα. Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από την μία στην άλλη η σύσταση μεταβάλλεται απότομα.



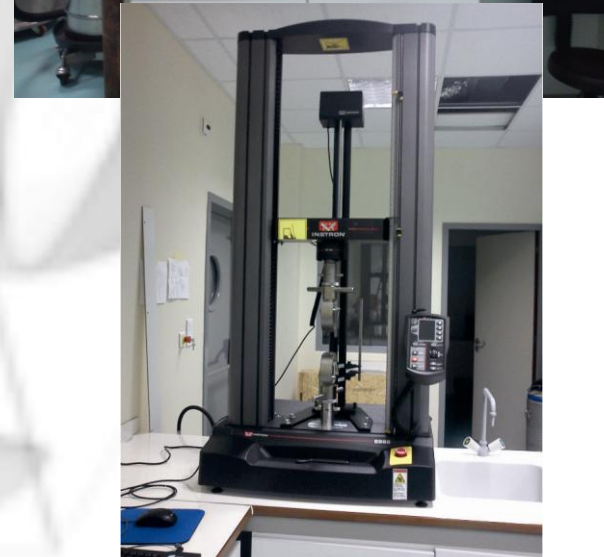
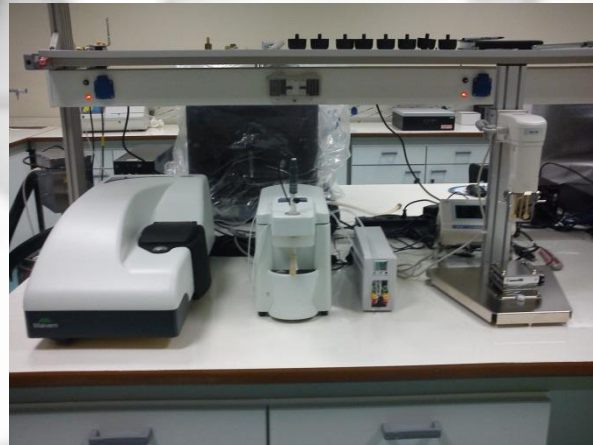
Στο WSL βασική η θεωρία του Liebler, που κατάφερε να σχεδιάσει το διάγραμμα φάσεων ενός συμπολυμερούς κοντά στο ODT ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου ϕ και του γινομένου χN .

Η θεωρία αυτή προβλέπει ένα κρίσιμο σημείο (critical point):

$$(\chi N)_c = 10.5 \text{ και } \phi_c = 0.5$$

όπου το τήγμα του συμπολυμερούς με δύο συστάδες αναμένεται να υποστεί μία μετάπτωση 2ης τάξης από την αταξία στην φυλλοειδή μορφολογία.

Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες στο όριο ασθενούς διαχωρισμού. Η μορφολογία κάθε φορά προκύπτει από την σύσταση (ϕ), την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins (χ) και τον βαθμό πολυμερισμού (N). Στο εσωτερικό σχήμα παρουσιάζεται μεγέθυνση κοντά σε κλάσμα όγκου 0.5.





Εισαγωγή στην Μικροσκοπία

Τα τελευταία 50 χρόνια είχαν αναπτυχθεί 2 είδη ηλεκτρονικών μικροσκοπίων: Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης- *transmission electron microscope (TEM)* και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης-*scanning electron microscope (SEM)*.

Χρησιμοποιούνται μαγνητικοί φακοί με σκοπό να εστιάσουν μία δέσμη ηλεκτρονίων στο εξεταζόμενο δείγμα.

Τα ηλεκτρόνια που χρησιμοποιούνται έτσι έχουν ένα μήκος κύματος ($<0,1\text{nm}$) μέχρι και 100,000 φορές μικρότερο από το ορατό φως ($\sim 560\text{nm}$). Το αποτέλεσμα είναι ότι μπορούν να διακρίνουν αντικείμενα μέχρι 400-1000 φορές καλύτερα από τα απλά οπτικά μικροσκόπια και 200,000 φορές καλύτερα από το ανθρώπινο μάτι, με μεγενθύνσεις 1 εκατομμύριο φορές χωρίς απώλεια λεπτομέρειας.

Το μόνο πρόβλημα είναι ότι το ανθρώπινο μάτι δεν μπορεί να δει αυτά τα μήκη κύματος, συνεπώς χρειάζεται μία οθόνη (π.χ. σαν τηλεόρασης ή ειδικό φωτογραφικό φιλμ) στο οποίο η πρόσκρουση των ηλεκτρονίων θα μετατρέπεται σε εκπομπή ορατής ακτινοβολίας.

Η χρήση ηλεκτρονίων αντί π.χ. ακτίνων X επιβάλλεται γιατί είναι απαραίτητο να εστιάσουμε την ακτινοβολία και ενώ οι ακτίνες X αλληλεπιδρούν ασθενώς με την ύλη και δεν μπορούν να εστιαστούν, δέσμες ηλεκτρονίων μπορούν να εστιαστούν με τη βοήθεια κατάλληλων μαγνητικών πεδίων.

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία (electron microscopy) κάνει χρήση των ιδιοτήτων των ηλεκτρονίων καθώς αυτά οπισθοσκεδάζονται από ένα σώμα ή διέρχονται μέσα από αυτό. Η υπεροχή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε σχέση με ένα οπτικό στηρίζεται στα εξής:

Ένα οπτικό μικροσκόπιο επιτρέπει μεγέθυνση εκατοντάδων φορές. Ωστόσο η ελάχιστη λεπτομέρεια που μπορεί να διακριθεί είναι περίπου 200 nm , όριο το οποίο το θέτει η κυματική φύση του ορατού φωτός και το ελάχιστο μήκος κύματος του. Αντιθέτως, ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο εκμεταλλεύεται τη κυματική φύση των ηλεκτρονίων σε μήκη κύματος πολύ μικρότερα. Είναι γνωστό ότι η σχέση μήκους κύματος και ορμής ή ενέργειας δίνεται από τον τύπο:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{hc}{E}$$

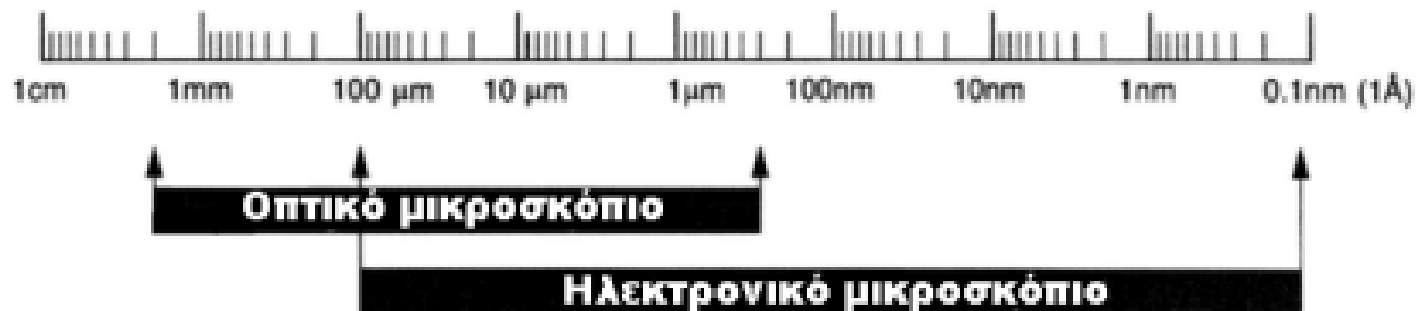
όπου h η σταθερά του Planck , p η ορμή και E η ενέργεια. Για ηλεκτρόνια ενέργειας 3600 eV και σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο το μήκος κύματος ισούται με 0,02 nm . Βέβαια η τελική μέγιστη ανάλυση είναι μικρότερη, της τάξεως του 0,1 nm καθώς υπεισέρχονται περιορισμοί από τη κατασκευή του οργάνου. Στο επόμενο σχήμα βλέπουμε τις διαφορές μεταξύ οπτικών μικροσκοπίων και ηλεκτρονικών όσων αφορά τη μέγιστη διακριτικότητα όπου μπορούν να επιτύχουν.

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Μικροσκόπια αυτής της κατηγορίας είναι τα εξής:

- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης ή διέλευσης ή διαπερατότητας (transmission electron microscope, TEM)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης (high resolution transmission electron microscope, HRTEM)
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διερχόμενης δέσμης (scanning transmission electron microscope, STEM)

Σύγκριση διακριτικής ικανότητας οπτικών και ηλεκτρονικών μικροσκοπίων



Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

Στο **TEM** ένα λεπτό δείγμα βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια και ανάλογα με τη σύσταση διαφόρων τμημάτων του δείγματος, αυτά διαδίδουν (διαπερνούν τα ηλεκτρόνια), σκεδάζουν ή απορροφούν τα ηλεκτρόνια. Η εικόνα που δημιουργείται σε μία φωτογραφική πλάκα είναι η οπτική απεικόνιση αυτών των αλληλεπιδράσεων και χρησιμοποιείται στην βιολογία π.χ. για τη μελέτη υποκυταρικών δομών (με μέγεθος μικρότερο του κυττάρου), π.χ. για την μελέτη ιών που δεν φαίνονται με κανονικά (ορατού φωτός) μικροσκόπια, καθώς ακόμα και μοριακές δομές.

Το **SEM** λειτουργεί αρκετά διαφορετικά και βασικό σκοπό έχει να παράγει 3-διάστατες λεπτομερείς εικόνες επιφανειών. Έτσι μία δέσμη ηλεκτρονίων μετατοπίζεται μπρός-πίσω (“σκανάρει” όπως σε μία φωτοτυπία) πάνω σε μία (μεταλλική) επιφάνεια προκαλώντας την δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων από το δείγμα. Αυτά τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγουν τις χαρακτηριστικές εικόνες.

Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

ΧΡΟΝΟΛΟΓΙΑ	ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΑΣ ΑΝΑΚΑΛΥΨΗΣ	ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ
1897	J. J. Thompson	Ανακάλυψη του ηλεκτρονίου
1924	Louis deBroglie	Ανακαλύπτει ένα μήκος κύματος για την κίνηση των ηλεκτρονίων $\lambda = h/mv$ Όπου λ = μήκος κύματος h = σταθερά του Planck m = μάζα v = ταχύτητα (Για ένα ηλεκτρόνιο στα 60kV, $\lambda = 0.005$ nm)
1926	H. Busch	Μαγνητικά ή ηλεκτρικά πεδία δρουν ως φακοί για τα ηλεκτρόνια
1929	E. Ruska	Διδακτορικό σε μαγνητικούς φακούς
1931	Knoll & Ruska	Κατασκευή του πρώτου Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου
1931	Davission & Calbrick	Μελέτη ιδιοτήτων σε ηλεκτροστατικούς φακούς
1934	Driest & Muller	Ξεπεράστηκε η διακριτική ικανότητα (resolution) του Οπτικού Μικροσκοπίου
1938	von Borries & Ruska	Πρώτο ερευνητικό TEM (Siemens) - 10 nm resolution
1940	RCA	Εμπορικό TEM με 2.4 nm resolution
1945	Siemens – Philips	1.0 nm resolution
1986	E. Ruska	Nobel Φυσικής

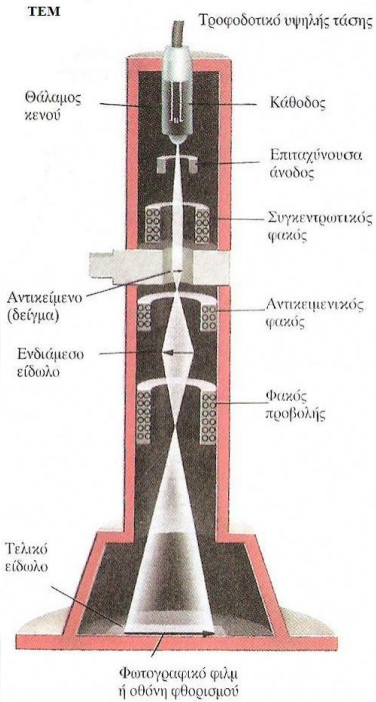
Εισαγωγή στην Ηλεκτρονική Μικροσκοπία



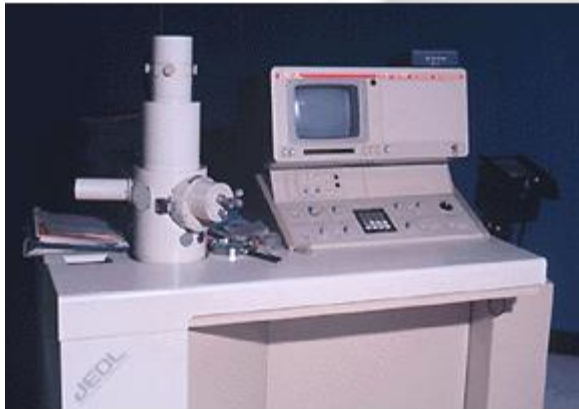
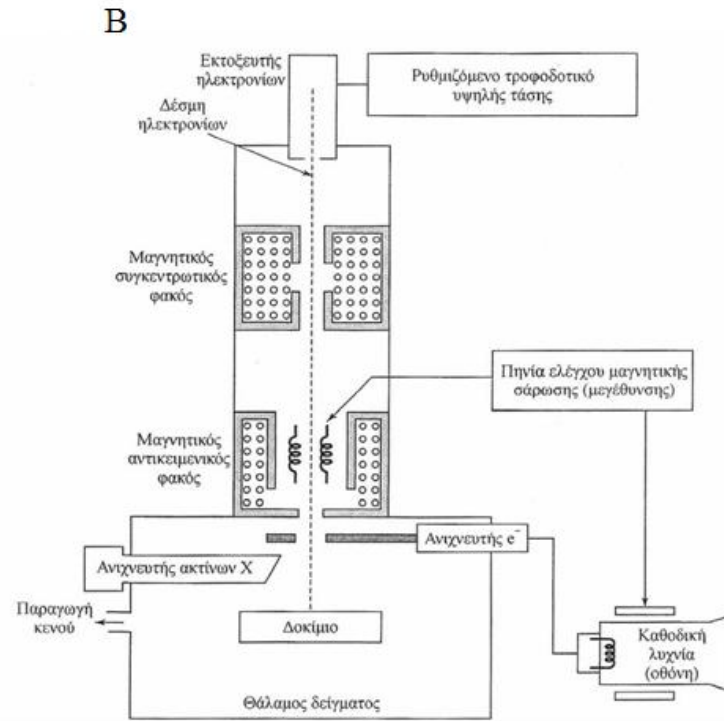
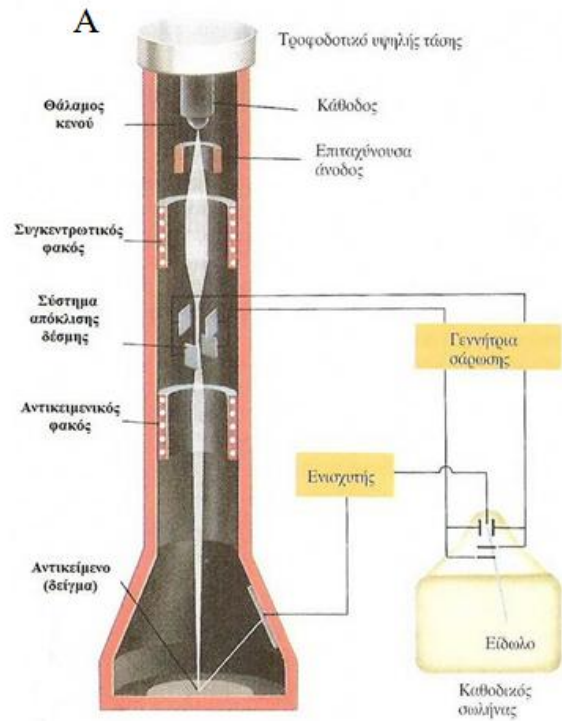
Fig. 6. The first electron microscope. The publication (48) contained only one cross-sectional drawing corresponding to Figure 5. This photograph, reproduced here for the first time, with M. Knoll and the author – was actually taken several years later, on 8 February 1944.



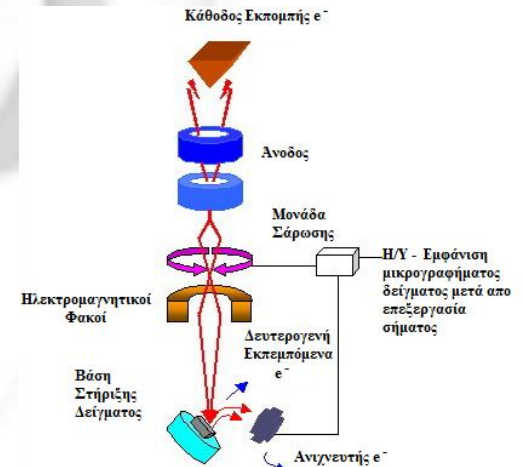
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας



Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης



©Eric B. Workman



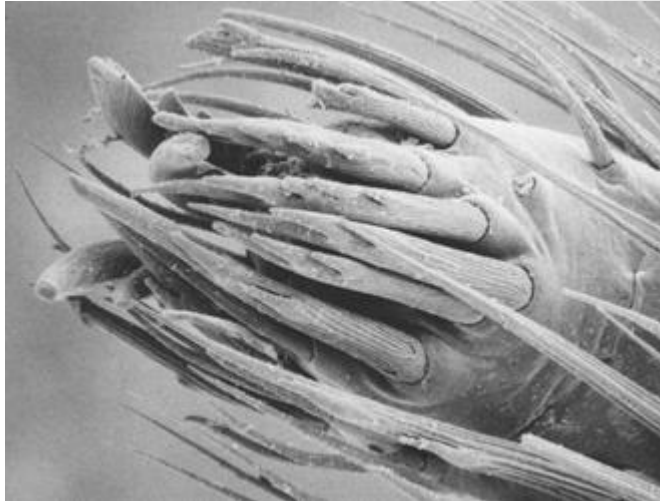
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Τα ηλεκτρικώς αγώγιμα δείγματα είναι ευκολότερο να εξετασθούν, επειδή η ανεμπόδιστη ροή ηλεκτρονίων προς τη γείωση ελαχιστοποιεί τα προβλήματα που προκύπτουν από τη συσσώρευση ηλεκτρικού φορτίου. Επιπλέον τα δείγματα που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού είναι συνήθως καλοί αγωγοί και της θερμότητας, γεγονός που μειώνει την πιθανότητα θερμικής αποσύνθεσης. Δυστυχώς, τα περισσότερα βιολογικά και ορυκτά δείγματα δεν είναι καλοί αγωγοί. Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για τη λήψη απεικονίσεων SEM μη αγώγιμων δειγμάτων. Στις συνηθέστερες τεχνικές περιλαμβάνεται η επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, που παράγεται με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση μετάλλου σε κενό. Ανεξάρτητα από τον τρόπο παραγωγής αγώγιμης επικάλυψης, το ζητούμενο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη σε βαθμό που δεν θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας.



Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

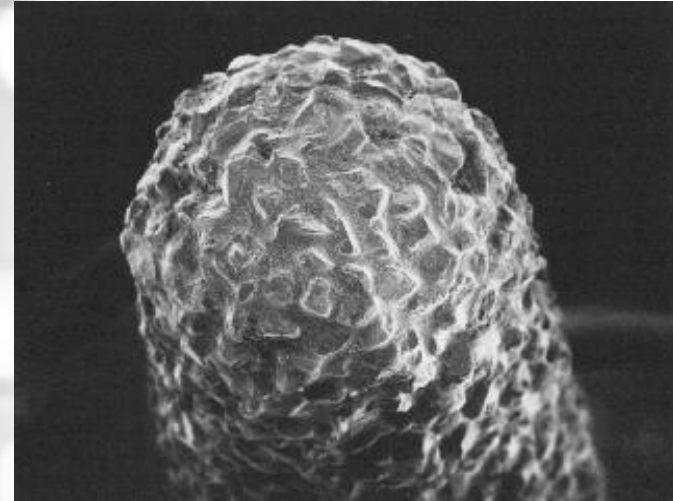
Τσιμπίδα Αράχνης (Black Widow)



Μεγέθυνση: X 500

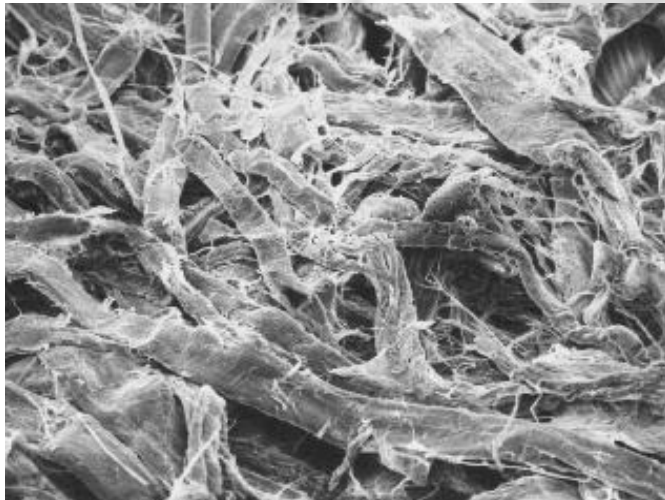
Χαρτί Τουαλέτας

Τροχός Οδοντιάτρου



Μεγέθυνση: X 50

Συρραπτικό που έχει διαπεράσει χαρτί



Μεγέθυνση: X 500



Μεγέθυνση: X 35

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μια δέσμη ηλεκτρονίων για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων. Το κύριο πλεονέκτημα της χρήσης ηλεκτρονίων αντί φωτός για το σχηματισμό εικόνων είναι ότι παρέχουν τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη ανάλυση (resolution). Η ανάλυση που παρέχει ένα οπτικό μικροσκόπιο είναι το πολύ 200 nm, ενώ ένα TEM μπορεί να δώσει λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm. Για το λόγο αυτό η ηλεκτρονική μικροσκοπία παίζει ένα ολοένα αυξανόμενο ρόλο στη μελέτη της δομής που εμφανίζουν τα πολυμερή σε κλίμακες μικρότερες του μm , από το πακετάρισμα των αλυσίδων σε ατομικό επίπεδο μέχρι τη διάταξη των προσθέτων ενίσχυσης του υλικού (π.χ. ινίδια σε σύνθετα υλικά) της τάξης των μερικών μm . Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι διαθέσιμα για μικροσκοπική ανάλυση πολυμερών από το 1930. Οι βασικοί τύποι ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (SEM), που παρέχουν μοναδικές και συχνά συμπληρωματικές πληροφορίες.

SEM: Η εικόνα δημιουργείται σαρώνοντας αναλυτικά με εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων την επιφάνεια του δείγματος. (Η δέσμη e^- αλληλεπιδρά με την λεπτή επιφάνεια του δείγματος, μόλις μερικά μm χωρίς να παρέχονται πληροφορίες για όλο το δείγμα).

TEM: Η εικόνα δημιουργείται όταν δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά μέσα από ολόκληρο το δείγμα, άρα πρέπει αυτό να είναι πολύ λεπτό ανεξάρτητα το είδος αυτού.

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑΣ

Τα πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητα στη δέσμη των ηλεκτρονίων:

Μπορεί να προκαλέσει χημικές αλλαγές (π.χ. δικτύωση ή αποικοδόμηση), καταστροφή της κρυσταλλικότητας, απώλεια μάζας, αύξηση της θερμοκρασίας (προκαλώντας αύξηση της ευαισθησίας του δείγματος στη δέσμη).

Μεγάλης σημασίας είναι ακόμα η χαμηλή αντίθεση (contrast) που παρουσιάζουν τα πολυμερή που μελετώνται με TEM. Στη περίπτωση TEM φωτεινού πεδίου το contrast προέρχεται από δύο κυρίως παράγοντες:

αλλαγή στο πάχος του δείγματος από περιοχή σε περιοχή (thickness contrast)

αλλαγή στον ατομικό αριθμό, δηλαδή στην ηλεκτρονική πυκνότητα.

Τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά (κυρίως άνθρακα και υδρογόνο) οπότε οι πυκνότητες τους είναι περίπου ίδιες. Άρα τα πολυμερή εμφανίζουν μειωμένο contrast, οπότε και απαιτείται η χρησιμοποίηση μιας τεχνικής για την αύξησή του και τέλος απαιτείται και διαδικασία λήψης λεπτών υμενίων.

Σε κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από το στερεό δείγμα λόγω των πιθανών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων και του δείγματος μπορούν να συμβούν τα εξής:

α) το ηλεκτρόνιο δεν εκτρέπεται, δηλαδή διαπερνά το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό,

β) εκτρέπεται χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση),

γ) χάνει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας και πιθανόν εκτρέπεται (ανελαστική σκέδαση), με αποτέλεσμα εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ή ακτίνων X.

Για να έχουμε contrast πρέπει να διαχωριστούν τα e- που σκεδάζονται (β και γ) από εκείνα που δεν σκεδάζονται (α), με χρήση αντικειμενικού φακού.

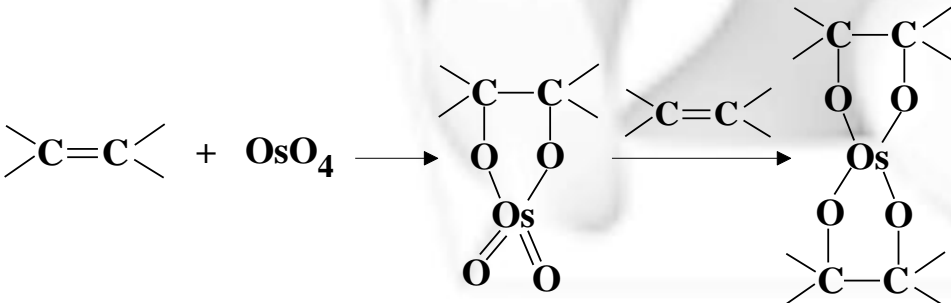
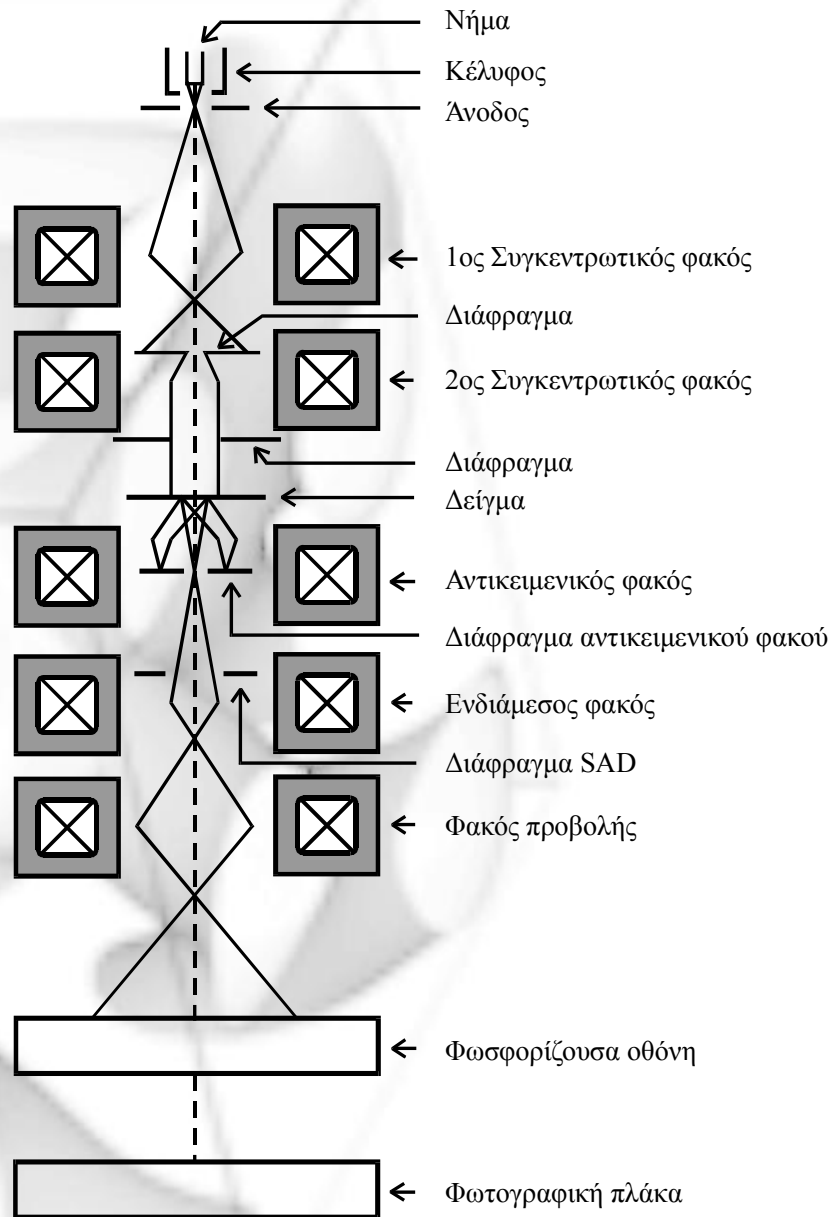
Σχηματική αναπαράσταση TEM

Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο δείγμα, αντιδρούν με αυτό και εξέρχονται μεταφέροντας πληροφορίες στο πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης που τα περιγράφει. Οι πληροφορίες αυτές ερμηνεύονται συνήθως με χρήση του τετραγώνου του πλάτος της κυματοσυνάρτησης και η μέθοδος ονομάζεται **contrast πάχους** (amplitude contrast). Το **contrast πάχους** χαρακτηρίζεται από το **contrast πάχους μάζας** και το **contrast σκέδασης**.

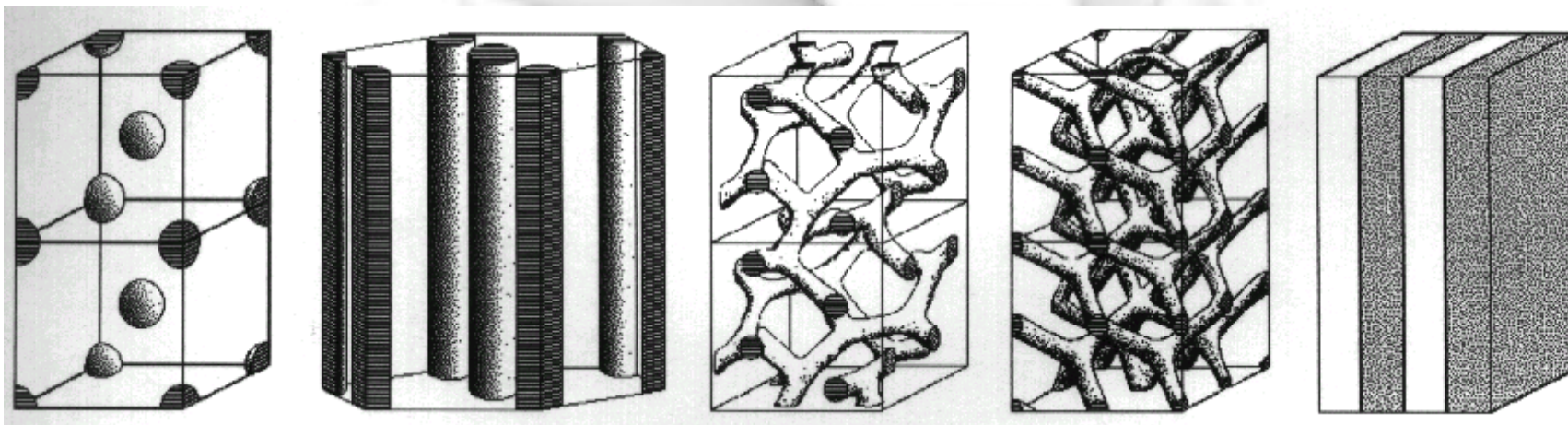
Είναι δυνατός ο χημικός χρωματισμός των δειγμάτων με ενώσεις βαρέων μετάλλων ώστε να αυξηθεί το contrast. Ο λόγος της χρήσης τέτοιων μετάλλων οφείλεται στον αυξημένο μαζικό αριθμό οπότε τα ηλεκτρόνια θα σκεδάζονται πολύ περισσότερο.

Σύστημα Φωτισμού

Σύστημα Προβολής



Μορφολογίες μικροφάσεων για συμπολυμερή P(S-b-I) στο SSL



Σφαίρες
 $Im3m$

Κύλινδροι
 $p6mm$

Διπλό Γυροειδές
 $Ia3d$
(Gyroid*)

Διπλό Διαμάντι
 $Pn3m$
(OBDD)

Φυλλοειδής
 pm

$\phi < 0.18$

$0.18 < \phi < 0.27$

$0.27 < \phi < 0.34$

$0.27 < \phi < 0.34$

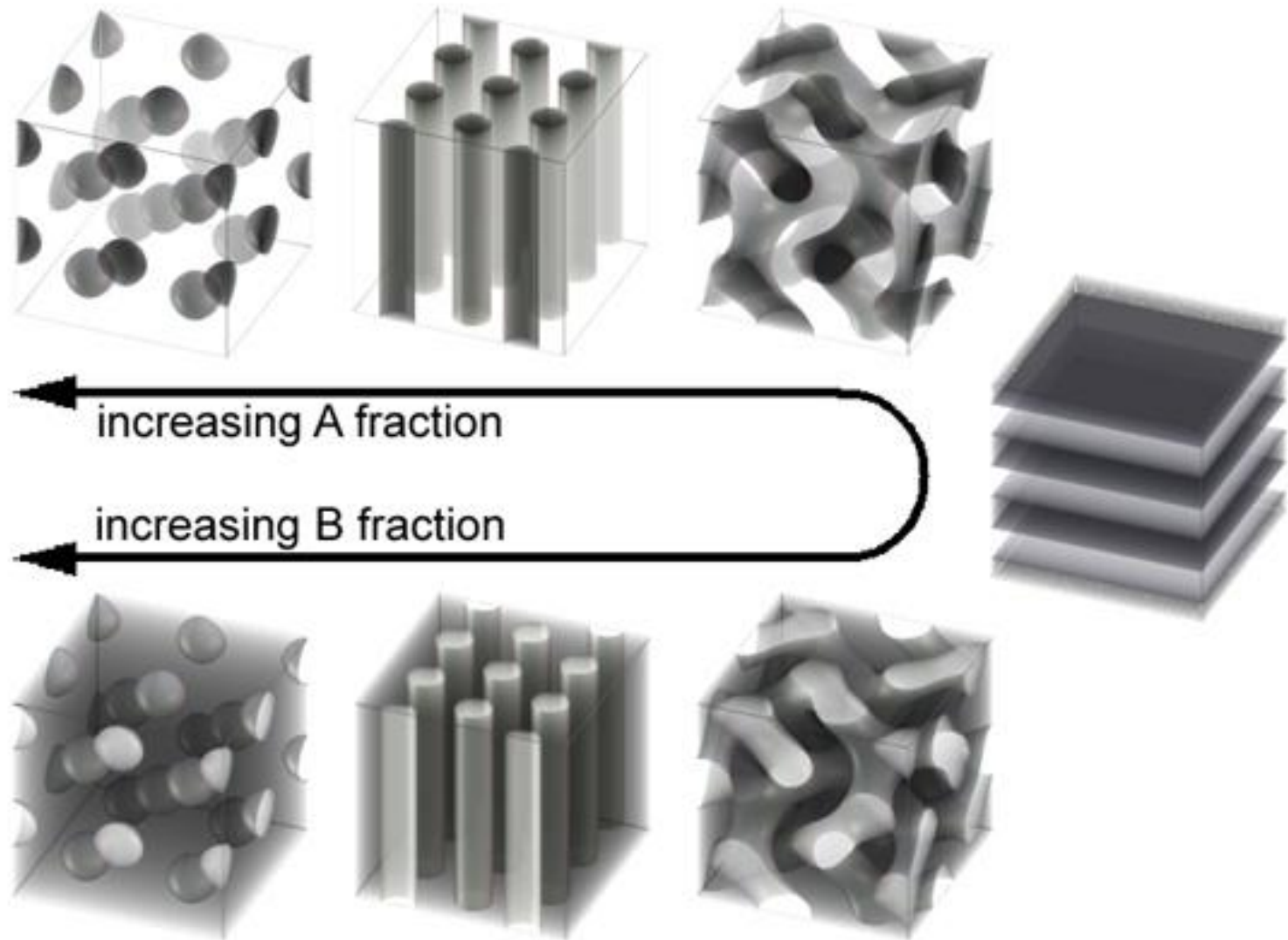
$0.34 < \phi < 0.66$



κλάσμα όγκου (ϕ) του συστατικού
σε μικρότερη αναλογία

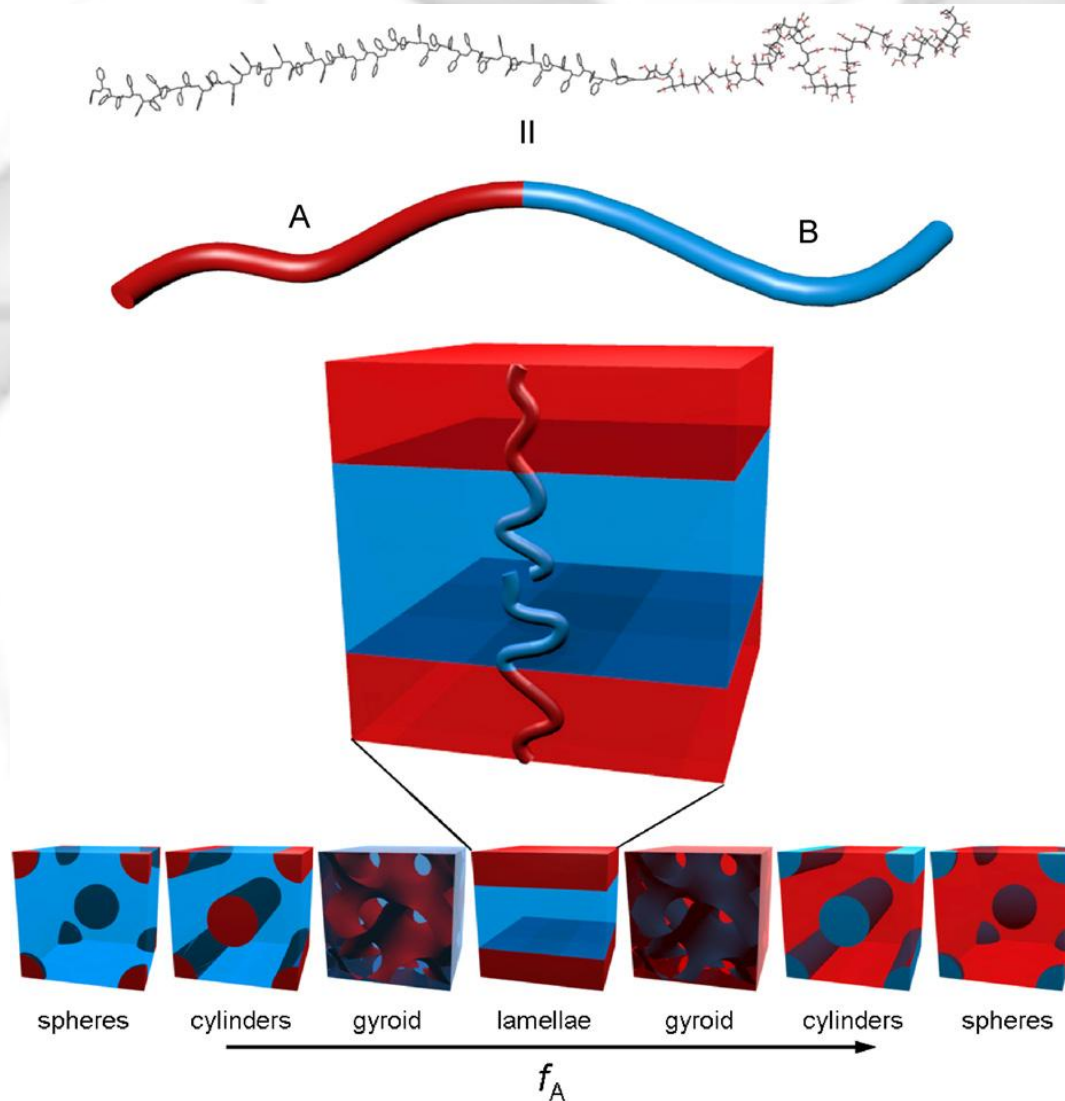
Οι βασικές αρχές που καθορίζουν την μορφολογία ισορροπίας και την σειρά των μορφολογιών αποτέλεσαν αντικείμενο βασικών θεωρητικών μελετών και στο SSL αλλά και στο WSL.

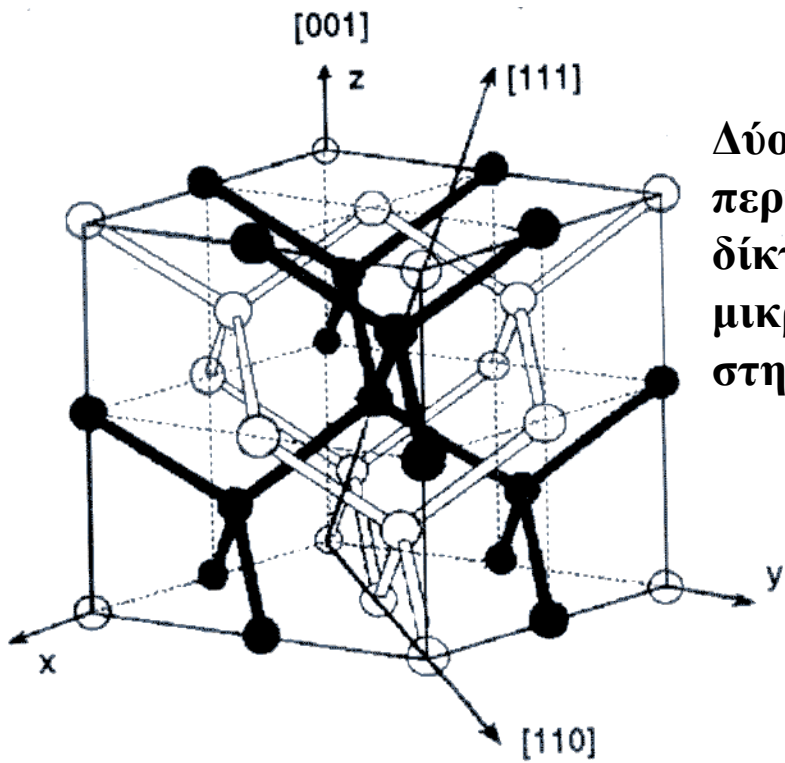
Μικροφασικός Διαχωρισμός Συμπολυμερών



Μορφολογίες μικροφάσεων για συμπολυμερή PS-b-PI
στο όριο ισχυρού διαχωρισμού ($\chi N \gg 10$)

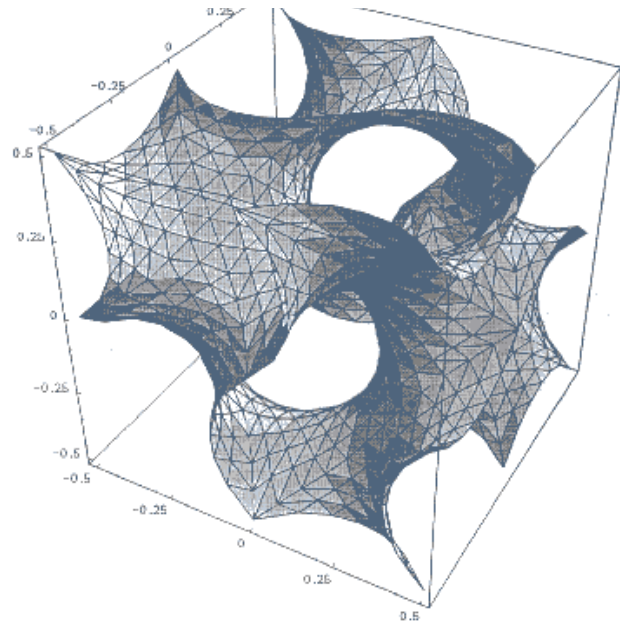
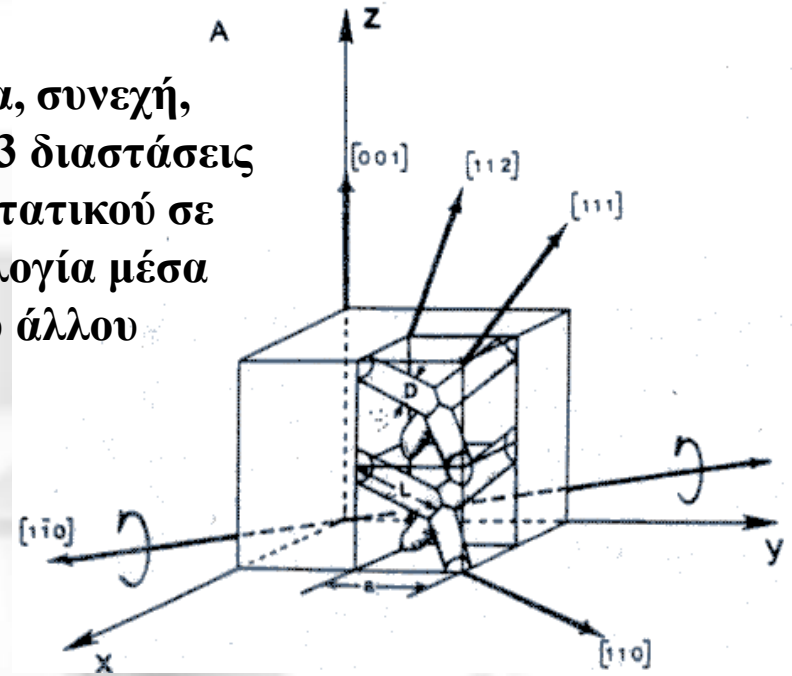
ΜΙΚΡΟΔΟΜΕΣ ΓΙΑ ΔΙΣΥΣΤΑΔΙΚΟ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΚΛΑΣΜΑ ΟΓΚΟΥ ΕΝΟΣ ΕΚ ΤΩΝ ΔΥΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ





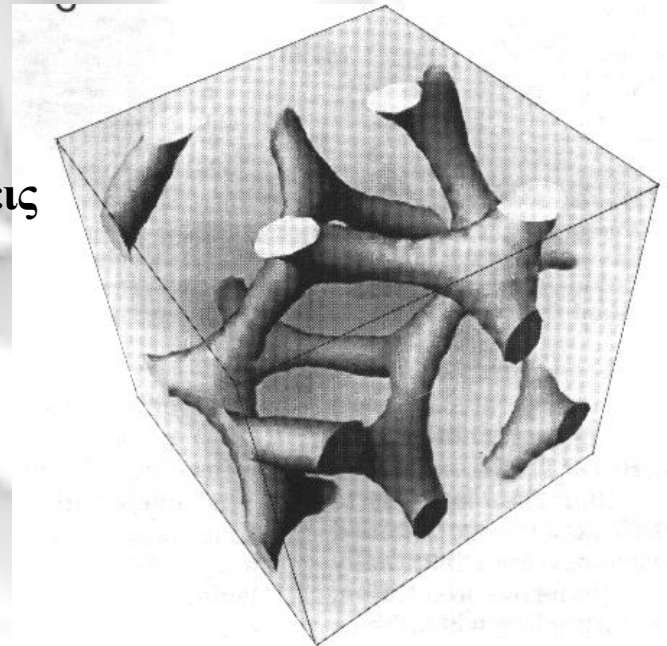
OBDD

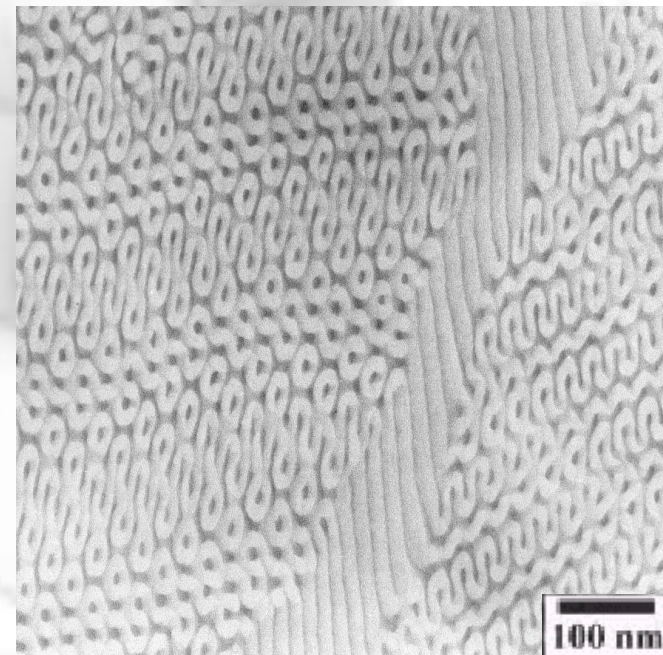
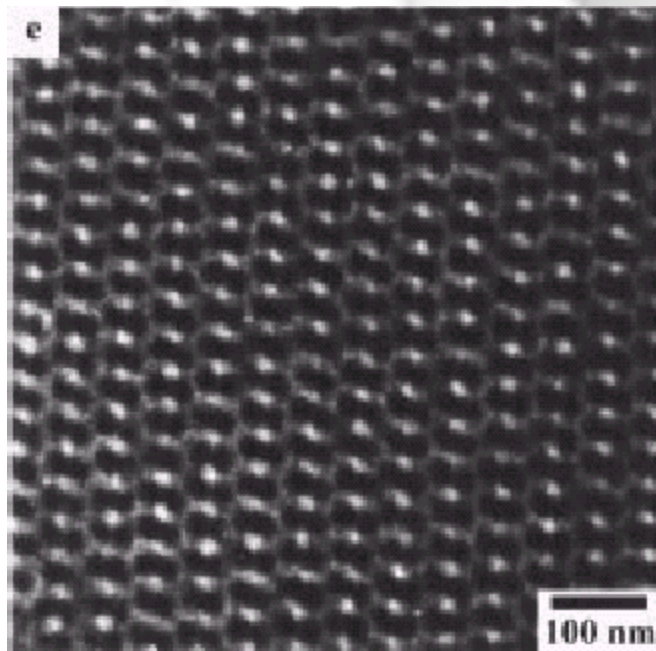
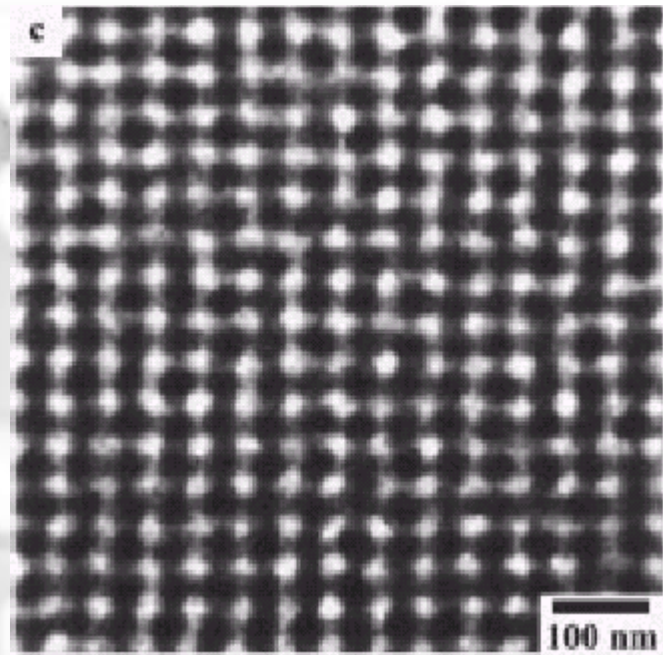
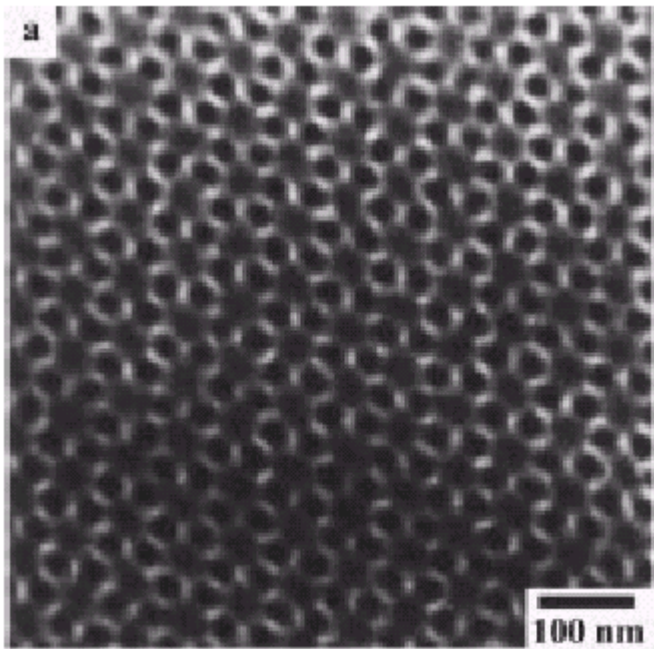
Δύο ανεξάρτητα, συνεχή, περιοδικά στις 3 διαστάσεις δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στην μήτρα του άλλου



DG

Δύο ανεξάρτητα, συνεχή, περιοδικά στις 3 διαστάσεις δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στην μήτρα του άλλου



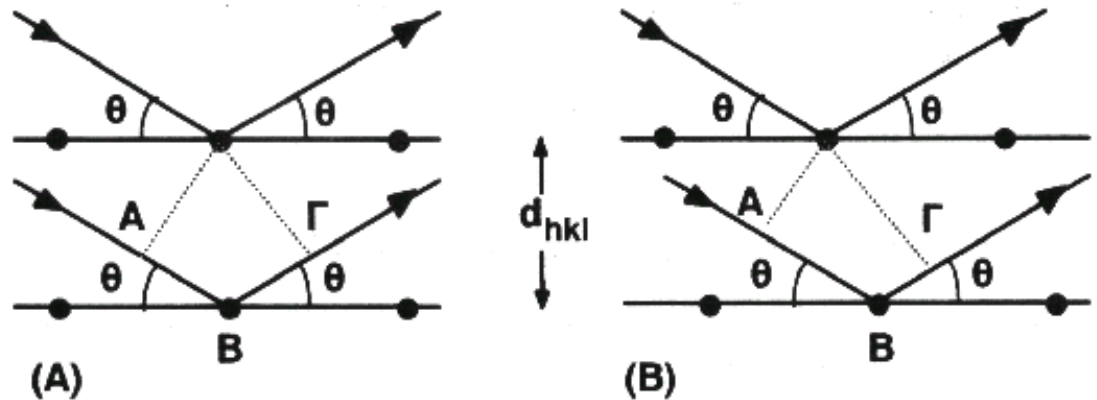


ΣΚΕΔΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΥΠΟ ΜΙΚΡΕΣ ΓΩΝΙΕΣ

Όταν ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προσπίπτει υπό γωνία θ σε κρυσταλλικό σώμα, οι εξερχόμενες ακτινοβολίες λόγω περίθλασης έχουν εποικοδομητικό ή καταστρεπτικό αποτέλεσμα. Οι ανακλάσεις με εποικοδομητικό αποτέλεσμα περιγράφονται από το νόμο του Bragg από την διαφορά στην οπτική διαδρομή των ακτίνων σε διάφορα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Στην παραπάνω εξίσωση n είναι ακέραιος, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d_{hkl} η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα (hkl) και θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα ακτινοβολία με τα επίπεδα



Ο νόμος του Bragg για πλέγμα με ορθογώνια μοναδιαία κυψελίδα. (A) Στην περίπτωση αυτή ισχύει $AB=BG=d_{hkl} \sin \theta$ και η οπτική διαδρομή είναι $(AB+BG)=2 d_{hkl} \sin \theta$. (B) Πρόκειται για πιο γενική περίπτωση. Ισχύει ότι $AB \neq BG$, αλλά η οπτική διαδρομή δίνεται από την ίδια σχέση όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.

Η σχέση αυτή προέρχεται αν θεωρηθεί κρυσταλλικό πλέγμα, με ένα άτομο σε κάθε σημείο, όπου d_{hkl} είναι η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα hkl . Η διαφορά στην οπτική διαδρομή μεταξύ κυμάτων που σκεδάζονται από άτομα (από γειτονικά επίπεδα hkl) δίνεται από την σχέση:

$$AB + B\Gamma = 2d_{hkl} \sin \vartheta$$

Για ικανοποιητική αλληλεπίδραση πρέπει η οπτική διαφορά να είναι ακέραιος αριθμός μηκών κύματος λ . Κβαντομηχανικά περιγράφεται η σκέδαση ακτίνων X . Η ακτινοβολία X αλληλεπιδρά με το ηλεκτρονιακό νέφος των ατόμων.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left| \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle \right|^2$$

Η παράμετρος $d\sigma/d\Omega$ (differential cross section) είναι ανάλογη της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας $I(q)$. V (δυναμικό αλληλεπίδρασης) $\propto \rho_e(r) =$ πυκνότητα e^- . ϕ_f και $\phi_i =$ συναρτήσεις εισερχομένης και εξερχομένης ακτινοβολίας αντίστοιχα.

$$F(q) \equiv \int \rho_e(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r \Rightarrow I(q) \propto |F(q)|^2$$

Στην παραπάνω σχέση $F(q)$ είναι ο παράγοντας δομής του υλικού. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η παράμετρος $d\sigma/d\Omega$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier του δυναμικού αλληλεπίδρασης.

Η ηλεκτρονική πυκνότητα ενός κρυστάλλου είναι τριπλά περιοδική συνάρτηση, όπου οι 3 περιοδικότητες αντιστοιχούν στα τρία βασικά διανύσματα a , b , c πάνω στα οποία βασίζεται η έννοια της μοναδιαίας κυψελίδας. Ένα διάνυσμα στο κρυσταλλικό πλέγμα δίνεται από την σχέση: $x_{ijk} = ia + jb + kc$

Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας θα δίνεται από την σχέση: $V = a \cdot (b \times c)$.

Η ηλεκτρονική πυκνότητα όλου του κρυστάλλου προκύπτει από μεταφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας της μοναδιαίας κυψελίδας σε όλες τις μετακινήσεις x_{ijk} . Ο παράγοντας δομής θα προκύψει από μετασχηματισμό Fourier της ηλεκτρονικής πυκνότητας:

$$F_{crystal}(q) = F_{unit}(q) \sum_{ijk} \delta^3(q - R_{ijk})$$

όπου $F_{unit}(q)$ ο παράγοντας δομής της μοναδιαίας κυψελίδας και R_{ijk} όλα τα δυνατά διανύσματα στο αντίστροφο πλέγμα. Για να ικανοποιείται αυτός ο μετασχηματισμός Fourier πρέπει μεταξύ των διανυσμάτων του πραγματικού και αντίστροφου πλέγματος να ισχύει η σχέση: $R_{ijk} \cdot x_{nml} = 2\pi n$

όπου i, j, k, n, m, l , τυχαίοι αριθμοί και n ακέραιος. Η παραπάνω σχέση αποτελεί ισοδύναμη έκφραση του νόμου του Bragg. Η ύπαρξη διανυσμάτων R_{ijk} στο αντίστροφο πλέγμα υπονοούν την ύπαρξη βασικών διανυσμάτων για το αντίστροφο πλέγμα, όπως συμβαίνει στον πραγματικό πλέγμα.

Φυλλοειδή Μορφολογία

$$I_n \approx \left[\frac{\sin(nf\pi)}{n} \right]^2$$

Παράγοντας
Δομής

Κυλινδρική Μορφολογία

$$I_{ij} \propto \left[\frac{J_1 \left\{ \left(\frac{2\pi\sqrt{3}f}{\lambda} \right)^{1/2} m \right\}}{\left(\frac{2\pi\sqrt{3}f}{\lambda} \right)^{1/2} m} \right]^2$$

1 : 2 : 3 : 4 :

Επιτρεπόμενες
Ανακλάσεις

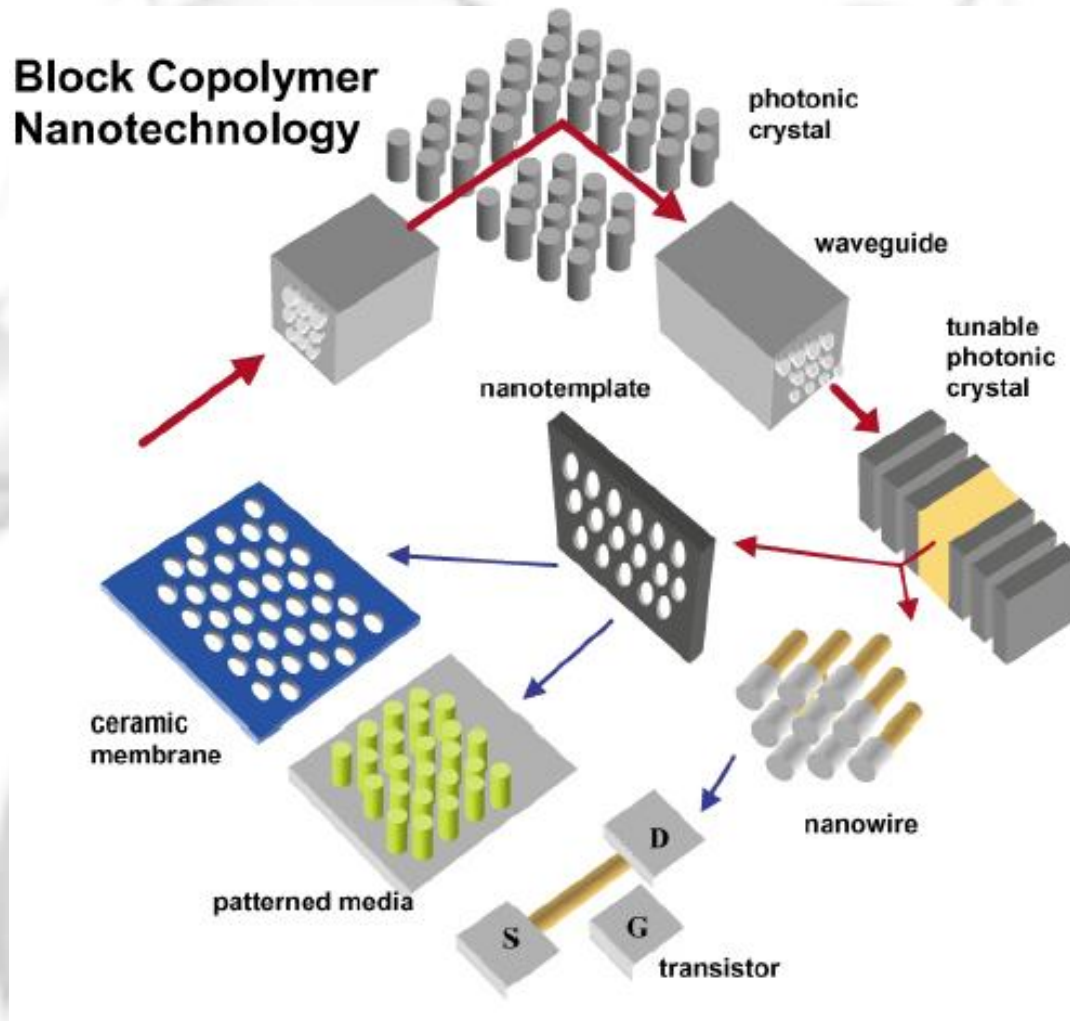
1: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{9}$...

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες (BCPs) έχουν εφαρμογές στην νανοτεχνολογία;

Η εφαρμογή τους στην νανοτεχνολογία προέρχεται από την κλίμακα των μικροπεριοχών και την δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους, σχήματος και περιοδικότητας μεταβάλλοντας τα μοριακά τους χαρακτηριστικά

Πιθανές Εφαρμογές ως:

- Νανοδομημένες μεμβράνες
- Μήτρες BCPs για σύνθεση νανοσωματιδίων
- Φωτονικοί κρύσταλλοι
- Μέσα αποθήκευσης υψηλής πυκνότητας

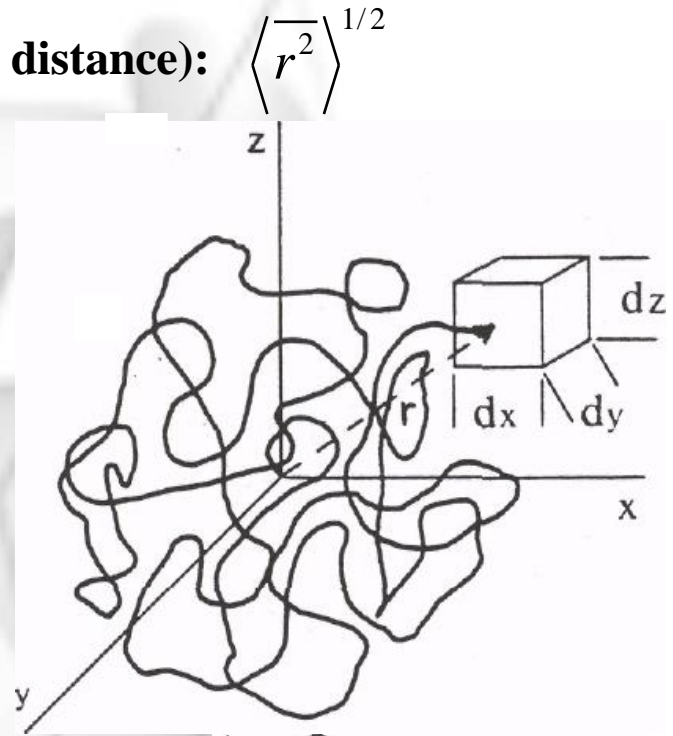


Σχηματική Αναπαράσταση Εφαρμογών Συμπολυμερών κατά Συστάδες στην Νανοτεχνολογία

ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΑΚΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ

Η απόσταση από άκρο σε άκρο (end-to-end distance): $\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2}$

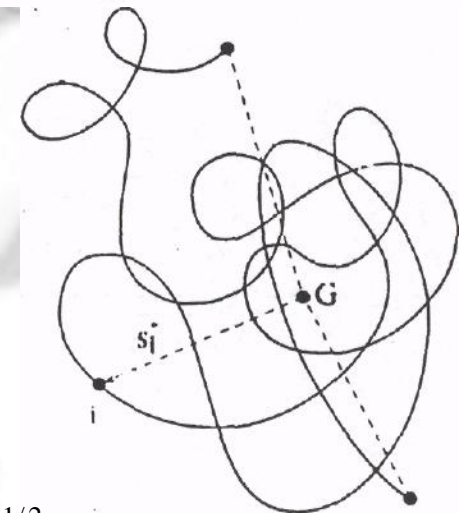
Ως διανυσματικό μέγεθος η μέση τιμή του μεγέθους είναι μηδενική, λόγω της τυχαίας κίνησης της αλυσίδας προς όλες τις διευθύνσεις. Για το λόγο αυτό λαμβάνεται η μέση τιμή των τετραγώνων της απόστασης από άκρο σε άκρο. Ενώ η πρώτη μέση τιμή αντιστοιχεί στις διαφορετικές διαμορφώσεις μίας αλυσίδας, η δεύτερη 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 αλυσίδες.



Η μέση γυροσκοπική ακτίνα (radius of gyration): $\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$

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

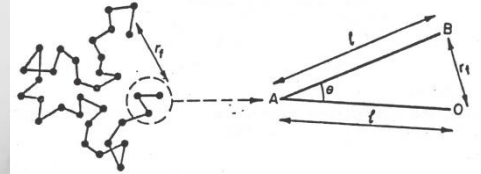
$$s^2 = \frac{1}{n} \sum_i s_i^2 \xrightarrow[\text{διαμορφώσεις αλυσίδας}]{\text{Ο μέσος όρος για όλες τις}} \overline{s^2} = \frac{1}{n} \sum_i \overline{s_i^2}$$



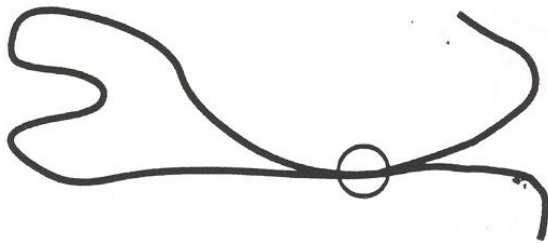
Ο μέσος όρος για όλες τις πολυμερικές αλυσίδες εκφράζεται ως $\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$ $\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$

Ο θεωρητικός προσδιορισμός των διαστάσεων των μακρομορίων είναι εφικτός αν υποθέσουμε ότι η αλυσίδα αποτελείται από n στοιχειώδη τμήματα που συνδέονται με δεσμούς μήκους l . Χρησιμοποιούμε το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (random walk model). Υποθέτουμε ότι δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τις γωνίες των δεσμών ή τις περιστροφές γύρω από τους δεσμούς. Η αλυσίδα είναι πλήρως ελεύθερη και η απόσταση από άκρο σε άκρο θα δίνεται από την σχέση:

$$r_f^2 = nl^2$$



Υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ή τμημάτων αυτών. 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.



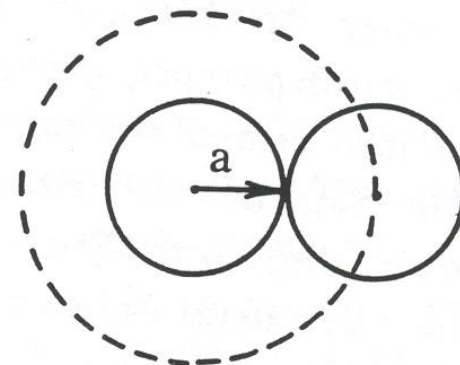
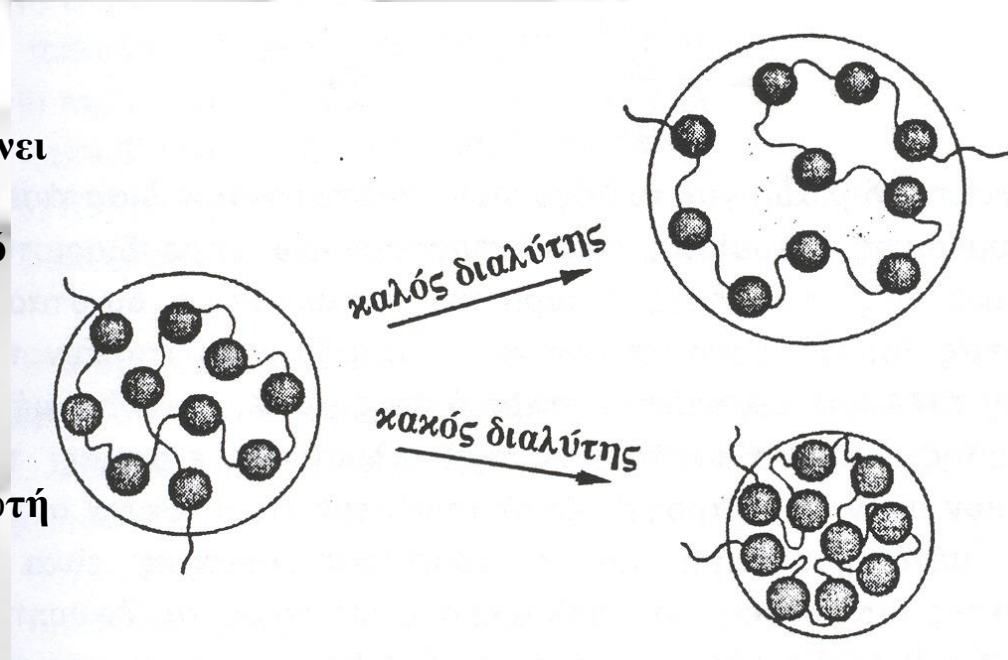
Υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων αλυσίδων και μορίων διαλύτη.

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

Οι διαστάσεις που προκύπτουν από την παραπάνω εξίσωση αποκαλούνται αδιατάρακτες διαστάσεις (unperturbed dimensions), είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε πολυμερικό υλικό και προκύπτουν μόνο αν θεωρήσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι αμελητέες.

Οι σημαντικότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι εκείνες μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Οδηγούν σε αύξηση των διαστάσεων εξαιτίας του φαινομένου του αποκλειόμενου όγκου (ο όγκος όπου δεν μπορεί να βρεθεί το κέντρο βάρους του μακρομορίου, λόγω ύπαρξης γειτονικών μακρομορίων).

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. Όταν 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 (A), δηλαδή να βρίσκεται στις αδιατάρακτες διατάσεις τότε η κατάσταση αυτή αναφέρεται ως συνθήκη-θ. Με αύξηση της T πάνω από την T_θ βελτιώνεται η ποιότητα του διαλύτη και το πολυμερές διογκώνεται. Το αντίστροφο σε μικρότερες T . Όταν $A_2 = 0$ έχουμε συνθήκες-θ.



Ευκαμψία είναι η ευκολία με την οποία μπορούν να αλλάζουν διαμορφώσεις στο διάλυμα ή στο τήγμα οι πολυμερικές αλυσίδες. Έτσι τα εύκαμπτα πολυμερή (flexible polymers) αποκτούν 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). Η απλούστερη παράμετρος για την περιγραφή της ευκαμψίας είναι ο παράγοντας διαμόρφωσης (conformation factor), σ , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$\sigma = \frac{\langle \overline{r^2} \rangle_0^{1/2}}{\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2}}$$

Όσο μεγαλύτερη είναι 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 αυτή θα είναι άκαμπτη. Αντίθετα, όσο μικρότερη η τιμή του σ τόσο πιο εύκαμπτη θα είναι η μακρομοριακή αλυσίδα. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα εύκαμπτα πολυμερή έχουν μικρότερες αδιατάρακτες διαστάσεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα δύσκαμπτα πολυμερή (όταν εμφανίζουν τις ίδιες θεωρητικά εκτιμώμενες διαστάσεις). Επομένως σε διάλυμα καταλαμβάνουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο και έχουν μικρότερο ιξώδες.

$$C_\infty = 2\sigma^2$$

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle_0}{nl^2} = \frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \cdot \frac{m}{l^2}$$

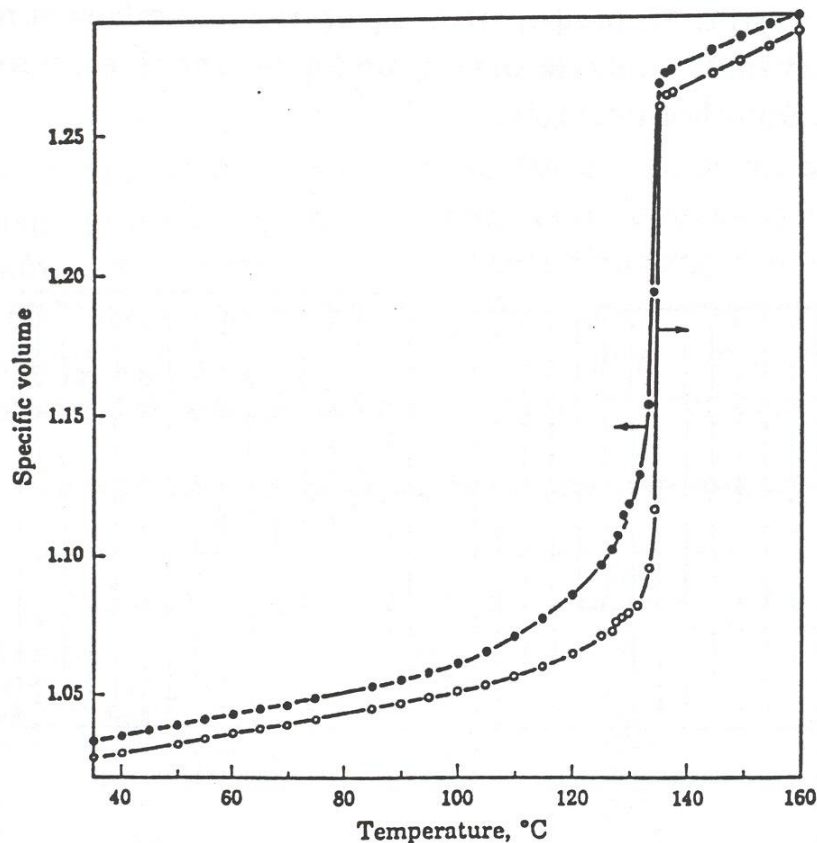
Παράγοντες που επηρεάζουν την ευκαμψία

- Ο όγκος της πλευρικής ομάδας και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλευρικών ομάδων
- Εισαγωγή ετεροατόμων στην κύρια αλυσίδα (-C-O πιο εύκαμπτος από -C-C-)
- Η ύπαρξη πολλαπλών δεσμών αυξάνει την ευκαμψία (λόγω μικρότερου αριθμού υποκαταστατών μια αναδίπλωση πιο εύκολη στον πολλαπλόναπό τον απλό δεσμό)
- Η τακτικότητα δεν ευνοεί την ευκαμψία (στα ισο- ή συνδιοτακτικά υπάρχουν μεγάλα ενεργειακά φράγματα περιστροφής).

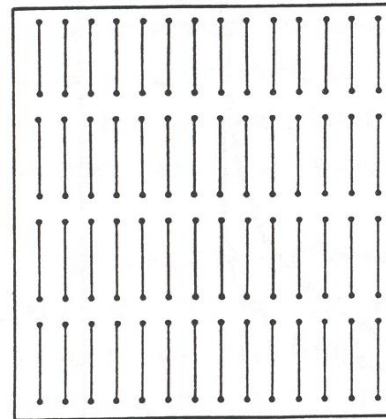
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Για την εμφάνιση κρυσταλλικότητας απαραίτητη είναι η ύπαρξη αλυσίδων με κανονική (regular) δομή που να επιτρέπει το πακετάρισμά τους σε τρισδιάστατα κρυσταλλικά πλέγματα. Θα πρέπει οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων να είναι αρκετά ισχυρές, ώστε να ευνοείται η οργάνωση σε κρυσταλλικές περιοχές.

Η κρυστάλλωση, η μετάπτωση δηλαδή από την κατάσταση του τήγματος στην στερεά κατάσταση είναι μία θερμοδυναμική μετάπτωση πρώτης τάξης. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται αυτή η μετάπτωση λέγεται σημείο τήξεως (T_m) του πολυμερούς.

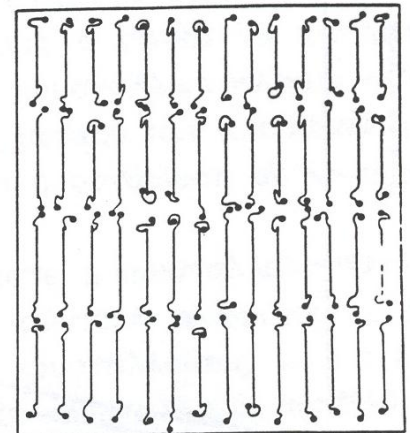


Η μεταβολή του ειδικού όγκου με αύξηση της T δεν είναι ιδιαίτερα οξεία στα πολυμερή (συγκρινόμενη με μόρια μικρού μεγέθους). Οπότε τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ευρεία περιοχή T_m και όχι μία τιμή.



(A)

Κρυσταλλικές περιοχές τέλεια οργανωμένες για μικρά μόρια



(B)

Διαφορετικό μήκος, όχι καλό πακετάρισμα άρα ύπαρξη άμορφων περιοχών

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

R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων

ΔH_u η ενθαλπία τήξης ανά mole επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας

T_m^0 η θερμοκρασία τήξης του συστήματος σε κατάσταση ισορροπίας

T_m (ορίζεται η μέγιστη θερμοκρασία τήξης ενός πολυμερούς ή διαφορετικά η θερμοκρασία τήξης δείγματος απείρου μοριακού βάρους, ή κρυστάλλου απείρου μεγέθους)

\bar{X}_N ο βαθμός πολυμερισμού

Όταν πολυμερές διαλύεται σε διαλύτη το σημείο τήξης μειώνεται σύμφωνα με την σχέση:

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

(ισχύει όταν ο διαλύτης δεν εισέρχεται στις κρυσταλλικές περιοχές)

V_u ο γραμμομοριακός όγκος της δομικής μονάδας του πολυμερούς

V_B ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη

χ η παράμετρος αλληλεπίδρασης των A και B

T_m το σημείο τήξης του μίγματος

ϕ_B το κλάσμα όγκου του διαλύτη

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ T_m

Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας

(δυσκαμψία, αυξάνει το T_m αφού μειώνεται ο αριθμός των διαμορφώσεων)

Ισχύς διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αλυσίδων

(αύξηση τους οδηγεί σε αύξηση του ΔH_u οπότε και αύξηση του T_m)

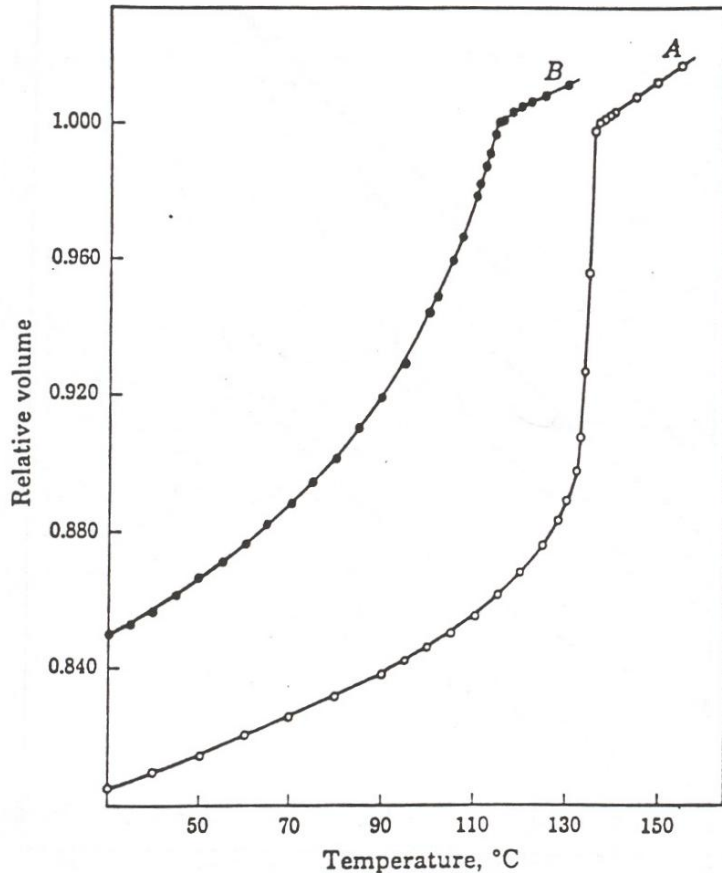
Εισαγωγή δακτυλίων στην αλυσίδα

(αύξηση του T_m λόγω μείωσης των διαμορφώσεων)

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

p είναι η πιθανότητα μια δομική μονάδα που συμμετέχει στην κρυσταλλική δομή να συνδέεται με άλλη όμοια ομάδα. Η σχέση ισχύει για συμπολυμερές που οι δομικές ανωμαλίες δεν μετέχουν στην κρυσταλλική δομή.

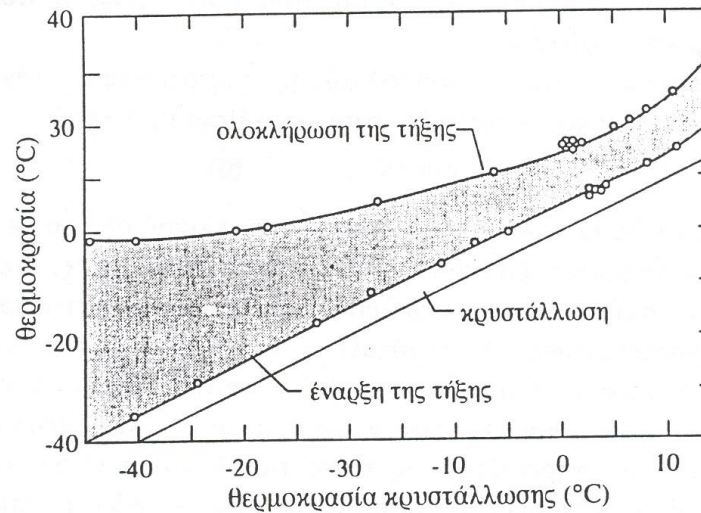
Άρα το T_m καθορίζεται από την αλληλουχία των δομικών μονάδων και όχι την σύσταση οπότε για συμπολυμερή με ίδια σύσταση προκύπτουν διαφορετικές τιμές T_m λόγω διαφορετικής αλληλουχίας δομικών μονάδων (σημαντικές διαφορές στις ιδιότητες).



Επίδραση διακλαδώσεων στο σημείο τήξης.

A: Γραμμικό πολυμερές (Ziegler-Natta)

B: LDPE με διακλαδώσεις (μικρότερο T_m αλλά μεγαλύτερο εύρος μετάπτωσης). Όταν έχουμε αυξημένη ισοτακτικότητα, έχουμε καλό πακετάρισμα άρα ευνοείται η κρυσταλλικότητα



Μεταβολή του T_m με την $T_{\text{κρυστάλλωσης}}$ του PI-1,4.

Δομή και μορφολογία κρυσταλλικών πολυμερών

Μορφολογία Κρυσταλλικών Πολυμερών:

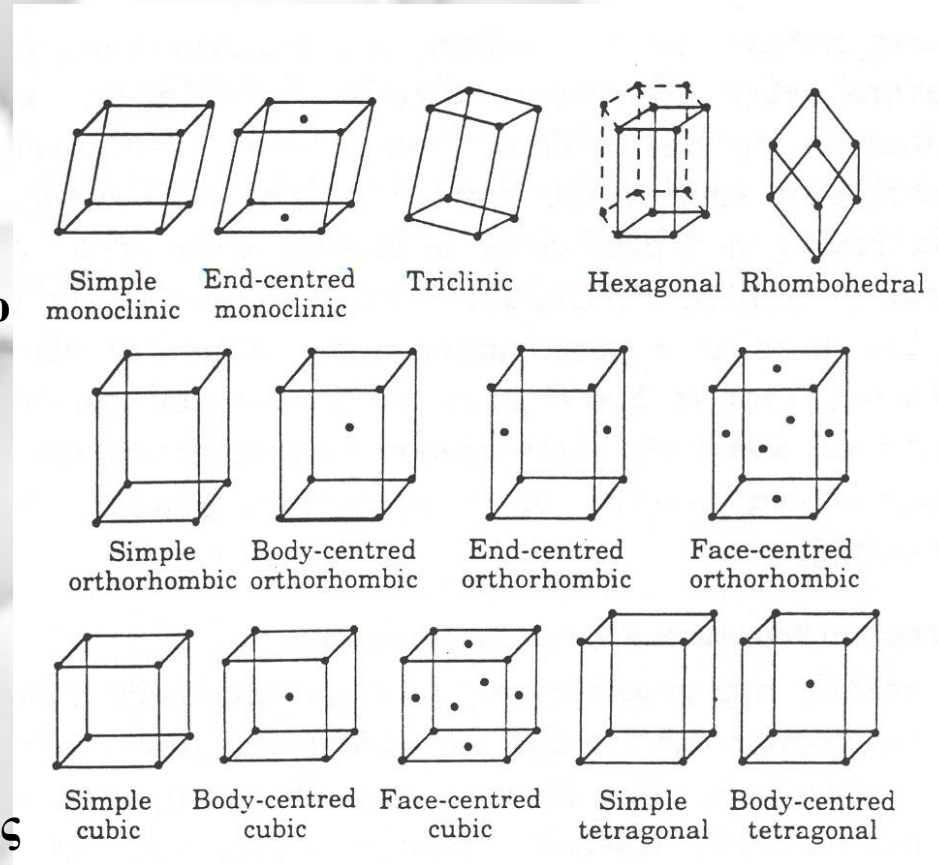
Ο τρόπος ανάπτυξης και οργάνωσης των κρυσταλλικών περιοχών.

Οι κρυσταλλικές περιοχές εμφανίζουν περιοδικότητα στις τρεις διαστάσεις. Η περιοδική διάταξη των ατόμων στο χώρο λέγεται πλέγμα (lattice).

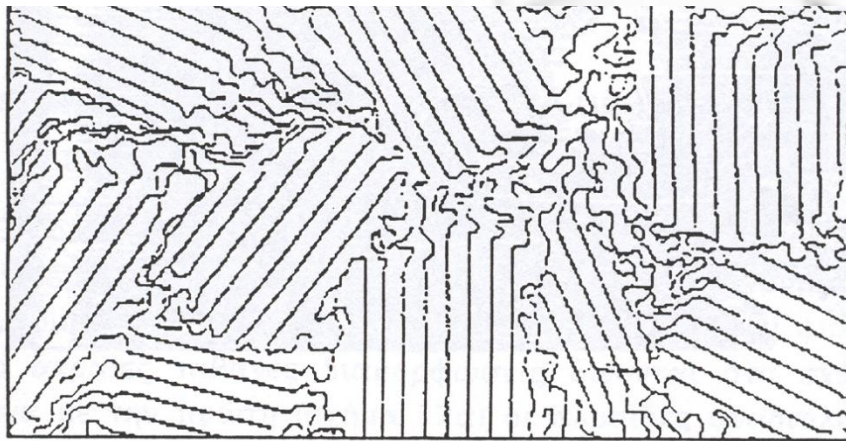
Ο Bravais έδειξε ότι υπάρχουν μόνο 14 τρόποι διευσθέτησης των ατόμων στο χώρο.

Η δομή που με απλή μετατόπιση στις 3 διαστάσεις μπορεί να καλύψει όλο τον χώρο λέγεται μοναδιαία κυψελίδα.

Πολυμορφισμός: Η συνύπαρξη στο ίδιο δείγμα πάνω από μία κρυσταλλικές δομές (π.χ. PE έχει την απλή ορθορομβική ως σταθερότερη δομή αλλά και η απλή μονοκλινή εμφανίζεται).



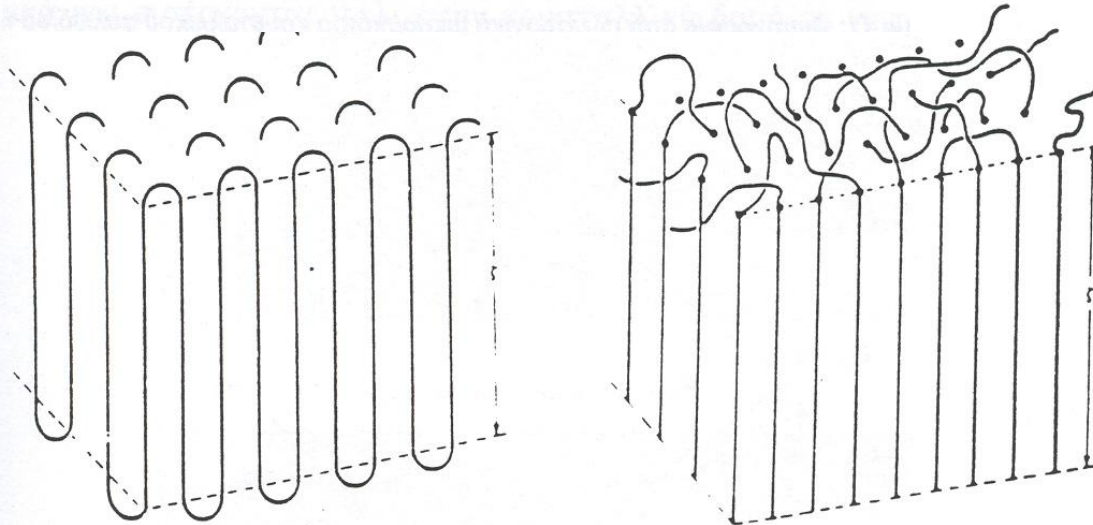
Κρυστάλλωση πολυμερών από αραιά διαλύματα



Μοντέλο θυσανωτού μικκυλίου

Το ίδιο μακρομόριο διέρχεται και από άμορφες και από κρυσταλλικές περιοχές (δεν υπάρχει 100% κρυσταλλικότητα).

Οι κρυσταλλικές περιοχές δημιουργούνται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αλυσίδων. Αδυναμία εξήγησης μεταβολής της πυκνότητας από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή.



(a)

(b)

Η βασική μορφολογική μονάδα είναι οι φυλλοειδείς κρυσταλλίτες

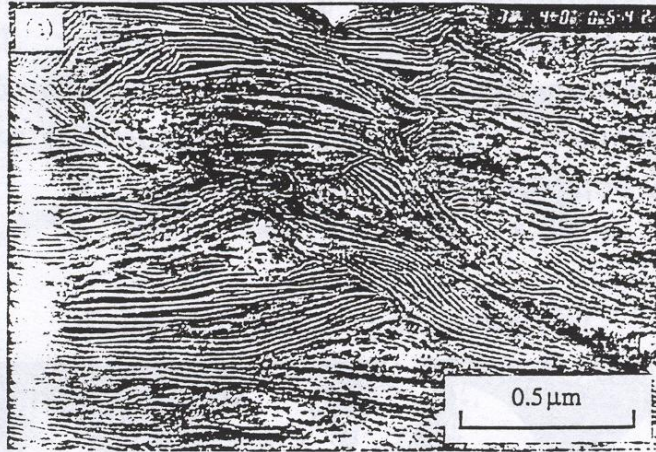
Πιθανές δομές αλυσίδων στο κρυσταλλικό φυλλίδιο:

- (a) Κανονική αναδίπλωση
- (b) Τυχαία αναδίπλωση

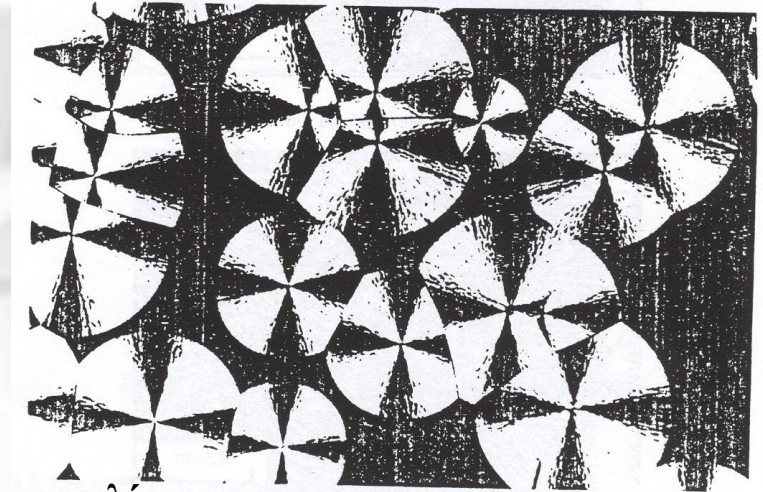
Σύμφωνα με την πρώτη οι αλυσίδες αναδιπλώνονται κανονικά και εισέρχονται πάλι στην κρυσταλλική δομή σε γειτονική θέση ως προς το σημείο εξόδου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μέγιστη κρυσταλλικότητα. Σύμφωνα με τη δεύτερη περίπτωση πάνω από την επιφάνεια του κρυσταλλικού φυλλιδίου υπάρχει μια άμορφη στοιβάδα από τμήματα των αλυσίδων που εξέρχονται από τα κρυσταλλικά φυλλίδια. Η στοιβάδα αυτή είναι ισότροπη και οι αλυσίδες έχουν τυχαία διαμόρφωση.

Κρυστάλλωση πολυμερών από τήγμα

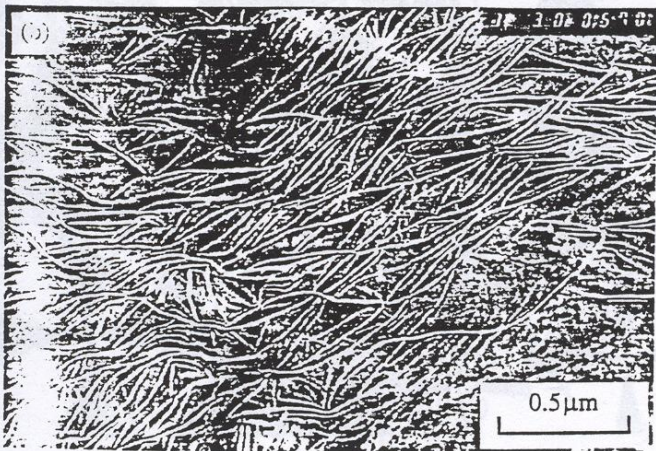
Η βασική μορφολογική μονάδα και εδώ είναι οι φυλλοειδείς κρυσταλλίτες. Στο διάλυμα ο διαλύτης εμποδίζει την απόθεση πολλών μορίων στον κρύσταλλο ενώ στο τήγμα δεν γίνεται κάτι τέτοιο, οπότε τα φυλλίδια οργανώνονται περισσότερο.



HDPE
(γραμμικό)



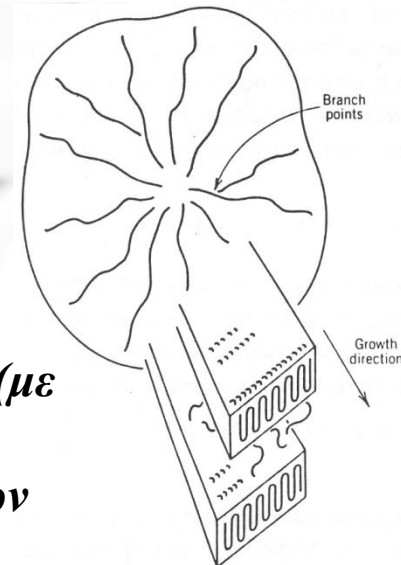
Σφαιρουλίτες
ισοτακτικού PS



LDPE
(διακλαδισμένο)

Ιεραρχία δομών:

- Κρυσταλλικά φυλλίδια (με αναδίπλωση αλυσίδων)
- Συγκροτήματα φυλλιδίων
- Σφαιρουλίτες



Κινητικότητα πολυμερικών αλυσίδων

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 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 .

Στις μακρομοριακές αλυσίδες με την αύξηση της θερμοκρασίας αρχικά εμφανίζονται τοπικές κινήσεις σε τμήματα της αλυσίδας (chain segments). Κάποια τμήματα αποκτούν μία κινητικότητα, ενώ άλλα παραμένουν ακινητοποιημένα, όπως και ολόκληρη η αλυσίδα. Αυτού του είδους οι τοπικές κινήσεις ονομάζονται τμηματικές (segmental motions) (εσωτερικές ή ενδογενείς κινήσεις Brown). Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας κάνει ολόκληρες τις 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 μικτή κατάσταση συνδυασμού υγρής και στερεής δομής λέγεται ελαστομερής (υπό συνθήκες ένα πολυμερές στην ελαστομερική κατάσταση συμπεριφέρεται και ως ιξώδες υγρό και ως ελαστικό στερεό, έχει ιξωδοελαστικές ιδιότητες).

Κρυσταλλικό υλικό: ύπαρξη οργάνωσης σε εκτεταμένες περιοχές του, αλλά και αδυναμία κίνησης των μορίων του.

Αντίθετα στην υγρή κατάσταση υπάρχει μοριακή κίνηση, αλλά δεν υπάρχει οργάνωση της δομής.

Υπάρχει 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 δεν μπορεί να κρυσταλλωθεί, για να αποκτήσει οργάνωση ή περιοδική διευθέτηση των μορίων του στο χώρο. Αυτού του είδους τα στερεά ονομάζονται άμορφα.



Η θερμοκρασία μετάπτωσης από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g .

Η θερμοκρασία μετάπτωσης από την ελαστομερική κατάσταση στην υγρή λέγεται θερμοκρασία ροής ή σημείο ροής T_f .

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ T_g

- **Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας** (όσο πιο εύκαμπτη η αλυσίδα πιο εύκολες οι τμηματικές κινήσεις και πιο μικρή η T_g . Αλληλουχίες δεσμών , πιο εύκολη περιστροφή, χαμηλό T_g . Εισαγωγή άκαμπτων ομάδων, εισαγωγή ενεργειακών φραγμάτων περιστροφής και μεγάλο T_g .)
- **Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων** (όσο ισχυρότερες τόσο μεγαλύτερη ενέργεια απαιτείται για έναρξη τμηματικών κινήσεων, μεγαλύτερο T_g . Δυνάμεις Van der Waals-ασθενείς, δεσμοί υδρογόνου-ισχυρές)
- **Πίεση** (Το T_g αυξάνεται με αύξηση της πίεσης)
- **Μοριακό βάρος** (αύξηση του MB οδηγεί σε αύξηση του T_g)
- **Τακτικότητα** (στους πολυ(ακρυλικούς εστέρες) το T_g στις ισο- και συνδιοτακτικές δομές είναι ίδιο, ενώ μεγάλη διαφορά παρατηρείται στους πολυ(μεθακρυλικούς εστέρες))
- **Βαθμός δικτύωσης** (αύξηση δικτύωσης οδηγεί σε αύξηση της T_g)
- **Κρυσταλλικότητα** (όχι εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων)

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε συμπολυμερή

Τυχαία συμπολυμερή δύο μονομερών: ένα T_g

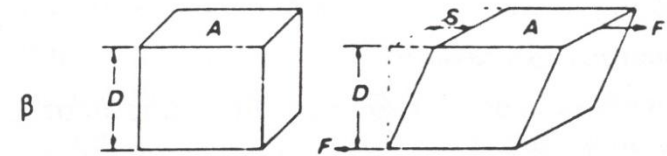
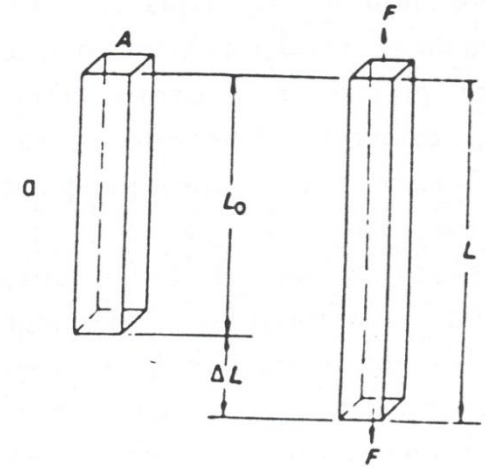
Κατά συστάδες συμπολυμερή (ασύμβατες συστάδες): δύο T_g

Κατά συστάδες συμπολυμερή (αναμίξιμες συστάδες): ένα T_g

ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ελαστικότητα: η ιδιότητα πλήρους επαναφοράς ενός σώματος στις αρχικές του διαστάσεις μετά από την εφαρμογή μιας εξωτερικής δύναμης που το παραμορφώνει.

Κατά τον εφελκυσμό (α) μία δύναμη F ασκείται πάνω στην επιφάνεια εμβαδού A με αποτέλεσμα να προκαλείται μία επιμήκυνση του υλικού κατά ΔL ως προς το αρχικό μήκος L_0 . Η ασκούμενη δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας χαρακτηρίζεται ως τάση (stress), ενώ η ανηγμένη επιμήκυνση, $\Delta L/L_0$ ως παραμόρφωση (strain). Η (β) κατάσταση λέγεται διάτμηση.



$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

(εφελκυσμός)

σ : εφαρμοζόμενη τάση
 ϵ : παρατηρούμενη παραμόρφωση
 E : μέτρο ελαστικότητας

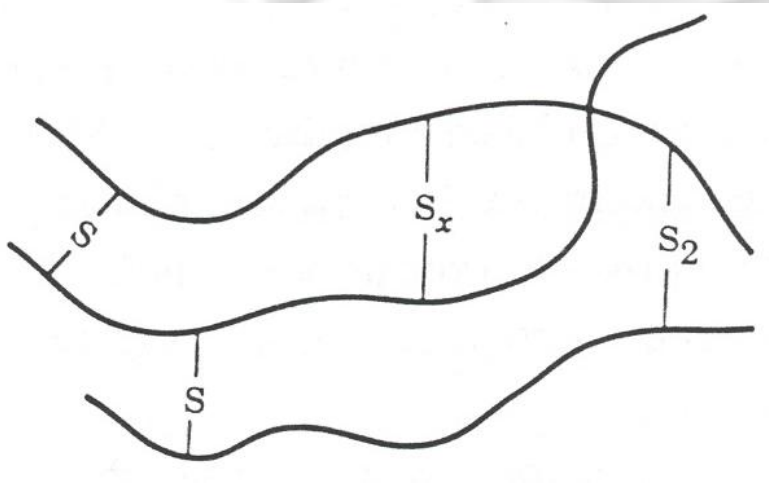
$$\sigma = G \cdot \gamma$$

(διάτμηση)

σ : εφαρμοζόμενη τάση
 γ : παρατηρούμενη παραμόρφωση
 G : μέτρο ελαστικότητας

Ελαστομερές: χαρακτηρίζεται ένα υλικό όταν είναι ικανό να υποστεί μεγάλες και πλήρως αντιστρεπτές παραμορφώσεις μετά την εφαρμογή μικρών σχετικά τάσεων. Επίσης τα ελαστομερή χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο ελαστικότητας σε συνθήκες πλήρους έκτασης, ενώ έχουν πολύ μικρό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Πολυμερή που συμπεριφέρονται ως ελαστομερή είναι τα δικτυωμένα πολυμερή. Πρόκειται για δομές στις οποίες τα μακρομόρια συνδέονται διαμοριακά μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι χαρακτηρίζονται ως σταυροδεσμοί (cross-links). Έτσι δημιουργείται ένα τρισδιάστατο δίκτυο που εμφανίζει τις ελαστομερικές ιδιότητες. Σημαντικές παράμετροι είναι η πυκνότητα των σταυροδεσμών ή διαφορετικά το μοριακό βάρος μεταξύ των σταυροδεσμών και η ευκαμψία των αλυσίδων. Για να υπάρχει ελαστικότητα θα πρέπει η πυκνότητα των σταυροδεσμών να είναι σχετικά μικρή και παράλληλα οι μακρομοριακές αλυσίδες μεταξύ των σταυροδεσμών να είναι εύκαμπτες.



Η διαδικασία αυτή δικτύωσης του καουτσούκ ανακαλύφθηκε το 1839 από τον Goodyear και ονομάζεται βουλκανισμός. Αν και έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι δικτύωσης ο βουλκανισμός αποτελεί και σήμερα μία από τις σημαντικότερες μεθόδους παραγωγής ελαστικών. Το φυσικό καουτσούκ είναι το πολυ(κίς-1,4 ισοπρένιο). Όταν εισάγονται 3 μέρη S ανά 100 μέρη ελαστικού προκύπτει ελαστομερές που υφίσταται αντιστρεπτή παραμόρφωση ως και 700%.

Τα πολυμερή δεν μπορούν πάντα να χαρακτηριστούν ούτε ως ελαστομερή, ούτε ως ιξώδη ρευστά. Συνήθως εμφανίζουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά που συνδυάζει τις δύο ακραίες καταστάσεις και χαρακτηρίζεται ως ιξωδοελαστικότητα. Δηλαδή τα πολυμερή εμφανίζουν χαρακτηριστικά τόσο ελαστικών στερεών όσο και ιξωδών ρευστών. Ανάλογα με τη θερμοκρασία ή τη χρονική κλίμακα του πειράματος μπορεί κάποια από τις δύο περιοχές να επικρατεί (ελαστική ή ιξώδης συμπεριφορά). Ωστόσο συνήθως μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, T_g και του σημείου ροής T_f επικρατεί η ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Εξετάζεται πολύ συνοπτικά η γραμμική ιξωδοελαστικότητα, δηλαδή θεωρείται ότι ισχύει ο νόμος του Hooke για την ελαστική συμπεριφορά και ο νόμος του Newton (το ιξώδες εκφράζει την αντίσταση ενός υγρού στη ροή με την εφαρμογή δύναμης) για την ιξώδη. Εργαλείο για τη μελέτη της ιξωδοελαστικότητας αποτελούν διάφορα μηχανικά μοντέλα. Τα απλά αυτά μοντέλα είναι συνδυασμοί δύο βασικών στοιχείων: του ελατηρίου (string) και του ιξωδομειωτήρα (dashpot). Το ελατήριο αντιπροσωπεύει το γραμμικό ελαστικό στερεό, ενώ ο ιξωδομειωτήρας το ιξώδες ρευστό. Ενδοτικότητα είναι ο αντίστροφος λόγος του μέτρου ελαστικότητας ($E = \sigma/\epsilon$) και χρησιμοποιείται όταν είναι σταθερή η τάση αλλά μεταβάλλεται χρονικά η παραμόρφωση.