



Τμήμα Μηχανολόγων
Μηχανικών

Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

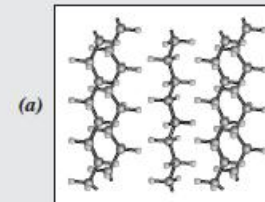
Τεχνολογία Υλικών II

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

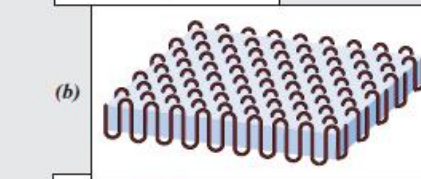
Δρ. Σκλήρη Ευαγγελία

Δομή Πολυμερών

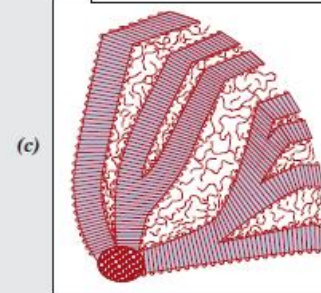
- ❑ Τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές μοριακές αλυσίδες.
- ❑ Μπορούν να εμφανίζουν:
 - Κρυσταλλικές περιοχές
 - Άμορφες περιοχές
- ❑ Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή σχηματίζονται:
 - πτυχωμένες αλυσίδες (lamellae)
 - Κρυσταλλική περιοχή σε σχήμα πλάκας, στην οποία οι μοριακές αλυσίδες αναδιπλώνονται προς τα εμπρός και πίσω σε σχέση με τον εαυτό τους.
 - Σφαιρουλίτης (spherulites)
 - Κρυσταλλίτες αναδιπλωμένοι εκτείνονται από ένα κοινό κέντρο ακτινικά προς τα έξω. Περιοχές άμορφου υλικού διαχωρίζουν και συνενώνουν τους κρυσταλλίτες.
 - Η μικροδομή επηρεάζει άμεσα τις μηχανικές ιδιότητες.



(a) Schematic representation of the arrangement of molecular chains for a crystalline region of polyethylene. Black and gray balls represent, respectively, carbon and hydrogen atoms.

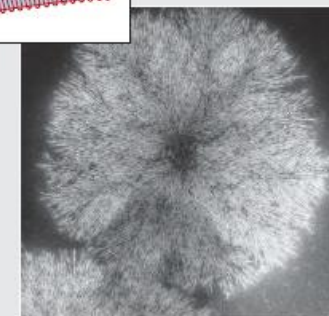


(b) Schematic diagram of a polymer chain-folded crystallite—a plate-shaped crystalline region in which the molecular chains (red lines/curves) fold back and forth on themselves; these folds occur at the crystallite faces.



(c) Structure of a spherulite found in some semicrystalline polymers (schematic). Chain-folded crystallites radiate outward from a common center. Separating and connecting these crystallites are regions of amorphous material, wherein the molecular chains (red curves) assume misaligned and disordered configurations.

(d) Transmission electron micrograph showing the spherulite structure. Chain-folded lamellar crystallites (white lines) approximately 10 nm thick extend in radial directions from the center. 12,000 \times .



(d)

(e) A polyethylene produce bag containing some fruit.



(e)

[Photograph of Figure (d) supplied by P. J. Phillips. First published in R. Bartnikas and R. M. Eichhorn, *Engineering Dielectrics*, Vol. IIA, *Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior*, 1983. Copyright ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103. Reprinted with permission.]

Glow Images

Μόρια Υδρογονανθράκων

❑ Υδρογονάνθρακες

Τα περισσότερα πολυμερή είναι οργανικές ενώσεις.

Αποτελούνται κυρίως από:

- Άνθρακα (C)
- Υδρογόνο (H)

❑ Ενδομοριακοί δεσμοί είναι ομοιοπολικοί Δεσμοί:

Απλός δεσμός → 1 ζεύγος ηλεκτρονίων

Διπλός δεσμός → 2 ζεύγη ηλεκτρονίων

Τριπλός δεσμός → 3 ζεύγη ηλεκτρονίων

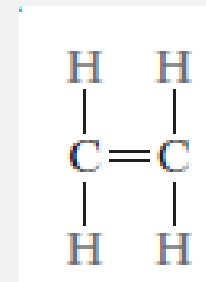
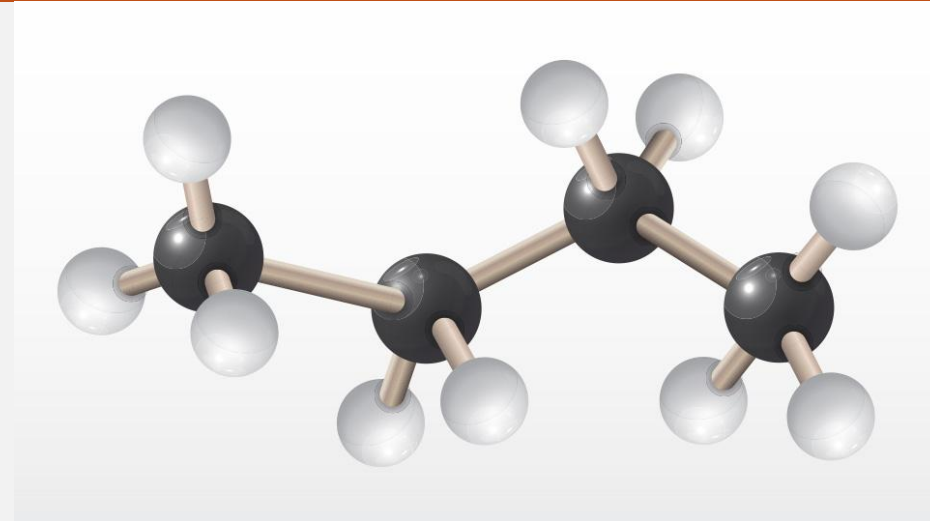
❑ Κορεσμένοι → μόνο απλοί δεσμοί

Κανένα νέο άτομο δεν μπορεί να συνδεθεί χωρίς την αφαίρεση άλλων που είναι ήδη συνδεδεμένα

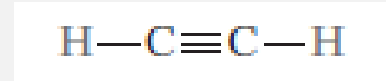
❑ Ακόρεστοι → περιέχουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς

Κάθε άτομο δεν συνδέεται με τον μέγιστο αριθμό (4) άλλων ατόμων, με αποτέλεσμα να έχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου από τα αντίστοιχα κορεσμένα μόρια.

- κορεσμένο: $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
- ακόρεστο: $\text{CH}_2\text{=CH}_2$



Αιθυλένιο



Ακετυλένιο

Μόρια Υδρογονανθράκων

Table 14.1

Compositions and
Molecular Structures
for Some Paraffin
Compounds: C_nH_{2n+2}

<i>Name</i>	<i>Composition</i>	<i>Structure</i>	<i>Boiling Point (°C)</i>
Methane	CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-164
Ethane	C ₂ H ₆	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-88.6
Propane	C ₃ H ₈	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-42.1
Butane	C ₄ H ₁₀		-0.5
Pentane	C ₅ H ₁₂		36.1
Hexane	C ₆ H ₁₄		69.0

Μόρια Υδρογονανθράκων

☐ **Ισομέρεια:** μόρια με τον ίδιο μοριακό τύπο έχουν διαφορετική διάταξη ατόμων και επομένως διαφορετικές ιδιότητες.

Ίδια χημική σύσταση – διαφορετική διάταξη ατόμων.

Παράδειγμα:

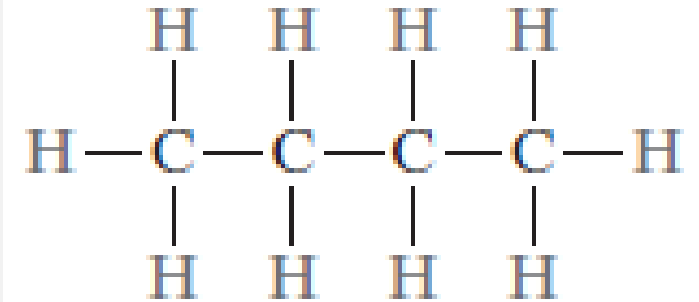
- **βουτάνιο**
- **ισοβουτάνιο**

Διαφορετική δομή → διαφορετικές φυσικές ιδιότητες (π.χ. σημείο βρασμού)

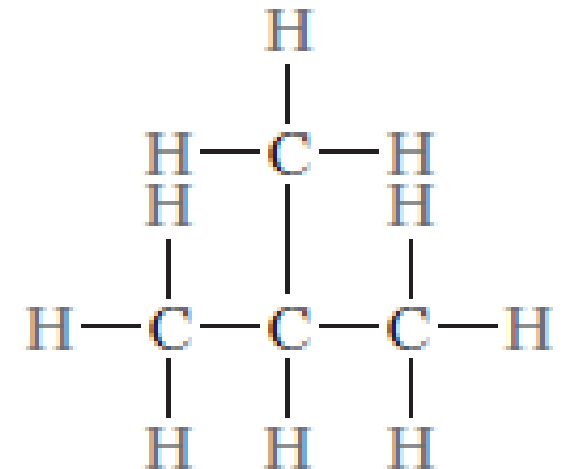
Βουτάνιο : $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ισοβουτάνιο: $-12.3\text{ }^{\circ}\text{C}$

Βουτάνιο

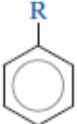
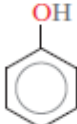


Ισοβουτάνιο

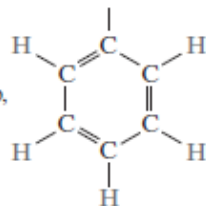


Μόρια Υδρογονανθράκων

Table 14.2
Some Common
Hydrocarbon Groups

Family	Characteristic	Representative Compound
Alcohols	$\begin{array}{cccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Methyl alcohol
Ethers	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ Dimethyl ether
Acids	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{OH} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{O} \end{array}$ Acetic acid
Aldehydes	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ Formaldehyde
Aromatic hydrocarbons ^a		 Phenol

^aThe simplified structure  denotes a phenyl group.



Συχνές λειτουργικές ομάδες:

- Αλκοόλες (**-OH**)
- Αιθέρες (**-O-**)
- Οξέα (**-COOH**)
- Αλδεΐδες (**-CHO**)

▪ Αρωματικοί δακτύλιοι

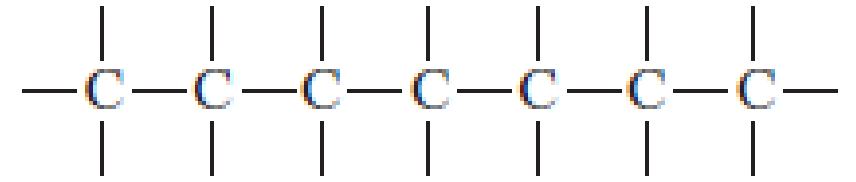
Οι ομάδες αυτές καθορίζουν:

- Πολικότητα
- Διαλυτότητα
- Θερμική συμπεριφορά

Μακρομόρια (macromolecules)

Τα πολυμερή λέγονται **μακρομόρια** γιατί:

- Έχουν πολύ μεγάλο μοριακό βάρος
- Αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες μονάδες
- **Μονομερές** → μικρό μόριο εκκίνησης
- **Επαναλαμβανόμενη μονάδα (repeat unit)** → το δομικό τμήμα που επαναλαμβάνεται

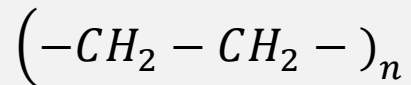


Παράδειγμα – Πολυαιθυλένιο (PE)

Μονομερές: Αιθυλένιο (C₂H₄)

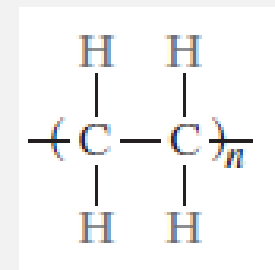
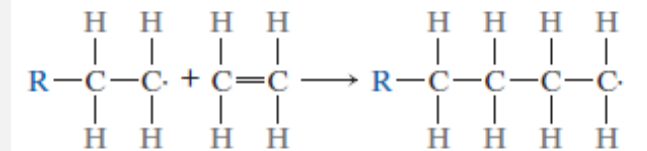
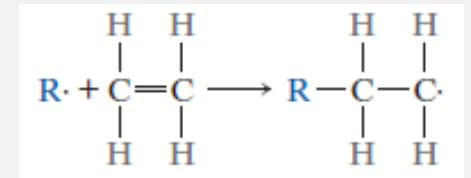
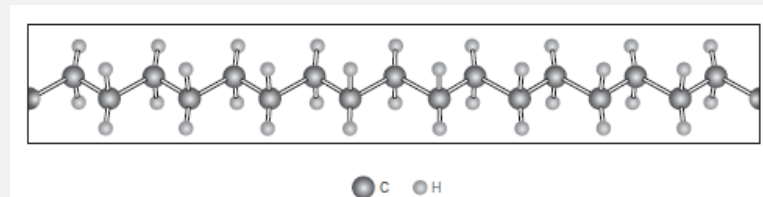
Κατά τον πολυμερισμό:

- Σπάει ο διπλός δεσμός (αντίδραση μεταξύ ενός εκκινητή ή καταλύτη (R·) και του αιθυλενικού μονομερούς)
- Ενώνονται πολλά μονομερή
- Δημιουργείται αλυσίδα:



Το n δείχνει πόσες φορές επαναλαμβάνεται η μονάδα.

- Η γωνία C–C δεν είναι 180°
- Είναι περίπου 109°
- Άρα η αλυσίδα έχει **ζιγκ-ζαγκ μορφή**
Δεν είναι ευθεία, αλλά τρισδιάστατη.

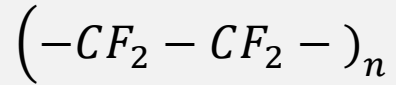


Μακρομόρια (macromolecules)

Παράδειγμα – PTFE (Teflon)

Μονομερές: $\text{CF}_2=\text{CF}_2$

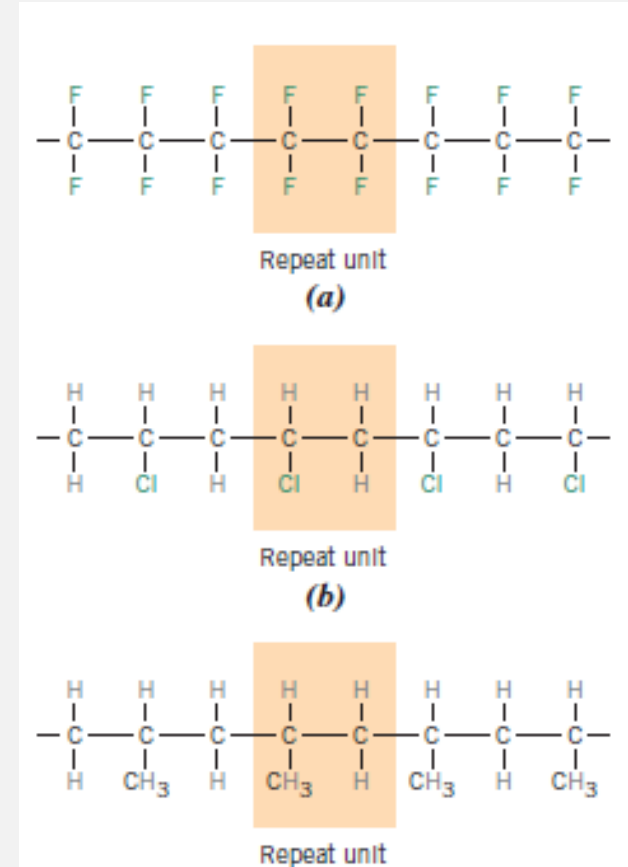
Δομή:



Παράδειγμα – PVC

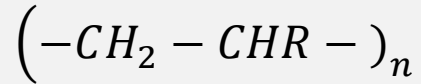
Μονομερές: $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

Repeat unit:



Μακρομόρια (macromolecules)

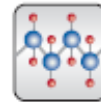
Γενική Μορφή Πολυμερών



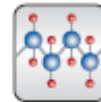
Όπου R μπορεί να είναι:

- H → Πολυαιθυλένιο
- Cl → PVC
- CH₃ → Πολυπροπυλένιο
- Φαινύλιο → Πολυστυρένιο

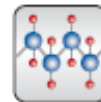
Η ομάδα R καθορίζει τις ιδιότητες.



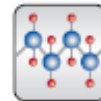
WileyPLUS: VMSE
Repeat Unit Structures



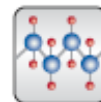
WileyPLUS: VMSE



WileyPLUS: VMSE



WileyPLUS: VMSE



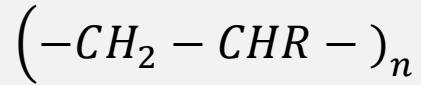
WileyPLUS: VMSE

Table 14.3 Repeat Units for Ten of the More Common Polymeric Materials

Polymer	Repeat Unit
Polyethylene (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Poly(vinyl chloride) (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Polypropylene (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Polystyrene (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

Μακρομόρια (macromolecules)

Γενική Μορφή Πολυμερών


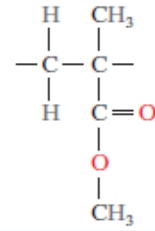

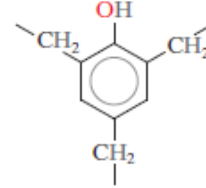

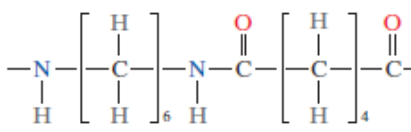

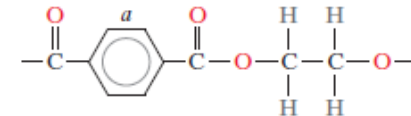

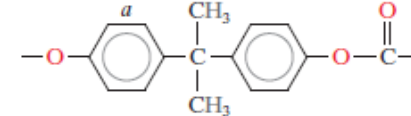


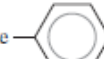
Όπου R μπορεί να είναι:

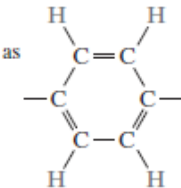
- H → Πολυαιθυλένιο
- Cl → PVC
- CH₃ → Πολυπροπυλένιο
- Φαινύλιο → Πολυστυρένιο

H ομάδα R καθορίζει τις ιδιότητες.

Table 14.3 (Continued)

Polymer	Repeat Unit
 WileyPLUS: VMSE	 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)
 WileyPLUS: VMSE	 Phenol-formaldehyde (Bakelite)
 WileyPLUS: VMSE	 Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)
 WileyPLUS: VMSE	 Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)
 WileyPLUS: VMSE	 Polycarbonate (PC)

^aThe  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as



Μακρομόρια (macromolecules)

❑ Ομοπολυμερή και Συμπολυμερή

Ομοπολυμερές → ένα είδος μονομερούς κατά μήκος μια αλυσίδας

Συμπολυμερές → δύο ή περισσότερα μονομερή κατά μήκος μια αλυσίδας

Τα συμπολυμερή επιτρέπουν ρύθμιση ιδιοτήτων.

❑ Δραστικότητα (functionality) είναι ο αριθμός των δεσμών που μπορεί να σχηματίζει ένα μονομερές

- **Διλειτουργικό (bifunctional)** → 2 δεσμοί
→ γραμμικές αλυσίδες
- **Τριλειτουργικό (trifunctional)** → 3 δεσμοί
→ δικτυωτές δομές

Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Τα πολυμερή έχουν πολύ μεγάλο μοριακό βάρος
Δεν έχουν όλες οι αλυσίδες το ίδιο μήκος
Άρα έχουμε κατανομή μοριακών βαρών
Δεν μιλάμε για μία τιμή, αλλά για μέσο μοριακό βάρος

❑ **Αριθμητικό Μέσο Μοριακό Βάρος (M_n)**
βασίζεται στον αριθμό των μορίων

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i$$

❑ **Μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος**
βασίζεται στο βάρος των μορίων

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i$$

Όπου:

- x_i = αριθμητικό κλάσμα μορίων της i -στής κατηγορίας
- M_i = μέση τιμή μοριακού βάρους για την i -στή κατηγορία μεγεθών
- w_i = κλάσμα βάρους της i -στής κατηγορίας

Πάντα:

$$M_w \geq M_n$$

Figure 14.3
Hypothetical polymer molecule size distributions on the basis of (a) number and (b) weight fractions of molecules.

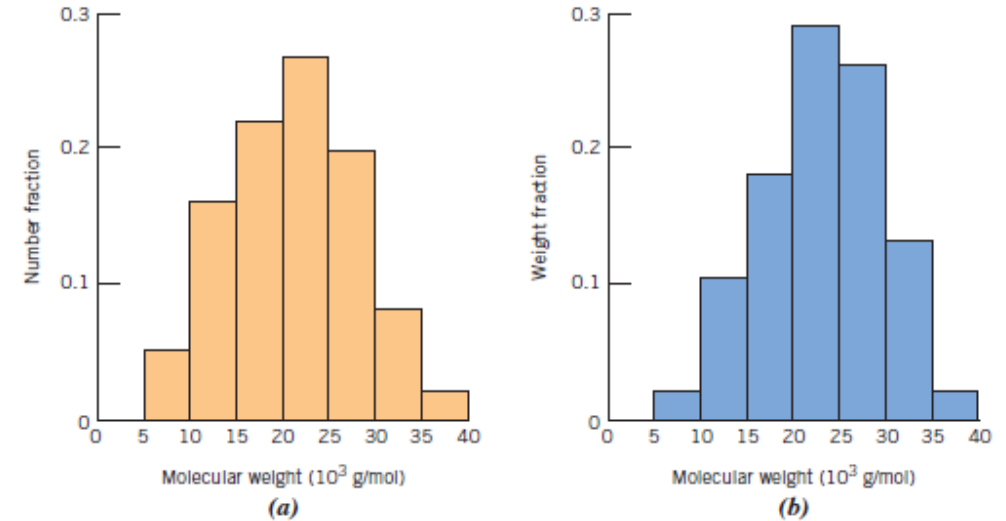
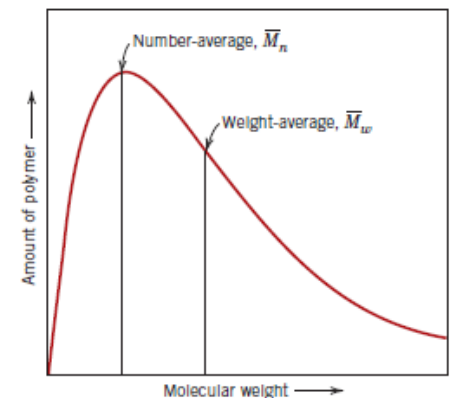


Figure 14.4 Distribution of molecular weights for a typical polymer.



Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Βαθμός Πολυμερισμού (DP)

$$DP = \frac{M_n}{m}$$

Όπου:

- m = μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης μονάδας

Δείχνει πόσες **repeat units** έχει κατά μέσο όρο μια αλυσίδα

Το μήκος της αλυσίδας επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες

Καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος → αυξάνεται θερμοκρασία τήξης

Ιδιότητες που εξαρτώνται από το μοριακό βάρος:

- Θερμοκρασία τήξης
- Ελαστικό μέτρο
- Αντοχή

Κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου

- Πολύ μικρό MW (~100 g/mol)

→ Υγρή μορφή

- MW ~1000 g/mol

→ Κηρώδη στερεά (π.χ. παραφίνη), μαλακές ρητίνες

- MW 10.000 – μερικά εκατομμύρια g/mol

→ Στερεά πολυμερή (high polymers)

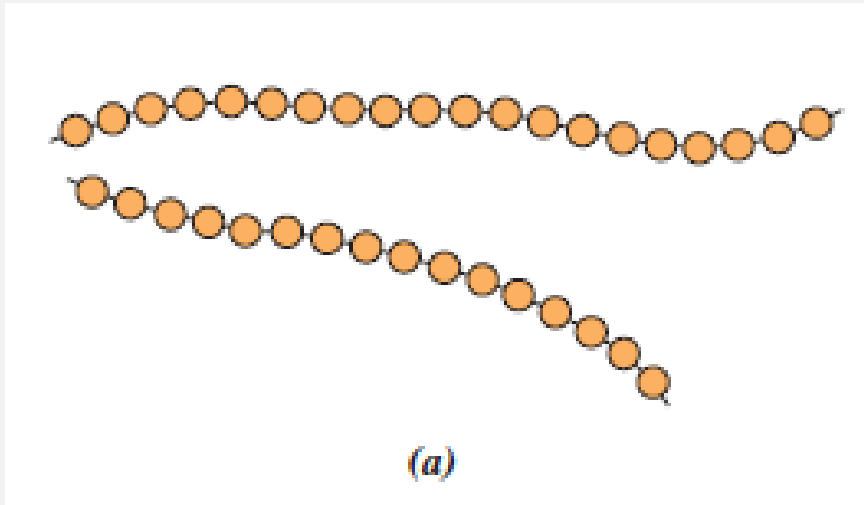
Μοριακή Δομή

Γραμμικά Πολυμερή (linear polymers)

- Αλυσίδες από άκρο σε άκρο
- Εύκαμπτες
- Δυνάμεις Van der Waals μεταξύ τους

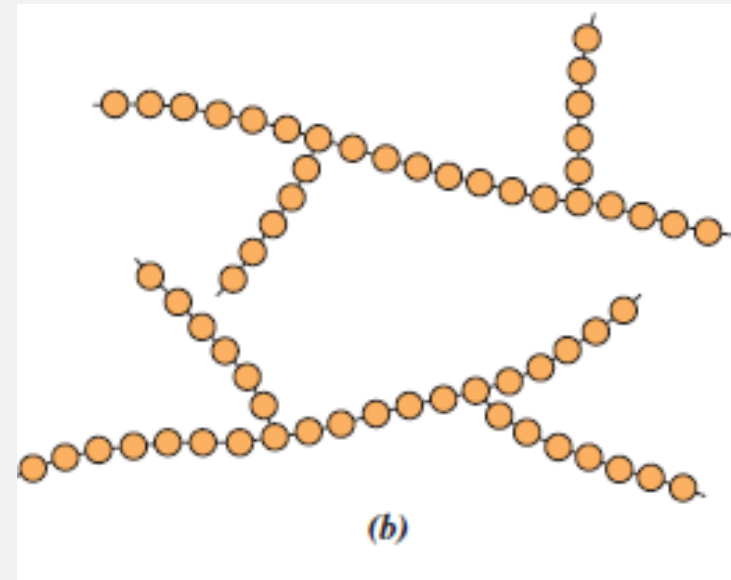
Παραδείγματα:

- PE (Πολυαιθυλένιο)
- PVC (Πολυβινυλοχλωρίδιο)
- Νάιλον (Πολυαμίδιο)



Διακλαδισμένα Πολυμερή (branched polymers)

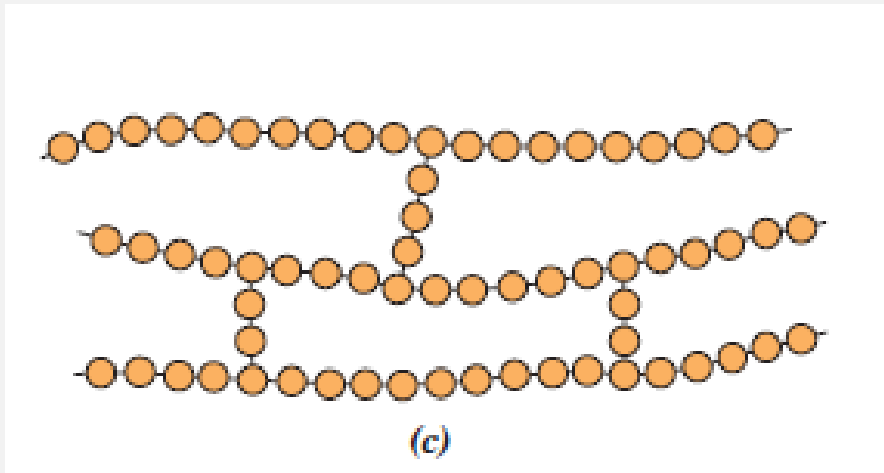
- Πλευρικές αλυσίδες
 - Μειωμένη πυκνότητα
 - Πιο «χαλαρή» δομή
- Παράδειγμα:
- χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE)



Μοριακή Δομή

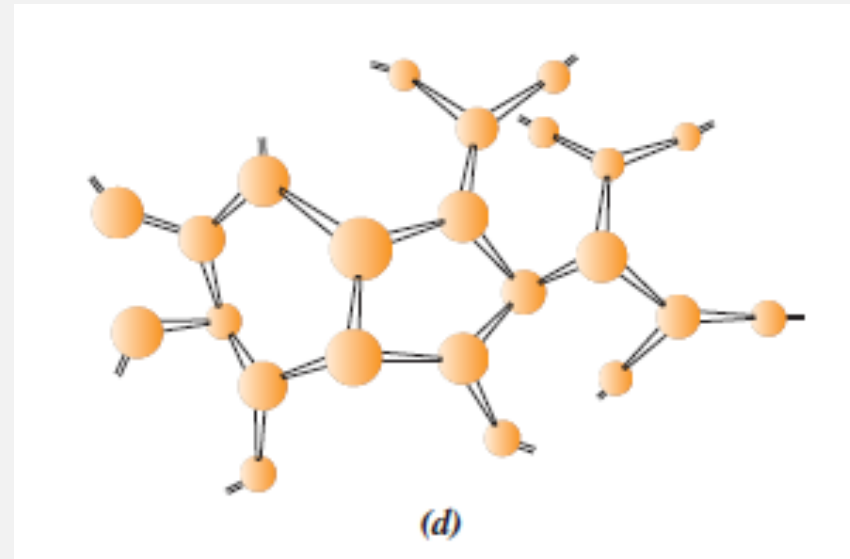
Διασταυρωμένα (Crosslinked)

- Αλυσίδες ενωμένες με ομοιοπολικούς δεσμούς
 - Περιορισμένη κινητικότητα
- Παράδειγμα:
- Βουλκανισμένο καουτσούκ



Δικτυωτά (Network)

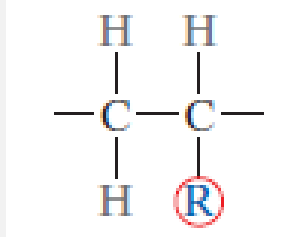
- Τρισδιάστατο δίκτυο
 - Πολυλειτουργικά μονομερή
 - Υψηλή ακαμψία
- Παραδείγματα:
- Εποξειδικές ρητίνες
 - Φαινολοφορμαλδεΐδη



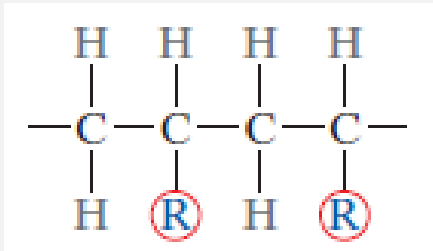
Μοριακές Διαμορφώσεις (Configurations)

Επαναλαμβανόμενη μονάδα

R: Πλευρική ομάδα διαφορετική από H

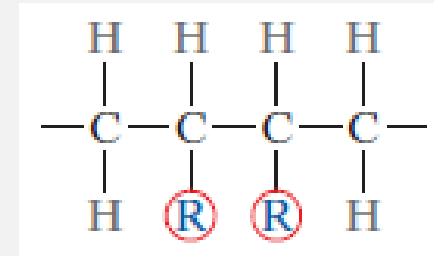


❑ Διαμόρφωση αρχής – τέλους (head to tail)



Ομάδες R με εναλλασσόμενο τρόπο

❑ Διαμόρφωση αρχής – αρχής (head to head)



Ομάδες R ενώνονται διαδοχικά (όχι εναλλάξ)

Επικρατεί head-to-tail

Μειώνει απώσεις πλευρικών ομάδων

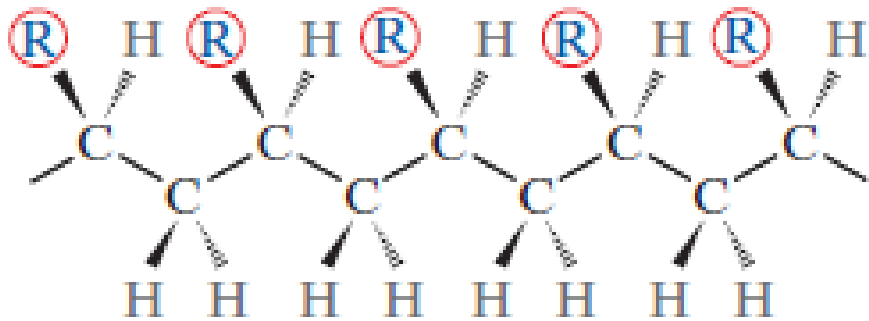
Μοριακές Διαμορφώσεις (Configurations)

☐ ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑ

Τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με το ίδιο σύστημα (αρχή – τέλος)
Διαφέρουν ως προς την τοποθέτηση στο χώρο

☐ Ισοτακτικό (Isotactic)

- Όλες οι R ομάδες στην ίδια πλευρά
- Υψηλή κρυσταλλικότητα
- Υψηλή αντοχή

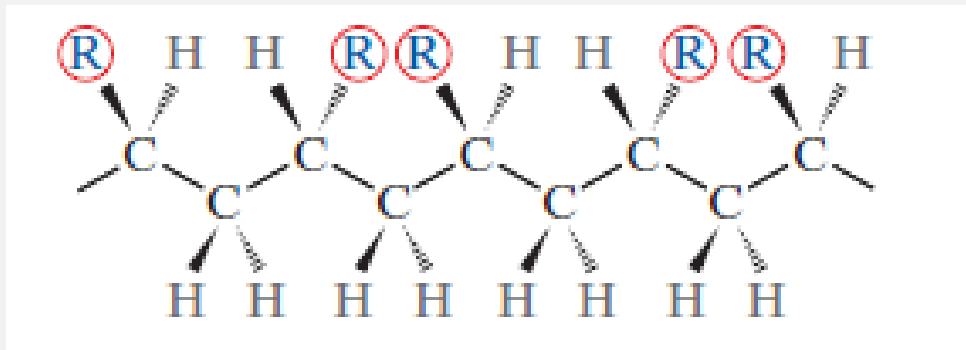


Οι συμπαγείς σφήνες αναπαριστούν δεσμούς που προεξέχουν από την μπροστινή πλευρά ενώ οι διακεκομμένες αναπαριστούν δεσμούς που προεξέχουν από την πίσω πλευρά του επιπέδου

Μοριακές Διαμορφώσεις (Configurations)

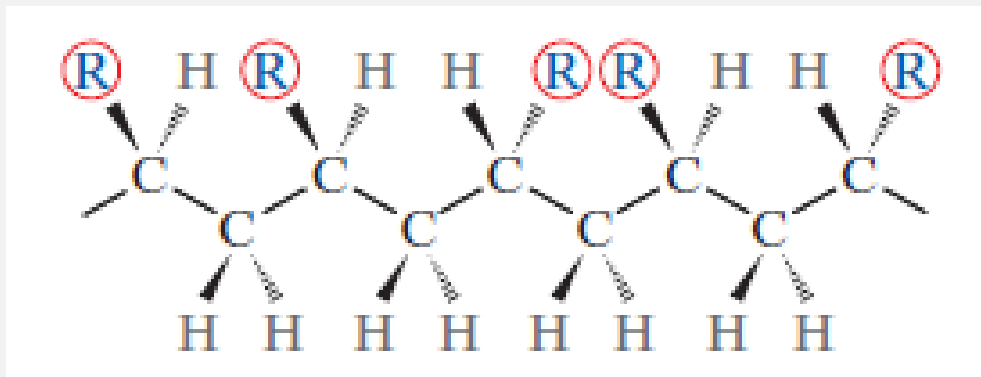
❑ Συνδιοτακτική διαμόρφωση (syndiotactic configuration)

- οι ομάδες R εναλλάσσονται μεταξύ των δύο πλευρών της αλυσίδας



❑ Ατακτικό (Atactic)

- Τυχαία διάταξη



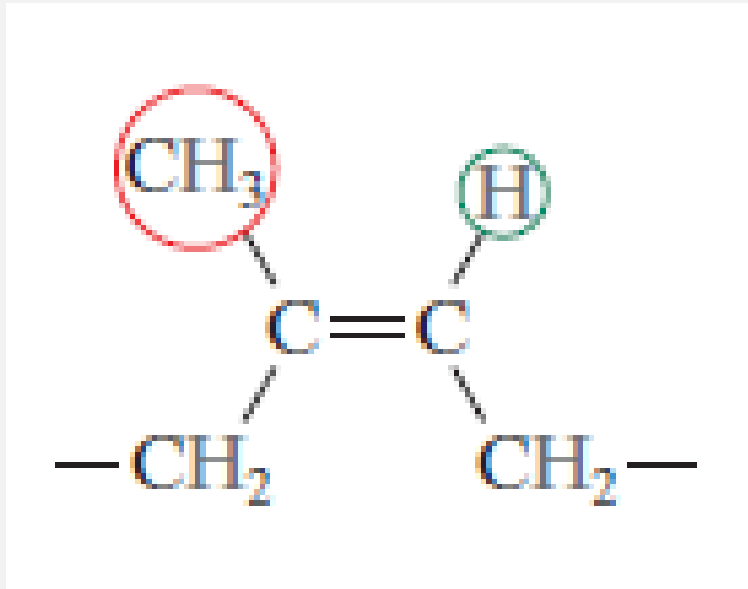
Μοριακές Διαμορφώσεις (Configurations)

□ Γεωμετρική Ισομέρεια

Εμφανίζεται όταν υπάρχει διπλός δεσμός.

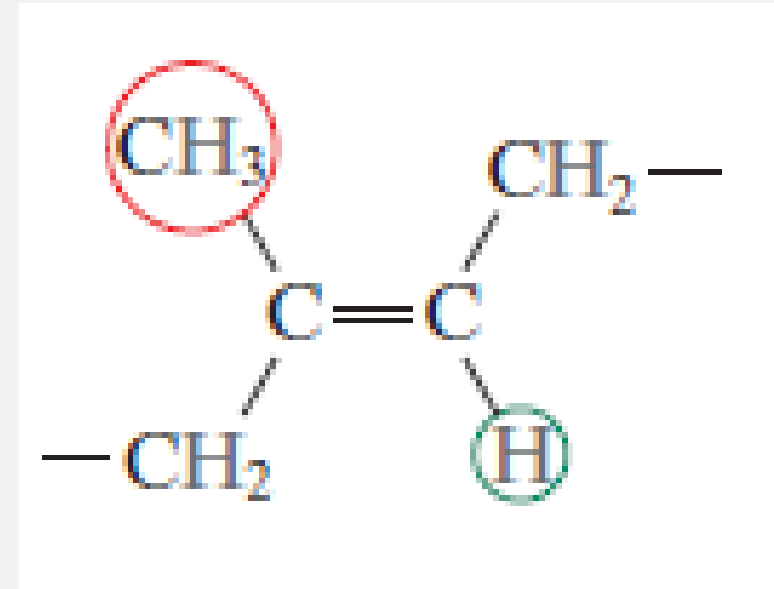
Cis:

- Οι ομάδες στην ίδια πλευρά
- Πιο ελαστικό (φυσικό καουτσούκ)

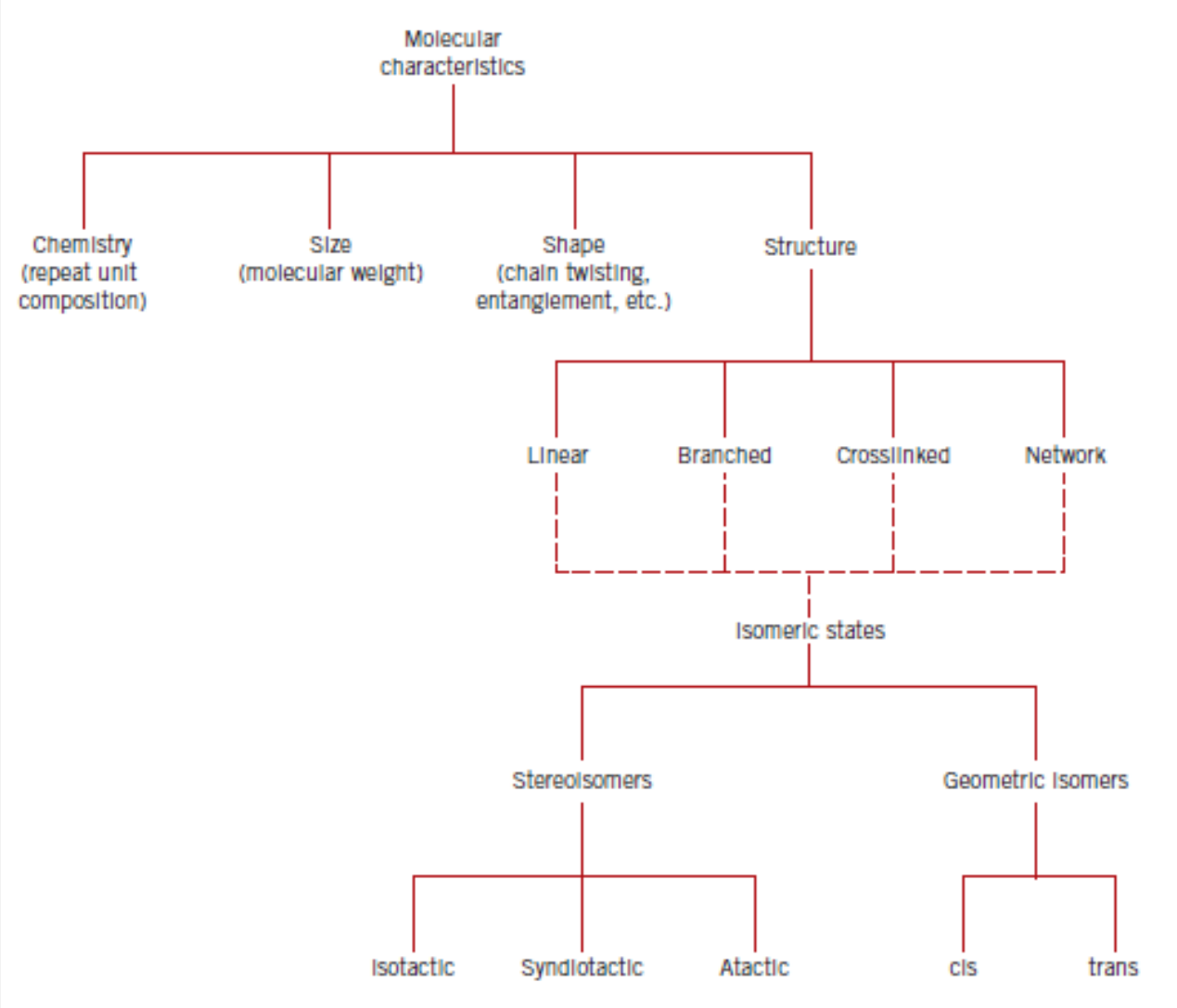


Trans:

- Οι ομάδες σε αντίθετες πλευρές
- Πιο άκαμπτο (gutta percha)



Κατηγοροποίηση Πολυμερών Μορίων



Δομές Πολυμερών

Άσκηση: Να σχεδιαστούν οι επαναλαμβανόμενες μονάδες (repeat units) για τα παρακάτω πολυμερή:

α) Πολυβινιλοφθορίδιο

β) Πολυ(βινυλική αλκοόλη) [poly(vinyl alcohol)]

Απάντηση:

(α) Πολυβινιλοφθορίδιο

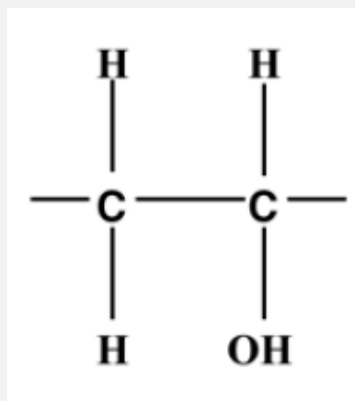
Μονομερές: $\text{CH}_2=\text{CHF}$

Πολυμερές: $(-\text{CH}_2-\text{CHF}-)_n$

(β) Πολυ(βινυλική αλκοόλη)

Μονομερές: $\text{CH}_2=\text{CHOH}$

Πολυμερές: $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$

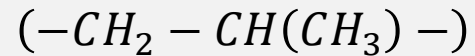


Δομές Πολυμερών

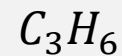
Άσκηση: Το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος ενός δείγματος πολυπροπυλενίου είναι 1000000 g/mol.
Υπολογίστε τον βαθμό πολυμερισμού.

Απάντηση:

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυπροπυλενίου είναι:



Χημικός τύπος repeat unit:



Άρα:

$$m = 3A_C + 6A_H$$

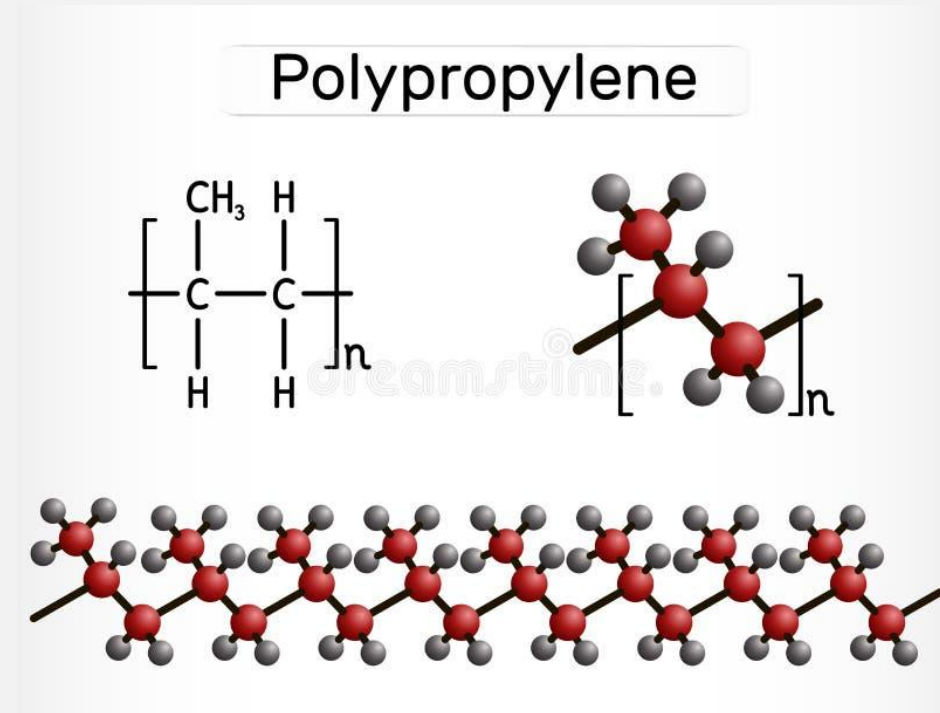
$$m = 3(12.01) + 6(1.008)$$

$$m = 36.03 + 6.048$$

$$m = 42.08 \text{ g/mol}$$

$$\text{Άρα } DP = \frac{M_n}{m}$$

$$DP = 23.760$$



Δομές Πολυμερών

Άσκηση: Δίνονται τα παρακάτω δεδομένα κατανομής μοριακών βαρών για πολυπροπυλένιο.

Να υπολογιστούν:

- α) Το αριθμητικό μέσο μοριακό βάρος M_n
- β) Το σταθμισμένο κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος M_w
- γ) Ο βαθμός πολυμερισμού (DP)

<i>Molecular Weight Range (g/mol)</i>	<i>x_i</i>	<i>w_i</i>
<i>8,000–16,000</i>	<i>0.05</i>	<i>0.02</i>
<i>16,000–24,000</i>	<i>0.16</i>	<i>0.10</i>
<i>24,000–32,000</i>	<i>0.24</i>	<i>0.20</i>
<i>32,000–40,000</i>	<i>0.28</i>	<i>0.30</i>
<i>40,000–48,000</i>	<i>0.20</i>	<i>0.27</i>
<i>48,000–56,000</i>	<i>0.07</i>	<i>0.11</i>

Δομές Πολυμερών

Απάντηση:

(a) From the tabulated data, we are asked to compute \bar{M}_n , the number-average molecular weight. This is carried out below.

Molecular wt Range	Mean M_i	x_i	$x_i M_i$
8,000-16,000	12,000	0.05	600
16,000-24,000	20,000	0.16	3200
24,000-32,000	28,000	0.24	6720
32,000-40,000	36,000	0.28	10,080
40,000-48,000	44,000	0.20	8800
48,000-56,000	52,000	0.07	3640

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 33,040 \text{ g/mol}$$

Δομές Πολυμερών

Απάντηση:

(b) From the tabulated data, we are asked to compute \bar{M}_w , the weight-average molecular weight.

Molecular wt. Range	Mean M_i	w_i	$w_i M_i$
8,000-16,000	12,000	0.02	240
16,000-24,000	20,000	0.10	2000
24,000-32,000	28,000	0.20	5600
32,000-40,000	36,000	0.30	10,800
40,000-48,000	44,000	0.27	11,880
48,000-56,000	52,000	0.11	5720

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 36,240 \text{ g/mol}$$

Δομές Πολυμερών

Απάντηση:

(c) Now we are asked to compute the degree of polymerization, which is possible using Equation 14.6. For polypropylene, the repeat unit molecular weight is just

$$\begin{aligned} m &= 3(A_C) + 6(A_H) \\ &= (3)(12.01 \text{ g/mol}) + (6)(1.008 \text{ g/mol}) = 42.08 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

And

$$DP = \frac{\bar{M}_n}{m} = \frac{33,040 \text{ g/mol}}{42.08 \text{ g/mol}} = 785$$

Δομές Πολυμερών

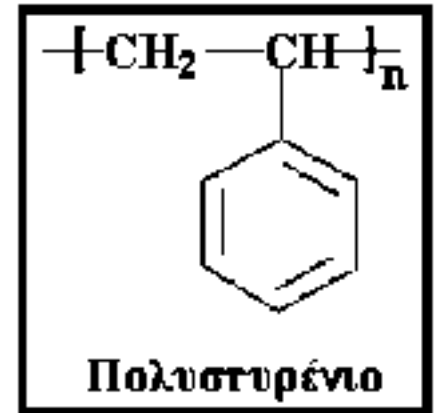
Άσκηση: Να σχεδιαστούν τμήματα μιας γραμμικής αλυσίδας πολυστυρενίου που να είναι:

α) συνδιοτακτικά (syndiotactic)

β) ατακτικά (atactic)

γ) ισοτακτικά (isotactic)

Να χρησιμοποιηθούν δισδιάστατα γραμμικά σχήματα.



Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Με βάση τη συμπεριφορά τους όταν θερμαίνονται, τα πολυμερή χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- **Θερμοπλαστικά (thermoplastics)**
- **Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets)**

☐ **Θερμοπλαστικά πολυμερή**

Τα θερμοπλαστικά:

- **μαλακώνουν όταν θερμαίνονται**
- **σκληραίνουν όταν ψύχονται**

Η διαδικασία αυτή είναι **αναστρέψιμη** και μπορεί να επαναλαμβάνεται πολλές φορές.

Σε μοριακό επίπεδο

Με αύξηση της θερμοκρασίας:

- **μειώνονται οι δευτερεύοντες δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων**
- **αυξάνεται η κινητικότητα των αλυσίδων**

Έτσι οι αλυσίδες μπορούν να μετακινηθούν πιο εύκολα.

Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

☐ Θερμοπλαστικά πολυμερή

Ιδιότητες

Τα θερμοπλαστικά είναι συνήθως:

- σχετικά μαλακά
- εύκαμπτα
- εύκολα στην επεξεργασία

Παραδείγματα

Πολυαιθυλένιο (PE)

Πολυστυρένιο (PS)

Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλεστέρας) (PET)

Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)

Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

☐ Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:

- σχηματίζουν **δικτυωμένη δομή** (network structure)
- περιέχουν **ομοιοπολικούς εγκάρσιους δεσμούς** μεταξύ των αλυσίδων

Συμπεριφορά στη θέρμανση

Σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά:

- δεν μαλακώνουν όταν θερμαίνονται
- παραμένουν άκαμπτα

Η θέρμανση προκαλεί τελικά χημική αποικοδόμηση.

Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Ιδιότητες

Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι:

- πιο **σκληρά**
- πιο **ανθεκτικά**

Παραδείγματα

εποξειδικές ρητίνες

φαινολικές ρητίνες

βουλκανισμένο καουτσούκ

ορισμένες πολυεστερικές ρητίνες

Συμπολυμερή (Copolymers)

❑ Τα συμπολυμερή είναι πολυμερή που αποτελούνται από **δύο ή περισσότερα διαφορετικά μονομερή**.

Στόχος της δημιουργίας τους είναι:

- βελτίωση ιδιοτήτων
- συνδυασμός χαρακτηριστικών διαφορετικών πολυμερών.

❑ **Τύποι συμπολυμερών**

- **Τυχαίο συμπολυμερές (Random copolymer)**

Τα δύο διαφορετικά μονομερή κατανέμονται **τυχαία** κατά μήκος της αλυσίδας

- **Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (Alternating copolymer)**

Τα μονομερή εναλλάσσονται συστηματικά

A-B-A-B-A-B

- **Block συμπολυμερές (Block copolymer)**

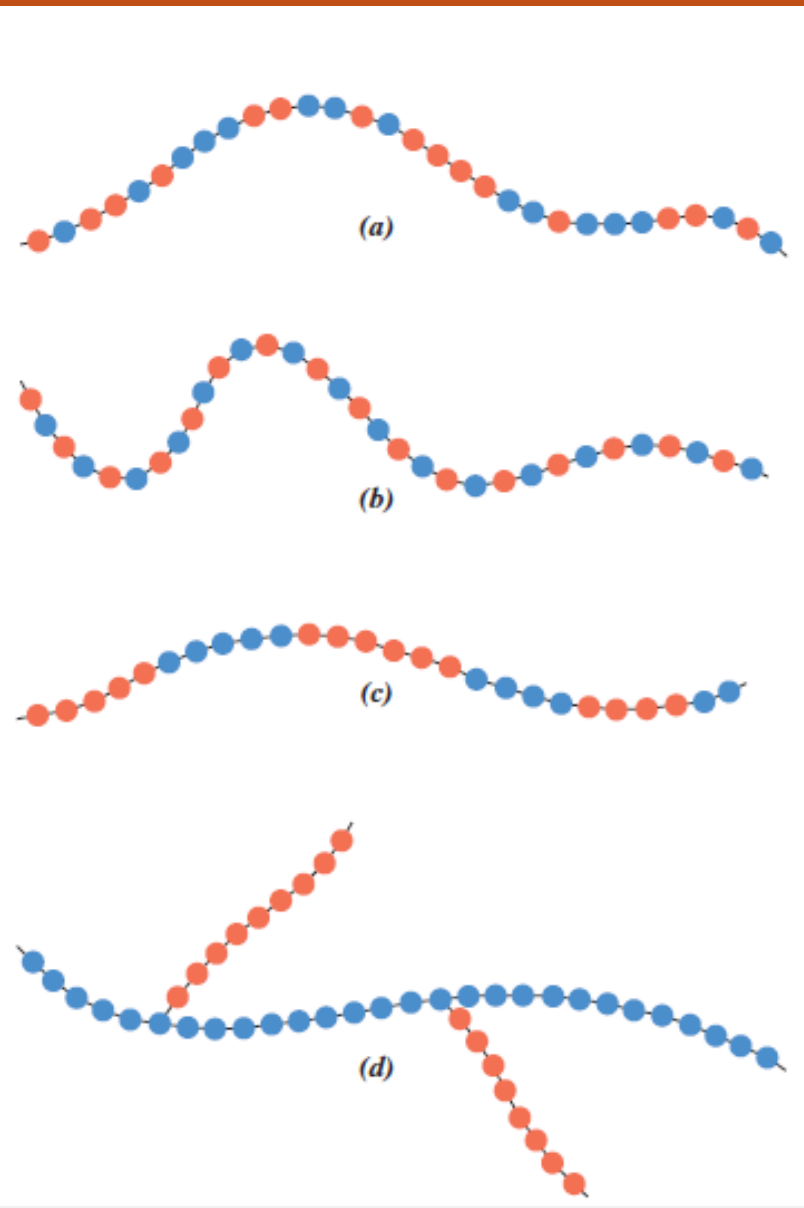
Τα μονομερή εμφανίζονται σε **μπλοκ**

AAAAA-BBBBBB-AAAAA

- **Graft συμπολυμερές (Graft copolymer)**

Μία κύρια αλυσίδα πολυμερούς έχει **πλευρικές αλυσίδες άλλου πολυμερούς**.

Συμπολυμερή (Copolymers)



Παραδείγματα συμπολυμερών

- **SBR (Styrene-Butadiene Rubber)**
χρησιμοποιείται στα ελαστικά αυτοκινήτων
- **NBR (Nitrile rubber)**
ανθεκτικό σε οργανικούς διαλύτες

Μέσο μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης μονάδας για ένα συμπολυμερές

$$\bar{m} = \sum f_j m_j$$

m_j : το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας j

f_j : το γραμμομοριακό κλάσμα της επαναλαμβανόμενης μονάδας j (κλασματικό ποσοστό)

Κρυσταλλικότητα Πολυμερών

Σε αντίθεση με τα μέταλλα, τα πολυμερή είναι συχνά:

μερικώς κρυσταλλικά (semicrystalline)

Δηλαδή περιέχουν:

- **κρυσταλλικές περιοχές**
- **άμορφες περιοχές**

Οι αλυσίδες πολυμερών είναι πολύ μεγάλες, μπλέκονται και στρίβουν
Αυτό δυσκολεύει την πλήρη τάξη της δομής.

Ποσοστό κρυσταλλικότητας

Η κρυσταλλικότητα μπορεί να υπολογιστεί από τις πυκνότητες:

$$\% \text{ κρυσταλλικότητας} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

όπου

- ρ_s = πυκνότητα δείγματος
- ρ_a = πυκνότητα άμορφου πολυμερούς
- ρ_c = πυκνότητα πλήρως κρυσταλλικού πολυμερούς

Κρυσταλλικότητα Πολυμερών

Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα

Η κρυσταλλικότητα εξαρτάται από:

- **Ρυθμό ψύξης**

Αργή ψύξη → περισσότερη κρυστάλλωση.

- **Δομή αλυσίδας**

Οι γραμμικές αλυσίδες κρυσταλλώνουν πιο εύκολα.

- **Διακλαδώσεις**

Οι πλευρικές ομάδες εμποδίζουν την κρυστάλλωση.

- **Τακτικότητα (tacticity)**

Ισοτακτικό → εύκολη κρυστάλλωση

Συνδιοτακτικό → επίσης κρυσταλλώνει

Ατακτικό → δύσκολη κρυστάλλωση

Κρύσταλλοι Πολυμερών

Οι κρυσταλλικές περιοχές των πολυμερών αποτελούνται από **κρυσταλλίτες (crystallites)** που έχουν οργανωμένη διάταξη αλυσίδων.

Lamellae – πτυχώμενες αλυσίδες

Οι κρύσταλλοι συχνά έχουν μορφή λεπτών πλακών (lamellae)

- πάχος περίπου 10–20 nm

Οι αλυσίδες διπλώνουν πίσω στον εαυτό τους.

Αυτό ονομάζεται μοντέλο αναδιπλούμενης αλυσίδας (chain-folded model)

Κατά την κρυστάλλωση σχηματίζονται **σφαιρουλίτες**

Χαρακτηριστικά:

σχεδόν σφαιρική μορφή

ακτινωτή ανάπτυξη

αποτελούνται από πολλές lamellae

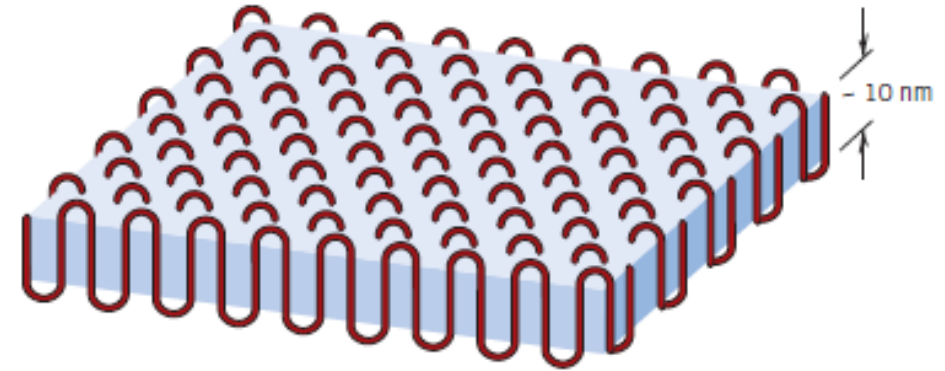


Figure 14.12 The chain-folded structure for a plate-shaped polymer crystallite.

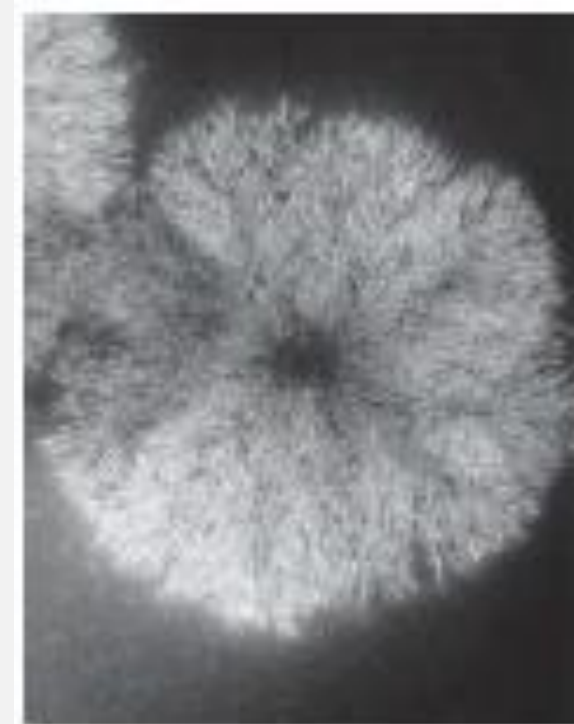
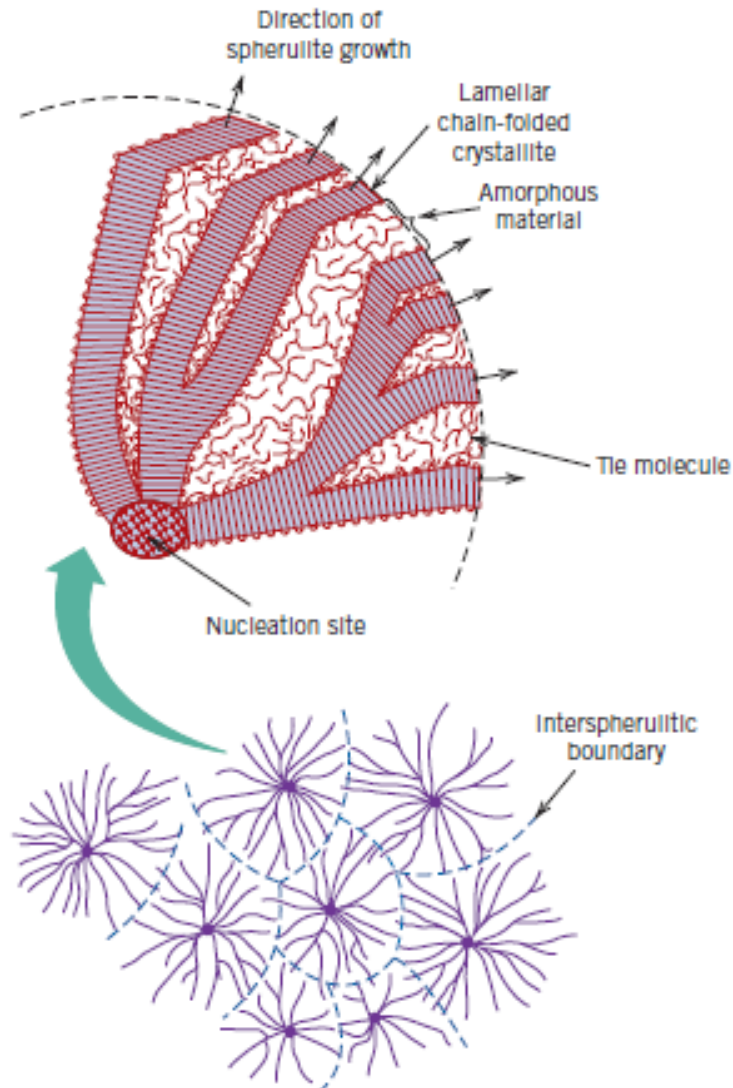
Κρύσταλλοι Πολυμερών

□ Πτυχώμενες αλυσίδες - Lamellae

Οι κρύσταλλοι συχνά έχουν μορφή λεπτών πλακών (lamellae) με πάχος περίπου 10–20 nm

Οι αλυσίδες διπλώνουν πίσω στον εαυτό τους.

Αυτό ονομάζεται μοντέλο αναδιπλούμενης αλυσίδας (chain-folded model)



Ατέλειες στα Πολυμερή

Τα πολυμερή παρουσιάζουν διάφορες ατέλειες, όπως:

❑ Σημειακές ατέλειες

κενά (vacancies)

πρόσμειξη (impurity)

❑ Ατέλειες αλυσίδας

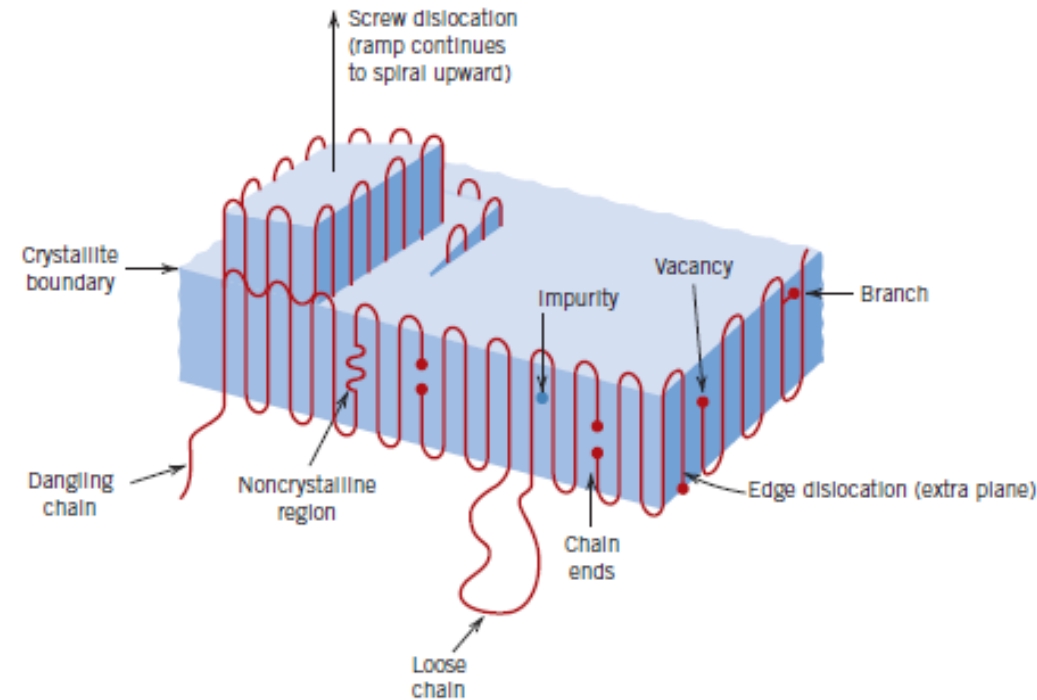
- άκρα αλυσίδων (chain ends)
- Διακλαδώσεις (branch)
- Μετέωρη αλυσίδα (dangling chains)

❑ Διαταραχή

Διαταραχή ακμής- επιπέδου (edge dislocations)

Ελικοειδής διαταραχή- σπειροειδής (ανοδική) (screw dislocations)

Figure 14.15 Schematic representation of defects in polymer crystallites.



Διάχυση στα Πολυμερή

Η διάχυση σε πολυμερή αφορά κυρίως **μικρά μόρια** όπως:

O₂

H₂O

CO₂

CH₄

Τα μόρια αυτά κινούνται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες.

Περιοχές διάχυσης

Η διάχυση είναι:

- **ταχύτερη στις άμορφες περιοχές**
- **βραδύτερη στις κρυσταλλικές**

Διάχυση στα Πολυμερή

□ Διάχυση

$$J = \frac{\text{ποσότητα που περνά}}{\text{επιφάνεια} \cdot \text{χρονος}} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right)$$

□ Νόμος Fick για πολυμερή

$$J = -P_m \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

όπου

- J = ροή διάχυσης
- P_m = συντελεστής διαπερατότητας
- ΔP = διαφορά πίεσης
- Δx = πάχος μεμβράνης

□ Συντελεστής διαπερατότητας

$$P_m = DS$$

όπου

- D = συντελεστής διάχυσης
- S = διαλυτότητα

$$S = \frac{C}{P}$$

Συντελεστής διαπερατότητας (P_M) στους 25°C για οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς σε διάφορα πολυμερή.

<i>Polymer</i>	<i>Acronym</i>	P_M [$\times 10^{-13} (\text{cm}^3 \text{ STP})(\text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]			
		O_2	N_2	CO_2	H_2O
Polyethylene (low density)	LDPE	2.2	0.73	9.5	68
Polyethylene (high density)	HDPE	0.30	0.11	0.27	9.0
Polypropylene	PP	1.2	0.22	5.4	38
Poly(vinyl chloride)	PVC	0.034	0.0089	0.012	206
Polystyrene	PS	2.0	0.59	7.9	840
Poly(vinylidene chloride)	PVDC	0.0025	0.00044	0.015	7.0
Poly(ethylene terephthalate)	PET	0.044	0.011	0.23	—
Poly(ethyl methacrylate)	PEMA	0.89	0.17	3.8	2380

Source: Adapted from J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch (Editors), *Polymer Handbook*, 4th edition. Copyright © 1999 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Διάχυση στα Πολυμερή

Η διάχυση είναι σημαντική σε:

- **συσκευασίες τροφίμων**
- **πλαστικά μπουκάλια αναψυκτικών**
- **μεμβράνες φιλτραρίσματος**
- **αυτοκινητιστικά ελαστικά**

- **Συσκευασίες τροφίμων**

Αέρια όπως O_2 , CO_2 και υδρατμοί μπορούν να διαχυθούν μέσα από το πλαστικό.

Αυτό επηρεάζει τη διατήρηση και τη διάρκεια ζωής των τροφίμων.

- **Πλαστικά μπουκάλια αναψυκτικών**

Το CO_2 μπορεί να διαχυθεί προς τα έξω από το μπουκάλι (π.χ. PET).

Αν η διάχυση είναι μεγάλη, το αναψυκτικό χάνει το ανθρακικό του.

- **Μεμβράνες φιλτραρίσματος**

Ορισμένα μόρια περνούν μέσα από τη μεμβράνη ενώ άλλα παγιδεύονται.

- **Αυτοκινητιστικά ελαστικά**

Ο αέρας ή το άζωτο στο εσωτερικό των ελαστικών μπορεί να διαχυθεί μέσα από το καουτσούκ.

Γι' αυτό τα λάστιχα χάνουν σταδιακά πίεση.

Διάχυση στα Πολυμερή

Άσκηση:

Τα διαφανή πλαστικά μπουκάλια που χρησιμοποιούνται για ανθρακούχα ποτά κατασκευάζονται από poly(ethylene terephthalate) (PET). Το «ανθρακικό» ενός αναψυκτικού οφείλεται στο διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Επειδή το PET είναι διαπερατό στο CO_2 , το αναψυκτικό που αποθηκεύεται σε τέτοια μπουκάλια τελικά χάνει το ανθρακικό του.

Σε μια φιάλη αναψυκτικού μισού λίτρου, το CO_2 βρίσκεται υπό πίεση περίπου 400 kPa στο εσωτερικό της, ενώ έξω από την φιάλη η πίεση του CO_2 είναι 0.4 kPa.

(α) Υποθέτοντας συνθήκες μόνιμης κατάστασης (steady state), να υπολογιστεί η ροή διάχυσης (diffusion flux) του CO_2 μέσα από το τοίχωμα του μπουκαλιού.

(β) Εάν πρέπει να χαθούν 750 cm^3 (STP) CO_2 για να παρατηρηθεί απώλεια του ανθρακικού, υπολογίστε το χρόνο ζωής στο ράφι για μια τέτοια φιάλη αναψυκτικού.

Δίνεται ότι το εμβαδόν επιφάνειας μπουκαλιού της φιάλης είναι 500 cm^2 και το πάχος τοιχώματος είναι 0.05 cm

Διάχυση στα Πολυμερή

Απάντηση:

(a) Ο συντελεστής διαπερατότητας του CO₂ μέσω PET είναι:

$$P_M = 0.23 \times 10^{-13} \frac{(cm^3 STP)(cm)}{(cm^2)(s)(Pa)}$$

$$J = -P_m \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

$$J = -0.23 \cdot 10^{-13} \frac{(cm^3 STP)(cm)}{(cm^2)(s)(Pa)} \left[\frac{(400 Pa - 400000 Pa)}{0.05 cm} \right]$$

$$J = 1.8 \times 10^{-7} \frac{cm^3 STP}{cm^2 \cdot s}$$

<i>Polymer</i>	<i>Acronym</i>	P_M [$\times 10^{-13} (cm^3 STP)(cm)/(cm^2 \cdot s \cdot Pa)$]			
		<i>O₂</i>	<i>N₂</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂O</i>
Polyethylene (low density)	LDPE	2.2	0.73	9.5	68
Polyethylene (high density)	HDPE	0.30	0.11	0.27	9.0
Polypropylene	PP	1.2	0.22	5.4	38
Poly(vinyl chloride)	PVC	0.034	0.0089	0.012	206
Polystyrene	PS	2.0	0.59	7.9	840
Poly(vinylidene chloride)	PVDC	0.0025	0.00044	0.015	7.0
Poly(ethylene terephthalate)	PET	0.044	0.011	0.23	—
Poly(ethyl methacrylate)	PEMA	0.89	0.17	3.8	2380

Source: Adapted from J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, and D. R. Bloch (Editors), *Polymer Handbook*, 4th edition. Copyright © 1999 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.

Διάχυση στα Πολυμερή

(β) Ο ρυθμός ροής CO₂ μέσω του τοιχώματος της φιάλης είναι:

$$\dot{V}_{CO_2} = J A$$

$$\dot{V}_{CO_2} = (1.8 \times 10^{-7} \frac{cm^3 STP}{cm^2 \cdot s}) 500 cm^2 = 9.0 \cdot 10^{-5} (cm^3 STP)/s$$

Ο χρόνος που απαιτείται για να διαφύγει όγκος $V = 750 (cm^3 STP)$ είναι:

$$\text{Χρόνος} = \frac{V}{\dot{V}_{CO_2}} = \frac{750 (cm^3 STP)}{9.0 \cdot 10^{-5} (cm^3 STP)/s} = 8.3 \cdot 10^6 \text{ sec} = 97 \text{ ημέρες}$$

- Το \dot{V} είναι ο ρυθμός ροής όγκου, δηλαδή πόσος όγκος CO₂ περνά ανά δευτερόλεπτο μέσα από το τοίχωμα της φιάλης. (cm³/s)

Κρυσταλλικότητα Πολυμερών

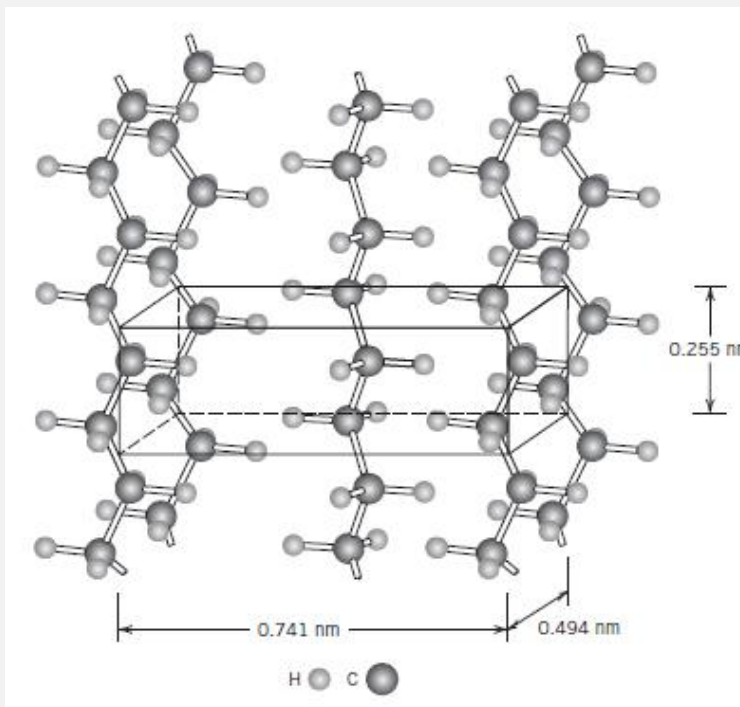
Άσκηση:

Να υπολογιστούν:

(α) Η πυκνότητα του πλήρως κρυσταλλικού πολυαιθυλενίου.

Η ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα του πολυαιθυλενίου φαίνεται στο Σχήμα 14.10 και περιέχει το ισοδύναμο δύο επαναλαμβανόμενων μονάδων αιθυλενίου.

(β) Χρησιμοποιώντας το αποτέλεσμα του (α), να υπολογιστεί το ποσοστό κρυσταλλικότητας ενός διακλαδισμένου πολυαιθυλενίου που έχει πυκνότητα 0.925 g/cm^3 , δεδομένου ότι η πυκνότητα του πλήρως άμορφου πολυμερούς είναι 0.870 g/cm^3 .



Κρυσταλλικότητα Πολυμερών

Απάντηση:

(α) Χρησιμοποιούμε τον τύπο πυκνότητας της μοναδιαίας κυψελίδας:

$$\rho = \frac{nA}{V_c N_A}$$

όπου

n = αριθμός επαναλαμβανόμενων μονάδων στη μοναδιαία κυψελίδα

A = μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης μονάδας

V_c = όγκος μοναδιαίας κυψελίδας

N_A = αριθμός Avogadro 6.022×10^{23}

Για το πολυαιθυλένιο: $n = 2$

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι: C_2H_4

Άρα

$$\begin{aligned} A &= 2A_C + 4A_H \\ A &= 2(12.01) + 4(1.008) \\ A &= 28.05 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

▪ Όγκος μοναδιαίας κυψελίδας:

$$V_c = a \cdot b \cdot c$$

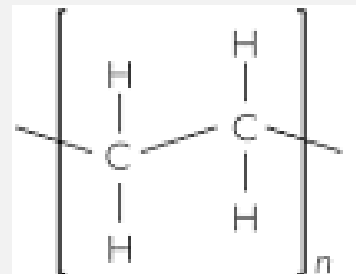
$$V_c = (7.41 \times 10^{-8})(4.94 \times 10^{-8})(2.55 \times 10^{-8})$$

$$V_c = 9.33 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

▪ Πυκνότητα:

$$\rho = (9.33 \times 10^{-23})(6.022 \times 10^{23})(2)(28.05)$$

$$\rho = 0.998 \text{ g/cm}^3$$



Polyethylene

Κρυσταλλικότητα Πολυμερών

(β) Υπολογισμός ποσοστού κρυσταλλικότητας

Χρησιμοποιούμε τον τύπο:

$$\%C = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

• $\rho_c = \frac{0.998 \text{ g}}{\text{cm}^3}$ (πλήρως κρυσταλλικό)

• $\rho_s = \frac{0.925 \text{ g}}{\text{cm}^3}$ (δείγμα)

• $\rho_a = \frac{0.870 \text{ g}}{\text{cm}^3}$ (άμορφο)

Άρα:

$$\%C = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

$$\%C = \frac{0.998(0.925 - 0.870)}{0.925(0.998 - 0.870)} \times 100$$

$$\%C = 46.4\%$$

Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Άσκηση:

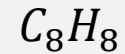
(α) Να υπολογιστεί το μοριακό βάρος της επαναλαμβανόμενης μονάδας του πολυστυρενίου (polystyrene).

(β) Να υπολογιστεί το number-average μοριακό βάρος M_n ενός πολυστυρενίου για το οποίο ο βαθμός πολυμερισμού είναι 25 000.

Απάντηση:

(α) Μοριακό βάρος επαναλαμβανόμενης μονάδας

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του πολυστυρενίου είναι:



Υπολογισμός μοριακού βάρους

$$A = 8A_C + 8A_H$$

όπου

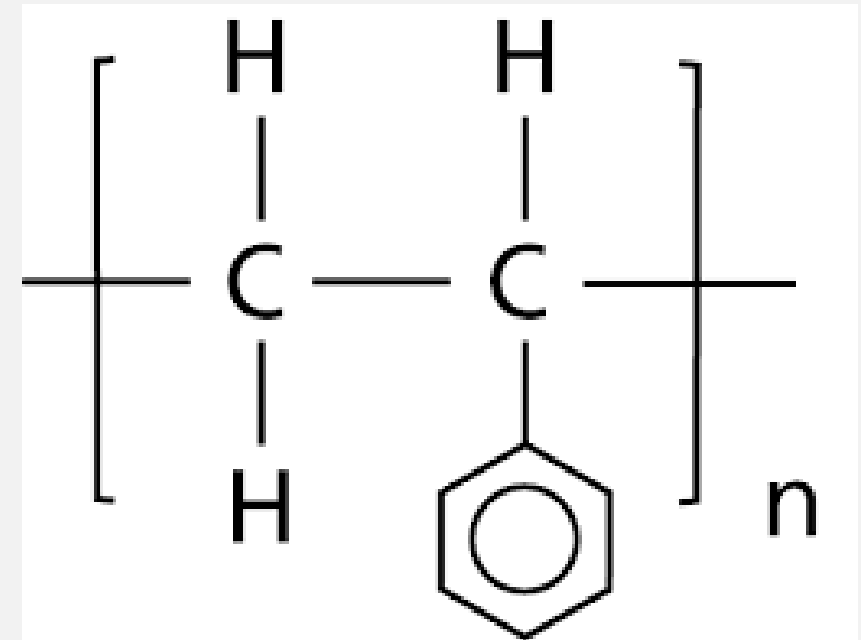
$$\bullet A_C = 12.01 \text{ g/mol}$$

$$\bullet A_H = 1.008 \text{ g/mol}$$

$$A = 8(12.01) + 8(1.008)$$

$$A = 96.08 + 8.064$$

$$A = 104.14 \text{ g/mol}$$



Μοριακό Βάρος Πολυμερών

(β) Ο τύπος είναι:

Βαθμός Πολυμερισμού (DP)

$$DP = \frac{M_n}{m}$$

Άρα:

$$M_n = m \cdot DP$$

$$M_n = 104.14 \times 25\,000$$

$$M_n = 2\,603\,500 \text{ g/mol}$$

ή

$$M_n = 2.60 \times 10^6 \text{ g/mol}$$

Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Άσκηση:

Δίνονται δεδομένα μοριακού βάρους για ένα πολυμερές στον παρακάτω πίνακα.

Να υπολογιστούν:

(α) το number-average μοριακό βάρος M_n

(β) το weight-average μοριακό βάρος M_w

<i>Molecular Weight Range g/mol</i>	<i>x_i</i>	<i>w_i</i>
<i>15,000–30,000</i>	<i>0.04</i>	<i>0.01</i>
<i>30,000–45,000</i>	<i>0.07</i>	<i>0.04</i>
<i>45,000–60,000</i>	<i>0.16</i>	<i>0.11</i>
<i>60,000–75,000</i>	<i>0.26</i>	<i>0.24</i>
<i>75,000–90,000</i>	<i>0.24</i>	<i>0.27</i>
<i>90,000–105,000</i>	<i>0.12</i>	<i>0.16</i>
<i>105,000–120,000</i>	<i>0.08</i>	<i>0.12</i>
<i>120,000–135,000</i>	<i>0.03</i>	<i>0.05</i>

Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Απάντηση:

(α) $\mathbf{M}_n = \sum x_i \mathbf{M}_i$

Molecular wt.

Range	Mean M_i	x_i	$x_i M_i$
15,000-30,000	22,500	0.04	900
30,000-45,000	37,500	0.07	2625
45,000-60,000	52,500	0.16	8400
60,000-75,000	67,500	0.26	17,550
75,000-90,000	82,500	0.24	19,800
90,000-105,000	97,500	0.12	11,700
105,000-120,000	112,500	0.08	9000
120,000-135,000	127,500	0.03	3825

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 73,800 \text{ g/mol}$$

Μοριακό Βάρος Πολυμερών

Απάντηση:

$$(\beta) \mathbf{M}_w = \sum w_i \mathbf{M}_i$$

Molecular wt.

Range	Mean M_i	w_i	$w_i M_i$
15,000-30,000	22,500	0.01	225
30,000-45,000	37,500	0.04	1500
45,000-60,000	52,500	0.11	5775
60,000-75,000	67,500	0.24	16,200
75,000-90,000	82,500	0.27	22,275
90,000-105,000	97,500	0.16	15,600
105,000-120,000	112,500	0.12	13,500
120,000-135,000	127,500	0.05	6375

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = 81,450 \text{ g/mol}$$

Μοριακές Διαμορφώσεις

Άσκηση: Να σχεδιαστούν οι cis και trans δομές για το βουταδιένιο (butadiene). Χρησιμοποιήστε δισδιάστατα σχηματικά διαγράμματα.

Απάντηση:

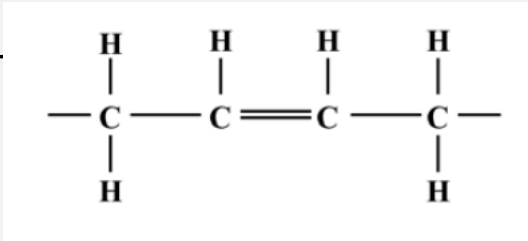
Βουταδιένιο

μονομερές: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

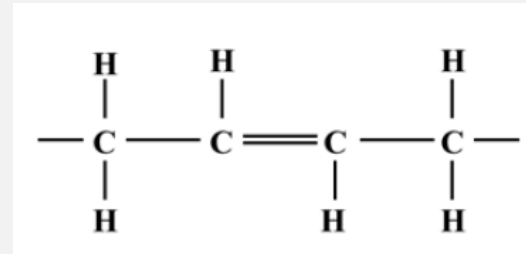
πολυμερές: $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

Η διαφορά **cis / trans** αφορά τη θέση των υποκαταστατών γύρω από τον **διπλό δεσμό**.

cis



trans



Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Άσκηση: Να γίνει σύγκριση μεταξύ θερμοπλαστικών πολυμερών (thermoplastics) και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών (thermosets):

- (α) με βάση τη μηχανική συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση
- (β) με βάση τις πιθανές μοριακές δομές τους.

Απάντηση:

- (α) Τα θερμοπλαστικά πολυμερή μαλακώνουν όταν θερμαίνονται και σκληραίνουν όταν ψύχονται, ενώ τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σκληραίνουν κατά τη θέρμανση και η περαιτέρω θέρμανση δεν οδηγεί σε μαλάκυνση.
- (β) Τα θερμοπλαστικά πολυμερή έχουν γραμμικές ή διακλαδισμένες δομές, ενώ στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή οι δομές είναι συνήθως δικτυωτές ή διασταυρωμένες.

Θερμοπλαστικά και Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Άσκηση:

(α) Είναι δυνατό να αλεστεί (grind) και να επαναχρησιμοποιηθεί το πολυμερές φαινόλη-φορμαλδεύδης (phenol-formaldehyde); Γιατί ή γιατί όχι;

(β) Είναι δυνατό να αλεστεί και να επαναχρησιμοποιηθεί το πολυμερές πολυπροπυλένιο (polypropylene); Γιατί ή γιατί όχι;

Απάντηση:

(α) Δεν είναι δυνατό να αλεστεί και να επαναχρησιμοποιηθεί η φαινόλη-φορμαλδεΰδη, επειδή είναι θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές δικτυωτής δομής και, επομένως, δεν μπορεί να επαναδιαμορφωθεί. Επομένως, ακόμη και αν αλεστεί σε μικρά κομμάτια, δεν μπορεί να λιώσει και να επαναδιαμορφωθεί. Αν θερμανθεί έντονα, θα αποικοδομηθεί αντί να λιώσει.

(β) Ναι, είναι δυνατό να αλεστεί και να επαναχρησιμοποιηθεί το πολυπροπυλένιο, επειδή είναι θερμοπλαστικό πολυμερές· όταν ξαναθερμανθεί θα μαλακώσει και έτσι μπορεί να επαναδιαμορφωθεί.

Συμπολυμερή

Άσκηση:

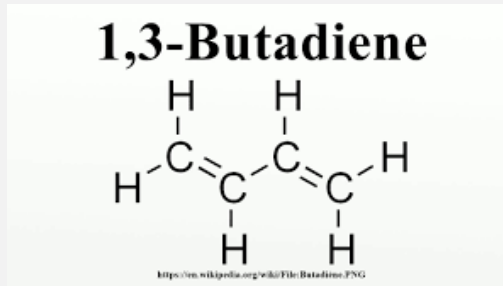
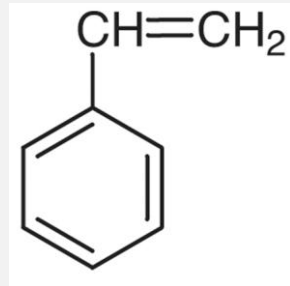
Ένα συμπολυμερές εναλλασσόμενης δομής πολύ(στυρολίου-βουταδιενίου) έχει μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος 1350000 g/mol. Υπολογίστε τον μέσο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων στυρολίου και βουταδιενίου ανά μόριο.

Απάντηση:

Επειδή πρόκειται για εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer), ο αριθμός των δύο τύπων επαναλαμβανόμενων μονάδων θα είναι ο ίδιος. Επομένως, μπορούμε να τις θεωρήσουμε ως μία συνδυασμένη επαναλαμβανόμενη μονάδα και να υπολογίσουμε τον μέσο βαθμό πολυμερισμού (degree of polymerization).

$$\text{C}_8\text{H}_8$$
$$M_{\text{styrene}} = 104 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_4\text{H}_6$$
$$M_{\text{butadiene}} = 54 \text{ g/mol}$$



$$DP = \frac{M_n}{m}$$

$$DP = \frac{1\,350\,000 \text{ g/mol}}{158.23 \text{ g/mol}}$$
$$DP = 8530$$

$$m = 12(A_C) + 14(A_H)$$
$$= (12)(12.01 \text{ g/mol}) + (14)(1.008 \text{ g/mol})$$
$$= 158.23 \text{ g/mol}$$

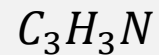
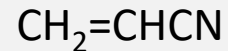
Συμπολυμερή

Άσκηση:

Να υπολογιστεί το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος ενός τυχαίου συμπολυμερούς καουτσούκ πολυ(ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου) στο οποίο το κλασματικό ποσοστό επαναλαμβανόμενων μονάδων βουταδιενίου είναι 0.30. Να θεωρηθεί ότι αυτή η σύσταση αντιστοιχεί σε βαθμό πολυμερισμού $DP = 2000$.

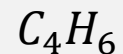
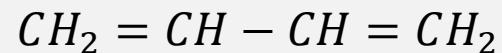
Απάντηση:

▪ Ακρυτονιτρίλιο



$$\text{Άρα } m_{\text{ακρυτονιτριλίου}} = 3 \cdot A_C + 1 \cdot A_N + 3 \cdot A_H = (3)(12.01 \text{ g/mol}) + 14.01 \text{ g/mol} + (3)(1.008 \text{ g/mol}) = 53.06 \text{ g/mol}$$

▪ Βουταδιένιο



$$\text{Άρα } m_{\text{βουταδιενίου}} = 4 \cdot A_C + 6 \cdot A_H = (4)(12.01 \text{ g/mol}) + (6)(1.008 \text{ g/mol}) = 54.09 \text{ g/mol}$$

Συμπολυμερή

Απάντηση:

$$\bar{m} = f_{\text{ακετ}} \cdot m_{\text{ακετ}} + f_{\text{βουτ}} \cdot m_{\text{βουτ}} = (0.70)(53.06 \text{ g/mol}) + (0.30)(54.09 \text{ g/mol}) = 53.37 \text{ g/mol}$$

$$DP = 2000 \text{ \acute{αρα } } \overline{Mn} = \bar{m} \cdot DP = (53.37 \text{ g/mol})(2000) = 106,740 \text{ g/mol}$$