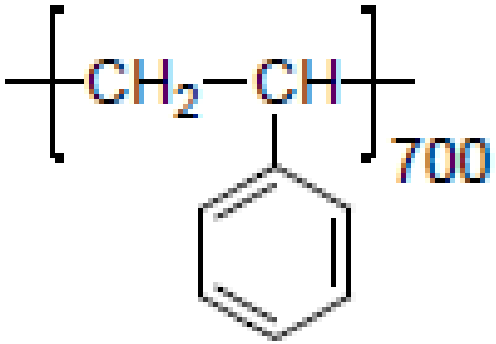
Βαθμός Πολυμερισμού,

DP (Degree of Polymerization): Ο αριθμός των επαναλλαμβανόμενων μονάδων (μονομερών) στην πολυμερική αλυσίδα.



DP=700

Μοριακό Βάρος (MW_p): Το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το MW_m του μονομερούς.

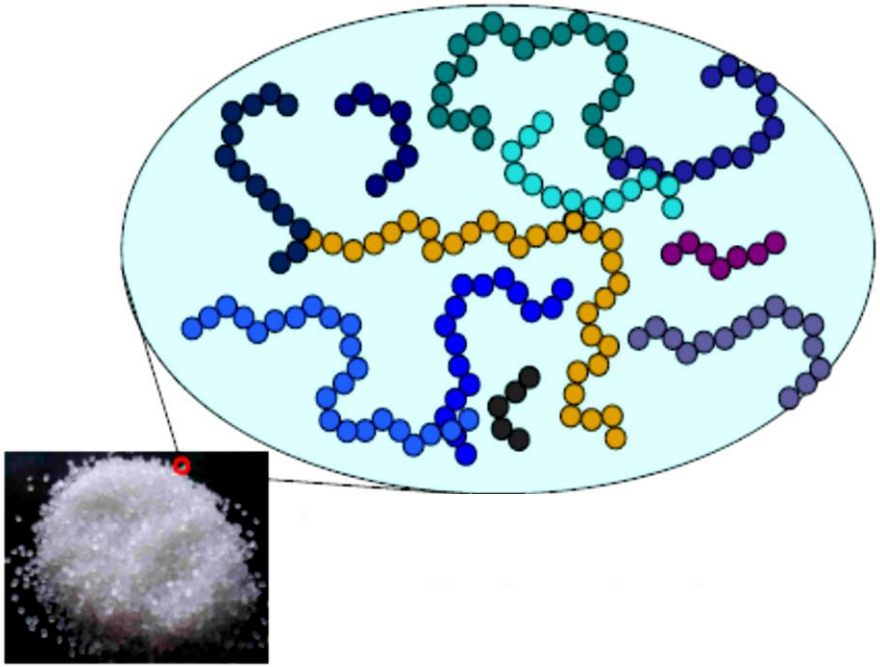
MB CH_2-$CH(C_6H_5)$=104 g/mol

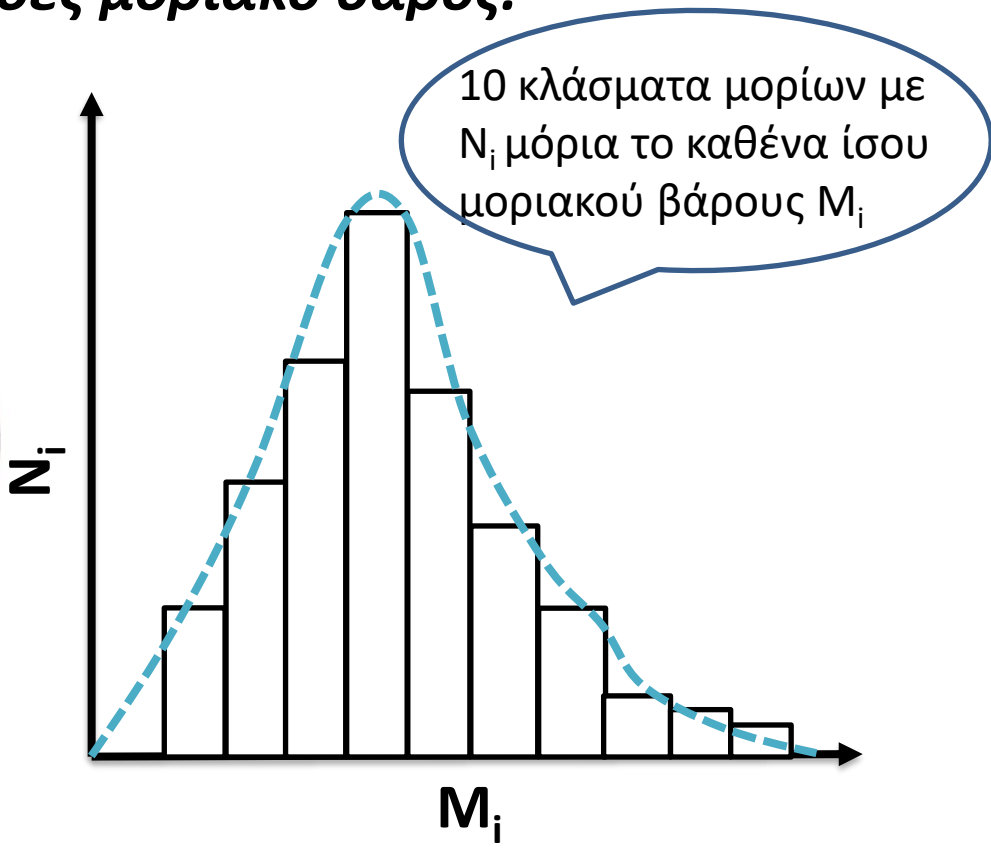
Στο παραπάνω παράδειγμα MW_p=700x104=72400 g/mol

Στην πραγματικότητα αναφέρεται σε μια μοναδική μακροάλυσο.

Κατανομή Μοριακών Βαρών

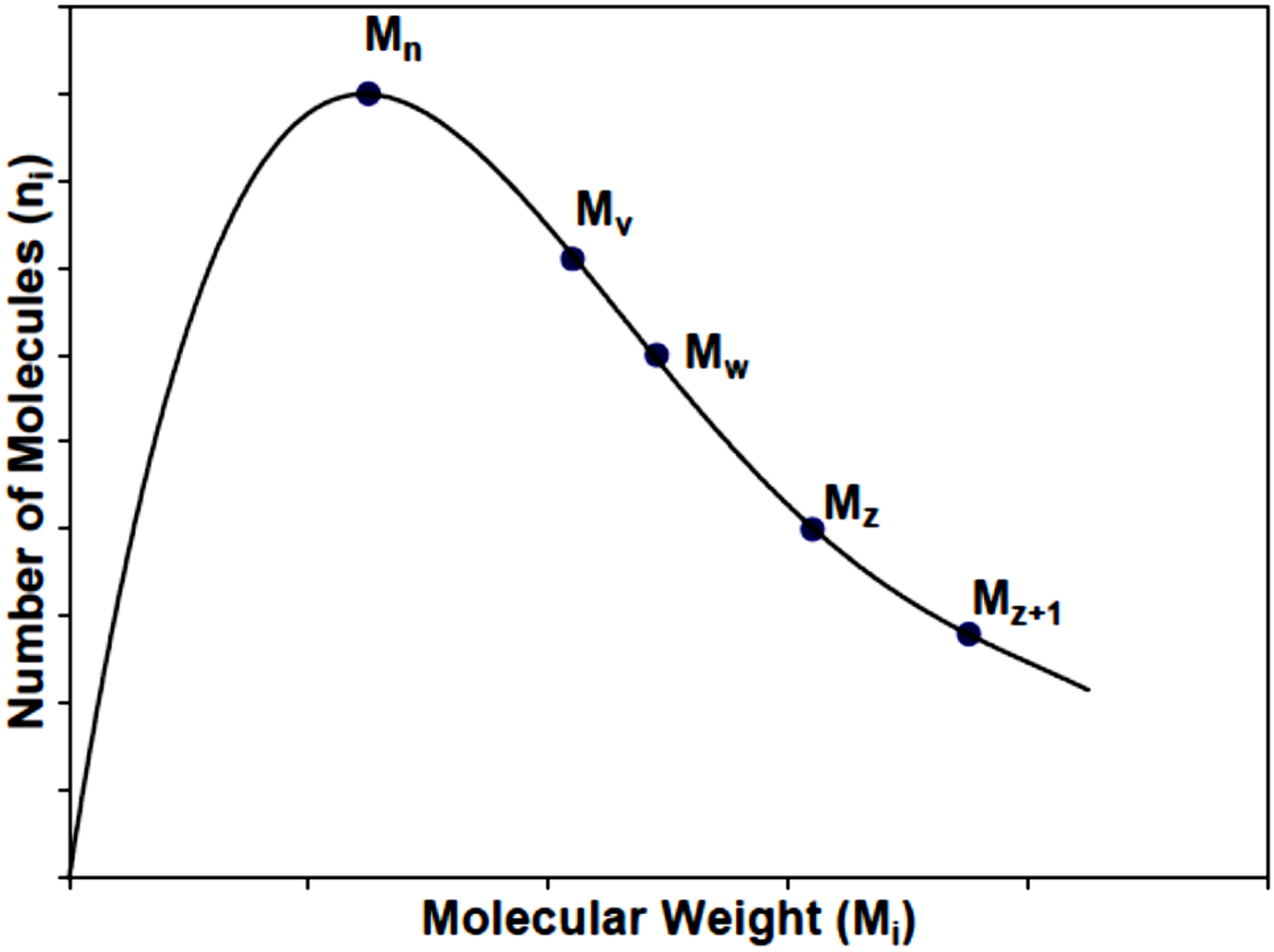
Στα συνθετικά πολυμερή τα μακρομόρια έχουν διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού και επομένως διαφορετικά μοριακά βάρη. Αδυναμία να αποδοθεί ένα ακριβές μοριακό βάρος.





i κλάσματα μορίων με N_i μόρια για κάθε κλάσμα και μοριακό βάρος κλάσματος M_i

Κατανομή Μοριακών Βαρών



Το δείγμα αποτελείται από μεγάλο αριθμό κλασμάτων N_1, N_2,..., N_i μοριακών βαρών M_1,M_2,...,M_i

Μοριακά Βάρη-Ορισμοί

Μέσο κατ'αριθμό μοριακό βάρος $\overline{M_n}$:

κατ' αριθμόν συχνότητα ή γραμμομοριακό κλάσμα μορίων βάρους M_i.

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i f_i M_i, \qquad f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

Κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος $\overline{M_w}$:

Κατά βάρος συχνότητα ή κατά βάρος κλάσμα μορίων βάρους M_i.

$$\overline{M_w} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i f_{w,i} M_i, \qquad f_{w,i} = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

Πολυδιασπορά (Polydispersity, PDI)

Συντελεστής πολυδιασποράς:

$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}, \quad \text{ή} \quad I = 1 + \frac{\sigma^2}{\overline{M_n}^2}, \quad I \geq 1$$

Τυπική απόκλιση της κατανομής:

Μέση τιμή του τετραγώνου των Μοριακών Βαρών

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i N_i \left(M_i - \overline{M_n}\right)^2}{\sum_i N_i}} \rightarrow \sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} - 2\overline{M_n}\frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} + \overline{M_n}^2 = \overline{M^2} - 2\overline{M_n}^2 + \overline{M_n}^2$$

$$\sigma^2 = \overline{M^2} - \overline{M_n}^2 = \overline{M_n}^2 (I - 1), \text{ όπου } \overline{M^2} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \overline{M_n}\,\overline{M_w}$$

Άλλα Μοριακά Βάρη

Κατά z και z+1 μέσα μοριακά βάρη $\overline{M}_z$, $\overline{M}_{z+1}$ **:**

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \qquad \overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$$

Κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος $\overline{M}_v$ **:**

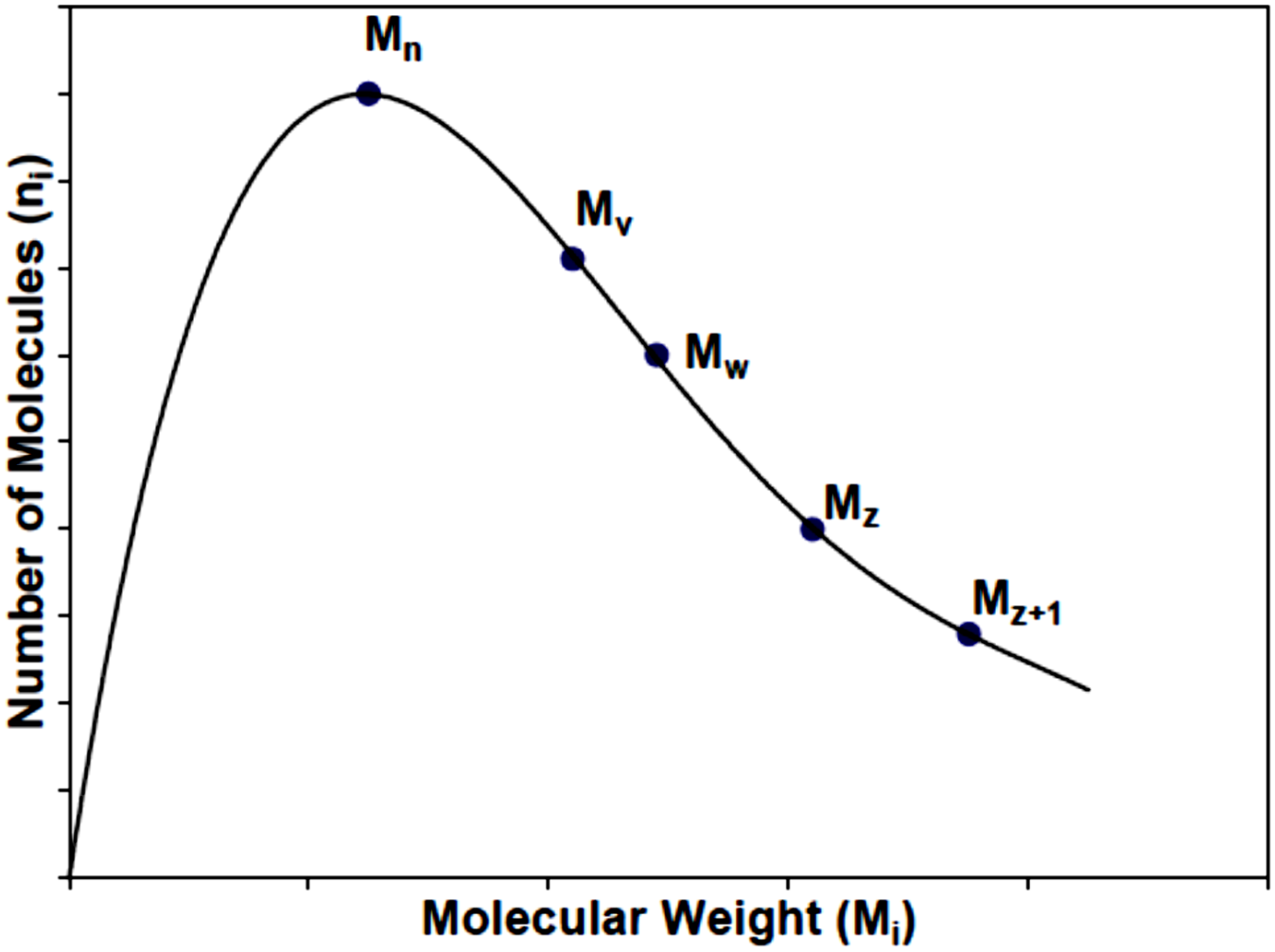
Εξίσωση Mark-Houwink $[\eta] = KM^a$, $K, a =$ σταθερές για δεδομένο διαλύτη και Τ

$$[\eta] = KM^a,\ [\eta]_i = KM_i^a \rightarrow \overline{[\eta]} = \sum_i f_{w,i}[\eta]_i = \sum_i \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} KM_i^a = K\overline{M_v}^a$$

Προσδιορίζεται από μετρήσεις ιξώδους αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς

$$\overline{M_v} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Κατανομή Μοριακών Βαρών



$$\overline{M}_n \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_w \leq \overline{M}_z \leq \overline{M}_{z+1}$$

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 1ο

Ποιές είναι οι τιμές των μέσων μοριακών βαρών κατ'αριθμό και κατά βάρος πολυμερούς που προέκυψε από την ανάμιξη (α) ίσου αριθμού μακρομορίων μοριακού βάρους 10000 και 100000 και (β) ίσου βάρους μακρομορίων μοριακού βάρους 10000 και 100000.

Παράδειγμα 2ο

Αναμιγνύεται ίσος αριθμός μορίων με μοριακά βάρη που δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Να υπολογισθούν τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό και κατά βάρος του πολυμερούς που προκύπτει, καθώς και ο συντελεστής πολυδιασποράς.

M_1	M_2
1000	100000
20000	100000
40000	100000
50000	100000
60000	100000
80000	100000
100000	100000

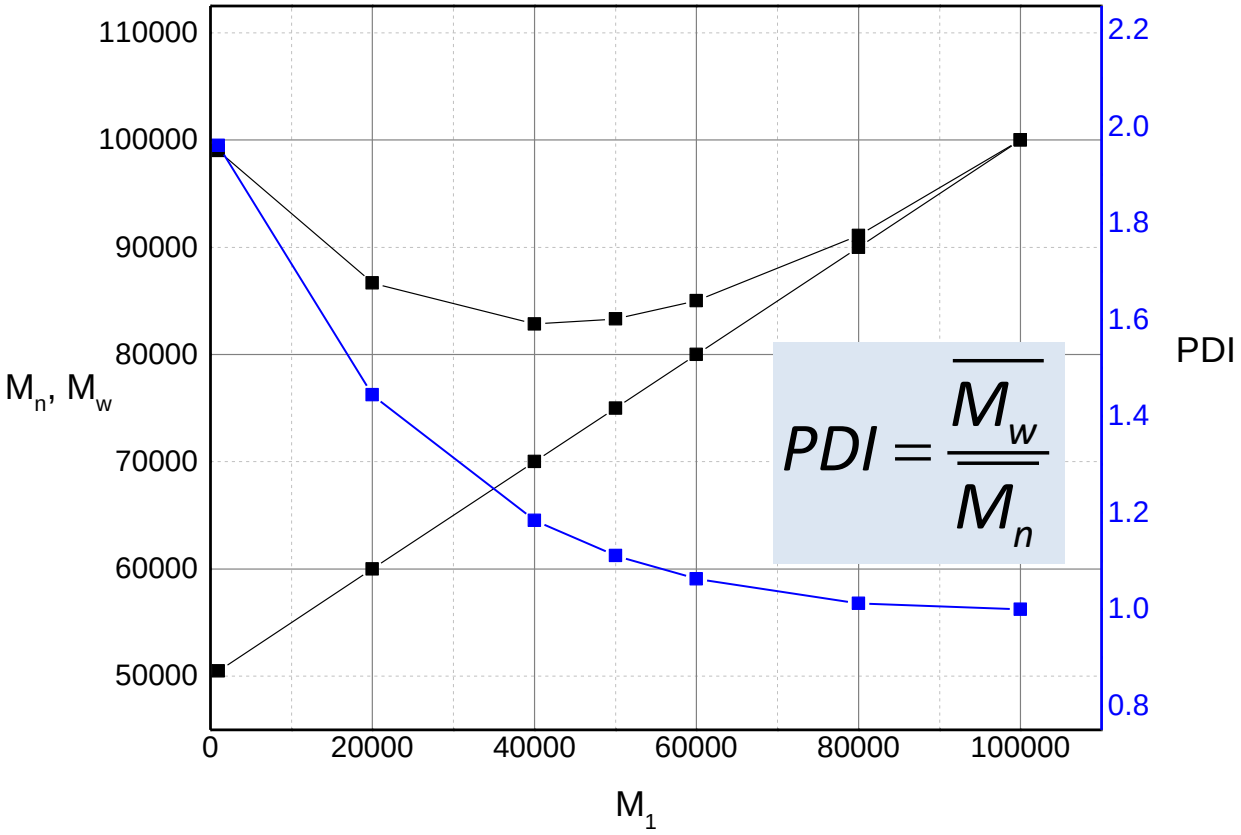
M_n	M_w	PDI
50500	99020	1.96
60000	86667	1.44
70000	82857	1.18
75000	83333	1.11
80000	85000	1.06
90000	91111	1.01
100000	100000	1

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 2ο

$$\overline{M_n} = \frac{M_1 + M_2}{2}$$

$$\overline{M_w} = \frac{M_1^2 + M_2^2}{M_1 + M_2}$$



- ***Το μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό, που είναι και το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς, αυξάνει συνεχώς καθώς αυξάνει και το μοριακό βάρος του πρώτου πολυμερούς.***
- ***Το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, αρχικά, είναι υψηλό και μειώνεται μέχρι το M_1=40000 ενώ στη συνέχεια αυξάνει.***
- ***Η διασπορά της ΚΜΒ ξεκινάει από περίπου 2 και πέφτει συνεχώς μέχρι την τιμή 1***

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 3ο

Σε ένα δείγμα πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές

Κλάσμα βάρους, W_i	0.04	0.23	0.31	0.25	0.13	0.04
Μοριακό βάρος, M_i	7000	11000	16000	23000	31000	39000

Υπολογίστε τα μέσα μοριακά βάρη σε αριθμό και κατά βάρος και το συντελεστή πολυδιασποράς της ΚΜΒ.

W_i	M_i	W_iM_i	W_i/M_i
0.04	7000	280	5.71×10^{-6}
0.23	11000	2530	2.09×10^{-5}
0.31	16000	4960	1.94×10^{-5}
0.25	23000	5750	1.09×10^{-5}
0.13	31000	4030	4.19×10^{-6}
0.04	39000	1560	1.03×10^{-6}
Αθροισμα		19110	6.21×10^{-5}

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} (W_i / M_i)}$$

$$\overline{M}_n = \frac{1}{6.21\times10^{-5}} = 16103$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}$$

$$\overline{M}_w = \frac{19110}{1} = 19110$$

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 4ο

Θεωρούμε ένα πολυμερές στο οποίο 99% του βάρους του είναι υλικό με M=20,000 και 1% με $M=10^9$.

Υπολόγισε τα $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z, \overline{M}_{z+1}$

Παράδειγμα 5ο

Υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό και κατά βάρος καθώς και το συντελεστή πολυδιασποράς, πολυαιθυλενίου που περιέχει 10 mol μακρομορίων με 500 Επαναλαμβανόμενες Δομικές Μονάδες (ΕΔΜ), 5 mol μακρομορίων με 100 ΕΔΜ και 5 mol μακρομορίων με 800 ΕΔΜ.

Παράδειγμα 6ο

Δείγμα πολυμερούς πολυστυρενίου αποτελείται από 10 mol μακρομορίων με 400 Επαναλαμβανόμενες Δομικές Μονάδες (ΕΔΜ), 5 mol μακρομορίων με 200 ΕΔΜ και 5 mol μακρομορίων με 500 ΕΔΜ. Να βρεθεί το κατ'αριθμό μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Παράδειγμα 7ο

Δείγμα πολυμερούς πολυστυρενίου έχει μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος M_W και συντελεστή πολυδιασποράς I. Να βρεθεί ο μέσος βαθμός πολυμερισμού κατά βάρος και κατ'αριθμό του πολυμερούς.

Βαθμός Πολυμερισμού & Μοριακό Βάρος

Βαθμός Πολυμερισμού, DP (Degree of Polymerization):

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

Μέσοι Βαθμοί Πολυμερισμού:

$$\overline{X_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_0}$$

Κατ'αριθμό

$$\overline{X_w} = \frac{\overline{M_w}}{M_0}$$

Κατά βάρος

$$\overline{X_z} = \frac{\overline{M_z}}{M_0}$$

Κατά z

Μέσος Βαθμός Πολυμερισμού κατ'αριθμό

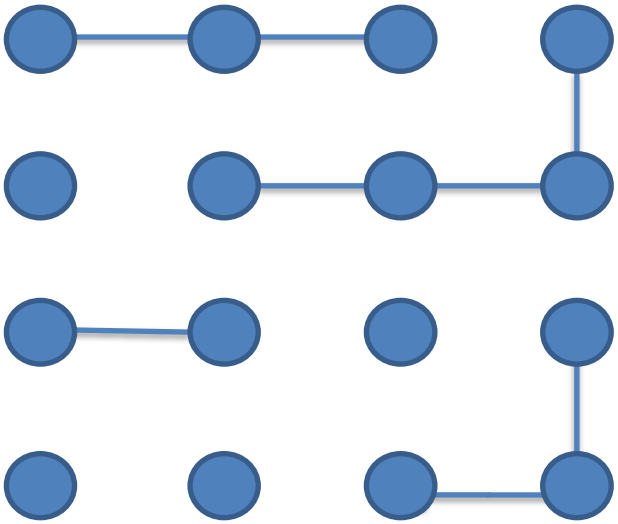
$$\overline{X_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_0} = \frac{\sum_i iN_i}{\sum_i N_i}$$

- i: αριθμός μονομερών (επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) ανά αλυσίδα

- N_i: αλυσίδες τύπου i

- N_0: αρχικός αριθμός μονομερών

- N: Συνολικός αριθμός αλυσίδων

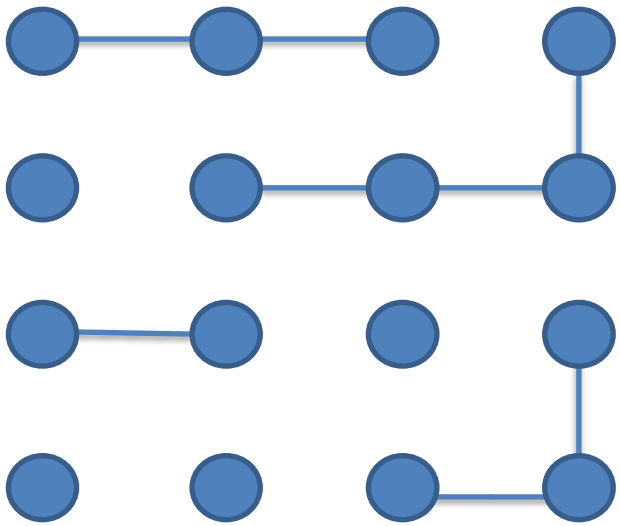


$$\overline{X_n} = \frac{\sum_i iN_i}{\sum_i N_i} = \frac{1\cdot 4 + 2\cdot 1 + 3\cdot 2 + 4\cdot 1}{4+1+2+1}$$

Μέσος Βαθμός Πολυμερισμού κατ'αριθμό

$$\overline{X_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_0} = \frac{\sum_i iN_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_0}{N}$$

- i: αριθμός μονομερών (επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) ανά αλυσίδα
- N_i: αλυσίδες τύπου i
- N_0: αρχικός αριθμός μονομερών
- N: Συνολικός αριθμός αλυσίδων



$$\overline{X_n} = \frac{\sum_i iN_i}{\sum_i N_i} = \frac{1\cdot 4 + 2\cdot 1 + 3\cdot 2 + 4\cdot 1}{4+1+2+1}$$

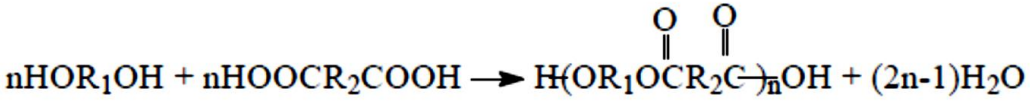
$$\overline{X_n} = \frac{N_0}{N} = \frac{16}{8} = 2$$

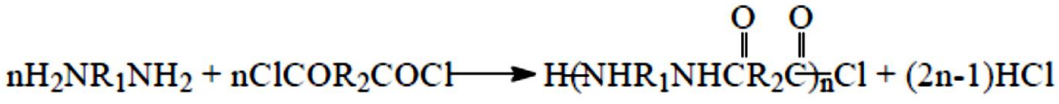
Μηχανισμοί Πολυμερισμού

Carothers 1929

Αντιδράσεις Πολυσυμπύκνωσης

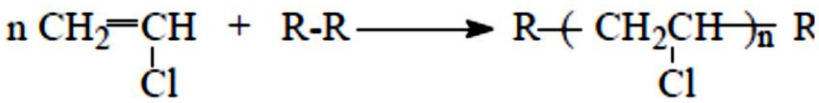
Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) εκτός από τα πολυμερή σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, π.χ. H_2O, NH_3, HCl κλπ.





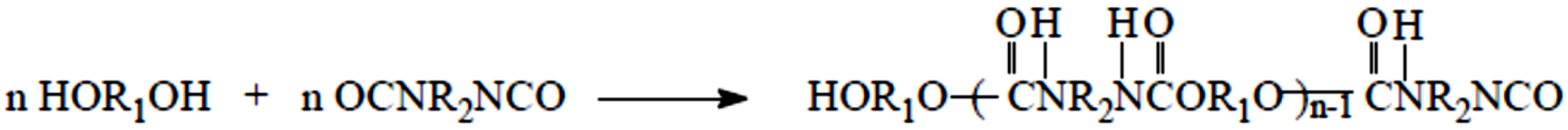
Αντιδράσεις Πολυπροσθήκης

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

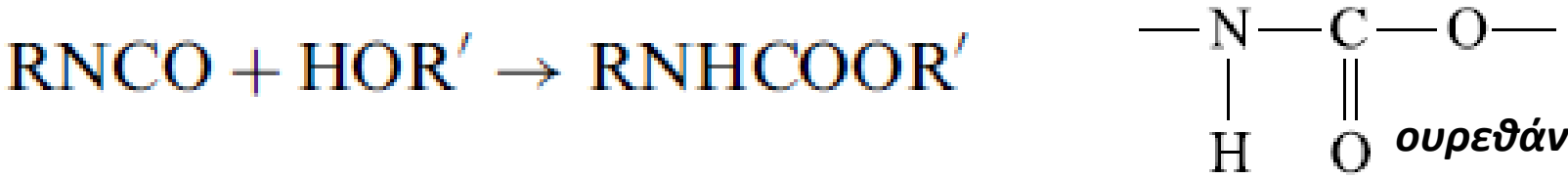


Ταξινόμηση ανάλογα με τα προϊόντα της αντίδρασης

Σχηματισμός πολυουρεθάνης από μια διόλη και ένα ισοκυανικό εστέρα



Χαρακτηριστική ομάδα



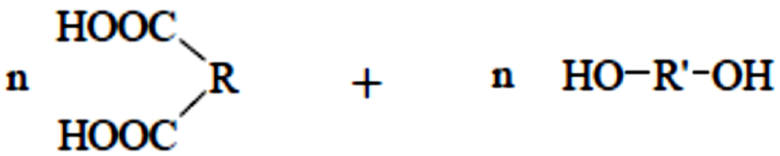
σύμφωνα με τη διαίρεση του Carothers ταξινομείται στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (επειδή δε σχηματίζεται ένωση με μικρό μοριακό βάρος) ενώ είναι μια τυπική αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

Σταδιακός Πολυμερισμός (Step-growth polymerization)

Στις σταδιακές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά από αντιδράσεις δραστικών ομάδων (-COCl, -OH, -NH_2, -COOH, -NCO κλπ)

- Διμερή, Τριμερή, Ολιγομερή
- Γρήγορη εξαφάνιση μονομερούς
- Αργή αύξηση μοριακού βάρους (Άπειρο σε μεγάλους χρόνους)
- Αποβολή H_2O, HCl, NH_3
- Μονομερές διαφορετικό από δομική μονάδα

π.χ.

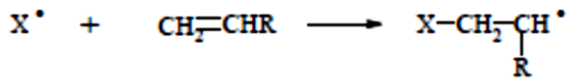


Αλυσωτός Πολυμερισμός (Chain-growth polymerization)

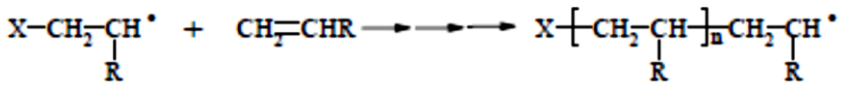
Στις αλυσωτές αλυσίδες το πολυμερές σχηματίζεται πολύ γρήγορα με τη βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων (αντιδράσεις: ελευθέρων ριζών, ανιόντων, κατιόντων).

- Τρία στάδια: Έναρξη, Πρόοδος, Τερματισμός
- Εκκινητής X: ρίζα, κατιόν, ανιόν ή σύμπλοκη ένωση.
- Αύξηση μοριακού βάρους με το χρόνο

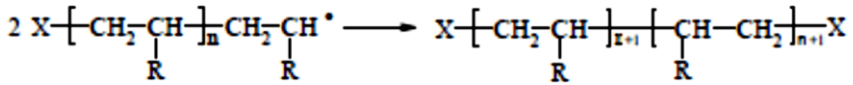
Έναρξη



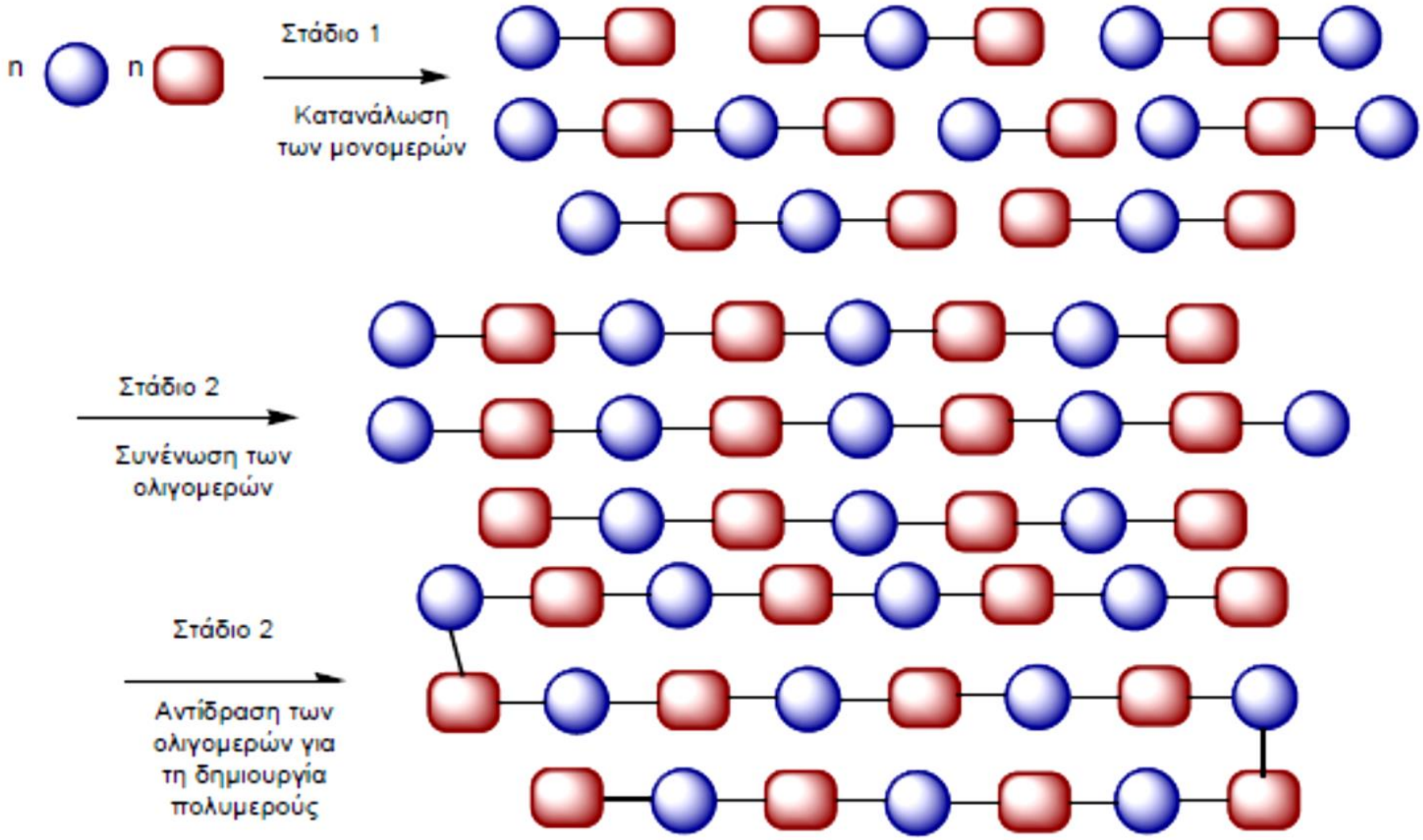
Πρόοδος



Τερματισμός

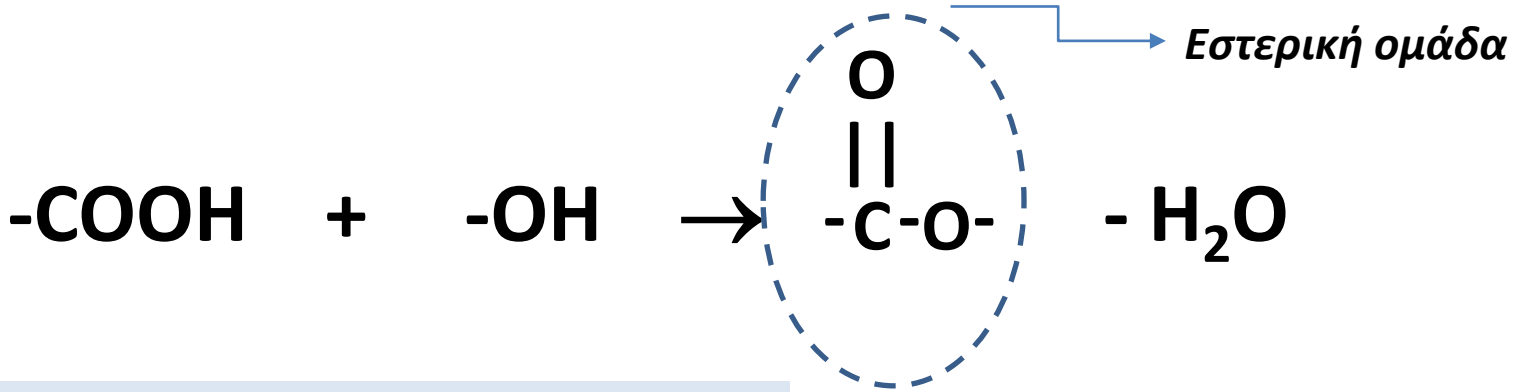


Σταδιακός Πολυμερισμός-Σχηματική αναπαράσταση

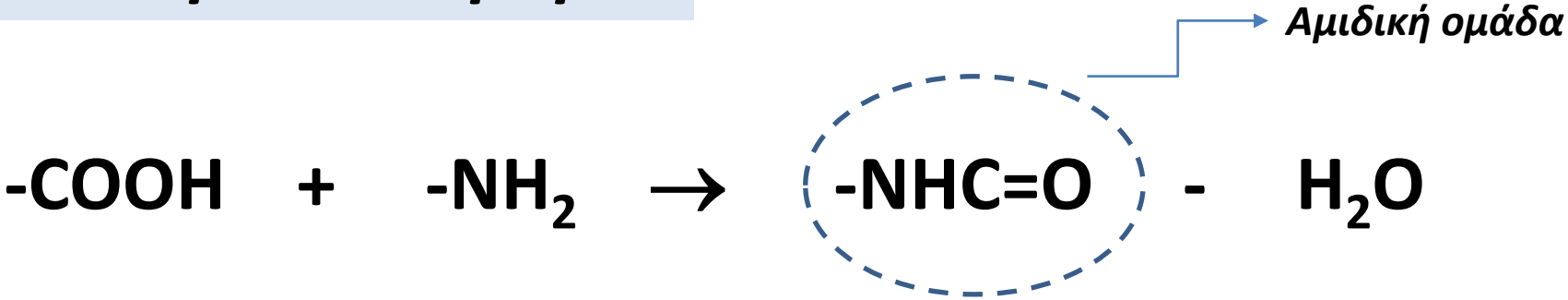


Αντίδραση μεταξύ δυο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμός μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή τα μονομερή.

Πολυεστεροποίηση:

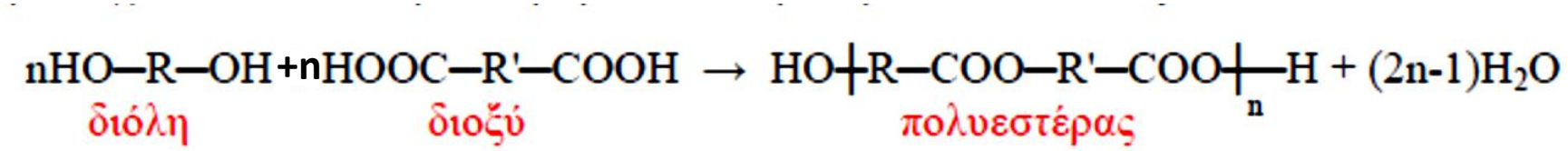


Πολυαμιδοποίηση:



1. Αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν μέρος δύο μονομερή:

Πολυεστεροποίηση:

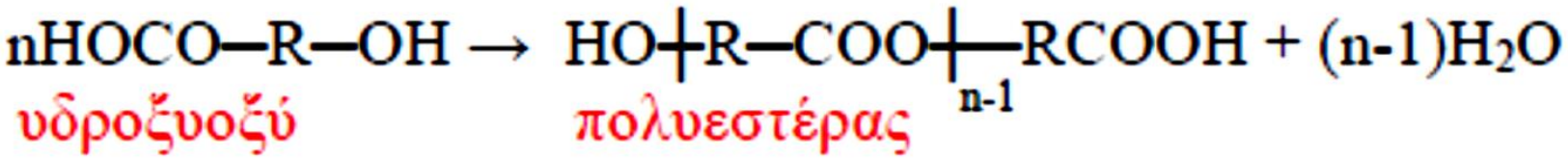


Πολυαμιδοποίηση:

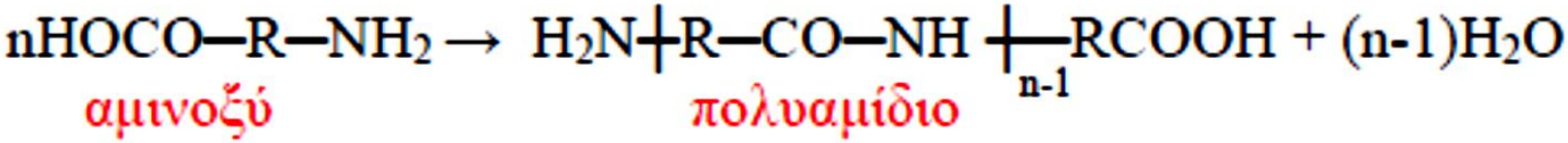
διοξύ ***διαμίνη*** ***πολυαμίδιο***

2. Αντιδράσεις διδραστικών μονομερών με διαφορετικού είδους δραστικές ομάδες:

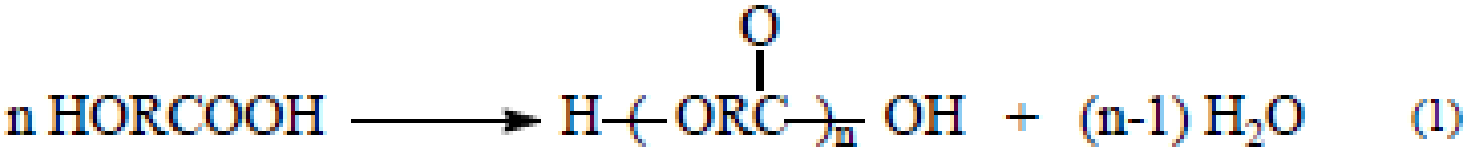
Πολυεστεροποίηση:



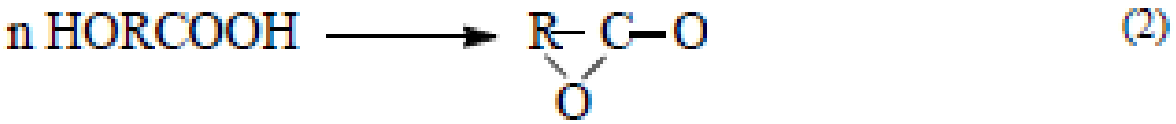
Πολυαμιδοποίηση:



Κατά την αντίδραση πολυεστεροποίησης (ή γενικά τις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού):



είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις σχηματισμού κυκλικών προϊόντων:

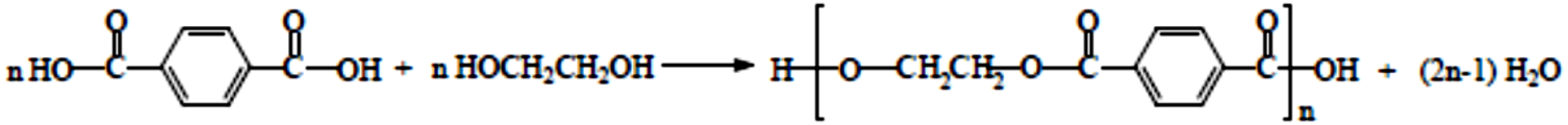


Το αν θα γίνει η αντίδραση (1) ή (2) εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα της ομάδας R.

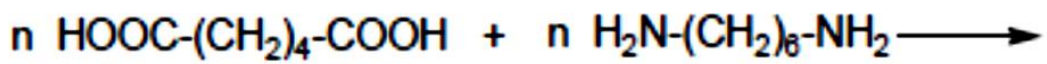
- ***Για R=3: θα γίνει η (2) οδηγεί στο σχηματισμό πενταμελούς δακτυλίου που είναι πολύ σταθερός***
- ***Για R=4,5: εξαμελείς και επταμελείς δακτύλιοι (με σχετικά μικρή σταθερότητα)-γίνονται και οι δύο αντιδράσεις***
- ***Για R<3 και R>5 γίνεται μόνο η αντίδραση πολυμερισμού***

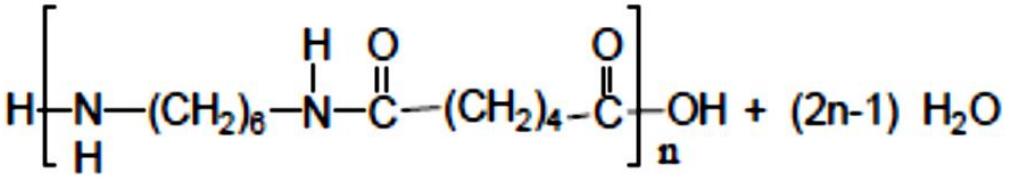
Άλλες αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

1. ***Παραγωγή PET από τερεφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη:***

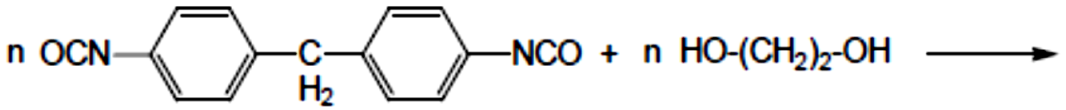


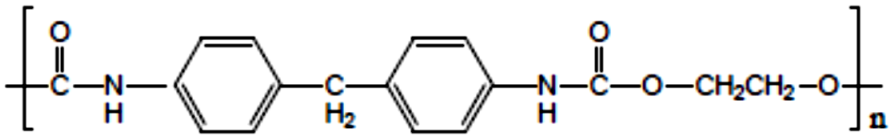
2. ***Παραγωγή πολυαμιδίων (Nylon 6,6) από αδιπικό οξύ και εξαμεθυλενοδιαμίνη:***





3. ***Παραγωγή πολυουρεθάνης:***

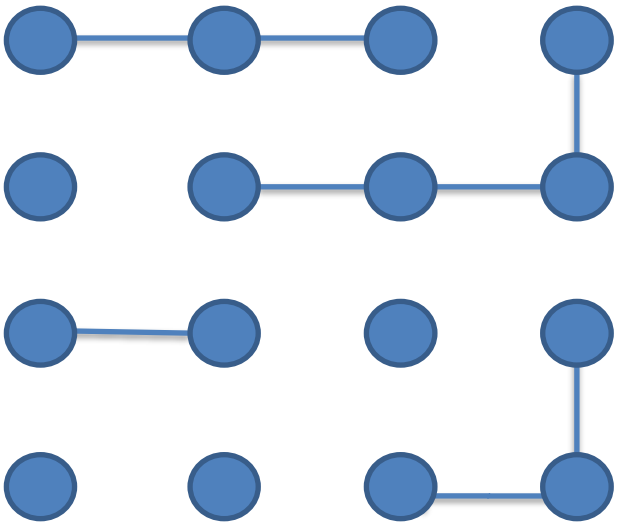




Μέσος Βαθμός Πολυμερισμού κατ'αριθμό

$$\overline{X_n} = \frac{\overline{M_n}}{M_0} = \frac{\sum_i iN_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_0}{N}$$

- i: αριθμός μονομερών (επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) ανά αλυσίδα
- N_i: αλυσίδες τύπου i
- N_0: αρχικός αριθμός μονομερών
- N: Συνολικός αριθμός αλυσίδων



$$\overline{X_n} = \frac{N_0}{N} = \frac{16}{8} = 2$$

$$\overline{X_n} = \frac{\sum_i iN_i}{\sum_i N_i} = \frac{1\cdot 4 + 2\cdot 1 + 3\cdot 2 + 4\cdot 1}{4+1+2+1}$$

Βαθμός Πολυμερισμού

Βαθμός πολυμερισμού σε μια αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού:

$$DP_n = \overline{X_n} = \frac{N_0}{N}$$

Όπου N_0 ο αρχικός αριθμός μονομερών ή χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους (Α ή Β), π.χ. ο αρχικός αριθμός -COOH ή -OH ή μορίων του μονομερούς HOOC-R-OH
N ο αριθμός των μορίων ή των χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους (Α ή Β) σε κάποιο στάδιο της αντίδρασης, δηλαδή ο αριθμός των –COOH ή –OH που έχουν παραμείνει.

Στάδιο Αντίδρασης	Παρόντα μοριακά ήδη	DP_n
1	**AB AB AB AB AB AB AB AB AB AB**	-
2	**AbaB AbaB AbaB AbaB AB AB**	10/6=1.67
3	**AbababaB AbaB AbabaB AB**	10/4=2.5
4	**AbababaB AbabababaB AB**	10/3=3.33
5	**AbababaB AbabababababaB**	10/2=5
6	**AbabababababababababaB**	10/1=10

Έκταση πολυμερισμού

Έκταση πολυμερισμού: το κλάσμα των αρχικών χαρακτηριστικών ομάδων που αντέδρασαν:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Σχέση βαθμού και έκτασης πολυμερισμού:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{1}{DP_n}$$

Άρα: $$DP_n = \frac{1}{1-p}$$

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

$$DP_n = \frac{1}{2(1-p)}$$

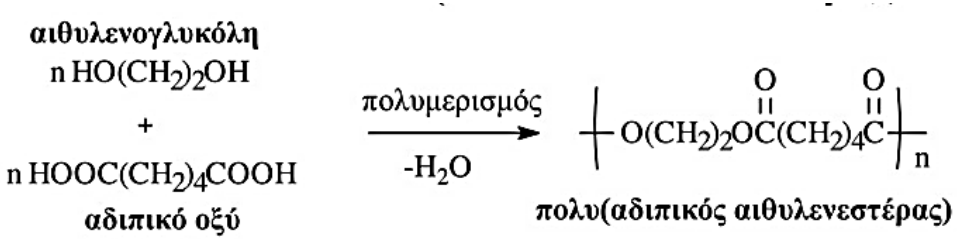
γιατί το μονομερικό στοιχείο αποτελείται από ένα μόριο διοξέος και ένα μόριο διόλης ή διαμίνης

Παραδείγματα

1. ***Για μια αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού να γίνει διάγραμμα του βαθμού πολυμερισμού έναντι του βαθμού προόδου της αντίδρασης. Τι συμπεράσματα προκύπτουν?***

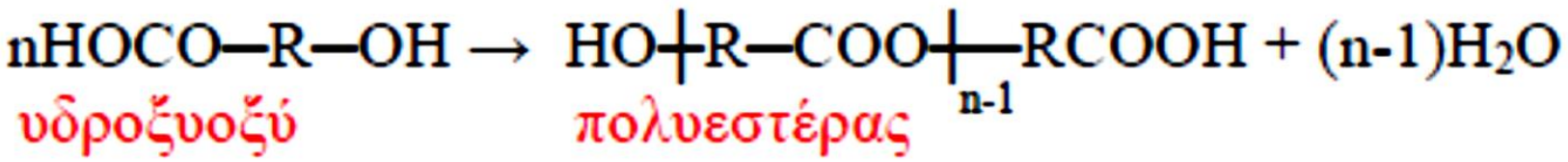
2. ***Που πρέπει να σταματήσει η αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή Nylon 6,6 ώστε να πετύχουμε μοριακό βάρος 12000-13000.***

3. ***Υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς που προήλθε από το σταδιακό πολυμερισμό στην περίπτωση αντίδρασης του αδιπικού οξέος ($HOOC-(CH_2)_4-COOH$) με την αιθυλενογλυκόλη ($HO-(CH_2)_2-OH$) σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 90, 99 και 99.9%.***



Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Έστω η αντίδραση Πολυεστεροποίησης:



- ***Δραστικές ομάδες –COOH αρχικά: N_0***
- ***Δραστικές ομάδες –COOH μετά από χρόνο t: N***
- ***Δραστικές ομάδες που έχουν αντιδράσει: N_0-N***
- ***Πιθανότητα μια δραστική ομάδα να έχει αντιδράσει: N_0-N/N_0=p***
- ***Πιθανότητα μια δραστική ομάδα να μην έχει αντιδράσει: 1-p***
- ***Πιθανότητα σχηματισμού i-μερούς Abababa….aB: $p^{(i-1)}(1-p)$***

Το μόριο αυτό περιέχει i-1 ομάδες Α που έχουν αντιδράσει και μια ομάδα Α που δεν έχει αντιδράσει. Η πιθανότητα της συγκεκριμένης κατάστασης είναι:

$$ppp….p(1-p)= p^{(i-1)}(1-p)$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή MB

Αριθμός i-μερών (N_i) σε αντιδρών μίγμα N μορίων: $N_i = N\,p^{(i-1)}(1-p)$

(συνολικός αριθμός x αντίστοιχη πιθανότητα)

Όμως:

$$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}$$

Άρα:

$$N_i = N_0\, p^{i-1}\left(1-p\right)^2$$

Κατανομή μοριακών μεγεθών στο αντιδρών μίγμα ως συνάρτηση της έκτασης της αντίδρασης

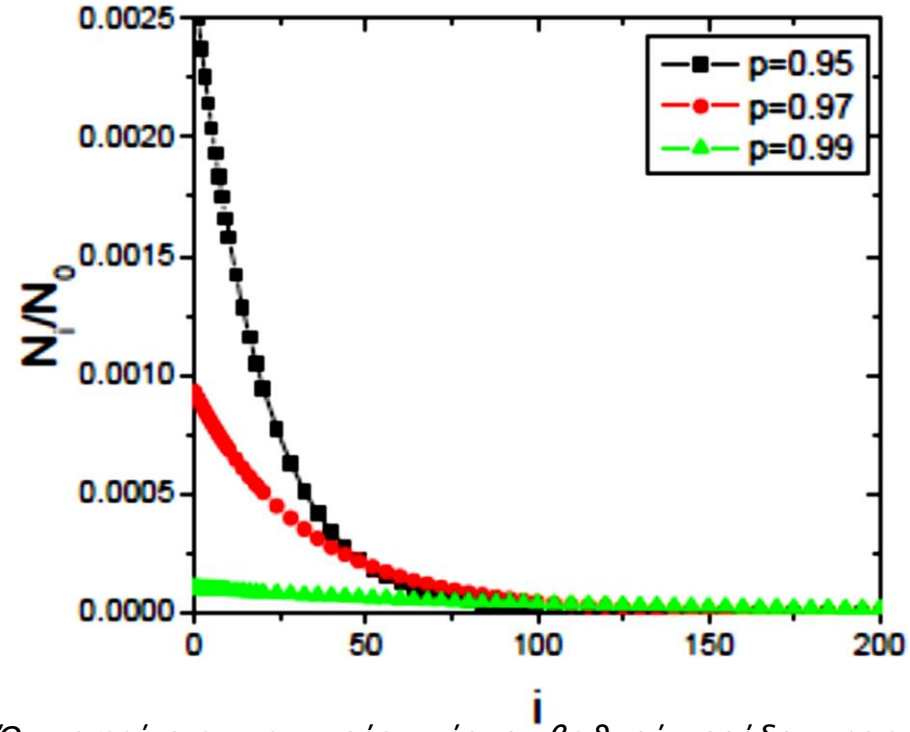
Εξίσωση του Flory (πιθανότητα ένα μόριο να έχει i δομικές μονάδες):

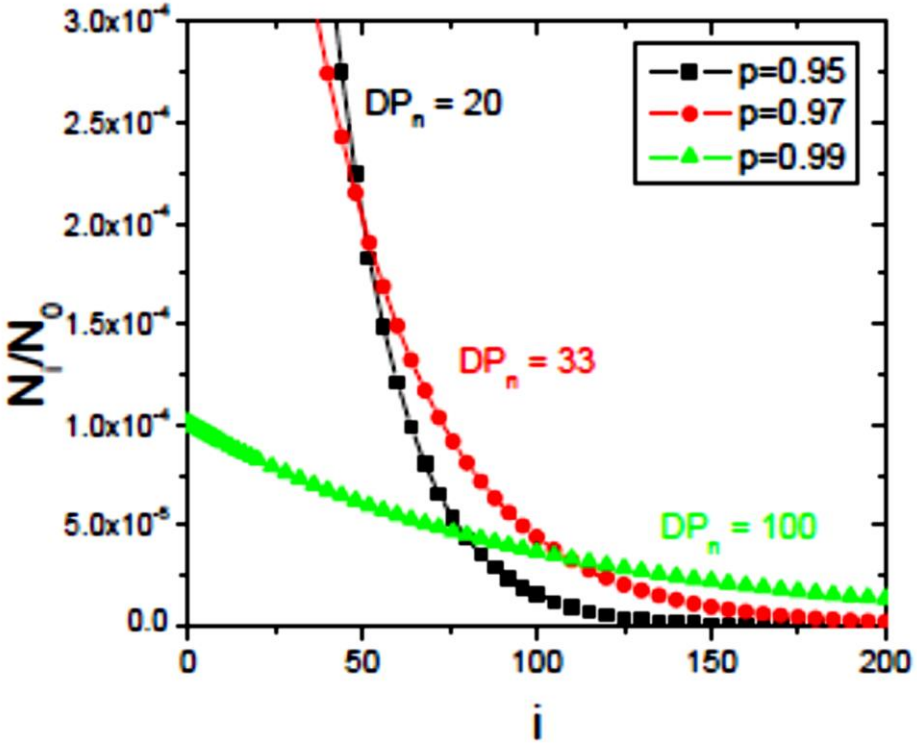
$$n_i = \frac{N_i}{N} = p^{i-1}(1-p) \text{ ή}$$

$$n_i = \frac{N_i}{N_0(1-p)} = p^{i-1}(1-p) \rightarrow n_i = \frac{N_i}{N_0} = p^{i-1}(1-p)^2$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή MB

Κατασκευάστε την κατανομή μοριακών μεγεθών με βάση τον αριθμό, για γραμμικό πολυμερές που προέκυψε από αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού σε βαθμούς προόδου της αντίδρασης, 95%, 97% και 99%. Στη συνέχεια, προσδιορίστε το μέσο βαθμό πολυμερισμού του.





Όπως φαίνεται για μικρές τιμές του βαθμού προόδου της αντίδρασης, τα περισσότερα μόρια είναι εντοπισμένα σε μικρές τιμές του i, το πολύ μέχρι 100-μερή. Όσο αυξάνει ο βαθμός μετατροπής, μειώνεται ο αριθμός των μικρών μορίων ενώ παράγονται μόρια και με μεγαλύτερο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (πάνω από 200).

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Μέσος βαθμός πολυμερισμού κατά βάρος:

$$\overline{X_w} = \frac{\overline{M_w}}{M_0} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{M_0 \sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i i^2 N_i M_0^2}{M_0 \sum_i i N_i M_0} = \frac{\sum_i i^2 N_i}{\sum_i i N_i}$$

Όμως: $N_i = Np^{(i-1)}(1-p)$

Άρα: $$\overline{X_w} = \frac{\sum_i i^2 Np^{i-1}(1-p)}{\sum_i iNp^{i-1}(1-p)} = \frac{\sum_i i^2 p^{i-1}}{\sum_i ip^{i-1}} = \frac{1+4p+9p^2+\ldots}{1+2p+3p^2+\ldots}$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή MB

Ισχύει: $$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \ldots$$

Άρα:

$$\frac{1}{1-p} = (1+(-p))^{-1} = 1 + p + p^2 + p^3$$

$$\frac{1}{(1-p)^2} = (1+(-p))^{-2} = 1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \ldots$$

$$\frac{1}{(1-p)^3} = (1+(-p))^{-3} = 1 + 3p + 6p^2 + \ldots$$

$$\frac{1}{(1-p)^3} = 1 + 3p + 6p^2 + \ldots \rightarrow \frac{1+p}{(1-p)^3} = (1+p)(1 + 3p + 6p^2 + \ldots) = 1 + 4p + 9p^2 + \ldots$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Άρα: $$\overline{X_w} = \frac{1+4p+9p^2+\ldots}{1+2p+3p^2+\ldots} = \frac{(1+p)(1-p)^2}{(1-p)^3} = \frac{(1+p)}{(1-p)}$$

και: $$\overline{M_w} = M_0 \overline{X_w} = \frac{M_0(1+p)}{(1-p)}$$

Συντελεστής Πολυδιασποράς: $$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{DP_n}{DP_w} = (1+p) \xrightarrow{p=1} I = 2$$

Η κατανομή μοριακών μεγεθών με βάση το κατά βάρος κλάσμα των μακρομορίων W_i με i δομικές μονάδες, είναι:

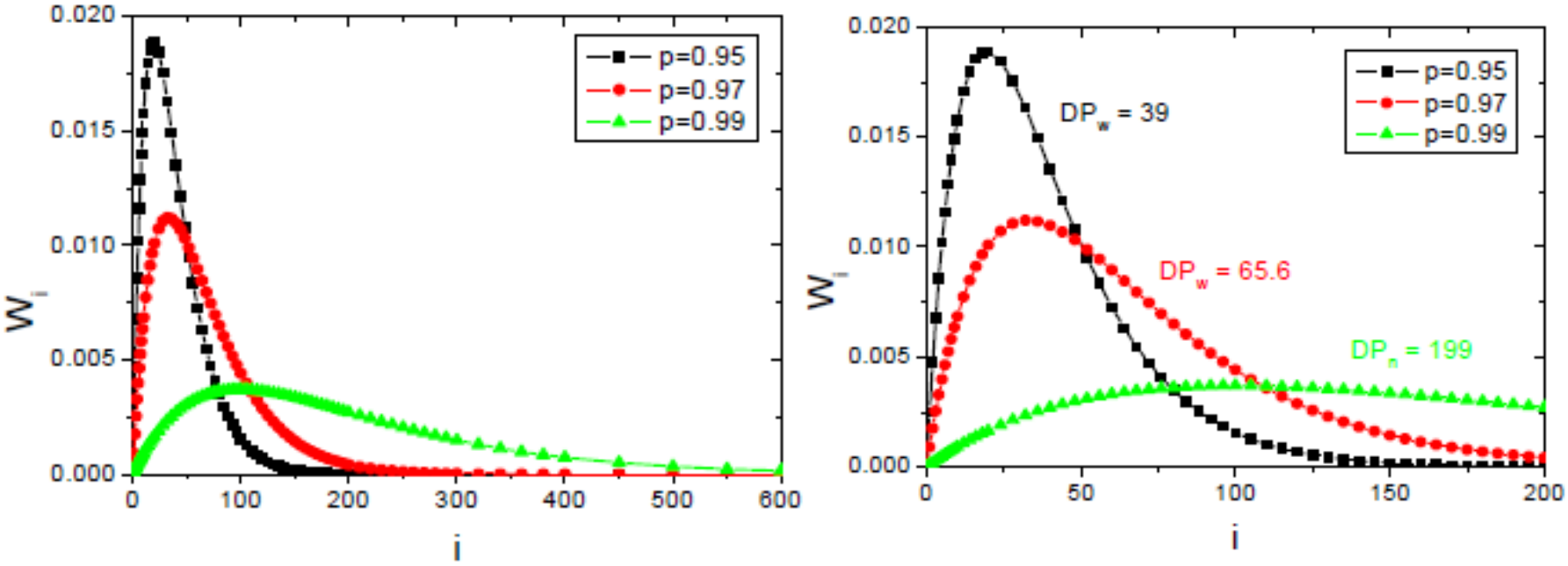
$$W_i = ip^{i-1}(1-p)^2$$

Απόδειξη!

$$W_i = \frac{\beta\acute{\alpha}\rho o\varsigma\ i-\mu\varepsilon\rho\acute{\omega}\nu}{\beta\acute{\alpha}\rho o\varsigma\ \mu o\nu o\mu\varepsilon\rho\acute{\omega}\nu} = \frac{iN_iM_0}{N_0M_0}$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή MB

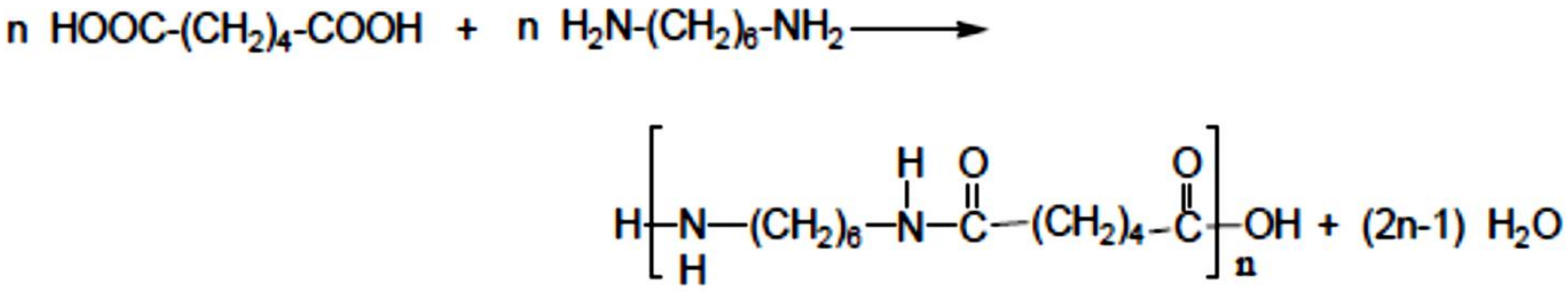
Κατασκευάστε την κατά βάρος κατανομή μοριακών μεγεθών, για γραμμικό πολυμερές που προέκυψε από αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού σε βαθμούς προόδου της αντίδρασης, 95%, 97% και 99%. Στη συνέχεια, προσδιορίστε το μέσο κατά βάρος βαθμό πολυμερισμού.



Όπως φαίνεται για μικρές τιμές του βαθμού προόδου της αντίδρασης, τα περισσότερα μόρια είναι εντοπισμένα σε μικρές τιμές του i, το πολύ μέχρι 150. Όσο αυξάνει ο βαθμός μετατροπής, μειώνεται ο αριθμός των μικρών μορίων ενώ παράγονται μόρια και με μεγαλύτερο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (πάνω από 500).

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

1. ***Κατά τον πολυμερισμό της εξαμεθυλενοδιαμίνης με το αδιπικό οξύ για την παρασκευή του Νάιλον 6,6, με αρχικές ισομοριακές αναλογίες των δύο μονομερών, υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό και κατά βάρος του πολυμερούς, καθώς και τη διασπορά της ΚΜΒ σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 99%.***



2. ***Κατά τον πολυμερισμό του H_2N-$(CH_2)_{10}$-COOH για το σχηματισμό του Νάιλον-11, κάποια δεδομένη χρονική στιγμή έχει αντιδράσει το 95% των δραστικών ομάδων. Υπολογίστε (α) το ποσό του μονομερούς (ως κλάσμα βάρους) που έχει παραμείνει στο αντιδρών μίγμα, (β) το κλάσμα βάρους του αντιδρώντος μίγματος που έχει βαθμό πολυμερισμού 100 και (γ) το βαθμό προόδου της αντίδρασης, στον οποίο τα 100-μερή έχουν μέγιστη απόδοση κατά βάρος.***

Στοιχειομετρικός έλεγχος του $\overline{M_n}$

Εξάρτηση ιδιοτήτων πολυμερούς από το ΜΒ. Ανάγκη ελέγχου του ΜΒ. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση περίσσειας μιας από τις δύο δραστικές ομάδες (π.χ. περισσότερα διοξέα απ'ότι διαμίνες). Ο πολυμερισμός σταματά όταν καταναλωθούν οι σε μικρότερη αναλογία ομάδες (καταναλώνονται οι διαμίνες και παραμένουν τα διοξέα). Διαφορετικά σε ισομοριακές ποσότητες διοξέος και διαμίνης προστίθεται μικρή ποσότητα μονοδραστικού RCOOH.

<u>Περιπτώσεις:</u>

1. **Πολυμερισμός Μονομερών τύπου Α-Α και Β-Β (μη στοιχειομετρική αναλογία και στοιχειομετρική αναλογία).**
2. **Πολυμερισμός Μονομερών τύπου Α-Α και Β-Β με ποσότητα μονοδραστικού συστατικού.**
3. **Πολυμερισμός Μονομερών του τύπου Α-Β με μονοδραστικό συστατικό.**

Πολυμερισμός Μονομερών τύπου Α-Α και Β-Β

1. $n\mathrm{HO{-}R{-}OH} + n\mathrm{HOOC{-}R'{-}COOH} \rightarrow \mathrm{HO}\left[\mathrm{R{-}COO{-}R'{-}COO}\right]_n\mathrm{H} + (2n-1)\mathrm{H_2O}$

διόλη διοξύ πολυεστέρας

Α – Α + Β – Β με Β – Β σε περίσσεια

Αρχικά: N_A δραστικές ομάδες Α και N_B δραστικές ομάδες Β με $r=N_A/N_B<1$

Σε χρόνο t: N_A' δραστικές ομάδες Α και N_B' δραστικές ομάδες Β

Αντέδρασαν: $N_A - N_A'$ ομάδες Α και $N_B - N_B'$ **με** $N_A - N_A' = N_B - N_B'$

Κλάσμα ομάδων Α που αντέδρασαν (Έκταση Αντίδρασης): $p = \dfrac{N_A - N_A'}{N_A}$

Κλάσμα ομάδων Β που αντέδρασαν: $\dfrac{N_B - N_B'}{N_B} = \dfrac{N_A - N_A'}{N_A / r} = rp$

Κλάσμα και αριθμός ομάδων Α και Β που δεν αντέδρασαν (και βρίσκονται στα άκρα των μακροαλυσίδων):

$$\frac{N_A'}{N_A} = 1 - p \rightarrow N_A' = N_A(1-p)$$

$$\frac{N_B'}{N_B} = 1 - rp \rightarrow N_B' = N_B(1-rp)$$

Πολυμερισμός Μονομερών τύπου A-A και B-B

Βαθμός Πολυμερισμού (στο χρόνο t): $$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_A + N_B}{N'_A + N'_B}$$

Όπου: $$N_0 = \frac{N_A + N_B}{2}$$ ***και*** $$N = \frac{N'_A + N'_B}{2}$$

$$DP_n = \frac{N_A + N_B}{N_A(1-p) + N_B(1-rp)} = \frac{\frac{N_A}{N_B} + 1}{\frac{N_A}{N_B}(1-p) + (1-rp)} = \frac{r+1}{r - rp + 1 - rp} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

$\frac{N_A}{N_B} = r$

Για p=1 (πέρας της αντίδρασης):

$$DP_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Για στοιχειομετρική αναλογία (r=1):

$$DP_n = \frac{1}{(1-p)}$$

Υψηλοί βαθμοί πολυμερισμού για p,r→1. Θέστε p=0.95 και προσδιορίστε το DP_n για r=1, 0.9 και 0.5

2. A – A + B – B και προσθήκη μονοδραστικού συστατικού

Αρχικά: N_A δραστικές ομάδες Α και N_B δραστικές ομάδες Β και N_X ομάδες τύπου Β προερχόμενες από τα μονοδραστικά μονομερή

$$r = \frac{N_A/2}{N_B/2 + N_X} = \frac{N_A}{N_B + 2N_X}$$ ***και*** $$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \xrightarrow{p=1} DP_n = \frac{1+r}{1-r}$$

3. A – B + A – B και προσθήκη μονοδραστικού συστατικού

Αρχικά: N_A μονομερή τύπου A – B και N_X μονομερή με μια δραστική ομάδα B

$$r = \frac{N_A}{N_A + 2N_X}$$ ***και*** $$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \xrightarrow{p=1} DP_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Κατά τον πολυμερισμό της εξαμεθυλενοδιαμίνης με το αδιπικό οξύ για την παρασκευή του Νάιλον 6,6, υπολογίστε την απαραίτητη αρχική αναλογία των δύο μονομερών για να πάρουμε πολυμερές με μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό 10 000 σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 99%.

Αλυσωτός Πολυμερισμός

- ***Σχεδόν με την έναρξη της αντίδρασης σχηματίζονται υψιπολυμερή.***

- ***Προϋποθέτει την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου (ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν).***

- ***Διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθεται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς σχημαμτισμό υψηπολυμερούς σε χρόνο της τάξης του sec (και μικρότερος).***

- ***Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή βινυλικών πολυμερών, ξεκινώντας από ένα μονομερές που έχει διπλό δεσμό CH_2=CHX.***

- ***Η αντίδραση περιλαμβάνει τρία στάδια: την εκκίνηση, την πρόοδο και τον τερματισμό.***

- ***Η αντίδαρση ξεκινά με τη θερμική ή φωτοχημική διάσπαση (με ακτινοβολία ή οξειδοαναγωγικό μέσο) ενός εκκινητή I, ο οποίος δίνει τις αρχικές ελεύθερες ρίζες.***

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

-Ελεύθερες ρίζες: ενδιάμεσες χημικές οντότητες με περριτό αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο.

- ***Όταν ο διπλός δεσμός σε ένα μονομερές προσβάλλεται από μια ελεύθερη ρίζα R• η ίδια η ρίζα ενώνεται με ένα από τα άτομα του διπλού δεσμού και μεταφέρει το μονήρες ηλεκτρόνιό του στο άλλο άτομο του διπλού δεσμού.***

$$R^{\bullet} + \mathbf{CH_2 = CXY} \rightarrow R\mathbf{CH_2 - CXY}^{\bullet}$$

- ***Έτσι το μονομερές μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα η οποία προσκολλάται, με τον ίδιο τρόπο, σε ένα άλλο μονομερές. Η διαδοχική προσκόλληση των μονομερών οδηγεί στη δημιουργία πολυβινυλίου.***

$$R^{\bullet} + n\mathbf{CH_2 = CXY} \rightarrow R\left(\mathbf{CH_2CXY}\right)_n^{\bullet}$$

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος σύνθεσης πολυμερών μέσω αλυσωτού πολυμερισμού στη βιομηχανία

Έναρξη:

$$\mathrm{I} \xrightarrow{k_d} 2\mathrm{R}^{\bullet}$$

$$\mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_i} \mathrm{M}_1^{\bullet}$$

I: εκκινητής

M: μονομερές

Διάδοση:

$$\mathrm{M}_1^{\bullet} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_p} \mathrm{M}_2^{\bullet}$$

$$\mathrm{M}_2^{\bullet} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_p} \mathrm{M}_3^{\bullet}$$

Ή γενικά:

$$\mathrm{M}_n^{\bullet} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_p} \mathrm{M}_{n+1}^{\bullet}$$

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Έναρξη

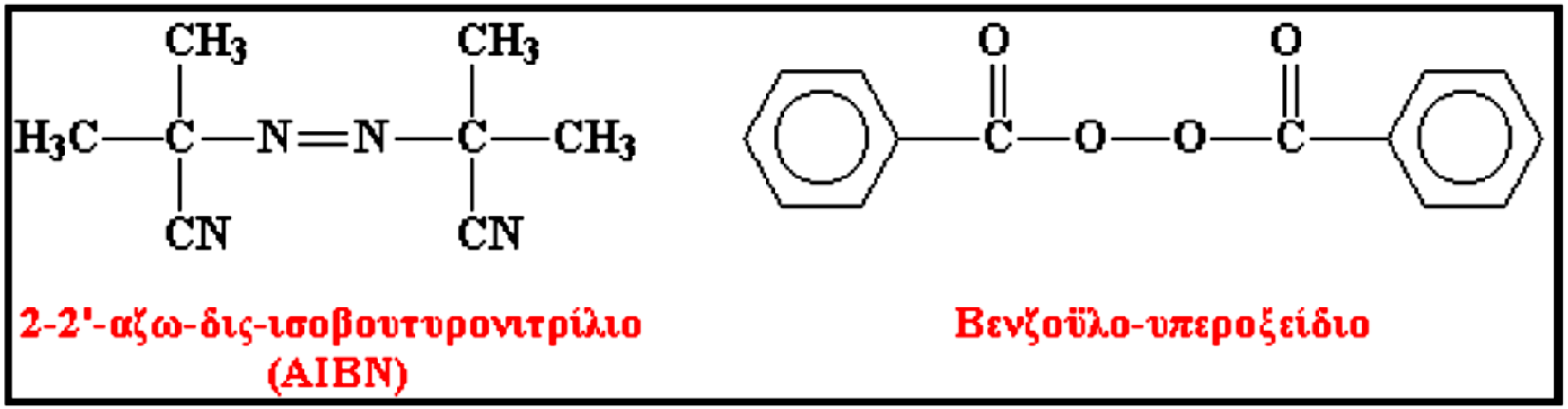
ΕΝΑΡΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Διέγερση και δημιουργία ελεύθερων ριζών.

Η όλη διεργασία εκκινεί από ένα μόριο I που καλείται διεγέρτης (initiator) και έχει την ιδιότητα να αυτοδιασπάται (διαλύεται),

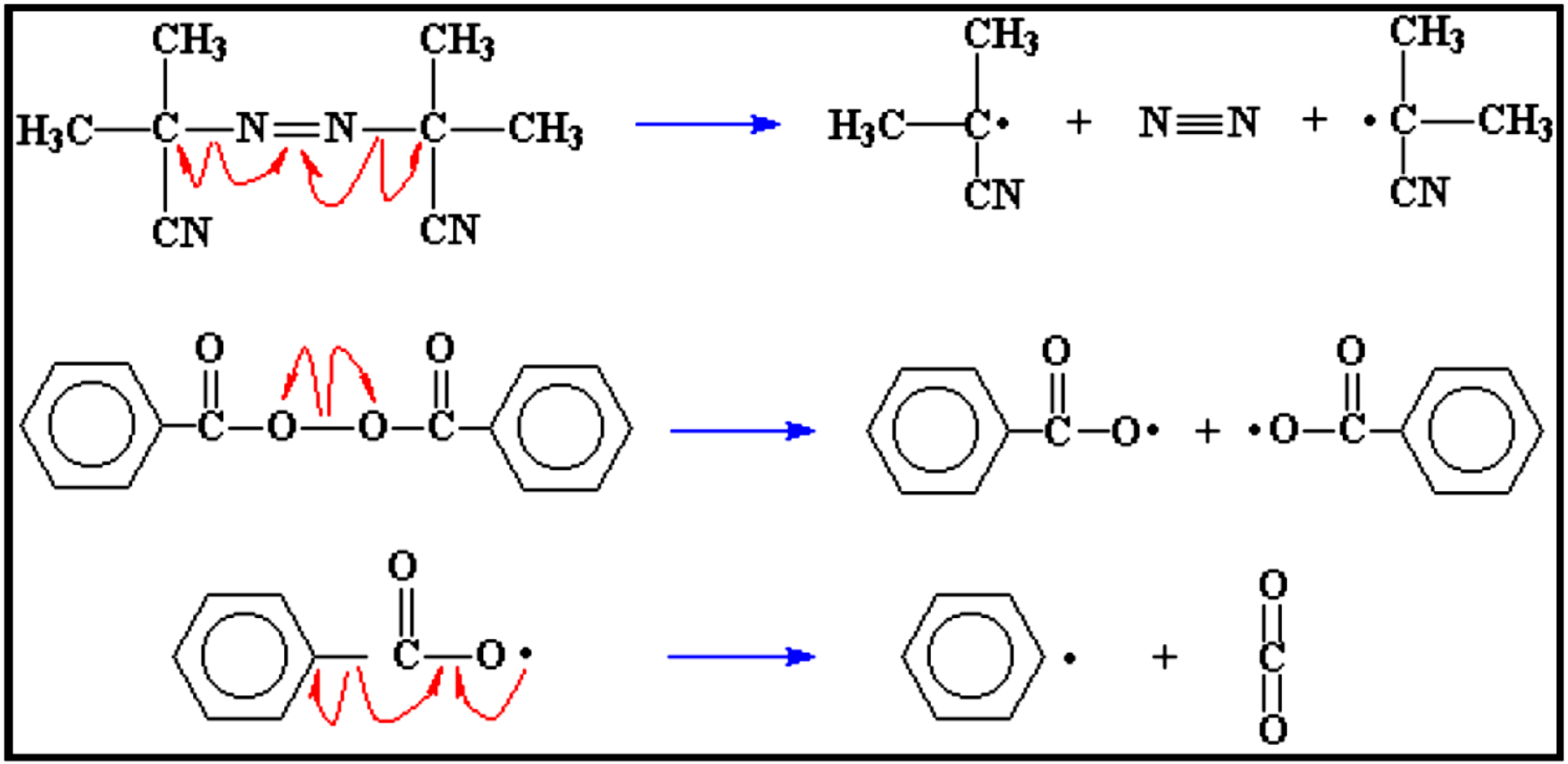
$$I \xrightarrow{k_d} 2R^{\bullet}$$

όπου K_d η σταθερά του ρυθμού θερμικής απεικοδόμησης του διεργέτη (σε s^{-1}).



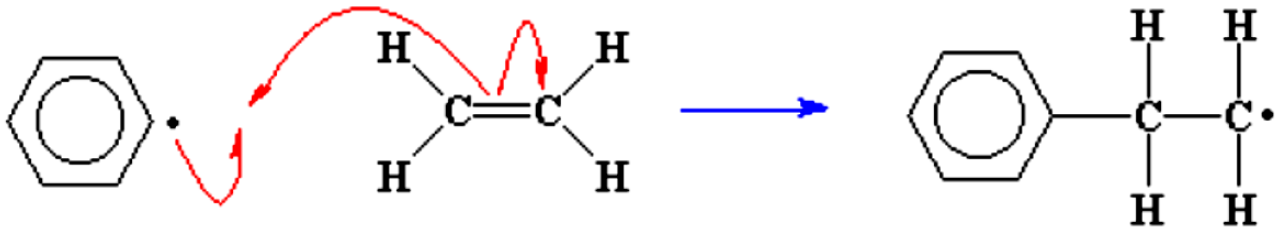
Σχήμα 2: Τυπικοί διεγέρτες

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Έναρξη

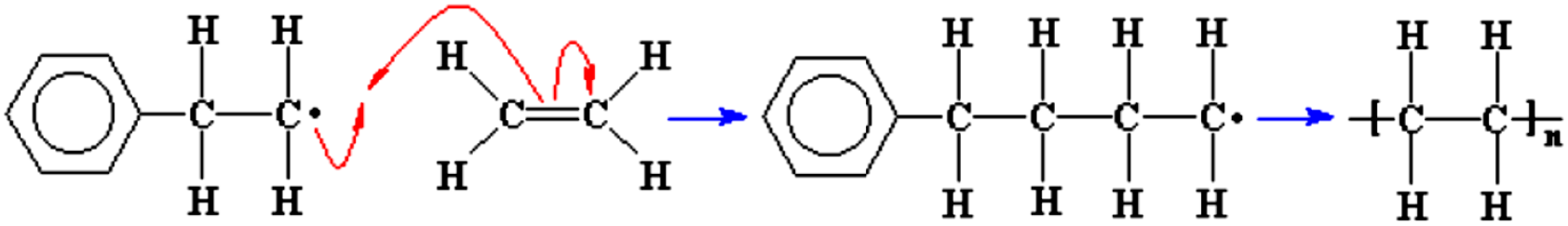


Τυπικός μηχανισμός δημιουργίας ελεύθερων ριζών.

$$R^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} M_1^{\bullet}$$



$$M_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} M_{n+1}^{\bullet}$$



Τερματισμός

(i) Με συνένωση:

$$\mathbf{M}_n^{\bullet} + \mathbf{M}_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{t,c}} \mathbf{M}_{n+m}$$

(ii) Με ανακατανομή:

$$\mathbf{M}_n^{\bullet} + \mathbf{M}_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{t,d}} \mathbf{M}_n^{=} + \mathbf{M}_m$$

Γενικά:

$$\mathbf{M}_n^{\bullet} + \mathbf{M}_m^{\bullet} \xrightarrow{k_t} \Pi$$

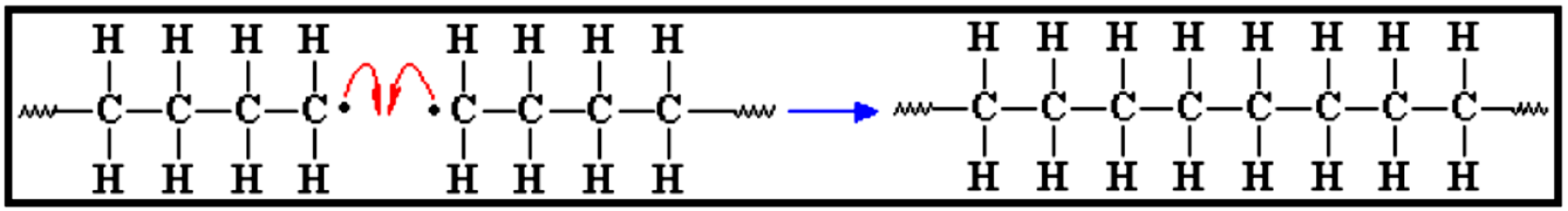
όπου $k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$

Τερματισμός

(i) Με συνένωση:

$$\mathbf{M}_n^{\bullet} + \mathbf{M}_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{t,c}} \mathbf{M}_{n+m}$$

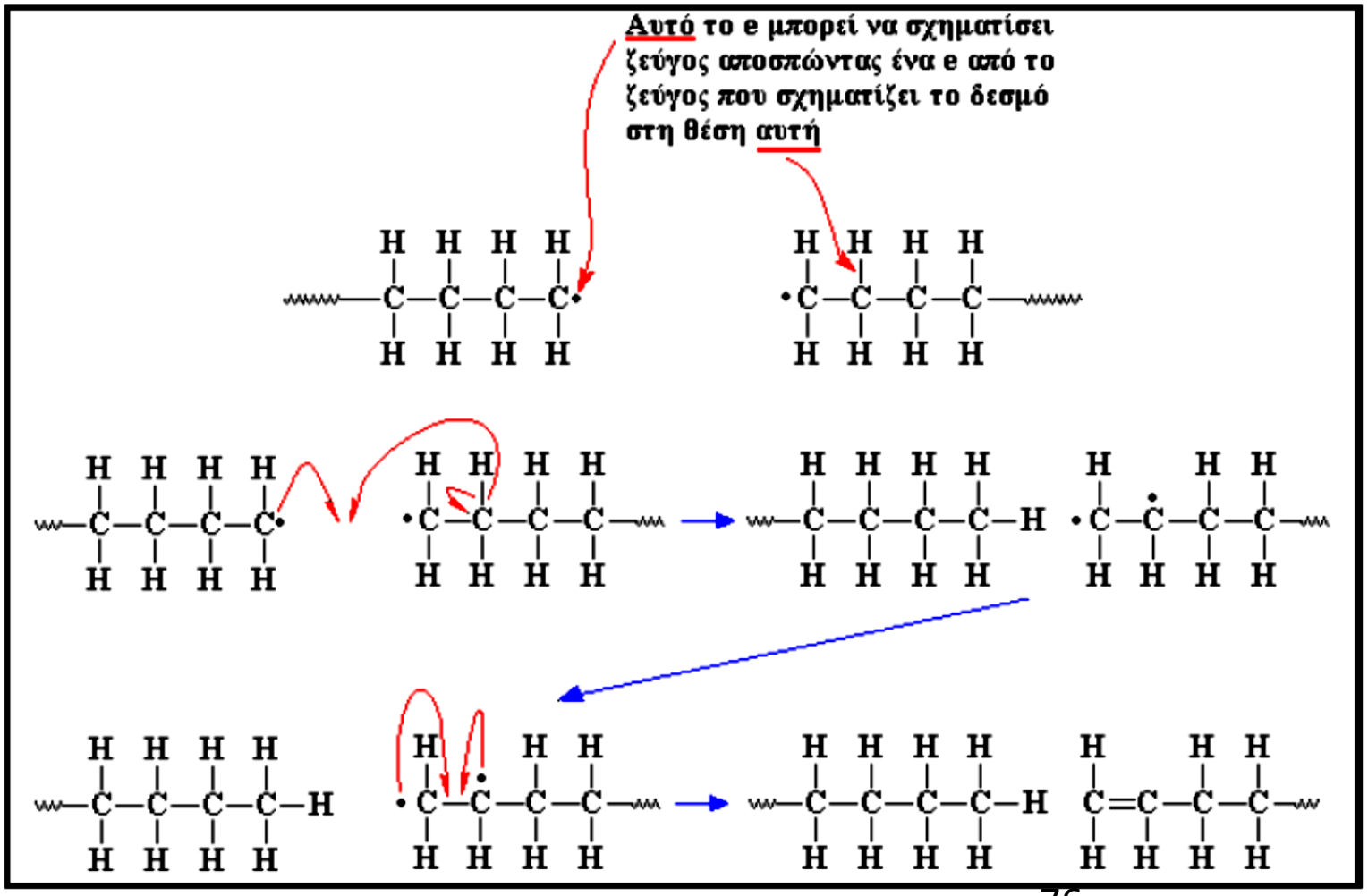
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ αντίδρασης συνδυασμού



Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Τερματισμός

(ii) Με ανακατανομή: $M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{t,d}} M_n^{=} + M_m$

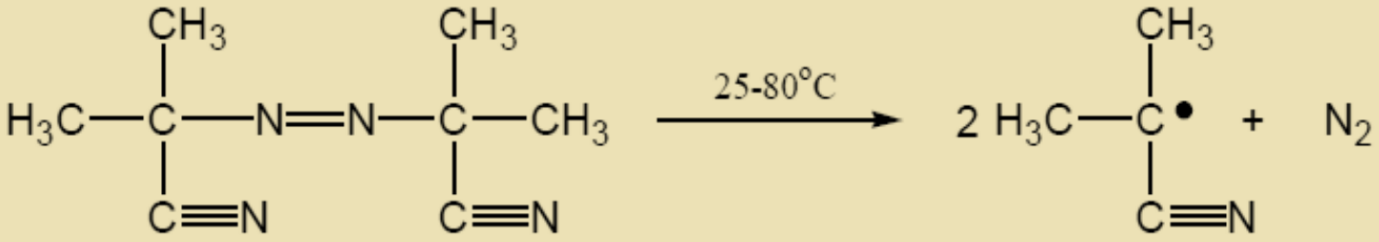
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ αντίδρασης διαφοροποίησης



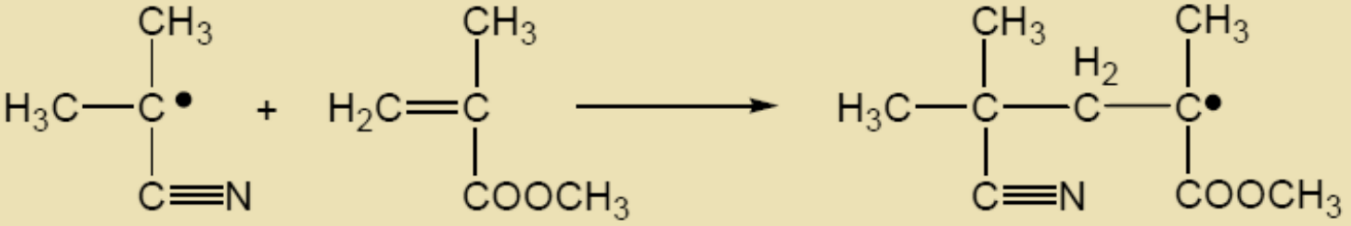
Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Παράδειγμα

Σύνθεση πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA)

Έναρξη:

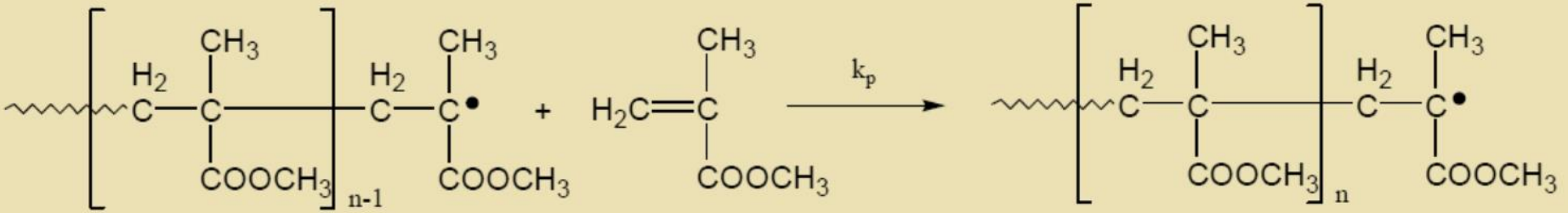


Αζω-δις- ισοβούτυλονιτρίλιο (AIBN)



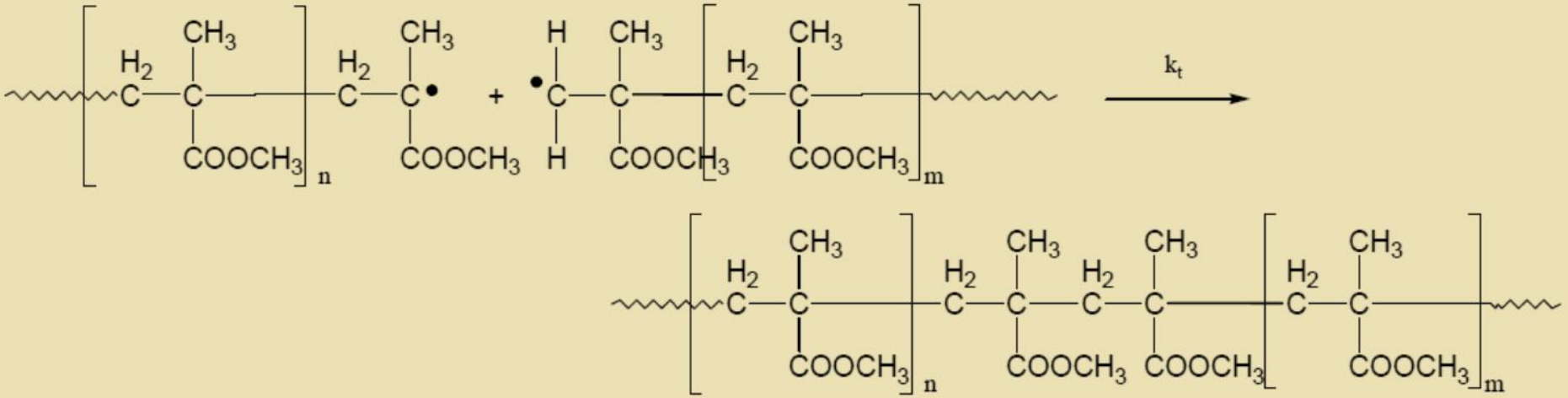
μεθακρυλικός μεθυλεστέρας

Πρόοδος:

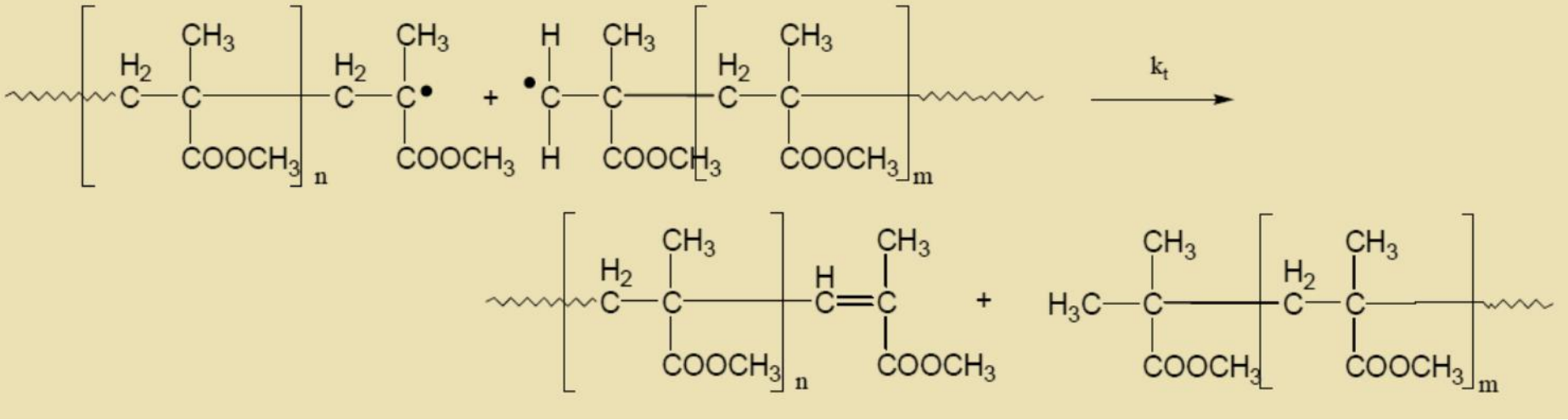


Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Παράδειγμα

Τερματισμός με συνένωση:

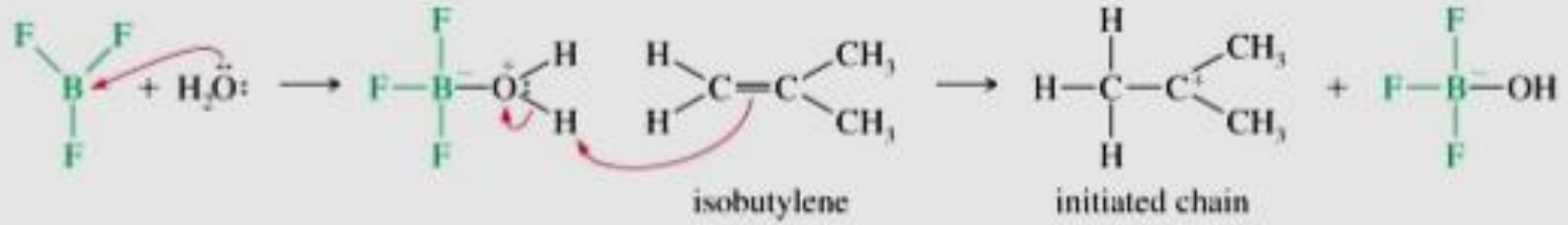


Τερματισμός με ανακατανομή:



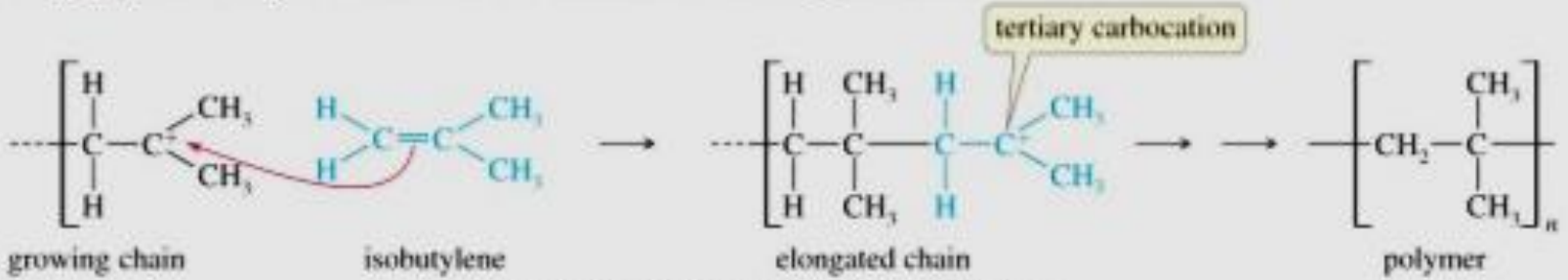
Κατιονικός Πολυμερισμός

Initiation steps: The catalyst protonates the monomer, starting the chain.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Propagation step: Another molecule of monomer adds to the chain.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Χαρακτηριστικά Αλυσωτού Πολυμερισμού

- ***Η αντίδραση λαμβάνει χώρα με την προσθήκη μονομερούς στην συνεχώς αυξανόμενη αλυσίδα.***

- ***Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται σχετικά αργά.***

- ***Το μοριακό βάρος είναι ανεξάρτητο της έκτασης της αντίδρασης και συνήθως πολύ υψηλό (από την αρχή του πολυμερισμού έχουμε τη δημιουργία υψιπολυμερών)***

- ***Ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης και όχι το μοριακό βάρος του πολυμερούς***

- ***Στον αντιδραστήρα είναι παρόντα κυρίως μονομερή και υψιπολυμερή και μερικά μέρη αυξανομένων αλυσίδων***