

## Άσκηση 2<sup>η</sup>

### ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ

### ΜΕΘΥΛΕΣΤΕΡΑ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

#### *Πειραματικό Μέρος*

##### Συσκευές

1. Δοκιμαστικοί σωλήνες χωρητικότητας τουλάχιστον 7ml
2. Υδρόλουτρο θερμοκρασίας 70<sup>0</sup>C
3. Στατώ, σφιγκτήρες και λαβίδες ως μέσα στήριξης των δοκιμαστικών σωλήνων μέσα στο υδρόλουτρο

##### Χημικές Ουσίες

1. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας ως μονομερές (πρόκειται για εύφλεκτο υγρό και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά την χρήση, αφού και ο πολυμερισμός του είναι εξώθερμη διαδικασία)
2. Κεκορεσμένο διάλυμα βενζοϋλοϋπεροξειδίου σε τολουόλιο ως απαρχητής (το βενζοϋλοϋπεροξείδιο είναι παρά πολύ επικίνδυνο, αφού είναι εκρηκτικό όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή, γι'αυτό και φέρεται αραιωμένο σε αδρανή διαλύτη, και πρέπει να φυλάσσεται σε ψυχρό μέρος μακριά από πηγές θερμότητας). Σε περίπτωση έλλειψης του προαναφερόμενου απαρχητή θα χρησιμοποιηθεί το AIBN (α,α'-αζωδισοβουτύρονιτρίλιο).
3. Φαινόλη και/ή νιτροβενζόλιο (επιβραδυντής πολυμερισμού)
4. Βενζοκινόνη (αναστολέας πολυμερισμού)

#### *Παρασκευή Διαλυμάτων Πολυμερισμού*

Σε τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται από 5ml μονομερούς και 0.5, 1, 2ml διαλύματος απαρχητή. Τοποθετούνται οι δοκιμαστικοί σωλήνες σε υδρόλουτρο συγκεκριμένης θερμοκρασίας (70<sup>0</sup>C εάν έχουμε το βενζοϋλοϋπεροξείδιο και 50<sup>0</sup>C εάν έχουμε το AIBN ως απαρχητή αντίστοιχα), η οποία μένει σταθερή μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής άσκησης. Στην συγκεκριμένη άσκηση ο απαρχητής προστίθεται στο μονομερές. Η τεχνική αυτή ονομάζεται πολυμερισμός μάζας. Το πολυμερές που δημιουργείται είναι διαλυτό στο μονομερές του, με αποτέλεσμα ο μόνος τρόπος παρακολούθησης της πορείας του πολυμερισμού είναι με την αύξηση του ιξώδους.

Σε άλλους τρεις δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται από 5ml μονομερούς και 1ml από το διάλυμα του απαρχητή. Στον ένα σωλήνα προστίθενται 10 mg επιβραδυντή και στους άλλους δύο σωλήνες 10 mg και 20 mg αναστολέα αντίστοιχα.

Κάθε φορά το περιεχόμενο των σωλήνων αναδεύεται ώστε να πραγματοποιηθεί ομοιογενοποίηση του διαλύματος πριν τοποθετηθούν στο θερμαινόμενο υδρόλουτρο. Επίσης προσδιορίζεται υποθετικά ποιο διάλυμα θα παρουσιάσει μεγαλύτερο μοριακό βάρος σύμφωνα με την σχέση που ισχύει για τον ριζικό πολυμερισμό:

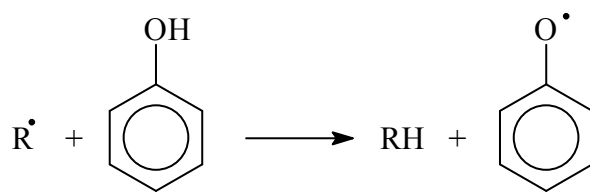
$$\bar{M} = \frac{k[M]}{[I]^{1/2}}$$

Όπου  $\bar{M}$  είναι το μέσο μοριακό βάρος,  $k$  είναι σταθερά,  $[M]$  είναι η συγκέντρωση του μονομερούς και  $[I]$  η συγκέντρωση του απαρχητή.

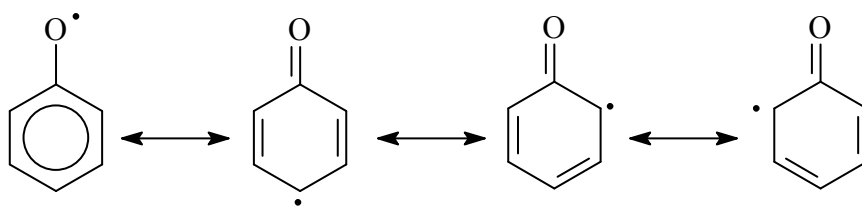
### Αντιδράσεις δράσης των πρόσθετων (επιβραδυντών και αναστολέων)

#### A). Δράση Φαινόλης

Η φαινόλη ως επιβραδυντής καθυστερεί τον πολυμερισμό σύμφωνα με τις αντιδράσεις που ακολουθούν ( $R^\bullet$  είναι η ρίζα του σχηματιζόμενου απαρχητή):

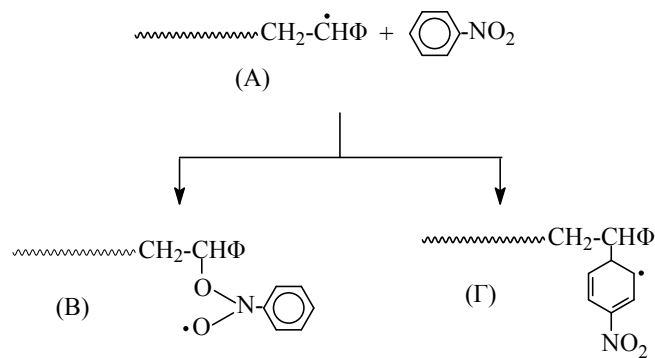


Η προκύπτουσα ρίζα σταθεροποιείται μέσω δομών συντονισμού όπως φαίνεται παρακάτω, με αποτέλεσμα να γίνεται λιγότερη δραστική (άρα και καθυστέρηση στην διαδικασία πολυμερισμού):



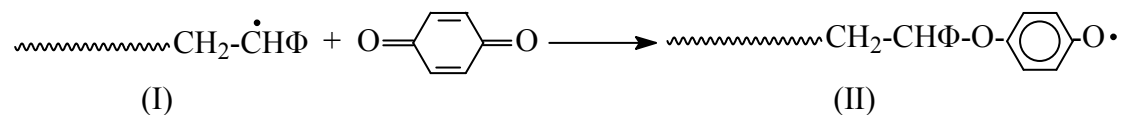
#### B). Δράση Νιτροβενζολίου

Αν προστεθεί νιτροβενζόλιο σε στυρένιο, όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις, που πρόκειται να πολυμεριστεί, επιβραδύνεται ο πολυμερισμός. Πιστεύεται ότι το νιτροβενζόλιο αντιδρά με τις ρίζες (Α) και δίνει ρίζες (Β) και (Γ). Οι ρίζες (Β) και (Γ) είναι πιο σταθερές και επομένως λιγότερο δραστικές από τις αρχικές ρίζες (Α). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της ταχύτητας πολυμερισμού.

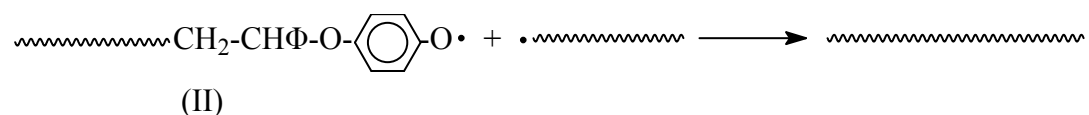


### Γ). Δράση Βενζοκινόνης

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) που σχηματίζεται 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, όπως φαίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί:



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

### Έκθεση

- Περιγραφή σύνθεσης PMMA με αντιδράσεις
- Επίδραση της συγκέντρωσης του απαρχητή και του μονομερούς εάν υπάρχουν στο μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς
- Επίδραση του αναστολέα ή του επιβραδυντή (ανάλογα με το τι επιλέχτηκε) στην πορεία του ριζικού πολυμερισμού. Παρουσίαση της ανασταλτικής ή επιβραδυντικής τάσης με αντιδράσεις που να επιδεικνύουν τέτοια συμπεριφορά.

# Άσκηση 3<sup>η</sup>

## ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

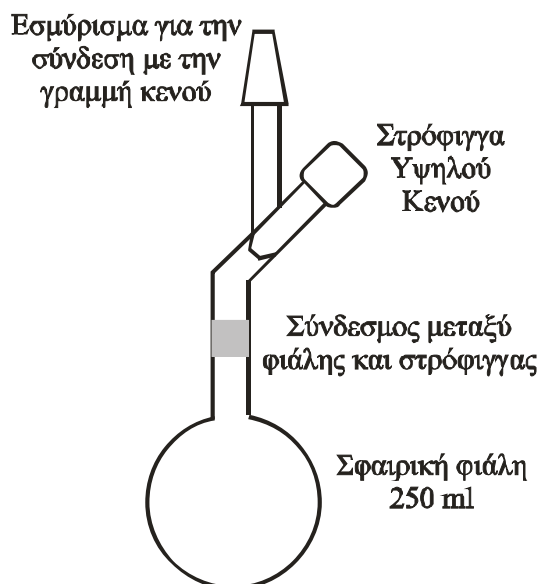
### Πειραματικό Μέρος

#### Συσκευές

1. Κωνική φιάλη των 50 ml με εσμύρισμα
2. Σφαιρική φιάλη των 250 ml και σύνδεσμος με στρόφιγγα κενού για την ένωση της φιάλης με την γραμμή κενού (Σχήμα 13)
3. Δύο ογκομετρικοί κύλινδροι των 100 ml
4. Ζυγός με ακρίβεια  $\pm 0,002$  γρ.
5. Γραμμή κενού
6. Δοχείο υγρού αζώτου Dewar
7. Ποτήρι ζέσεως των 600 ml

#### Χημικές Ουσίες

1. Απεσταγμένο στυρένιο
2. Τολουόλιο
3. α,α'-Αζωδισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN)
4. Υγρό άζωτο
5. Μεθανόλη



Σχήμα 14. Σφαιρική φιάλη με σύνδεσμο που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού.

### Παρασκευή Διαλυμάτων Πολυμερισμού

Τα διαλύματα του μονομερούς σε τολουόλιο πρέπει να είναι 10-20% (w/w) ως προς το μονομερές και 0.01-1% (w/w) ως προς τον απαρχητή. Καθορίζεται το βάρος

του μονομερούς και οι συνθήκες πολυμερισμού και ανάλογα υπολογίζονται το βάρος του απαρχητή και του διαλύτη που θα χρησιμοποιηθούν. Ο τελικός όγκος των διαλυμάτων είναι 50 ml. Η πυκνότητα του τολουολίου στους 25<sup>0</sup>C είναι:  $d_{\text{τολ}} = 0.87$  g/mol.

Η κωνική φιάλη των 50 ml, τοποθετείται σε ζυγό και με την βοήθεια γυάλινης ράβδου προστίθεται το μονομερές παρατηρώντας την ένδειξη του ζυγού. Κατόπιν προστίθεται ο προζυγισμένος απαρχητής (AIBN) και συμπληρώνεται ο όγκος των 50 ml με διαλύτη. Ανακινείται καλά το περιεχόμενο της μέχρι πλήρους διαλύσεως και το διάλυμα μεταφέρεται στη σφαιρική φιάλη των 250 ml η οποία με σύνδεσμο που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού θα τοποθετηθεί στην γραμμή υψηλού κενού. Η θερμοκρασία του διαλύματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 30 °C γιατί υπάρχει κίνδυνος μέρος του μονομερούς να πολυμεριστεί και να αποτύχει το πείραμα.

### **Διαδικασία Απαέρωσης Διαλυμάτων**

Το οξυγόνο του αέρα είναι παρεμποδιστής πολυμερισμού, γι' αυτό και πρέπει να απομακρύνεται μέσω καθορισμένης διαδικασίας που περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω.

Έχοντας την στρόφιγγα της φιάλης ανοικτή, τοποθετείται αυτή μέσω του εσφυρίσματος στην γραμμή κενού (Σχήμα 15). Είναι φανερό από το Σχήμα 15 ότι η γραμμή κενού αποτελείται από αντλία ελαίου, από παγίδα συλλογής πτητικών μέσων η οποία και ψύχεται με δοχείο Dewar που φέρει υγρό άζωτο, και υποδοχείς με στρόφιγγες υψηλού κενού για την πραγματοποίηση απαερώσεων.

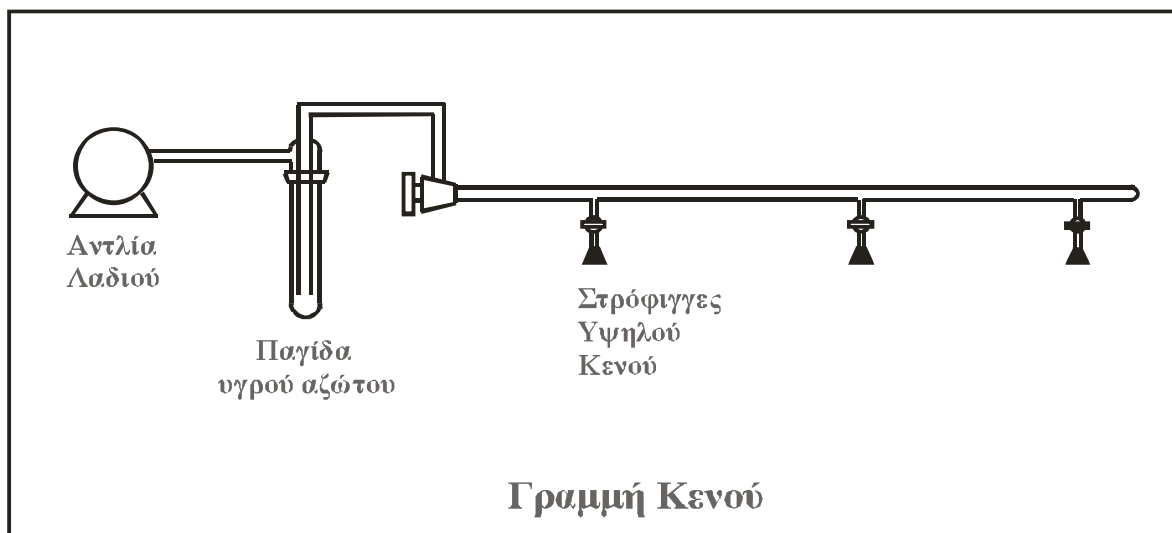
Αναρροφάται ο υπερκείμενος του διαλύματος αέρας με άνοιγμα της στρόφιγγας της γραμμής κενού, η οποία κλείνεται όταν εμφανιστούν φυσαλίδες στο διάλυμα. Η φιάλη βυθίζεται σιγά-σιγά σε υγρό άζωτο (δοχείο Dewar) μέχρι να στερεοποιηθεί το διάλυμα, και παραμένει για αρκετό χρονικό διάστημα (10-15 λεπτά), ώστε να είναι απόλυτα σίγουρη η ολική ψύξη του διαλύματος. Η εμβάπτιση στο ψυκτικό μέσο γίνεται με αργούς ρυθμούς ώστε το διάλυμα να παγώσει σταδιακά και ομοιόμορφα χωρίς τον σχηματισμό φυσαλίδων. Κατόπιν της σίγουρης πλέον πλήρους ψύξης ανοίγεται η στρόφιγγα της γραμμής κενού και δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στο γεγονός να διατηρείται το διάλυμα συνεχώς παγωμένο. Το στερεό διάλυμα απαερώνεται για 10 λεπτά, κλείνεται η στρόφιγγα της γραμμής κενού, και η σφαιρική φιάλη βυθίζεται σιγά-σιγά σε υδρόλουτρο με  $T \leq 25$  °C (νερό βρύσης). Η

απότομη εμβάπτιση μπορεί να οδηγήσει σε πιθανό σπάσιμο της φιάλης, λόγω απότομης μεταβολής της θερμοκρασίας.

Αφού τακεί πλήρως το διάλυμα, η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές. Μετά το τέλος του τρίτου κύκλου απαέρωσης η στρόφιγγα της γραμμής κενού κλείνεται, κλείνεται επίσης η στρόφιγγα της φιάλης, η φιάλη απομακρύνεται από τη γραμμή κενού και βυθίζεται σε προθερμαινόμενο υδρόλουτρο 50 °C για 20 ώρες.

Την επόμενη ημέρα η φιάλη απομακρύνεται από το υδρόλουτρο, ανοίγεται η στρόφιγγα και το περιεχόμενό της προστίθεται σε 200-300 ml μεθανόλης (μη διαλύτης για το PS). Το πολυμερές που καταβυθίζεται, διηθείται, πλένεται με μεθανόλη και τοποθετείται σε φούρνο κενού μέχρι σταθερού βάρους.

Η φιάλη και ο σύνδεσμος με την στρόφιγγα πλένονται καλά με τολουόλιο και τοποθετούνται σε φούρνο 80 °C.



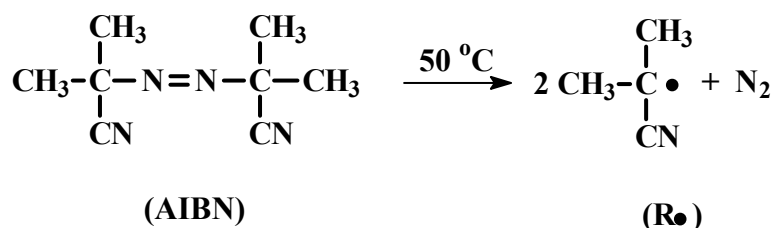
Σχήμα 15. Σχηματική απεικόνιση γραμμής κενού.

### Αντιδράσεις Πολυμερισμού Στυρενίου με Ελεύθερες Ρίζες

Θεωρείται αναγκαίο να δοθούν οι αντιδράσεις που γίνονται κατά την πορεία του πολυμερισμού προς αποφυγή πιθανών συγχύσεων. Έτσι λοιπόν όπως σε κάθε αλυσωτή αντίδραση, έτσι και εδώ έχουμε τρία στάδια την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό του πολυμερισμού. Αυτά τα τρία στάδια έχουν αναλυτικά ως εξής:

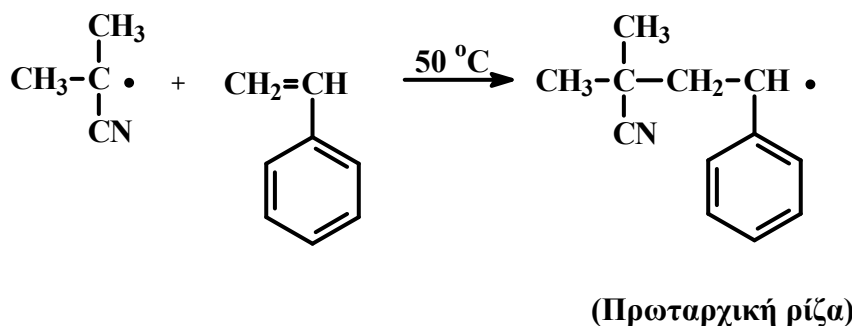
#### Στάδιο Έναρξης.

Ως απαρχητής πολυμερισμού χρησιμοποιείται το α,α'-αζωδισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN), το οποίο σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 40 °C διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:



$$R_d = 2K_d f [I] \quad (1)$$

Οι ρίζες που δημιουργούνται ανοίγουν τα π ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού του μονομερούς (στυρενίου) και αρχίζουν τον πολυμερισμό του, σύμφωνα με την αντίδραση:

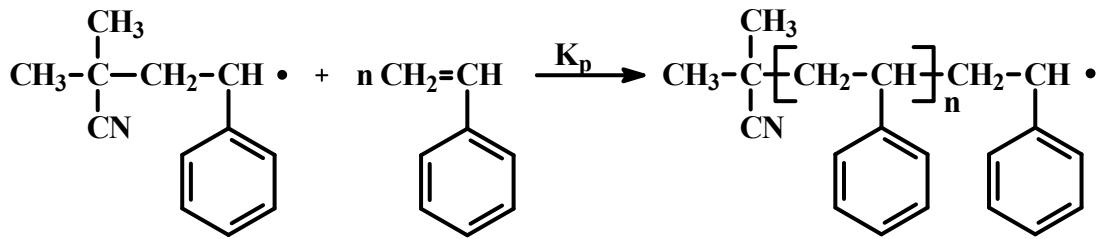


$$R_i = K_i [R^*] [M] \quad (2)$$

Επειδή η ταχύτητα διάσπασης του απαρχητή ( $R_d$ ) είναι πολύ πιο αργή από την ταχύτητα σχηματισμού της πρωταρχικής ρίζας του μονομερούς η ταχύτητα έναρξης  $R_i$  είναι ίση με  $2K_d f [I]$ . Ο παράγοντας 2 εισάγεται γιατί από τη διάσπαση ενός μορίου απαρχητή προκύπτουν δύο ελεύθερες ρίζες  $R^*$ ,  $f$  είναι το ποσοστό των παραγόμενων ελευθέρων ριζών που συμμετέχει στην έναρξη του πολυμερισμού,  $[I]$  η συγκέντρωση του απαρχητή,  $K_d$  η σταθερά διάσπασης του απαρχητή και  $K_i$  η σταθερά έναρξης.

### Στάδιο Διάδοσης ή Πολυμερισμού

Στο στάδιο διάδοσης σχηματίζεται το πολυμερές, γι' αυτό και ονομάζεται και στάδιο πολυμερισμού.



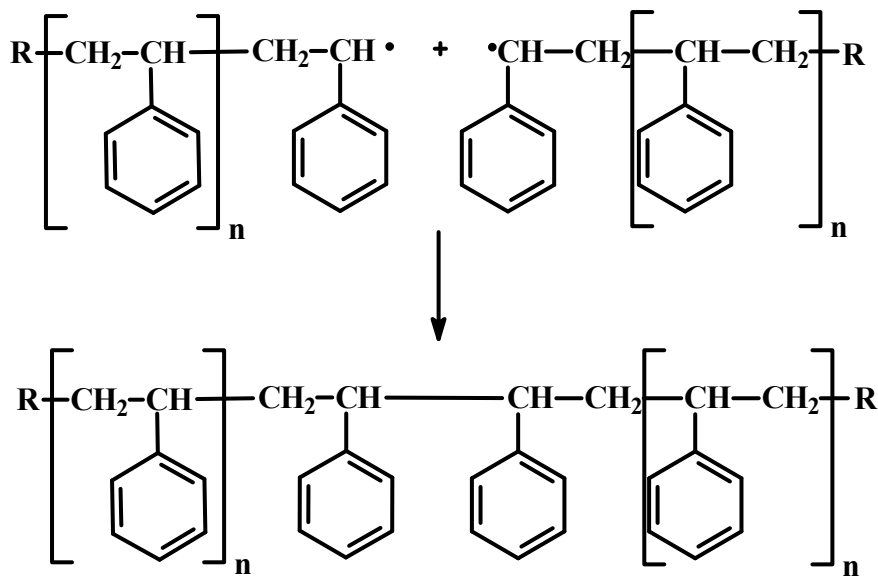
Αν υποθεθεί ότι η δραστηκότητα των μακροριζών είναι ανεξάρτητη του μήκους του (που πράγματι ισχύει στις περισσότερες των περιπτώσεων) τότε η ταχύτητα πολυμερισμού μπορεί να δοθεί από τη σχέση:

$$R_p = K_p[M][M^*] \quad (3)$$

όπου  $[M^*]$  η συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών,  $[M]$  η συγκέντρωση του μονομερούς και  $K_p$  η σταθερά διάδοσης.

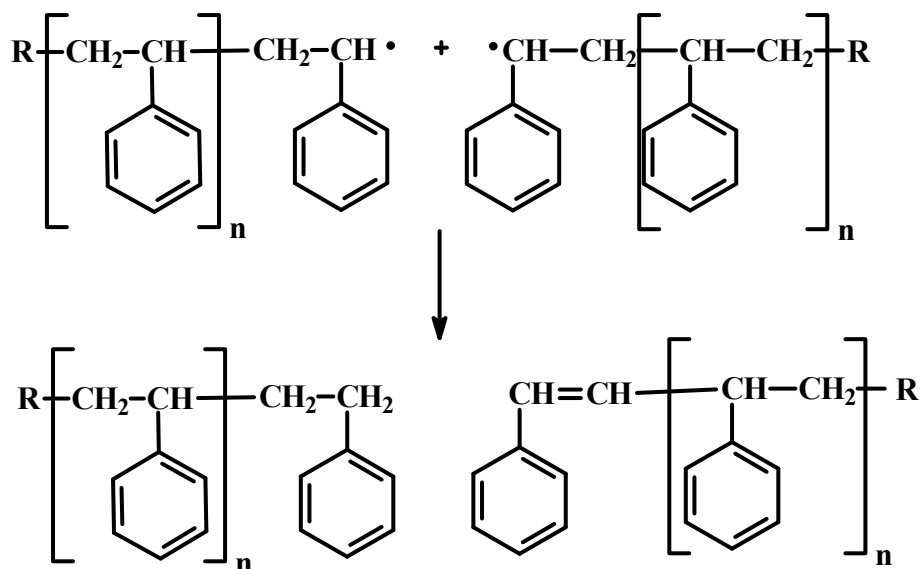
### Στάδιο Τερματισμού

Ο τερματισμός της αναπτυσσόμενης μακρόριζας μπορεί να γίνει είτε με συνένωση είτε με ανακατανομή:



Διαδικασία τερματισμού με συνένωση (combination)





Διαδικασία τερματισμού με ανακατανομή (disproportionation)

Κατά συνέπεια η ταχύτητα τερματισμού του πολυμερισμού ( $R_t$ ) θα δίνεται από τη σχέση:

$$R_t = 2K_t [M^*]^2 \quad (4)$$

Όπου  $K_t = K_{t,c} + K_{t,d}$ .

Στις αντιδράσεις που προχωρούν μέσω ελευθέρων ριζών συνήθως αποκαθίσταται πολύ γρήγορα μια δυναμική ισορροπία, δηλαδή η ταχύτητα σχηματισμού ριζών που σχηματίζονται στο στάδιο της έναρξης ισούται με την ταχύτητα αλληλεξουδετέρωσης τους στο στάδιο του τερματισμού, επομένως:

$$R_i = R_t \quad \text{ή} \quad 2K_d f [I] = 2K_t [M^*] \quad \text{ή} \quad [M^*] = (K_d f / K_t)^{1/2} [I]^{1/2} \quad (5)$$

Αντικαθιστώντας στην (3) την (5) προκύπτει:

$$R_p = \left( \frac{K_p^2 f K_d}{K_t} \right)^{1/2} [M][I]^{1/2} \quad (6)$$

Η εξίσωση (6) προβλέπει ότι η ταχύτητα πολυμερισμού είναι ανάλογη της συγκέντρωσης σε μονομερές και την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης σε απαρχητή.

## Υπολογισμός του Μέσου Βαθμού Πολυμερισμού

Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού ισούται με τον μέσο κινητικό μήκος  $\bar{\nu}$ , και ορίζεται ως ο αριθμός των μονομερών που καταναλίσκονται ανά πρωτογενή ρίζα, που σχηματίζεται στο στάδιο της έναρξης, δηλαδή:

$$\bar{\nu} = R_p/R_i = R_p/R_t \quad (7)$$

Συνδυασμός των (5), (6) και (7) δίνει την παρακάτω σχέση:

$$\bar{\nu} = \left( \frac{K_p[M^*][M]}{2K_t[M^*]^2} \right) = \frac{K_p[M]}{2K_t[M^*]} \quad (8)$$

Αντικατάσταση του  $[M^*]$  από το ίσο του από την εξίσωση (5) δίνει:

$$\bar{\nu} = \left( \frac{K_p^2}{4fK_dK_t} \right)^{1/2} [M][I]^{-1/2} \quad (9)$$

Εάν ο τερματισμός έχει γίνει με συνένωση τότε ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι ίσος με  $2\bar{\nu}$ , ενώ εάν έχει γίνει με ανακατανομή τότε είναι ίσος με  $\bar{\nu}$ . Συνήθως ο μέσος βαθμός πολυμερισμού είναι μεταξύ  $\bar{\nu}$  και  $2\bar{\nu}$ . Στην περίπτωση του πολυστυρενίου ο τερματισμός γίνεται κυρίως με συνένωση ( $X_n=2\bar{\nu}$ ), ενώ στην περίπτωση του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) κυρίως με ανακατανομή ( $X_n=\bar{\nu}$ ).

### Έκθεση

- Περιγραφή σύνθεσης PS
- Απόδοση πολυμερισμού
- Σύγκριση αποδόσεων πολυμερισμού με διαφορετικές συγκεντρώσεις μονομερούς και απαρχητή

## Άσκηση 4<sup>η</sup>

### ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΤΥΡΕΝΙΟΥ

#### Πειραματικό Μέρος

##### Συσκευές

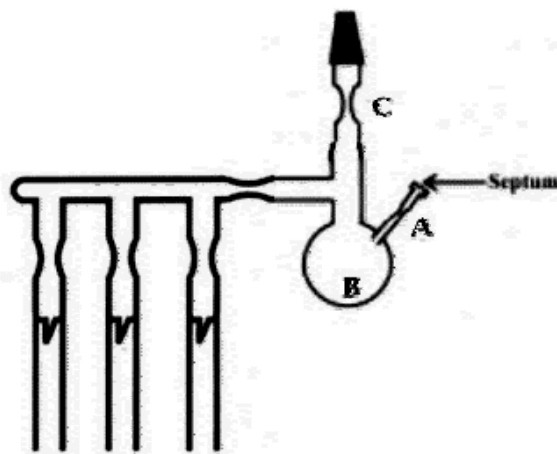
1. Φιάλη 100ml με αρσενικό εσμύρισμα
2. Γραμμή υψηλού κενού
3. Δοχείο υγρού αζώτου Dewar
4. Σύριγγα των 10 ml μίας χρήσης

##### Χημικές Ουσίες

1. Βενζόλιο
2. Απαρχητής δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) σε ειδική αμπούλα με κενό
3. Στυρένιο σε ειδική αμπούλα με κενό
4. MeOH ως μέσω τερματισμού σε ειδική αμπούλα με κενό
5. Υγρό άζωτο

#### Αραίωση Απαρχητή

Το διάλυμα του απαρχητή, όπως προέρχεται από το εμπόριο, είναι πολύ πυκνό (*sec*-BuLi 1.4 M σε κυκλοεξάνιο) και γι' αυτό αραιώνεται με βενζόλιο σε κατάλληλη συσκευή (Σχήμα 16). Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού, ελέγχεται για οπές, απαερώνεται ώστε να δημιουργηθεί κενό, εισάγεται η κατάλληλη ποσότητα του πυκνού *sec*-BuLi με γυάλινη σύριγγα μέσω ελαστικού πάματος (το οποίο και απομακρύνεται με σύντηξη) και ακολουθεί απόσταξη κατάλληλης ποσότητας βενζολίου. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή, το διάλυμα ομογενοποιείται και μοιράζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες.



Σχήμα 16. Σχηματική αναπαράσταση αμπουλοσυσκευής αραίωσης απαρχητή.

Αυτό το αραιωμένο διάλυμα αποτελεί τον απαρχητή του ανιοντικού πολυμερισμού και ο ακριβής τίτλος του προσδιορίζεται με πολυμερισμό γνωστής ποσότητας στυρενίου ή άλλου μονομερούς από συγκεκριμένο όγκο του αραιωμένου απαρχητή. Το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ( $\overline{M}_n$ ) του σχηματιζόμενου πολυστυρενίου, προσδιορίζεται από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) ή καλύτερα από ωσμομετρία μεμβράνης (MO) ή τάσης ατμών (VPO), ανάλογα με το πόσο μεγάλο είναι, για μεγαλύτερη ακρίβεια. Ο λόγος που προτιμάται να γίνεται πολυμερισμός πολυστυρενίου είναι ότι η βαθμονόμηση του οργάνου της SEC κυρίως γίνεται με πρότυπα πολυστυρενίου, επομένως το αποτέλεσμα είναι ποιοτικό αλλά και ποσοτικό. Γνωρίζοντας την μάζα του μονομερούς και το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογίζονται τα moles του απαρχητή σύμφωνα με τη σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{g_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}} \quad (1)$$

Η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος του απαρχητή υπολογίζεται με αναγωγή στον όγκο του διαλυμένου απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε.

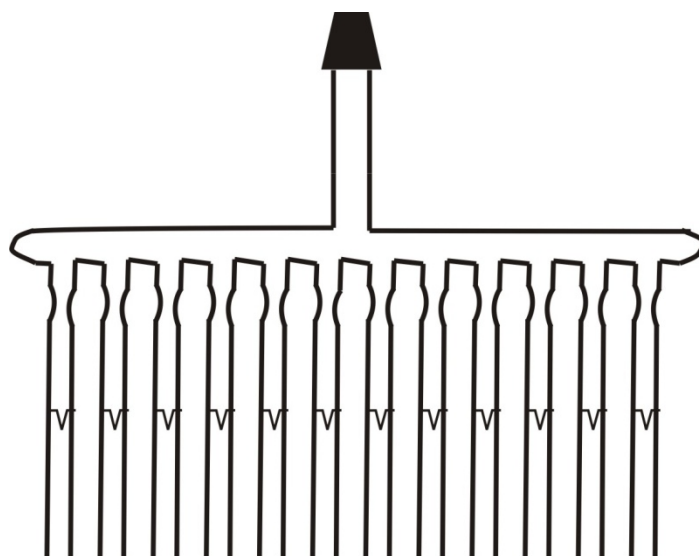
## **Καθαρισμός Διαλυτών**

### **Βενζόλιο**

Το βενζόλιο (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) λαμβάνεται από το εμπόριο ως υψηλής καθαρότητας και δεν φέρει ίχνη θειοφαινίου. Τα θειοφαινία όταν περιέχονται στο βενζόλιο μεταβάλλουν τη μικροδομή των διενίων και επηρεάζουν τον ανιοντικό πολυμερισμό. Το βενζόλιο τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβιμένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>), όπου αναδεύεται για μία ημέρα για την απομάκρυνση της υγρασίας. Την επόμενη ημέρα η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει πολυστυρολίθιο (PS<sup>(-)</sup> Li<sup>(+)</sup>). Το πολυστυρολίθιο εμφανίζει χαρακτηριστικό πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα και αυτή του η ιδιότητα αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του διαλύτη. Ο κύλινδρος παραμένει στη γραμμή κενού και μέσω της διαδικασίας της απόσταξης μεταφέρεται κάθε φορά η επιθυμητή ποσότητα βενζολίου στις συσκευές.

### **Μεθανόλη**

Η μεθανόλη ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) αφήνεται υπό ανάδευση με  $\text{CaH}_2$  στη γραμμή υψηλού κενού για μια νύχτα. Την επόμενη ημέρα, απαερώνεται μέσω της γραμμής υψηλού κενού και αποστάζεται σε αμπούλες (Σχήμα 17). Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης του πολυμερισμού και απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα (~1 ml).

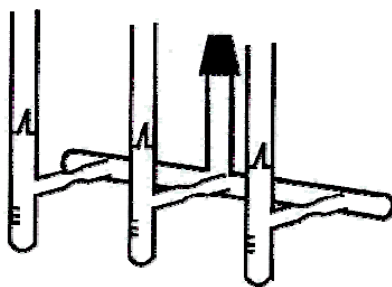


*Σχήμα 17. Σχηματική αναπαράσταση αμπουλοσυσκευής μεθανόλης.*

### **Καθαρισμός Μονομερών**

#### **Στυρένιο**

Το στυρένιο [styrene (St)] τοποθετείται σε φιάλη με  $\text{CaH}_2$ , προσαρμόζεται στη γραμμή κενού και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα. Έπειτα απαερώνεται και ακολουθεί απόσταξη σε διβουτυλομαγνήσιο [ $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ , 1.0M σε επτάνιο] μέσω ειδικής συσκευής, έως ότου εμφανιστεί ασθενές κιτρινοπράσινο χρώμα (ένδειξη πολυμερισμού του καθαρού στυρενίου και επομένως ένδειξη καθαρότητας) και τελικά αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 18). Οι αμπούλες απομακρύνονται από τη γραμμή υψηλού κενού και φυλάσσονται στους  $-20^\circ\text{C}$ .

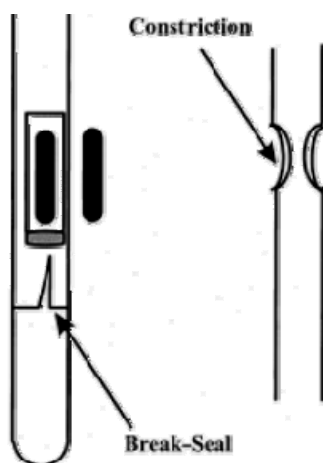


**Σχήμα 18.** Σχηματική αναπαράσταση αμπουλοσυσσκευής στυρενίου.

### **Διαδικασία Πολυμερισμού**

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την σύνθεση του πολυμερούς αποτελείται από τον κύριο αντιδραστήρα όπου γίνεται ο πολυμερισμός και πάνω στην συσκευή είναι προσαρμοσμένες η αμπούλα του μονομερούς (St), η αμπούλα του απαρχητή (sec-BuLi) και η αμπούλα τερματισμού (MeOH).

Πρέπει να αναφερθεί ότι η θραύση κάθε υάλινου υμένα πραγματοποιείται με την τεχνική break-seal. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 19:



**Σχήμα 19.** Σχηματική αναπαράσταση του γυάλινου υμένα (break seal) και του σημείου σύντηξης (seal off – constriction).

Η συσκευή τοποθετείται στην γραμμή κενού και αφού ελεγχθεί για πιθανή ύπαρξη οπών με το tesla-coil (ελέγχεται και η ύπαρξη υψηλού κενού) απαερώνεται. Μετά αποστάζεται στον κύριο αντιδραστήρα πολυμερισμού η απαραίτητη ποσότητα βενζολίου. Ο κύριος αντιδραστήρας ψύχεται με υγρό άζωτο, απαερώνεται και ελέγχεται για το υψηλό κενό. Αμέσως μετά κρατώντας τον κύριο αντιδραστήρα παγωμένο απομακρύνεται η συσκευή από την γραμμή με σύντηξη.

Αφού υγροποιηθεί ο διαλύτης, όλη η συσκευή ξεπλένεται με το διάλυμα βενζολίου. Κατόπιν θραύεται η αμπούλα του στυρενίου και ομογενοποιείται το

διάλυμα, και τελικά γίνεται θραύση της αμπούλα του απαρχητή. Πρώτα θραύεται η αμπούλα του στυρενίου και όχι του απαρχητή διότι αν υπάρχει κάποια ακαθαρσία στην συσκευή το διάλυμα θα χρωματιστεί άρα έλαβε χώρα έναρξη πολυμερισμού του στυρενίου. Το στυρένιο αφήνεται να πολυμεριστεί για τουλάχιστον 18 ώρες. Λαμβάνεται πορτοκαλί-κίτρινο χρώμα που αποτελεί ένδειξη πολυμερισμού.

Ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται με θραύση της αμπούλας της μεθανόλης τερματίζοντας τα ενεργά κέντρα. Το πολυμερές καταβυθίζεται σε σταθεροποιημένη μεθανόλη ώστε να ληφθεί το συμπολυμερές σε στερεά μορφή κατόπιν ξήρανσης του σε ξηραντήρα.