

3 Condensatiepolymerisatie of stapsgewijze polymerisatie

3.1 Inleiding

De klassieke indeling van polymeren in de twee hoofdgroepen: condensatiepolymerisatie en additiepolymerisatie wordt de laatste tijd vervangen door een indeling naar de manier waarop de polymerisatie plaatsvindt: stapsgewijs of via een kettingreactie (zie ook H 1.6):

Tabel 3.1 Indeling van polymeren in hoofdgroepen

“klassieke indeling”

Condensatiepolymeren

Gevormd door een reactie waarbij per reactiestap een klein molecuul (bijvoorbeeld water) vrijkomt

Additiepolymeren

Gevormd door een reactie waarbij het hele monomeer in het polymeer wordt omgezet

NIET IN TE DELEN:

Sommige polymeren groeien via een stapsgewijs mechanisme (komt voor bij condensatiepolymeren) maar verliezen geen klein molecuul (komt voor bij de additiepolymeren).

“nieuwe indeling”

Via stapgroei (of stapsgewijs) gevormde polymeren

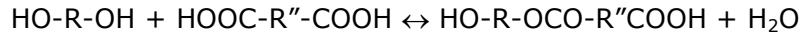
Polymeren die gevormd zijn via een stapsgewijze reactie. (hieronder vallen dus de meeste additiepolymeren).

Via een kettingreactie gevormde polymeren

Hieronder vallen de polymeren waarvan de ketens via een snelle kettingreactie worden gevormd. (Hieronder vallen dus de meeste additiepolymeren).

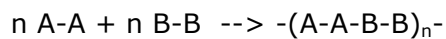
3.2 De belangrijkste stapgroeipolymeren

Bij stapgroeipolymeren worden lineaire ketens verkregen door stapsgewijze intermoleculaire condensatie of additie van reactieve groepen van bifunctionele monomeren. Deze reacties zijn analoog aan de simpele reacties zoals die bekend zijn van de monofunctionele eenheden. Bij de vorming van een polyester treedt er een reactie op tussen een diol en een dizuur:

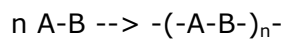


Als het water meteen bij de vorming wordt verwijderd wordt er geen evenwicht bereikt. In het eerste deel van de reactie worden voornamelijk dimeren gevormd die ook weer bifunctioneel zijn. Als de reactie doorgaat zullen langere ketens worden gevormd door esterificatiereacties: trimeren, tetrameren, enz. Alle reacties zijn daarbij identiek in snelheid en mechanisme totdat uiteindelijk het mengsel bestaat uit polymeerketens met een hoge molaire massa M. Echter het vormen van polymeerketens met een hoge M vindt alleen plaats onder zorgvuldig gekozen condities die in de volgende hoofdstukken zullen worden besproken.

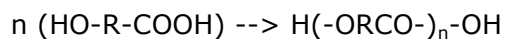
Binnen de stapgroeipolymerisatie zelf kan men weer onderscheidt maken tussen twee monomeertypen die bij de reactie betrokken kunnen zijn: Bij de eerst groep nemen *twee verschillende monomeertypen* aan de reactie mee, die elk een eigen type functionele groep dragen:



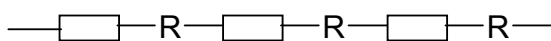
Het hierboven beschreven voorbeeld van de polyesterificatiereactie met een dizuur en een diol is hier een voorbeeld van. De tweede groep bestaat juist uit monomeren die twee verschillende functionele groepen in zich herbergen. Schematisch:


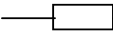


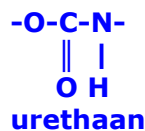
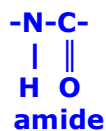
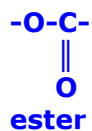
Ook via dit type monomeer kan een polyester worden gevormd, namelijk via:



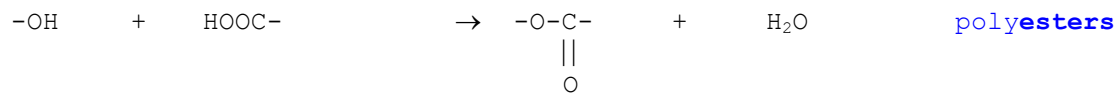
Een groot aantal [stapgroeipolymeren](#) hebben de volgende [basisstructuur](#):



Waarbij R staat voor $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-}$ of voor  en de verbinding  staat voor een van de volgende groepen:



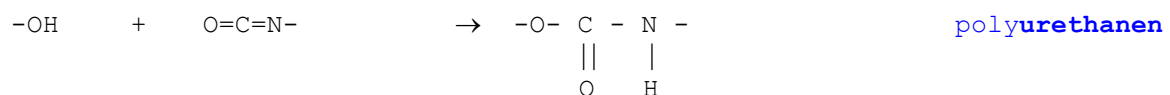
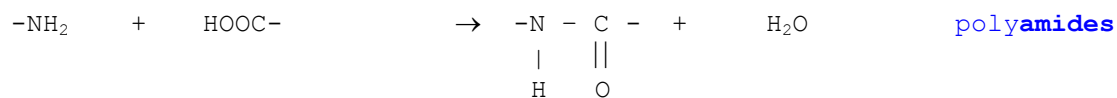
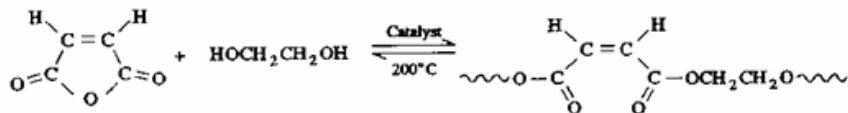
Deze typen verbindingen worden onder andere via de volgende polymerisatiereacties gevormd:



of



of



3.3 Reactiviteit van de functionele groep

Een belangrijke aanname voorgesteld door Flory is dat wanneer de kinetiek van *stapgroei*reacties wordt bestudeerd, er van uitgegaan kan worden dat *alle reactieve groepen ongeveer even reactief* zijn. Dit impliceert dat monomeren even gemakkelijk zullen reageren met monomeren, oligomeren of polymeren.

Hoe zo'n reactie verloopt wordt geïllustreerd in figuur 3.1 waar na 25 % conversie de aantal gemiddelde ketenlengte P_n minder is dan 2 omdat monomeren, welke dan nog steeds de meest voorkomende moleculen zijn, het meest zullen reageren tot voornamelijk dimeren trimeren. Zelfs na 87,5% conversie is de P_n nog maar 8 en het zal duidelijk zijn dat indien lange ketens benodigd zijn, de reactie tot vrijwel 100% conversie moet verlopen.

omzettingsgraad	$p = 0$	$p = 0.50$	$p = 0.50$	$p = 0.75$
P_n polymerisatiegraad	$P_n = 1$	$P_n = 1.3$	$P_n = 2$	$P_n = 4$

Figuur 3.1 Schematische weergave van een stapgroei polymerisatie.

3.4 Omzettingsgraad en aantal gemiddelde polymerisatiegraad

3.4.1 omzettingsgraad en polymerisatiegraad bij

1: gelijk aantal bifunctionele groepen (concentratie A = concentratie B)
én 2: alleen bifunctionele monomeren

We beschouwen de stapgroeipolymerisatie van een willekeurig polymeer van het type $[A-B]_n$. Het aantal moleculen neemt af, naarmate de gemiddelde lengte van ieder molecuul toeneemt. Als we er vanuit gaan de bij de start N_0 moleculen aanwezig zijn en er op een willekeurig tijdstip t nog N moleculen zijn, dan hebben er dus in totaal (N_0-N) moleculen gereageerd aan hun A en/of B kant. De fractie die omgezet is op tijdstip t , de (relatieve) *omzettingsgraad*, kan men dan definiëren als de kans dat een willekeurige (functionele) groep, die bij de start aanwezig was, gereageerd heeft.

Ofwel:

$$p = \frac{\text{aantal functionele groepen van A dat gereageerd heeft}}{\text{aantal functionele groepen van A dat bij de start aanwezig was}} \quad (3.1)$$

(i.p.v. aantal functionele groepen van A kan er natuurlijk ook B staan)

$$p = \frac{(N_0-N)}{N_0} \rightarrow \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad (3.2)$$

Naarmate de polymerisatie langer doorgaat neemt het totale aantal moleculen af en neemt de gemiddelde lengte toe. De aantalgemiddelde polymerisatiegraad P_n is dan:

$$P_n = \frac{\text{aantal moleculen, bij de start aanwezig}}{\text{aantal moleculen dat resteert op tijdstip } t}$$

$$\Rightarrow P_n = N_0/N \quad (3.3)$$

Combinatie van (3.2) en (3.3) levert:

$$\Rightarrow \mathbf{P_n = 1/(1-p)} \quad (3.4)$$

Bovenstaande vergelijking wordt *de Carothers-vergelijking* genoemd. Bovenstaande vergelijking is afgeleid voor monomeren van het type A-B. Deze vergelijking geldt echter ook voor een reactie van het type A-A met B-B mits er exact gelijke aantallen van deze twee verschillende monomeer typen zijn toegevoegd.

Met bovenstaande vergelijking kan het verband tussen de omzettingsgraad en de polymerisatiegraad worden berekend. In onderstaande tabel is dit voor enkele p waarden gedaan.

Tabel 3.2 Verband tussen omzettingsgraad (p) en aantalgemiddelde polymerisatiegraad (P_n).

p	0	0,5	0,75	0,90	0,95	0,99	1,00
P_n	1	2	4	10	20	100	∞

Bovenstaande getallenvoorbeelden laten zien dat *zeer hoge conversiegraden nodig zijn om toepasbare molecuulgewichten te krijgen*. Dit is een belangrijk *kenmerk van stapgroeipolymerisatie*. (Uitzondering: trifunctionele groepen toevoegen, zie verderop.)

3.4.2 Omzettingsgraad en polymerisatiegraad bij 1: Ongelijke aantal functionele groepen én 2: alleen bifunctionele monomeren

Indien wordt uitgegaan van het type stapgroei reactie A-A met B-B dan kunnen A-A en B-B concentraties in **ongelijke** hoeveelheden voorkomen. Dit heeft dan een sterke invloed op de maximum bereikbare polymerisatiegraad van het polymeer. Hieronder zal worden berekend hoe groot dit effect is.

We gaan uit van het systeem A-A en B-B *met A-A in ondermaat aanwezig*. We baseren nu de omzettingsgraad natuurlijk op de groep die in ondermaat aanwezig is. Definiëren we nu de "stoechiometrische onbalans" r door:

$$r = N_{A0}/N_{B0} \quad (3.5)$$

waarin N_A staat voor het aantal functionele groepen -A en N_B staat voor het aantal functionele groepen -B. De groepen A-A en B-B worden altijd zodanig gekozen dan $r \leq 1$.

Bij een omzettingsgraad p van de reactie zal gelden dat:

$$N_A = (1-p)N_{A0} \quad (3.5)$$

voor het aantal functionele groepen -B zal dan gelden dat:

$$N_B = N_{B0} - pN_{A0} = N_{B0}(1-rp) \quad (3.6)$$

Het totaal aantal keteneindgroepen bedraagt:

$$N_A + N_B = (1-p)N_{A0} + N_{B0}(1-rp) \quad (3.7)$$

$$= (1-p)rN_{B0} + N_{B0}(1-rp) \quad (3.8)$$

$$= N_{B0}(1 + r - 2rp) \quad (3.9)$$

Het aantal polymeerketens is gelijk aan het aan ketenuiteinden gedeeld door twee.

Verder kan de volgende relatie afgeleid worden voor het aantal monomeren in het begin:

$$\text{Aantal monomeren (t=0)} = (1/2)N_{A0} + (1/2)N_{B0} = (1/2)N_{B0}(1 + r) \quad (3.10)$$

Combinatie van (3.9) en (3.10) levert dan uiteindelijk het verband tussen aantal gemiddelde polymerisatiegraad, omzettingsgraad en de stoechiometrische onbalans (r) op:

$$P_n = \frac{\text{aantal monomeren in begin}}{\text{aantal ketens}} = \frac{(1/2)N_{B0}(1 + r)}{N_{B0}(1 + r - 2rp)} \Rightarrow \quad (3.11)$$

$$P_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \quad (3.12)$$

Voor een gegeven stoechiometrische onbalans kan met deze vergelijking de maximale P_n worden berekend. De polymerisatiegraad is in dat geval maximaal als $p = 1$. Er geldt dan:

$$P_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (3.13)$$

voorbeeldberekening

Als er bijvoorbeeld bij een reactie van een dizuur met een diol 1% minder diol is dan dizuur dan is r gelijk aan 0,99. De maximale polymerisatiegraad die dan bereikt kan worden bij volledige conversie ($p=1$) is dan 199

3.4.3 Omzettingsgraad en polymerisatiegraad bij 1: Ongelijke aantal functionele groepen én 2: en enkele monofunctionele monomeren

Wanneer er wordt uitgegaan van monomeren van het A-A en B-B type met enkele monofunctionele -B typen, gelden vergelijkingen 3.12 en 3.13 ook. Alleen de stoichiometrische onbalans r is dan anders gedefinieerd:

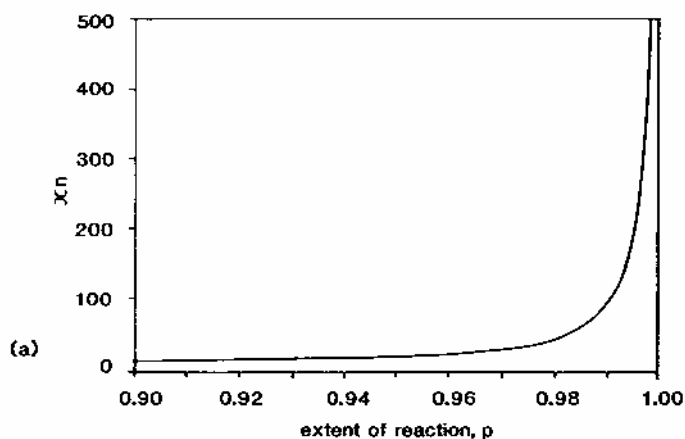
$$r = N_{A0}/(N_{B0} + 2N_{B'0}) \quad (3.14)$$

$N_{B'0}$ staat hierbij voor het *aantal monofunctionele monomeren van het type -B*. de coëfficiënt w voor $N_{B'}$ is nodig omdat een B molecuul hetzelfde kwantitatieve effect heeft op het beëindigen van de ketengroei als een B-B molecuul.

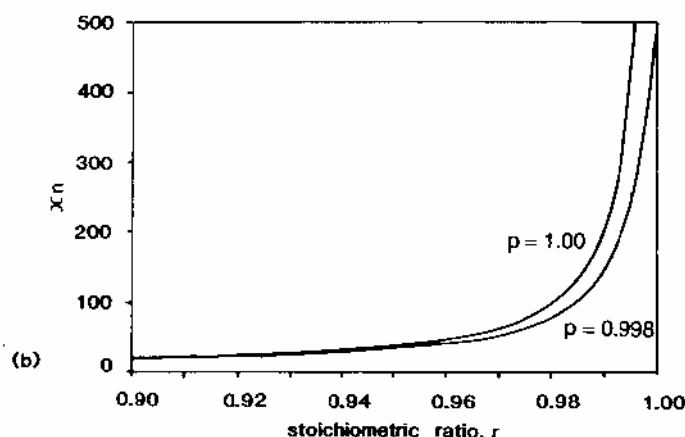
De bovenstaande vergelijking (3.14) kan ook worden gebruikt voor stapsgroei reacties van het type A-B met monofunctionele groepen -B. Voor zo'n systeem geldt dan:

$N_A = N_B$ = aantal functionele groepen A = aantal A-B moleculen;

$N_{B'0}$ is dan weer het aantal monofunctionele monomeren (in het begin van de reactie).



Figuur 3.2 Variatie van de polymerisatiegraad met (a) de p bekend volgens vergelijking (3.4) en (b) de stoichiometrische onbalans r met $P_n = (1+r)/(1+r-2rp)$ en $p=1$ en $p=0,998$



3.5 Gelpunt

3.5.1 Berekening gelpunt bij gelijk aantal functionele groepen

Bij systemen bestaande uit *bifunctionele* monomeren wordt *alleen een hoge graad van polymerisatie bereikt*, wanneer tijdens de reactie *vrijwel volledige omzetting* van alle functionele groepen plaatsvindt. *Het inbrengen van enkele trifunctionele monomeren brengt hierin echter een grote verandering.*

Bij deze afleiding wordt er vanuit gegaan dat er een gelijk aantal complementaire functionele groepen aanwezig is. Verder wordt er gewerkt met een **gemiddelde functionaliteitsfactor** f_{av} . Wanneer er een gelijk aantal complementaire groepen aanwezig is geldt ervoor f_{av} :

$$f_{av} = \frac{\sum\{(aantal\ mol\ van\ monomeer\ i) \cdot (functionaliteit\ van\ monomeer\ i)\}}{\text{totaal\ aantal\ mol\ monomeer}} \quad (3.15)$$

Telkens als twee ketens met elkaar reageren tot een keten, verdwijnt er een keten en worden er twee complementaire functionele groepen omgezet. Hieruit volgt dat het aantal gereageerde groepen 2x het aantal verdwenen ketens is:

$$\begin{aligned} p &= \frac{2 \cdot \text{aantal verdwenen moleculen}}{(\text{totaal aantal monomeren}) \cdot (\text{gemiddelde functionaliteit})} \\ &= 2\{N_0 - N\} / N_0 f_{av} \end{aligned} \quad (3.16)$$

met N_0 = totaal aantal moleculen op tijdstip $t = 0$
en N = totaal aantal moleculen (ofwel ketens) op tijdstip t

Voor de aantal gemiddelde polymerisatiegraad kan dan worden afgeleid dat geldt:

$$P_n = 2 / (2 - p \cdot f_{av}) \quad (3.17)$$

Verder kan worden afgeleid dat *alles een gelmassa is geworden* ($P_n = \infty$) voor

$$p_G = 2 / f_{av} \quad (3.18)$$

Voor trifunctionele monomeren ($f_{av} = 3$) wordt dus door vernetting (crosslinking) een reuzemolecuul gevormd wanneer 1/3 van de groepen nog reageren moet. Verhoging van p van 2/3 tot 1 leidt slechts tot verdichting van het netwerk.

In de praktijk treedt plotselinge *plaatselijke* gelafscheiding (het zogenaamde *gelpunt*) reeds op bij $p_{gel} < 2/f_{av}$ en neemt de hoeveelheid gel toe totdat bij $p_G = 2/f_{av}$ alles een gelmassa is geworden. Hoe groot is p_{gel} nu, d.w.z. de conversie van het hele systeem nu, wanneer er plaatselijke gelafzetting optreedt? Statistisch is af te leiden dat dit optreedt voor een omzettingsgraad bij:

$$p_{gel} = 1 / (f_M - 1) \quad (3.19)$$

Waarbij f_M staat voor de **functionaliteit van het vertakte monomeer** en niet een gemiddelde waarde is zoals eerder gedefinieerd.

Hoewel de viscositeit bij het passeren van het gelpunt plotseling zeer sterk toeneemt, is de aantal gemiddelde polymerisatiegraad P_n bij het gelpunt nog opvallend laag indien gebruik gemaakt wordt van monomeren van gelijke functionaliteit:

$f = 3$ (hiet geldt dan: $f = f_M = f_{av}$) geeft $p_{gel} = 0,5$ met $P_n = 4$

$f = 4$ (hiet geldt dan: $f = f_M = f_{av}$) geeft $p_{gel} = 1/3$ met $P_n = 3$

Reken dit zelf een na met behulp van vergelijking (3.17 en 3.18).

Voorbeeldberekening

Er wordt uitgegaan van een gelijk aantal functionele groepen zuur en alcohol in het onderstaande voorbeeld (controleer dit!)

1 mol dizuur + 1,4 mol diol + 0,4 mol glycerol (trifunctioneel) worden gepolymeriseerd. De gemiddelde functionaliteit is gelijk aan:

$$f_{av} = (2 \times 2 + 1,4 \times 2 + 0,4 \times 3) / (2 + 1,4 + 0,4) = 2,1$$

De waarde voor de aantalgemiddelde polymerisatiegraad bij 95% conversie kan dan worden berekend m.b.v. (3.17): $P_n = 2 / (2 - p \cdot f_{av}) = 2 / (2 - 0,95 \times 2,1) = 200$

Slechts een kleine toename tot 95,23 % conversie is nodig om P_n te laten toenemen tot oneindig:

$$P_n = 2 / (2 - p \cdot f_{av}) = 2 / (2 - p \cdot 2,1) = \infty \Rightarrow p_G = 2 / 2,1 = 0,9523$$

Plaatselijke gelafscheiding, het gelpunt, wordt al bij een lagere omzetting bereikt, namelijk bij:

$$P_{gel} = 1 / (f_M - 1) = 1 / (3 - 1) = 0,50$$

3.5.2 Berekening gelpunt bij: een ongelijk aantal functionele groepen

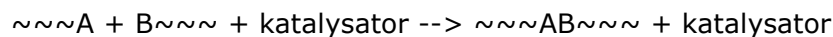
Als het systeem niet stoichiometrisch gebalanceerd is moet de definitie van de gemiddelde functionaliteit worden aangepast. Ook voor deze situatie kan een vergelijking voor worden afgeleid. Het voert echter te ver om hierop in te gaan.

3.6 Kinetiek van de stapgroei polymerisatie

De *aanname van de gelijke reactiviteit van functionele groepen* zorgt voor een vrij simpele kinetiek van de stapgroei polymerisatie. Voor elke stapgroei polymerisatiereactie volstaat nu immers een enkele reactiesnelheidsconstante. Het is gebruikelijk om de snelheid van de reactie te definiëren als de afnamesnelheid van de concentratie van een van de functionele groepen (hier aangeduid met A of B):

$$\text{Reactiesnelheid} = -d[A]/dt = -d[B]/dt \quad (3.20)$$

De meeste stapgroei polymerisaties zijn bimoleculaire reacties die worden gekatalyseerd. Indien we de eliminatieproducten van de polycondensaties negeren, dan kan in het algemeen de reactie worden weergegeven met:



en dus wordt de snelheid van de reactie dan gegeven door de vergelijking:

$$-d[A]/dt = k'[A][B][\text{katalysator}] \quad (3.21)$$

hierin is k' de snelheidsconstante voor de reactie. Aangezien de concentratie van de katalysator niet verandert als de reactie plaatsvindt, kan deze vergelijking worden vervangen door een simpelere vergelijking met $k = k' \cdot [\text{katalysator}]$:

$$-d[A]/dt = k[A][B] \quad (3.22)$$

Bij gelijke aantallen functionele groepen A en B, geldt dan voor de concentratie c :

$$c = [A] = [B] \quad (3.23)$$

Hierdoor kan bovenstaande vergelijking worden omgeschreven tot:

$$-d[A]/dt = -dc/dt = kc^2 \quad (3.24)$$

Integratie van bovenstaande vergelijking van $t=0$ (met $c = c_0$) tot $t=t$ (met $c=c$) levert:

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (3.25)$$

Deze vergelijking kan worden uitgedrukt in de omzettingsgraad van de reactie door te gebruiken dat $c_0/c = N_0/N$. M.b.v. de Corothers vergelijking (3.4) kan dan worden afgeleid dat geldt:

$$\frac{1}{1-p} - 1 = c_0kt \quad (3.26)$$

Deze vergelijking is ook van toepassing op reacties die plaatsvinden in afwezigheid van een katalysator. In dat geval staat k direct voor de snelheidsconstante van de reactie.

Autokatalyse

Bij sommige stapgroeipolymerisatiereacties vindt katalyse plaats doordat een van de functionele groepen zelf als katalysator fungeert. Dit treedt bijvoorbeeld op bij de carboxylzuurgroepen in een polyesterificatiereactie. Als er verder geen katalysator is toegevoegd, geldt voor de reactiesnelheid van dit soort reacties:

$$-d[A]/dt = k''[A][B][A] \quad (3.27)$$

(hierbij is aangenomen dat de A groepen de reactie katalyseren). Voor de concentratie c geldt weer $c = [A] = [B]$, hierdoor wordt bovenstaande vergelijking:

$$-d[A]/dt = k''c^3 \quad (3.28)$$

Integratie levert nu:

$$\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} = kt \quad (3.29)$$

Deze vergelijking kan nu worden uitgedrukt in de omzettingsgraad van de reactie door weer te gebruiken dat $c_0/c = N_0/N$. M.b.v. de Corothers vergelijking (3.4) kan dan worden afgeleid:

$$\frac{1}{(1-p)^2} - 1 = c_0kt \quad (3.30)$$

Bij bovenstaande afleiding werd er steeds vanuit gegaan dat de teruggaande reactie (depolymerisatie) te verwaarlozen was. Voor de polycondensatiereacties betekent dit, dat het eliminatieproduct continu moet worden afgevoerd zodra het wordt gevormd. Bovenstaande vergelijkingen zijn experimenteel geverifieerd en blijken goed te voldoen. Dit is bijvoorbeeld te zien in figuren 3.3 a en b waar voor een polyesterificatiereactie de data zijn uitgezet. Verder tonen deze data ook aan dat de aanname van gelijke reactiviteit voor alle functionele groepen valide is.

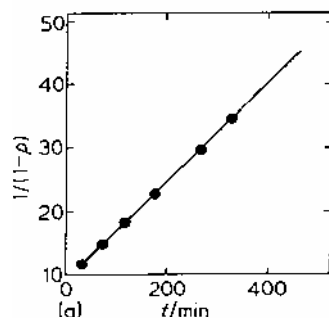


Fig. 3.3a $1/(1-p)$ als functie van de reactietijd voor de polymerisatiereactie van decamethyleenglycol met adipinezuur met p-toueensulfonzuur als katalysator.

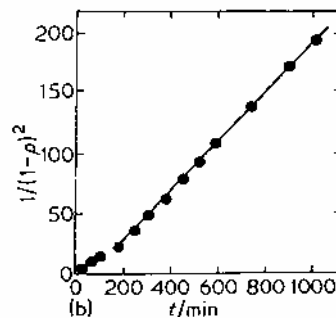


Fig. 3.3b $1/(1-p)^2$ als functie van de reactietijd voor de polymerisatie van etheenglycol met adipinezuur.

3.7 Molaire massaverdeling in lineaire systemen

De vorming van lange ketens door de covalente binding van kleine moleculen is een random proces, welke leidt tot een verdeling in variërende ketenlengtes. Vanwege de random natuur van dit proces kan de verdeling in ketenlengte *worden afgeleid door simpele statistische beschouwingen*.

Het probleem is het vinden van de waarschijnlijkheid dat een keten opgebouwd uit i structurele eenheden voorkomt in een reactiemengsel op tijd t voor een van de volgende typen reacties:



In feite komt dit neer op het berekenen van de waarschijnlijkheid dat een functionele groep A of B heeft gereageerd. Om het probleem wat concreter te maken gaan we hierbij uit van de functionele groep $-\text{COOH}$. De kans dat $(i-1)$ zuurgroepen hebben gereageerd tot de vorming van een keten bij een omzettingsgraad p is p^{i-1} . Hieruit volgt dat de kans dat een zuurgroep niet gereageerd heeft gelijk is aan $(1-p)$. De totale kans op het vinden van een keten met i monomeren, welke is opgebouwd uit $(i-1)$ bindingen en een niet gereageerde zuur groep, is dan het product van deze twee:

$$\text{kans} = (1-p) * p^{i-1} = \text{kans op vinden van keten met } i \text{ monomeren} = n_i = N_i / \sum N_i \quad (3.41)$$

De kans op het aantreffen van zo'n keten is tevens de molfractie of aantalfractie n_i van een i meer in het reactiemengsel (vandaar: $= n_i$). Deze *aantalsverdelingsfunctie* wordt meestal kortweg *Flory-verdeling* genoemd. Deze verdeling is namelijk gekoppeld aan de geldigheid van Flory's principe van gelijke reactiviteit.

Voor het totale aantal ketens met een lengte van i -monomeren geldt dan:

$$N_i = N(1-p) * p^{i-1} \quad (3.42)$$

Omdat geldt: $P_n = N_0 / N = 1 / (1-p)$ (zie vergelijking 3.4) kan dit worden omschreven tot:

$$N_i = N_0(1-p)^2 * p^{i-1} \quad (3.43)$$

Waarbij N_0 staat voor het aantal monomeren aan het begin van de reactie.

Op dezelfde manier kan worden afgeleid dat:

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{i \cdot m_0 N_i}{\sum i m_0 N_i} = \frac{i \cdot N_i}{\sum i \cdot N_i} = \frac{i \cdot N_i}{N_0} \Rightarrow \quad (3.44)$$

$$w_i = \frac{i \cdot N_i}{N_0} = \frac{i \cdot N_0 (1-p)^2 * p^{i-1}}{N_0} = i(1-p)^2 * p^{i-1} \quad (3.45)$$

Deze vergelijking wordt de *gewichtsverdelingsfunctie bij een Flory-verdeling* genoemd. De aantal en gewichtsgemiddelde molaire massa kan worden berekend met onderstaande vergelijking als m_0 staat voor de massa van het monomeer:

$$M_n = P_n \cdot m_0 = m_0 / (1-p) \quad (3.46)$$

Voor P_w , de gewichtsgemiddelde polymerisatiegraad, is af te leiden dat deze gelijk is aan:

$$P_w = \frac{1+p}{1-p} \quad (3.47)$$

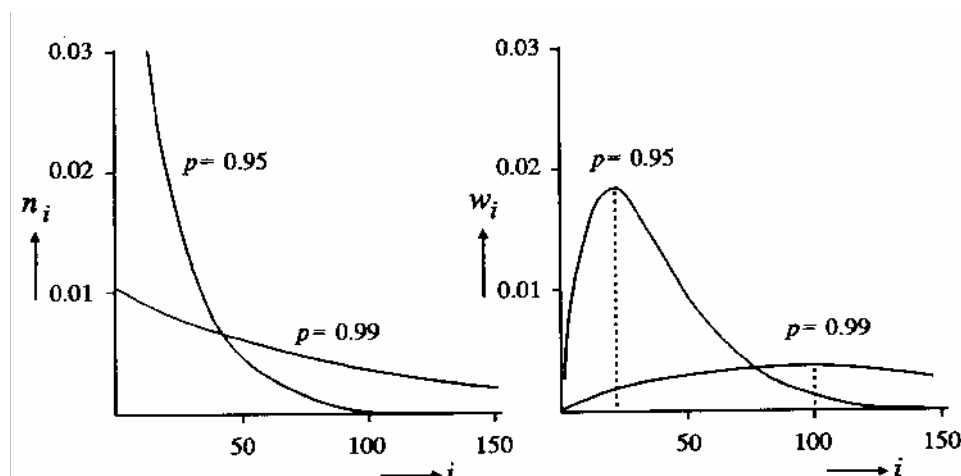
Hieruit volgt voor het gewichtsgemiddelde molgewicht:

$$M_w = P_w \cdot m_0 = m_0 \cdot (1+p)/(1-p) \quad (3.48)$$

En voor D, die een indicatie geeft voor de breedte van de verdeling, volgt dan:

$$D = M_w/M_n = 1+p \quad (3.49)$$

Voor een niet te laag moleculair polymeer met een Flory-Huggins verdeling is D dus steeds praktisch gelijk aan 2!



Figuur 3.4 De aantalverdeling n_i en de gewichtsverdeling w_i in een lineair polycondensaat bij omzettingsgraden $p = 0,95$ en $p = 0,99$.

3.8 Belangrijke kenmerken van de stapgroepolymerisatie

Om de belangrijkste kenmerken van stapgroepolymerisatie goed op een rijtje te hebben worden ze hier kort nog eens samengevat:

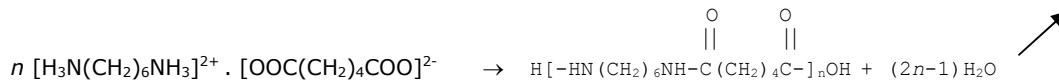
1. Elke twee moleculen aanwezig in een reactiemengsel kunnen met elkaar reageren
2. Het monomeer wordt vrijwel geheel in ketenmoleculen opgenomen in een relatief vroeg stadium van de reactie, dat wil zeggen dat ongeveer nog 1 % van het monomeer is overgebleven terwijl de P_n nog maar gelijk is aan 10. De polymeeropbrengst is dus onafhankelijk van de reactietijd in het laatste stadium van de reactie.
3. Initiatie, propagatie en terminatie stappen zijn in essentie gelijk in snelheid en mechanisme.
4. De ketenlengte neemt langzaam toe naarmate de reactie doorgaat.
5. Lange reactietijden en hoge conversies zijn nodig voor de productie van een polymeer met een hoge polymerisatiegraad. Tenzij monomeer is toegevoegd met $f > 2$.
6. Reactiesnelheden zijn laag bij gemiddelde temperaturen, ze nemen echter toe met een toenemende temperatuur alhoewel dit weinig effect heeft op de ketenlengte van het eindproduct.
7. De activeringsenergie is relatief hoog en reacties verlopen niet sterk exotherm.

3.9 Belangrijke voorbeelden van stapsgewijze polymerisaties

(deze voorbeelden eens doornemen)

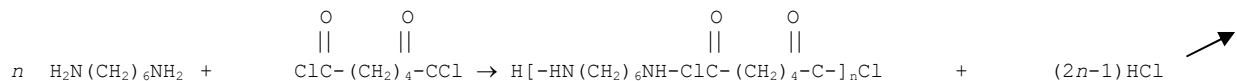
3.9.1 Polyamiden

Nylon 6,6 is een door Carothers in 1930 voor het eerst gesynthetiseerde nylon. Het wordt gemaakt door verhitting van het zout van adipinezuur met hexamethyleendiamine (het zogenaamde "nylonzout").



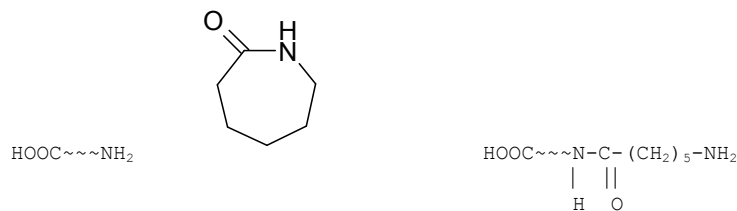
Door uit te gaan van het nylonzout wordt altijd voldaan aan de equivalentie-eis en kunnen zeer hoge polymerisatiegraden worden verkregen. Een eventuele beperking van het molgewicht kan worden bereikt door monofunctionele monomeren toe te voegen.

Nylon 6,6 kan ook worden gemaakt via een grensvlakreactie. Hexamethyleendiamine wordt daartoe opgelost in een waterige fase en adipinezuur in tetra. Tetra (apolair) en water (polair) vormen twee gescheiden lagen, met daarin respectievelijk het adipinezuur en de hexamethyleendiamine opgelost. Een reactie kan zodoende alleen op het grensvlak van beide lagen plaatsvinden. De nylon wordt hierdoor gevormd op het grensvlak en kan met een pincet omhoog worden getrokken waardoor de reactie zal blijven verlopen en er een nylonkoord wordt gevormd. Deze grensvlakreactie wordt vaak aangeduid met de "nylon rope trick" ofwel: de truc van het nylonkoord. Zie ook de paragraaf over polymerisatietechnieken.



Nylon 6,6 wordt veel toegepast als technische kunststof en als vezel. Een andere polyamide die ook wordt gebruikt als vezel en kunststof en qua eigenschappen veel overeenkomt met nylon 6,6 is nylon 6.

Nylon 6 kan bijvoorbeeld worden gemaakt via een ringopeningspolymerisatie van ε-caprolactam:

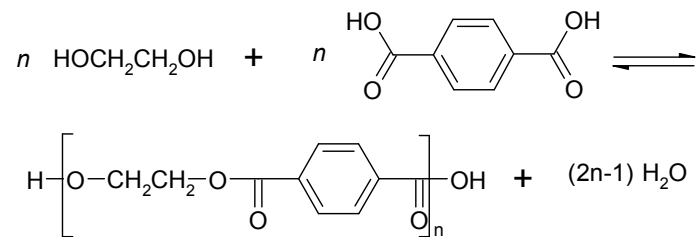


Door aan het begin wat water toe te voegen wordt wat hexamethyleendiamine gevormd. Deze gevormde NH₂-groepen initialiseren de reactie door te adderen aan een ring die daarbij geopend wordt en een nieuwe NH₂-eindgroepen geeft van waaruit de polymerisatie verder kan verlopen.

Behalve nylon 6 en 6,6 zijn er nog andere nylon types die worden toegepast, onder andere: nylon 11, nylon 12, nylon 4,6; nylon 6,9; nylon 6,10 en nylon 6,12. Daarnaast worden ook aromatische polyamiden toegepast.

3.9.2 Polyesters

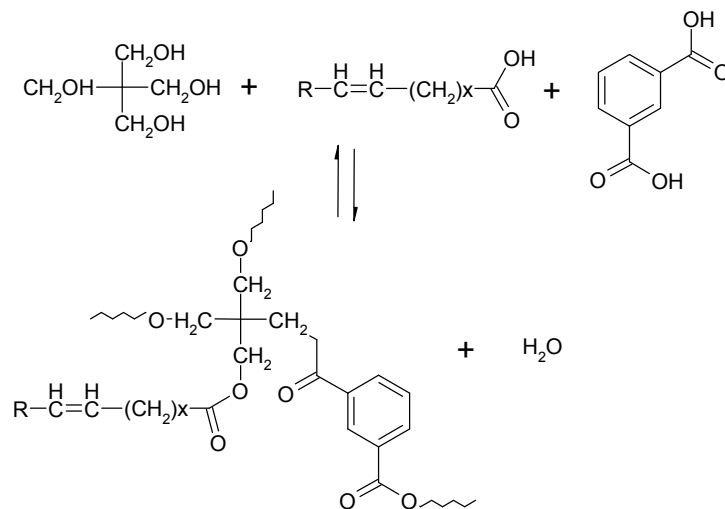
Polyetheentereftalaat is een polyester die kan worden bereid door verestering van tereftaalzuur met ethyleenglycol in de smeltfase:



Dit hierboven beschreven proces, een directe polyesterificatie, kon pas worden toegepast toen er tereftaalzuur van voldoende zuiverheid beschikbaar was. Voor die tijd maakte men polyetheentereftalaat via een twee stappen proces en gebruikte men dimethyl tereftalaat als uitgangsmateriaal omdat dit toen wel makkelijk te zuiveren was. Polyetheentereftalaat wordt toegepast als vezel, folie en kunststof.

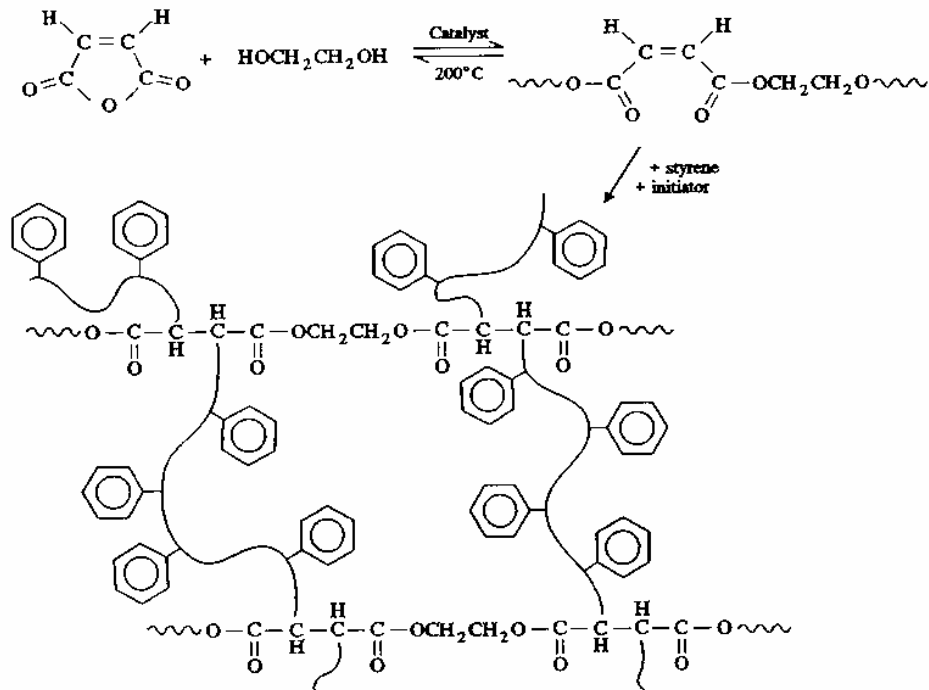
alkydharsen

Andere voorbeelden van polyesters zijn de zogenaamde alkydharsen. Dit zijn polyesternetwerken die worden gevormd uit dicarbonzuren (meestal ftaalzuuranhydride) en meerwaardige alcoholen (glycerol, pent-erythrol, enz.):



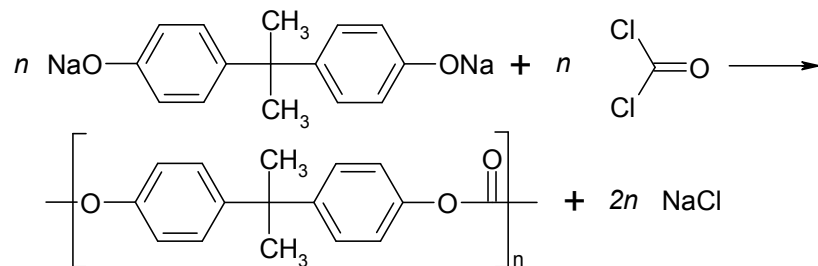
Het netwerk wordt gevormd doordat er deels esterificatie optreedt van de tetra-ol door het dizuur en voorts door crosslinking tussen de onverzadigde vetzuurresten door oxidatie. De maaswijdte van het netwerk kan worden vergroot door wat ethyleenglycol of monozuur aan het reactiemengsel toe te voegen. Alkydharsen worden veel toegepast in verf.

Onverzadigde polyesters hebben C=C banden in de keten welke afkomstig zijn van maleinezuuranhydride. De ketens worden via deze ubbele banden achteraf verknoopt door een reactie met styreen waarbij dan weer een netwerk ontstaat:



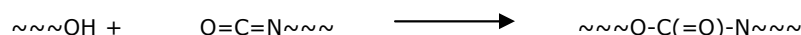
Onverzadigde polyesters worden vaak gebruikt als thermoharders en zijn vaak versterkt met glasvezel. Ze worden bijvoorbeeld toegepast bij het maken van boten.

De hoogwaardige kunststof polycarbonaat is schijnbaar een polyester van koolzuur en bisfenol-A(2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan). Het kan worden gemaakt door middel van een grensvlakpolycondensatiereactie. Fosgeen wordt dan geleid door een emulsie van methyleenchloride in een alkalische oplossing van bisfenol-A. het gevormde polymeer gaat over in de organische fase waarbij de reactieve uiteinden echter groeien in de grenslaag met de waterfase.



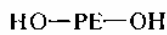
3.9.3 Polyurethanen

Polyurethanen worden toegepast als rubber, vezel, kunststof en lak en, in misschien wel de bekendste toepassing, als schuimrubber. Polyurethanen worden gevormd door reactie van diisocyananten met diolen. Schematisch:

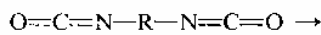


Pas op: bij deze reactie komt geen klein molecuul vrij! De reactie verloopt via polyadditie maar niet via een kettingpolymerisatie-mechanisme maar via stapgroei.

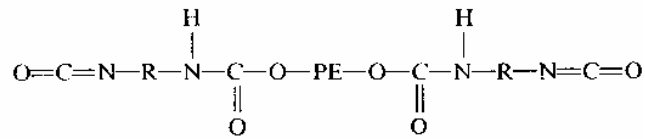
Bij het maken van schuimrubbers worden elastische polyurethanen gebruikt. Hierbij wordt uitgegaan van een polyester of een polyether met twee eindstandige -OH groepen. In het vervolg zal zo'n polyester of polyether blok worden weergegeven met -PE-. Het reactieschema is dan:



+

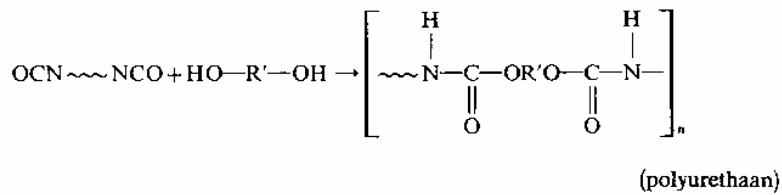


(overmaat diisocyaanat)

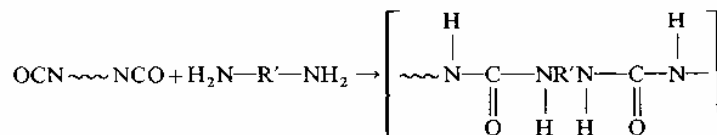


(prepolymeer diisocyaanat)

Het polymere diisocyaanat laat men dan weer normaal met diol reageren :

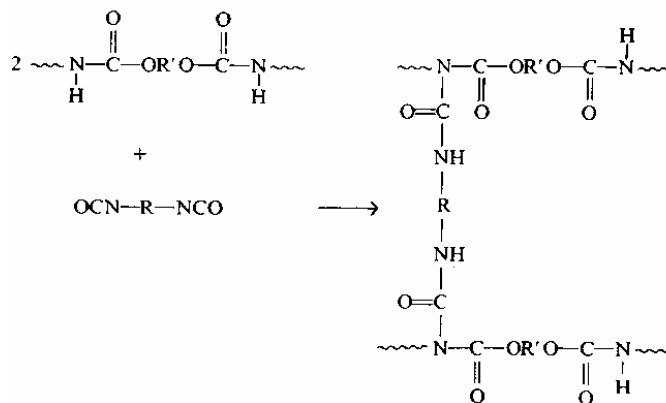


of met diamine:



De groep R' is meestal klein, zodat tussen de lange en soepele PE-segmenten (aangegeven met ~~~) stugge blokjes voorkomen. Deze stugge blokjes kunnen bovendien intermoleculaire waterstofbruggen vormen zodat fysische netwerkvorming optreedt op deze manier worden de thermoplastische elastomeren bestaande uit polyurethanen gemaakt.

De NH-groep is daarnaast reactief genoeg om met overmaat diisocyaanat vertakkingen en chemische crosslinks te vormen. Deze reacties zijn van belang als elasticiteit gewenst is.

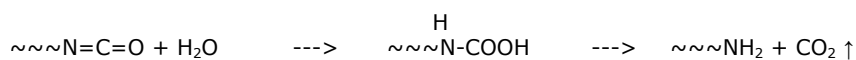


Trifunctionele tussenproducten worden vaak gebruikt om de vernetting beter te kunnen controleren. De eigenschappen van de rubber worden o.a. geregeld met de keuze van de uitgangsketen.

HO-PE-OH met $M_n = 1000-4000$ levert een zacht schuim

HO-PE-OH met $M_n = 300-700$ levert een hard schuim

Het opschuimen van de polyurethanen kan bereikt worden door gebruik te maken van blaasmiddelen. Door bijvoorbeeld water toe te voegen wordt er CO_2 gas ontwikkeld door de reactie tussen isocyaanat en water:

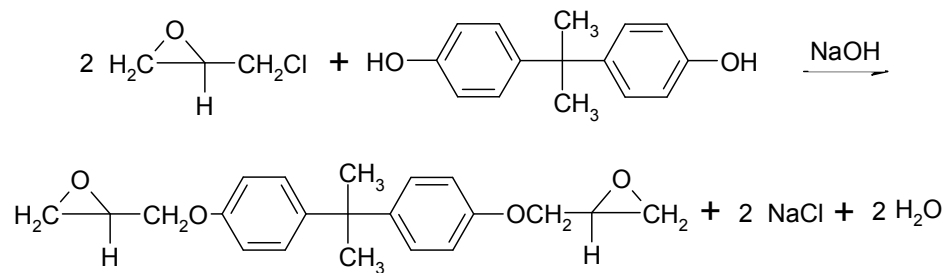


Vanwege de reactie die plaatsvindt wordt water een chemisch blaasmiddel genoemd. Vaak worden echter fysische blaasmiddelen toegepast. Vroeger werd hiervoor freon (CFCl₃) gebruikt. Vanwege de aantasting van de ozonlaag wordt deze stof niet meer gebruikt en worden in plaats hiervan bijvoorbeeld pentaan of heptaan toegepast.

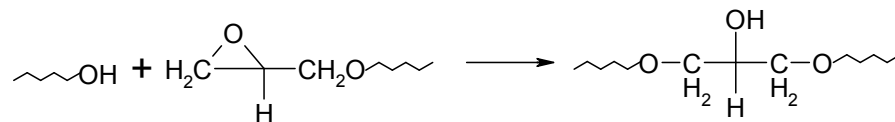
3.9.4 Thermoharders

3.9.4.1 Epoxyharsen

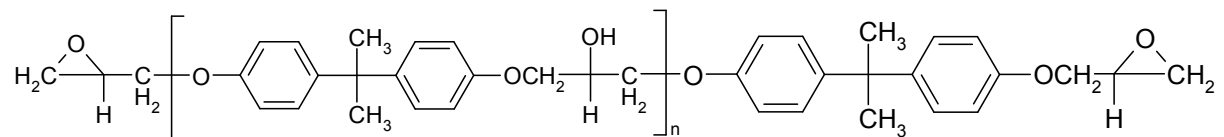
Epoxyharsen zijn bekend vanwege de toepassing als giethars voor bijvoorbeeld oppervlaktedoatings. Daarnaast worden ze onder andere toegepast in verg en lijmen. Epoxyharsen worden verkregen door reactie tussen epichloorhydrine met bisfenol-A:



Indien een geringe overmaat epichloorhydrine wordt toegevoegd treedt er tevens ketenverlenging op door de reactie met nog onveranderde fenolische eindgroepen:



Er ontstaat hierbij het volgende laagmoleculaire polymeer:



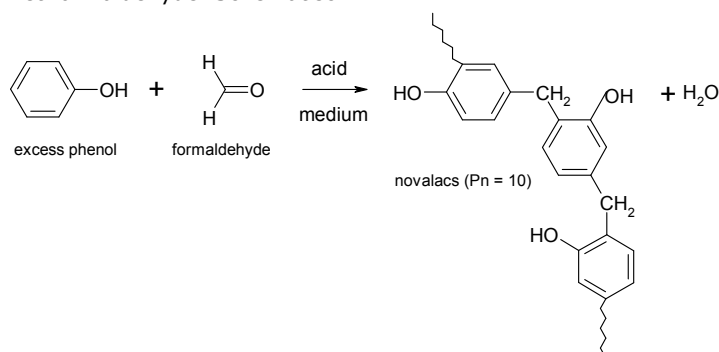
Of het gevormde polymeer vloeibaar of vast is hangt hierbij af van de polymerisatiegraad. Hoe kleiner de overmaat epichloorhydrine is die wordt toegevoegd, des te groter wordt de polymerisatiegraad en des te visceuzer wordt de hars. De hars is voor n=10 vast.

Hierna kan dit product in de gewenste vorm worden uitgehard door reacties te laten plaatsvinden met overgebleven epoxy eindgroepen en de gevormde –OH groepen. Hierbij wordt dan een gecrosslinkt netwerk gevormd, een voorbeeld van een uithardingsreactie is de reactie met een diamine of een dizuur.

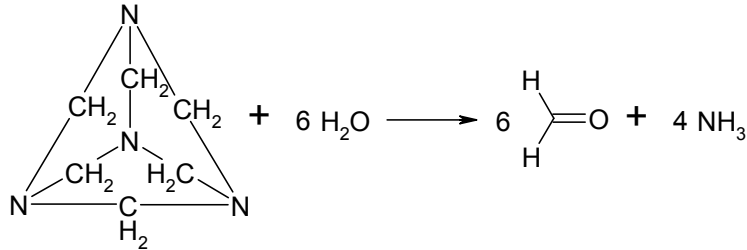
3.9.4.2 Fenolformaldehydesharsen

Fenol kan op veel verschillende manieren reageren met formaldehyde (methanal) waarbij de zogenaamde *fenoplasten* of *fenolformaldehydesharsen* worden gevormd. **Bakeliet** was het eerste commerciële materiaal dat behoort tot deze groep.

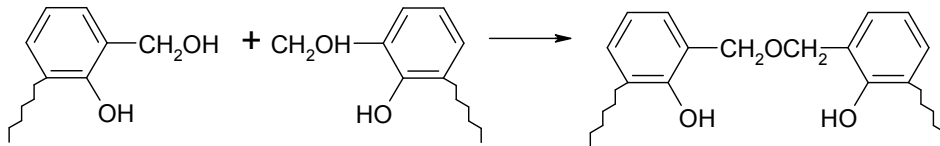
Er kunnen verschillende methoden worden gebruikt om deze systemen te maken: via 1 reactie stap, of via twee reactiestappen. De twee stappen route zal hieronder eerst worden beschreven. In de eerste stap wordt hierbij laag moleculair *novalac* gevormd door middel van een zuur gekatalyseerde reactie van overmaat fenol met formaldehyde. Schematisch:



De formaldehyde veroorzaakt -CH₂OH groepen in de fenolring en reageert met actieve H-atomen in andere fenolen waarbij water wordt geëlimineerd en methyleenbruggen worden gevormd. In de tweede reactiestap wordt de novolac verwarmd met extra formaldehyde, welke de "fenoleenheden" in de verschillende novolac keten verbindt door de vorming van nieuwe methyleenbruggen. Echter omdat het moeilijk is in deze fase van de reactie het ontstane water af te voeren wordt er ook vaak een andere methode toegepast. Hexamethyleen tetramine wordt dan gebruikt als crosslinkmiddel wat tijdens de reactie onder opname van water uiteenvalt in formaldehyde en ammonia. Schematisch:

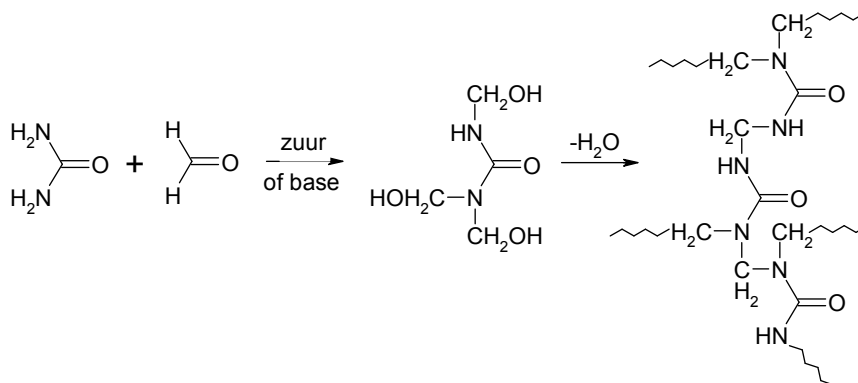


Er bestaat ook een eenstaps reactieproces m.b.v. een basische katalysator waarbij een overmaat formaldehyde wordt gebruikt en in een keer wordt toegevoegd. Onder deze omstandigheden worden ook wel dimethyleenetherbruggen gevormd. (Deze zijn instabiel bij het tweestaps reactieproces vanwege het zure karakter ervan.)

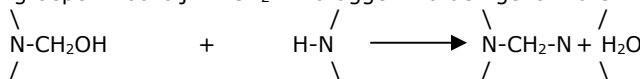


3.9.4.3 Aminoharsen

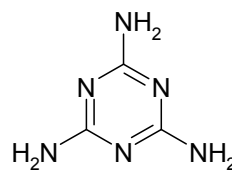
Aminoplasten zijn net als de epoxyharsen condensatieproducten van formaldehyde. Door een reactie tussen ureum en formaldehyde te laten plaatsvinden ontstaan de ureumformaldehyde-harsen en door reactie met melamine ontstaan de melamineformaldehyde-harsen. Het reactieverloop is ingewikkeld en niet exact bekend. Schematisch kan het verloop van de reactie als volgt worden weergegeven:



In de eerste reactiestap wordt een laagmoleculair product gevormd met veel CH₂OH-groepen. Tijdens de tweede reactiestap vindt volledige ontwatering en uitharding plaats door de reactie van -N-CH₂-OH groepen met HN- groepen waarbij -N-CH₂-N- bruggen worden gevormd en water wordt afgesplitst.



Met melamine kan formaldehyde dezelfde soort reacties aangaan als met ureum. Melamine is een trimeer van cyanamide N≡CH₂:



melamine

Doordat het melamine per molecuul een NH₂-groep meer heeft dan ureum, is het gevormde netwerk sterker en beter.