

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΛΙΚΩΝ V

Υπεύθυνοι:

ΑΥΓΕΡΟΠΟΥΛΟΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

ΚΑΡΑΜΠΕΛΑ ΜΑΡΙΑ

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών

8ο Εξάμηνο

Τρόπος Διεξαγωγής των Ασκήσεων

Οι ασκήσεις (συνολικά δέκα) θα ολοκληρωθούν σε επτά εβδομάδες για κάθε ομάδα (2 ομάδες)

Συνολικά 2 ομάδες

Ημέρα διεξαγωγής: Δευτέρα

Ώρες διεξαγωγής: 15:00 – 18:00 & 18:00-21:00

ΜΕΧΡΙ 1 ΑΠΟΥΣΙΑ ΑΠΟΛΥΤΑ
ΔΙΚΑΙΟΛΟΓΗΜΕΝΗ

Απαραίτητη η γνώση της θεωρίας κάθε εργαστηριακής άσκησης και του πειραματικού μέρους

ΒΑΘΜΟΛΟΓΙΑ: 20% γραπτό τεστ, κατά την διάρκεια
20% η προφορική εξέταση
60% η γραπτή τελική εξέταση

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

ΑΠΑΓΟΡΕΥΟΝΤΑΙ:

ΑΔΙΚΑΙΟΛΟΓΗΤΕΣ ΑΠΟΥΣΙΕΣ (ΠΕΡΙΣΣΟΤΕΡΕΣ ΑΠΟ ΜΙΑ,
ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΑ ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ)

ΠΕΔΙΛΑ, ΣΟΡΤΣΑΚΙΑ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΑ ΑΚΑΛΥΠΤΑ ΜΕΡΗ ΤΟΥ
ΣΩΜΑΤΟΣ ΛΟΓΩ ΤΗΣ ΥΨΗΛΗΣ ΕΠΙΚΥΝΔΙΝΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Η ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΧΩΡΙΣ ΠΟΔΙΑ ΠΟΥ ΝΑ ΚΑΛΥΠΤΕΙ ΤΟ
ΣΩΜΑ ΕΠΑΡΚΩΣ (ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΠΟΔΙΑ ΧΗΜΙΚΟΥ)

ΤΟ ΑΛΟΓΙΣΤΟ ΑΝΟΙΓΜΑ ΚΑΙ ΨΑΞΙΜΟ ΝΤΟΥΛΑΠΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΡΤΑΡΙΩΝ ΧΩΡΙΣ ΑΔΕΙΑ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ

ΤΡΟΦΙΜΑ, ΠΟΤΑ, ΤΣΙΓΑΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ
ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

ΩΡΕΣ ΕΝΑΡΞΗΣ: 15:00 / 18:00 αντίστοιχα

Latest News

January 22, 2009

Lab Safety

Researcher Dies After Lab Fire

UCLA research assistant burned in incident with *tert*-butyl lithium

Jyllian Kemsley

A research assistant in the University of California, Los Angeles, department of chemistry and biochemistry died on Jan. 16 from injuries sustained in a laboratory fire that occurred in December, the university has confirmed.



Courtesy of Daniel O'Leary

Sangji

UCLA officials declined to provide C&EN with specific details of the incident, pending an investigation. But according to a Dec. 30, 2008, e-mail to C&EN from department chair Albert J. Courey, university investigators believe that on Dec. 29, Sheharbano Sangji, 22, was drawing *tert*-butyl lithium (t-BuLi) from a bottle into a syringe when the plunger came out of the syringe barrel. The chemical, which ignites spontaneously in air, splashed onto Sangji's clothes and set them on fire. Sangji was burned on her hands, arms, and upper torso, for a total of 40% of her body. After initial treatment at Ronald Reagan UCLA Medical Center, she was transferred to the Grossman Burn Center in Sherman Oaks, Calif., where she died.

An unconfirmed description of the accident was posted on Jan. 7 to the ACS Division of Chemical Health & Safety e-mail list by Debbie M. Decker, a member of the division and a UC Davis chemical safety officer. It says that Sangji was wearing safety glasses, a sweater made of synthetic material, nitrile gloves, and no lab coat and that the t-BuLi ignited her sweater and gloves.

Synthetic materials such as polyester are "analogous to solid gasoline," says Neal Langerman, the founder of the company Advanced Chemical Safety and a consultant to the ACS Committee on Chemical Safety. "Once it ignites, it burns just like a hydrocarbon, so it really is inappropriate lab apparel by itself." A lab coat might have prevented the sweater from igniting and reduced the extent of Sangji's injuries, he says, although he emphasizes that he is speculating. Fire-resistant gloves are also available, Langerman says, although they are bulky and reduce dexterity, which can also lead to accidents. "That problem hasn't been adequately solved," he adds.

Sangji graduated from Pomona College in May 2008. She was working at UCLA while applying to law school, says her former adviser at Pomona, chemistry professor Daniel J. O'Leary, who is now at Bowdoin College. Sangji spent three years working on peptide chemistry in O'Leary's lab. "She was just a wonderful person," O'Leary says. "Many, many people are mourning her loss."

When asked whether he is reconsidering safety procedures in his lab at Bowdoin, O'Leary says, "Just about every organic chemist works with hazardous and dangerous things. This can only serve as a wake-up call to redouble efforts to be safe."

Ποιες είναι οι Εργαστηριακές Ασκήσεις;

Άσκηση 1^η : Πολυμερισμός μεσεπιφάνειας και προσδιορισμός σημείου τήξεως

Άσκηση 2^η : Πολυμερισμός μάζας μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με ελεύθερες ρίζες

Άσκηση 3^η : Πολυμερισμός διαλύματος στυρενίου με ελεύθερες ρίζες

Άσκηση 4^η : Ανιοντικός πολυμερισμός στυρενίου

Άσκηση 5^η : Προσδιορισμός μέσων μοριακών βαρών με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Άσκηση 6^η : Προσδιορισμός μέσου μοριακού βάρους με ωσμομετρία μεμβράνης (MO) ή τάσης ατμών (VPO)

Άσκηση 7^η : Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων και προσδιορισμός $[\eta]$, M_v και $\langle S^2 \rangle^{1/2}$

Άσκηση 8^η : Ιξωδομετρία πυκνών διαλυμάτων και προσδιορισμός δυναμικού ιξώδους

Άσκηση 9^η : Ταυτοποίηση πολυμερών με απλές μεθόδους

Άσκηση 10^η : Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερών

Βασικές Έννοιες

Το πολυμερές είναι μια καθαρή χημική ένωση (μακρομόριο), ενώ το “πλαστικό” είναι συνήθως μίγμα πολυμερούς (ή συμπολυμερούς) και άλλων υλικών

Η διευκρίνιση αυτή γίνεται γιατί πολύ συχνά οι δύο αυτοί όροι συγχέονται μεταξύ τους

Ένα πολυμερές (polymer) ή μακρομόριο (macromolecule) είναι ένα μεγάλο μόριο που δημιουργείται από την επανάληψη μικρών δομικών μονάδων, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς

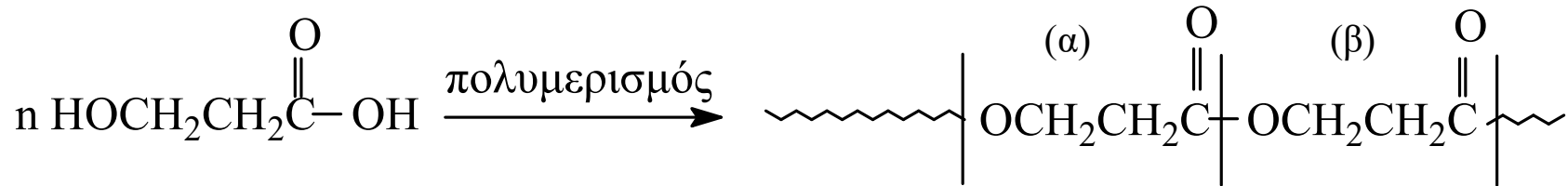
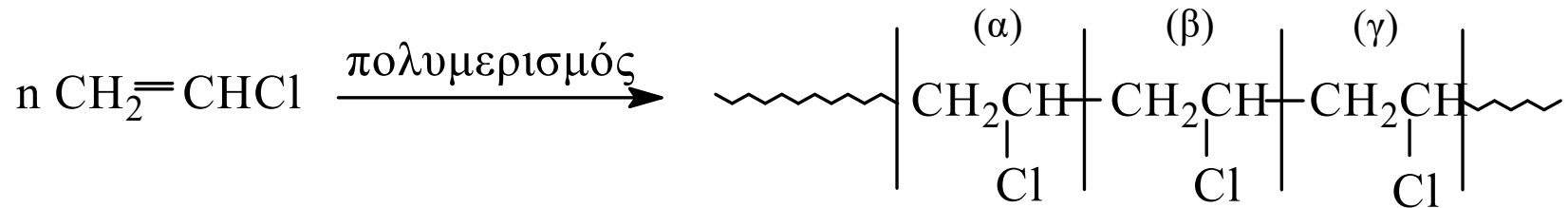
Ο όρος “μακρομόριο” ή “πολυμερές” ή “πολυμερικό υλικό” δίνεται σε μόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες.

Τα μόρια με δέκα ή με λιγότερες από δέκα δομικές ονομάζονται ολιγομερή (oligomers).

Βασικές Έννοιες

Οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή λέγονται μονομερή (monomers)

Τα μονομερή και οι δομικές μονάδες (repeating units) ή μονομερικά στοιχεία (monomeric units) διαφέρουν είτε στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων τους είτε στον αριθμό των ατόμων τους



Ο αριθμός των μονομερικών στοιχείων του μακρομορίου ονομάζεται **βαθμός πολυμερισμού**, X (degree of polymerization) και δίνεται από την εξίσωση:

$$X = M / M_0$$

Βασικές Έννοιες

Γενικά τα πολυμερή ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

Στα φυσικά πολυμερή και τα παράγωγά τους π.χ. πρωτεΐνες, κυτταρίνη, οξική και νιτρική κυτταρίνη κλπ.

Στα συνθετικά πολυμερή π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια, πολυεστέρες κλπ.

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να διαιρεθούν με τη σειρά τους:

α) Ανάλογα με τη χημική τους δομή

β) Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση και

γ) Ανάλογα με την ιδιότητα που κυριαρχεί στη χρησιμοποίησή τους.

Βασικές Έννοιες

Η σπουδαιότερη διαφορά μεταξύ των απλών ενώσεων και των πολυμερών είναι ότι τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ οι απλές ενώσεις από μόρια με το αυτό μοριακό βάρος. *Άρα στην περίπτωση των πολυμερών μιλάμε για μέσα μοριακά βάρη και ποτέ για καθαρά μοριακά βάρη.*

Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς που προσδιορίζεται με μέθοδο που βασίζεται στον **αριθμό των μακρομορίων** π.χ. οσμομετρία, τότε το μοριακό βάρος που προκύπτει ονομάζεται **μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό**:

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

Από μετρήσεις σκέδασης φωτός, μεθόδου η οποία βασίζεται στο **βάρος των μακρομορίων**, λαμβάνεται το **μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος**:

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

Βασικές Έννοιες

Ένα μέτρο της κατανομής μοριακών βαρών ενός πολυμερούς είναι ο **συντελεστής πολυμοριακότητας** ή κατανομής μοριακών βαρών (polydispersity factor), I , ο οποίος δίνεται από την εξίσωση:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Όσο το $I \rightarrow 1$, τόσο το πολυμερές έχει μικρότερη **μοριακή διασπορά** δηλαδή αποτελείται από μόρια με το αυτό περίπου μοριακό βάρος.

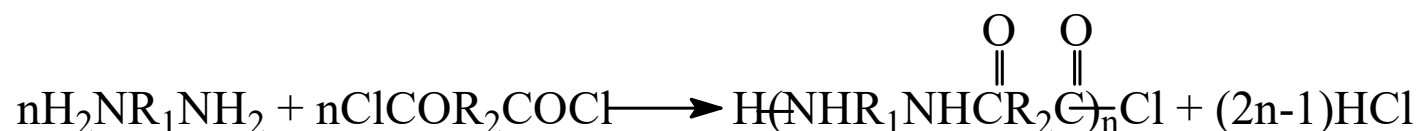
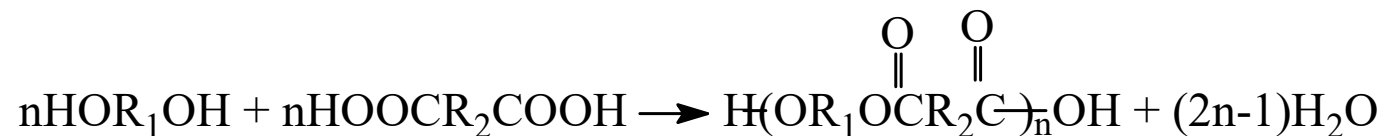
Εφόσον αναφερόμαστε σε μέσα μοριακά βάρη τότε θα μεταβάλλεται και ο **βαθμός πολυμερισμού** ανάλογα με το εν λόγω κάθε φορά μέσο μοριακό βάρος ως εξής:

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

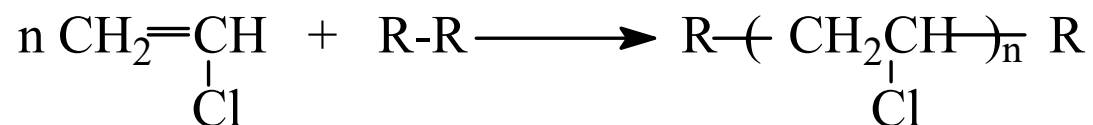
$$\overline{X}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0}$$

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

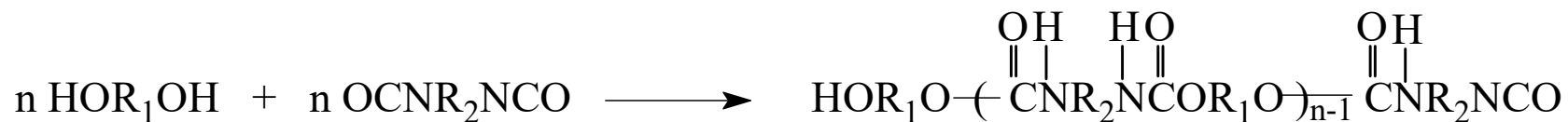
Βασικές Έννοιες



Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης

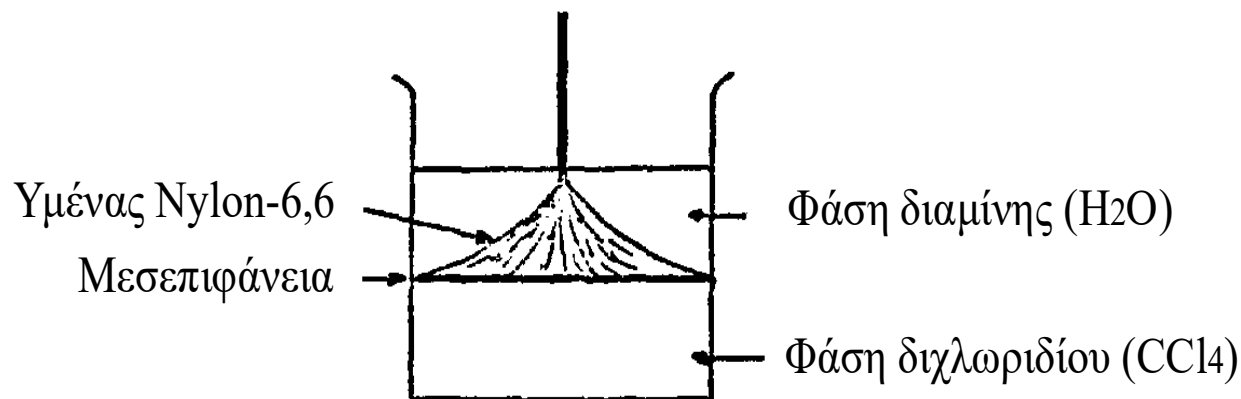
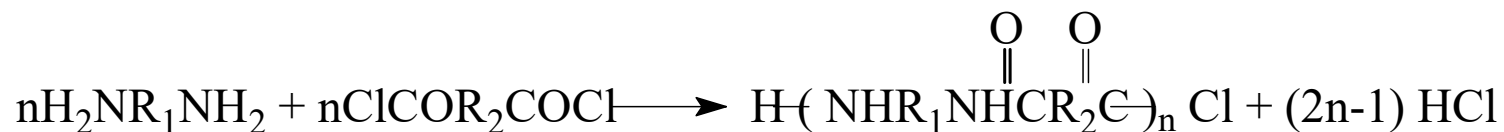


Αντίδραση πολυπροσθήκης



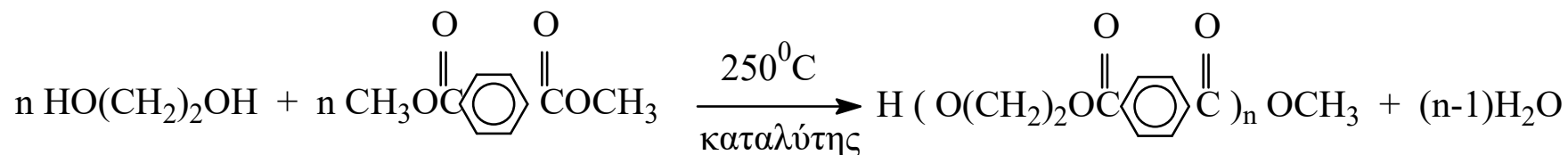
Τι αντίδραση είναι;

Βιομηχανικές Μέθοδοι Σταδιακού Πολυμερισμού



Η αντίδραση αυτή γίνεται στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι πολύ χρήσιμη για την παρασκευή πολυμερών που είναι ασταθή σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Βιομηχανική παρασκευή του Terylene (γνωστό και ως PET, δηλαδή σύμφωνα με την αντίδραση:



Βιομηχανικές Μέθοδοι Σταδιακού Πολυμερισμού

Πολυμερισμός μάζας ή τήγματος (Mass ή Bulk ή Melt polymerization)

Πολυμερισμός διαλύματος (Solution polymerization) και

Πολυμερισμός στη μεσεπιφάνεια δυο υγρών (Interfacial polymerization)

Συνθήκες πολυμερισμού	Πολυμερισμός τήγματος	Πολυμερισμός διαλύματος	Πολυμερισμός μεσεπιφάνειας
Θερμοκρασία	Μεγάλη	Συνήθως θερμοκρασία περιβάλλοντος	
Σταθερότητα σε μεγάλες θερμοκρασίες	Αναγκαία	Όχι	Όχι
Πίεση	Ελαττωμένη	Ατμοσφαιρική	
Χρόνος πολυμερισμού	Μερικές ώρες ως μερικές μέρες	Μερικά λεπτά ως μερικές ώρες	Μερικά λεπτά ως μερικές ώρες
Αντιδραστήρας	Αεροστεγός κλειστός. Ειδικός	Ανοικτός Απλός	Ανοικτός Απλός
Μονομερή	Φθηνά. Μικρή δραστικότητα	Ακριβά. Μεγάλη δραστικότητα	Ακριβά. Μεγάλη δραστικότητα
Ανακύκλωση διαλύτη	Όχι	Ναι	Ναι
Κινητική	Σταδιακή	Σταδιακή	Σαν αλυσωτή

ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η τήξη κρυσταλλικού πολυμερούς θεωρείται μετάπτωση φάσης 1ης τάξης, και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u}$$

Όπου ΔH_u και ΔS_u είναι η ενθαλπία και η εντροπία τήξης αντίστοιχα ανά mol δομικής μονάδας.

Το σημείο τήξης στερεού A μειώνεται με διάλυση του σε τήγμα του B σύμφωνα με την σχέση:

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

Όπου T_m , T_m^0 είναι τα σημεία τήξης του μίγματος και του καθαρού στερεού, α_A είναι η ενεργότητα του A στο μίγμα των A και B και R = παγκόσμια σταθερά των αερίων. Θεωρώντας ότι το A είναι πολυμερές, το B είναι διαλύτης και ϕ_B είναι το κλάσμα όγκου του B τότε ισχύει η σχέση που ακολουθεί:

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

ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΕΩΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε ένα συμπολυμερές AB και ότι μονάδες B συμπολυμερίζονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας του A η σχέση με το σημείο τήξης του A μετατρέπεται στην ακόλουθη:

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

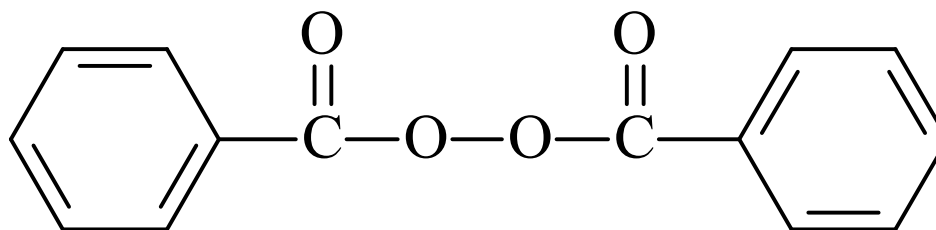
Όπου z_A είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των μονάδων A στο συμπολυμερές. Είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί ότι ένα δείγμα πολυμερούς δεν εμφανίζει μία συγκεκριμένη τιμή T_m αλλά περιοχή τιμών T_m . Η περιοχή αυτή επηρεάζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς.

Σε δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς εμφανίζεται κατανομή μεγεθών των κρυστάλλων. Οι πολύ μικροί κρύσταλλοι τήκονται ευκολότερα από τους μεγαλύτερους με αποτέλεσμα εμφάνιση περιοχής τήξης.

ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

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

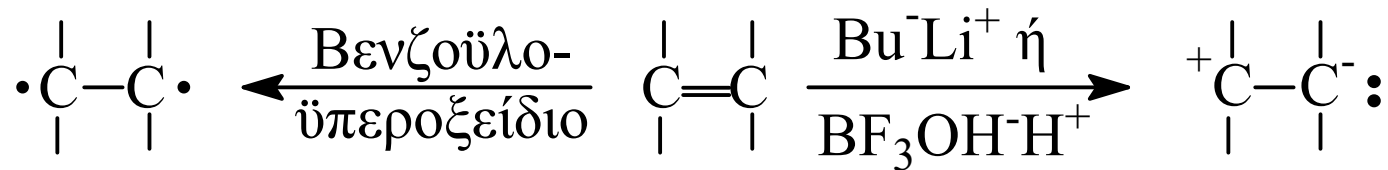
Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται μόνο παρουσία χημικών ενώσεων (βενζοϋλοϋπεροξείδιο, βουτυλολίθιο, τριφθοριούχο βόριο κλπ.) και ονομάζονται απαρχητές



ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

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

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



Ομολυτική ανόρθωση
(πολυμερισμός
με ελεύθερες ρίζες)

Ετερολυτική ανόρθωση
(ιοντικός πολυμερισμός)



ΑΛΥΣΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Μονομερές	Πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες	Ανιοντικός πολυμερισμός	Κατιοντικός πολυμερισμός
Αιθυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	+	-	+
1,1-διαλκυλοαιθυλένια $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$	-	-	+
Βινυλαλογονίδια $\text{CH}_2=\text{CHX}$ (X: Cl, Br, F, I)	+	-	-
Βινυλεστέρες $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCOR})$	+	-	-
Μεθακρυλικοί εστέρες $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$	+	+	-
Ακρυλονιτρίλιο $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	+	+	-
Στυρένιο $\text{CH}_2=\text{CH}\Phi$	+	+	+
1,3-βουταδιένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+	+	+

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

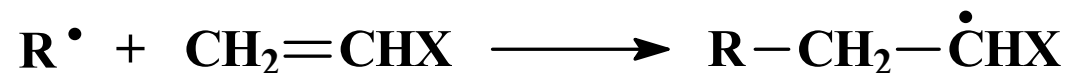
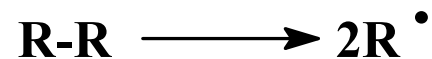
Από βιομηχανικής πλευράς είναι ο πιο σημαντικός αφού τα περισσότερα βιομηχανικά πολυμερή παρασκευάζονται με την μέθοδο αυτή.

Γίνεται σε τρία στάδια:

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

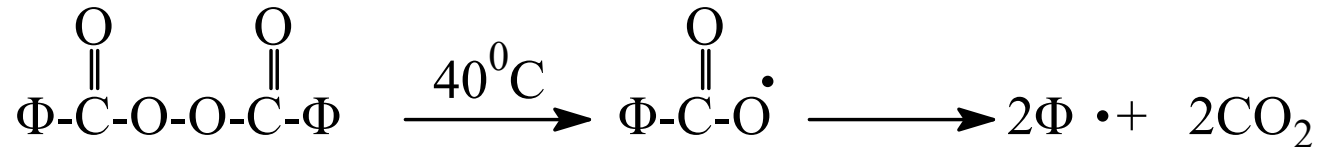
A). Έναρξη πολυμερισμού

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

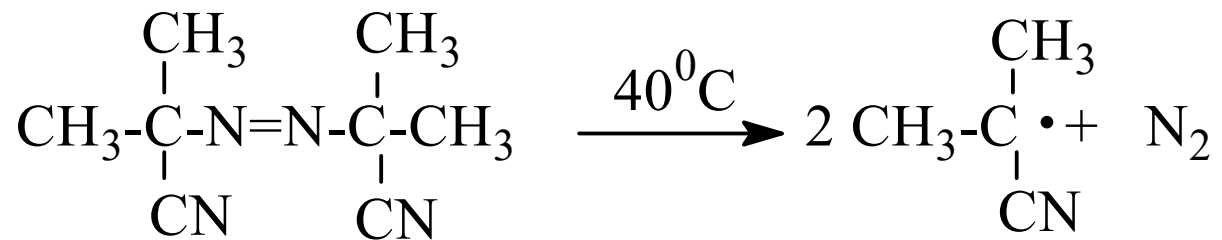


ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

A). Έναρξη πολυμερισμού (βασικό ρόλο έχουν οι απαρχητές)

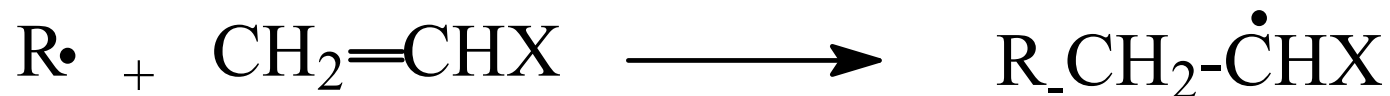
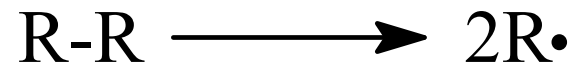


Βενζοϋλοϋπεροξειδίο



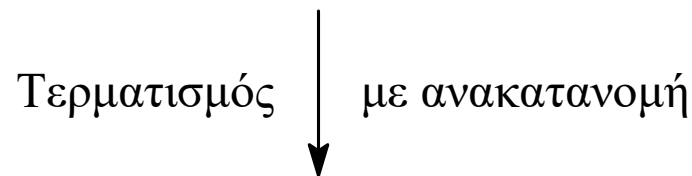
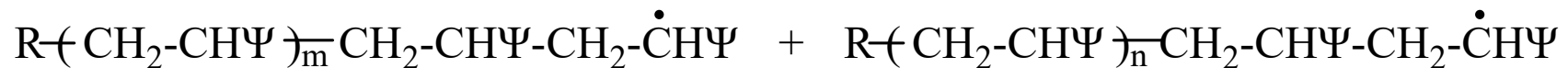
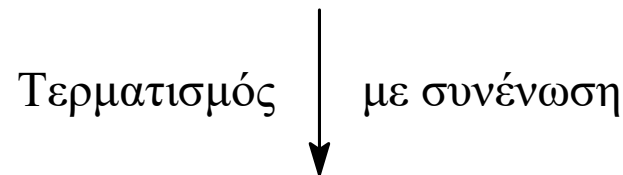
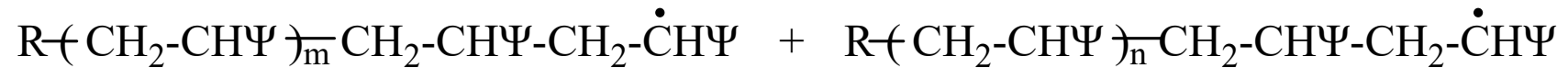
AIBN

Αντιδράσεις έναρξης ριζικού πολυμερισμού (δύο αντιδράσεις)



Γ). Τερματισμός πολυμερισμού

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



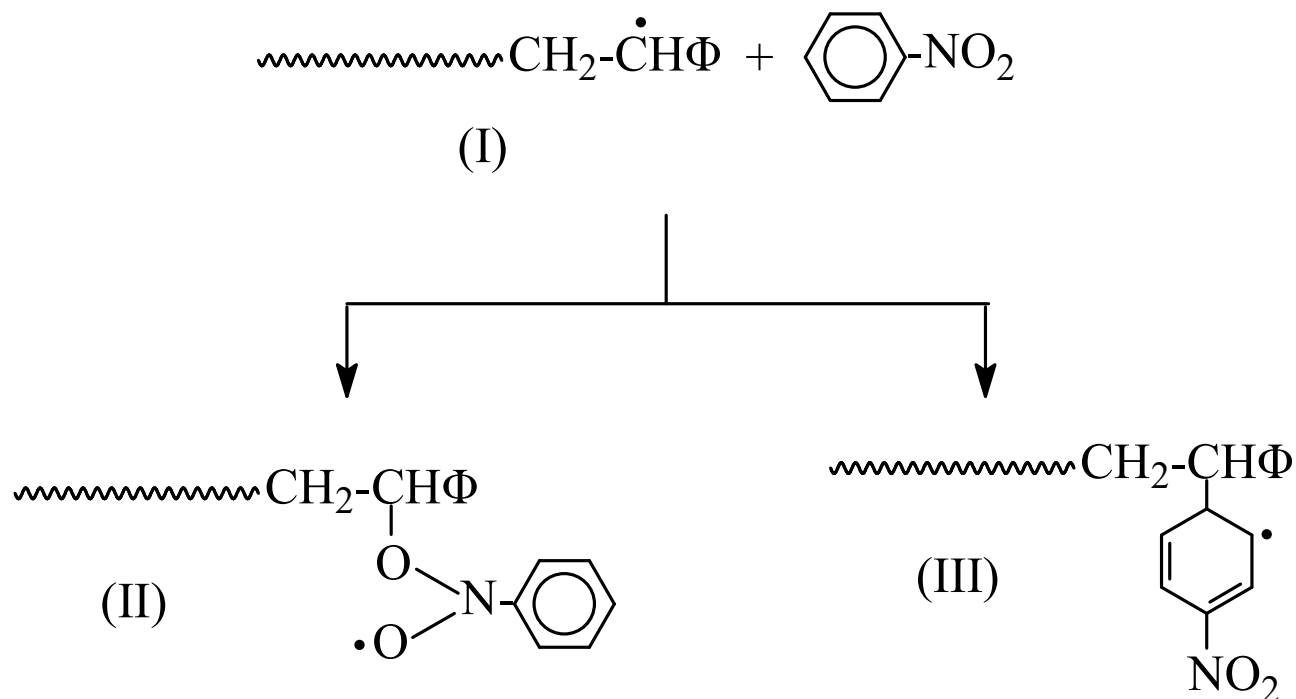
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΛΕΥΘΕΡΕΣ ΡΙΖΕΣ

Βασικές παρατηρήσεις για τον τερματισμό

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

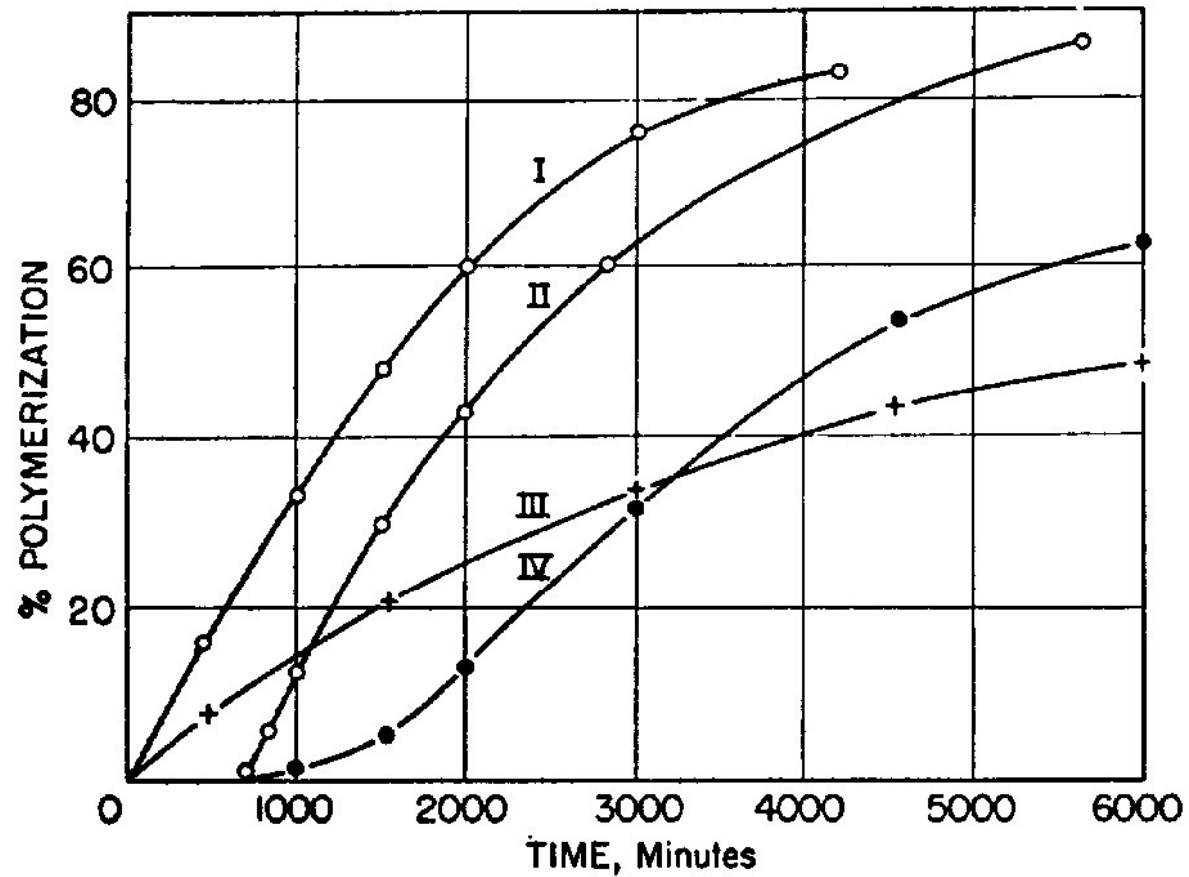
Επιβράδυνση και Αναστολή Πολυμερισμού

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



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

Θερμικός πολυμερισμός στυρενίου στους 100°C



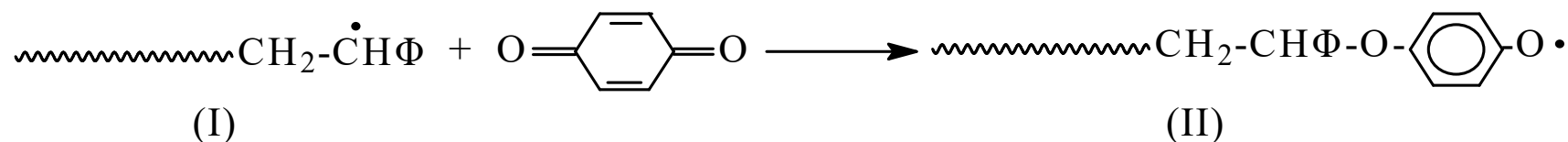
(I): Στυρένιο

(II): Στυρένιο + 0.1% βενζοκινόνης

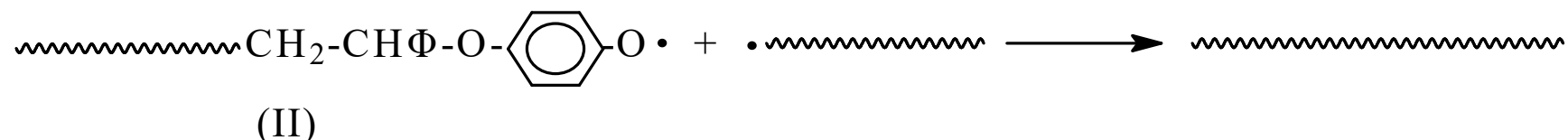
(III): Στυρένιο + 0.5% νιτροβενζόλιο

(IV): Στυρένιο + 0.2% νιτρωδοβενζόλιο

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



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

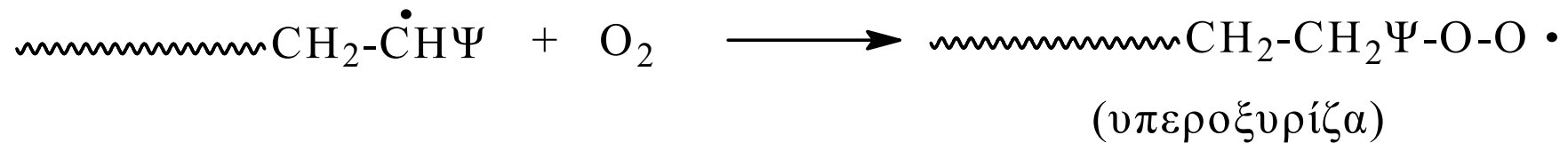


Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αναστολή του πολυμερισμού μέχρις ότου καταναλωθεί όλη η ποσότητα της βενζοκινόνης. *Η βενζοκινόνη και άλλες χημικές ενώσεις (π.χ. φαινόλες, αμίνες) που προκαλούν αναστολή πολυμερισμού ονομάζονται αναστολείς (inhibitors) πολυμερισμού.*

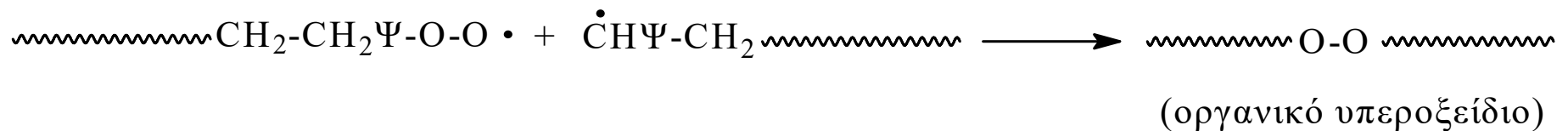
Μια χημική ένωση που είναι αναστολέας για ένα μονομερές μπορεί να είναι επιβραδυντής ή να μην έχει καμιά δράση για ένα άλλο μονομερές. Π.χ. οι αρωματικές νίτρο- και δίνιτρο- ενώσεις είναι αναστολείς για τον οξικό βινυλεστέρα, επιβραδυντές για το στυρένιο και δεν έχουν καμιά δράση για τους ακρυλικούς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

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

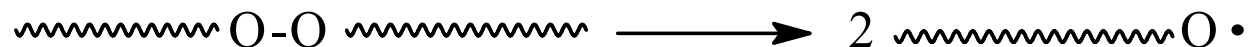
Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου, σε υψηλές θερμοκρασίες (150⁰-300⁰C) και πιέσεις (1.000-3.000 Atm), με ίχνη οξυγόνου, δίνεται ως παράδειγμα. Το οξυγόνο αντιδρά με την μακρόριζα σχηματίζοντας μια υπεροξυρίζα:



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



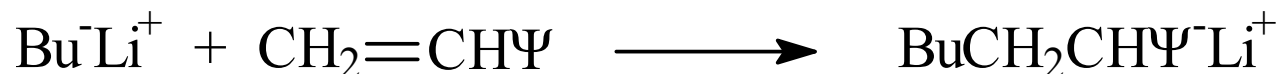
Σε υψηλές όμως θερμοκρασίες το οργανικό υπεροξείδιο διασπάται σε ρίζες, οι οποίες αρχίζουν τον πολυμερισμό (απαραχτητές πολυμερισμού)



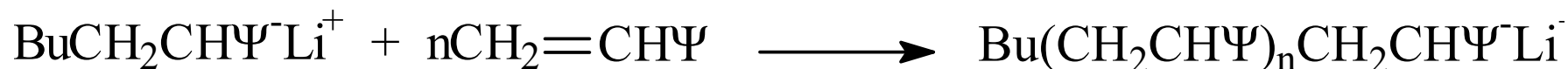
ΑΝΙΟΝΤΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Γίνεται σε δύο μόνο στάδια:

Έναρξη



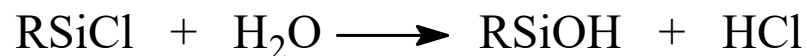
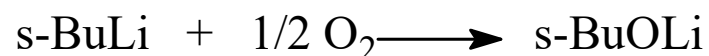
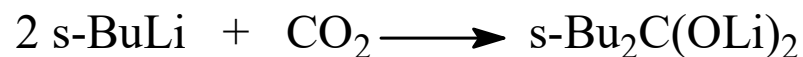
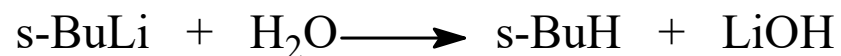
Διάδοση



Λόγω έλλειψης του τερματισμού είναι δυνατή η σύνθεση πολυμερών με:

A). Προκαθορισμένο μοριακό βάρος και μικρή κατανομή

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



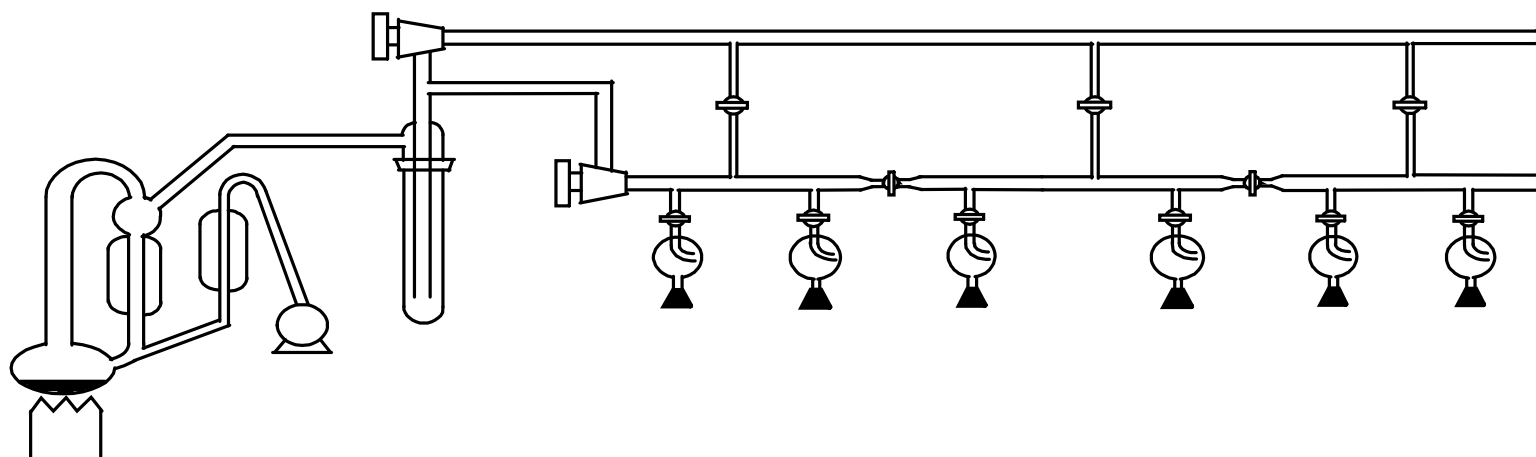
Όλα τα αντιδραστήρια είναι **ευαίσθητα στον ατμοσφαιρικό αέρα** (αντίδραση με υδρατμούς, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα) και σε κάθε ένωση που περιέχει ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τις ομάδες $-\text{C}^-(\text{Li}^+)$ και $-\text{SiCl}$ οπότε χρήση απόλυτου κενού για σύνθεση των πολυμερών (**τεχνική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

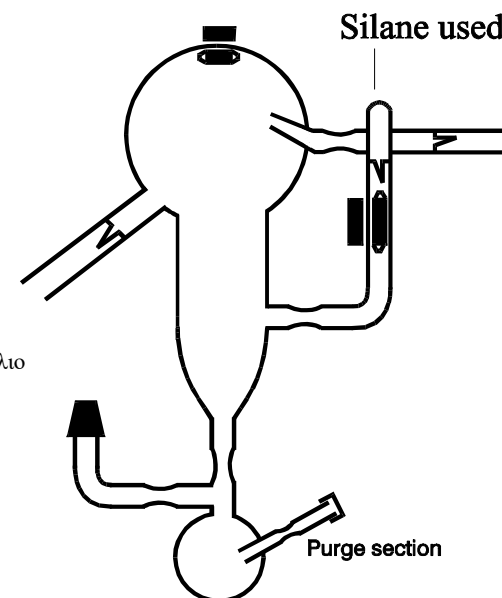
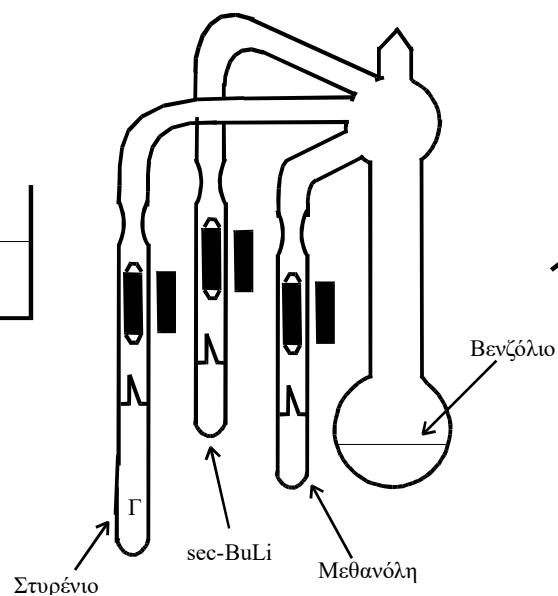
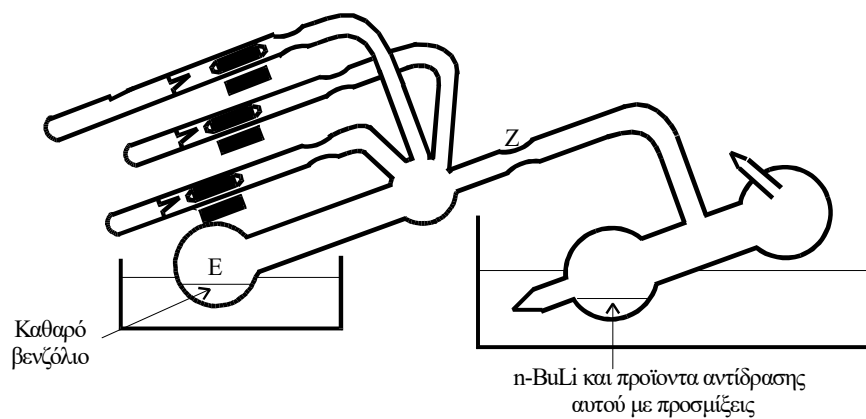
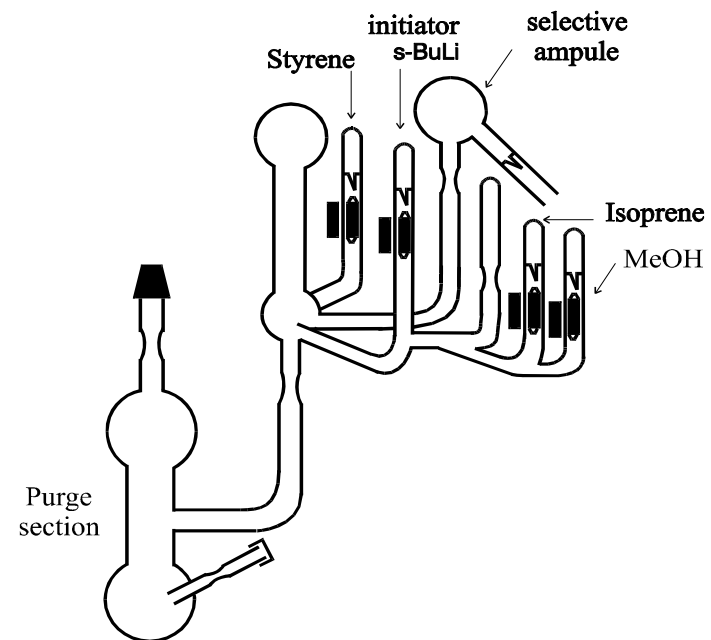
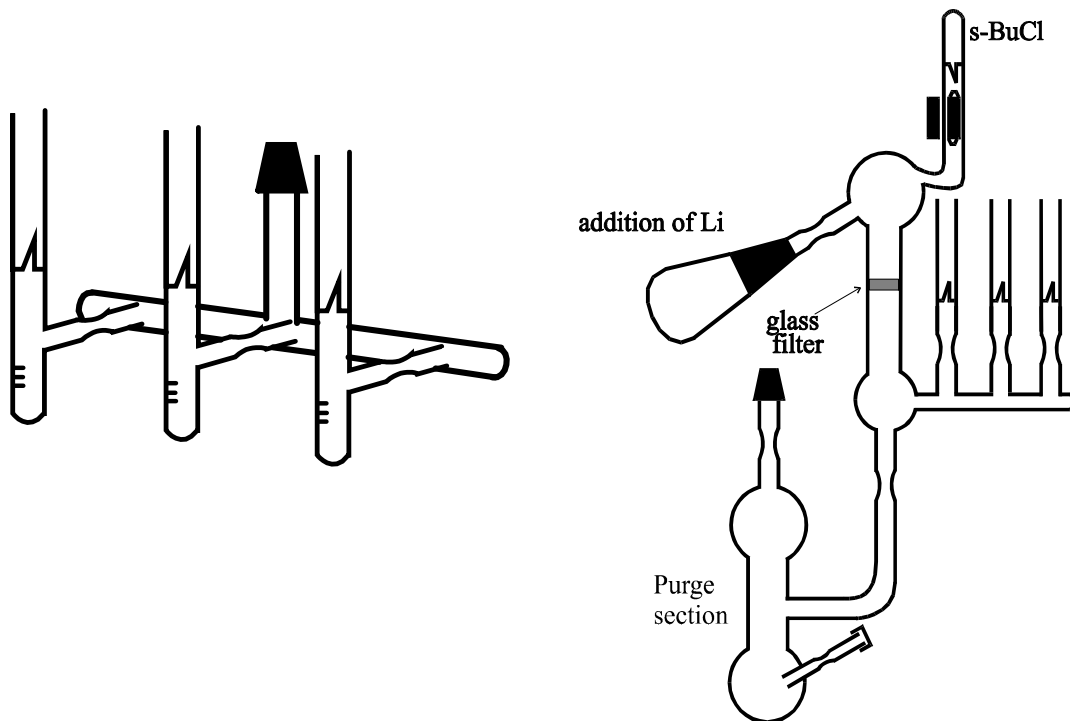
Λόγω έλλειψης του τερματισμού στον ανιοντικό πολυμερισμό καταναλώνεται όλο το μονομερές και το $\overline{M}_n$ δίνεται ως εξής:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{γραμμάρια μονομερούς}}{\text{moles sec - BuLi}}$$

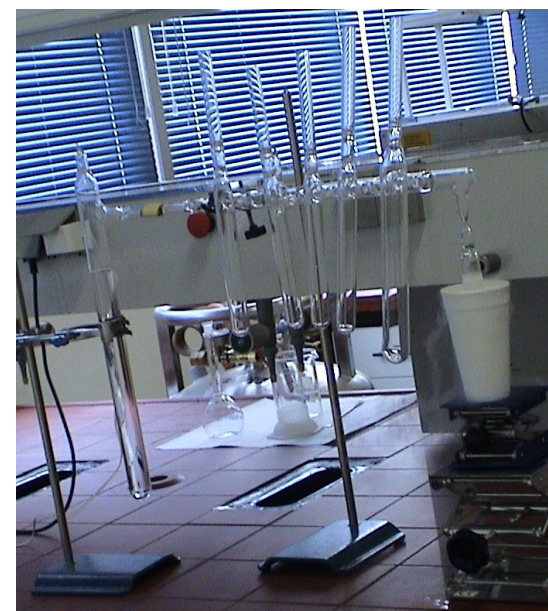
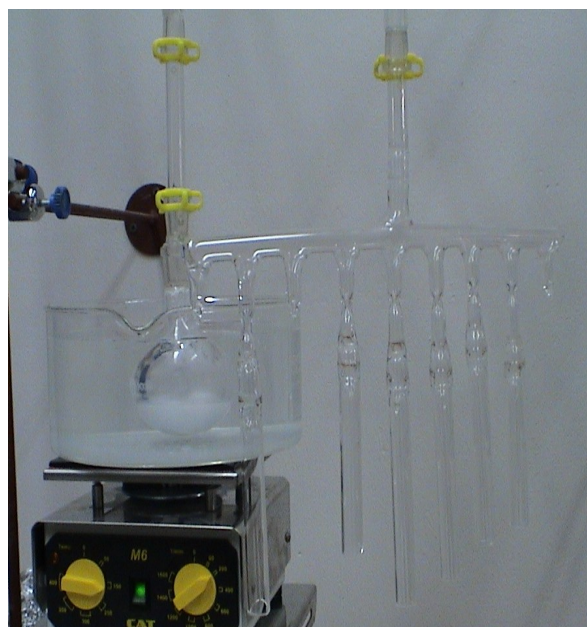
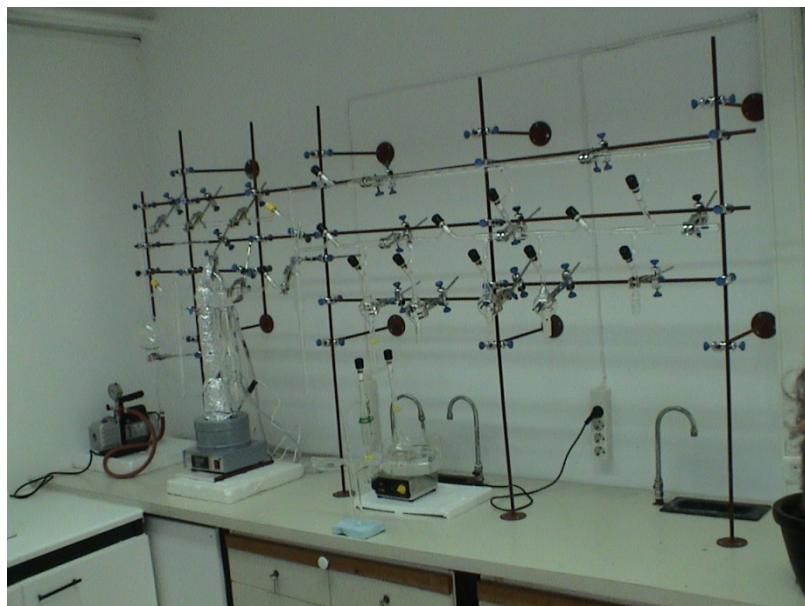
Παράδειγμα: Για σύνθεση 10g PI με $\overline{M}_n = 100000$, απαιτείται 10^{-4} moles *sec*-BuLi, οπότε είναι κατανοητό πόσο απαραίτητο είναι να απομακρυνθούν όλες οι ακαθαρσίες, αφού αν δεν είναι απόλυτα καθαρά το μονομερές ή ο διαλύτης τότε ή καταστρέφεται όλο το *sec*-BuLi και δεν γίνεται πολυμερισμός,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

Γραμμή υψηλού κενού ανιοντικού πολυμερισμού

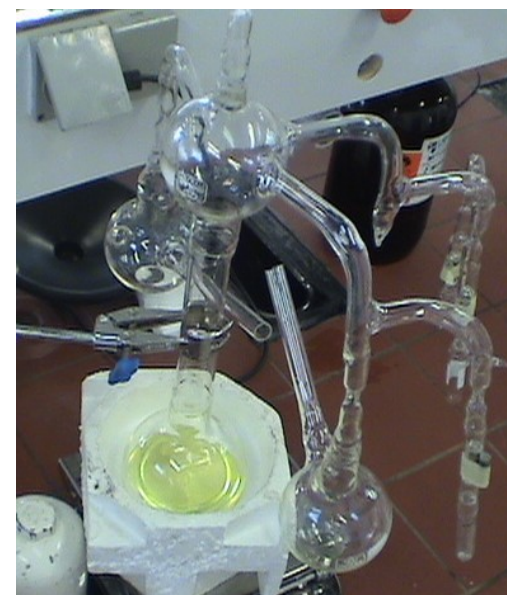
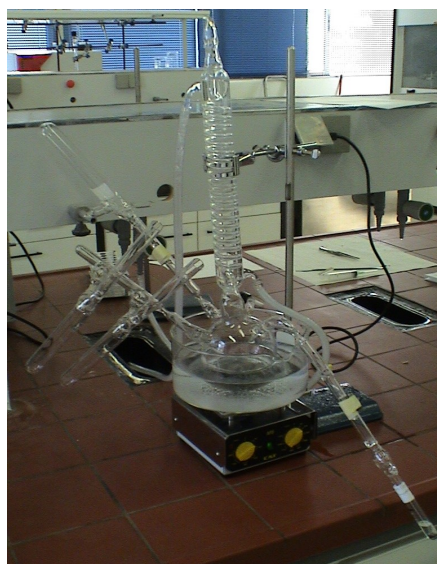
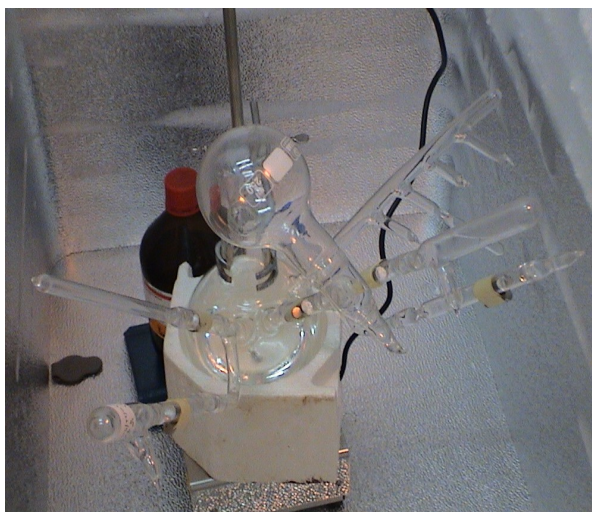




Γραμμές Υψηλού Κενού και Συσκευές Υαλουργίας



Τεχνική Υψηλού Κενού και Συσκευές Υαλουργίας



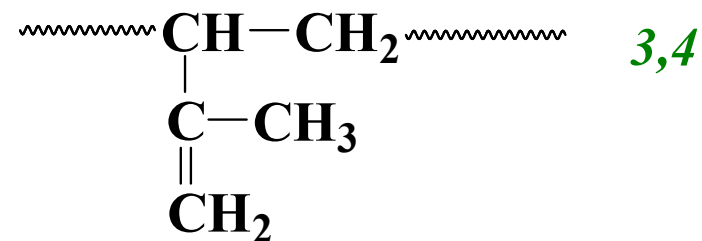
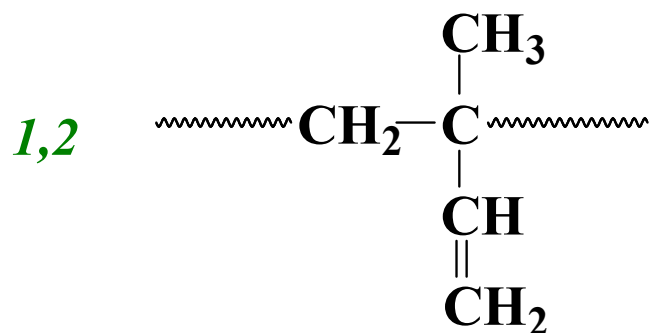
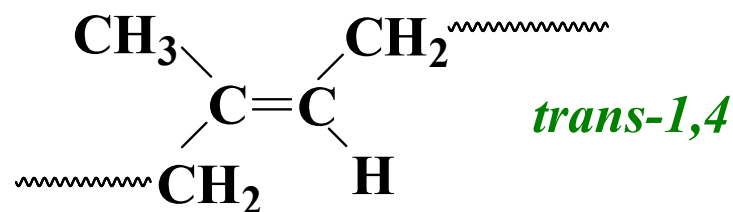
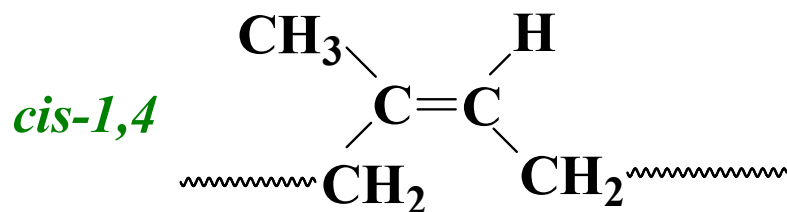
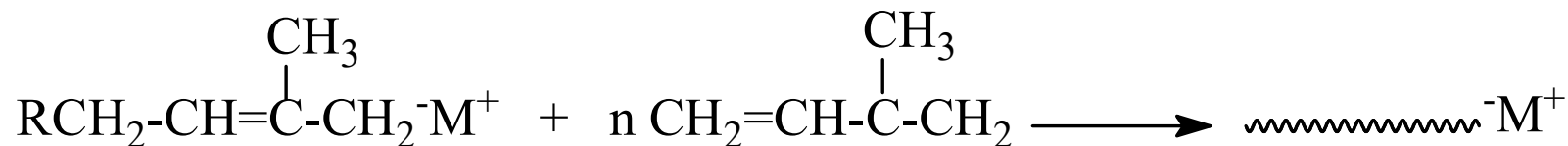
Επιλογή συνθηκών ανιοντικού πολυμερισμού ισοπρενίου

Μικροδομή και πολυμοριακότητα

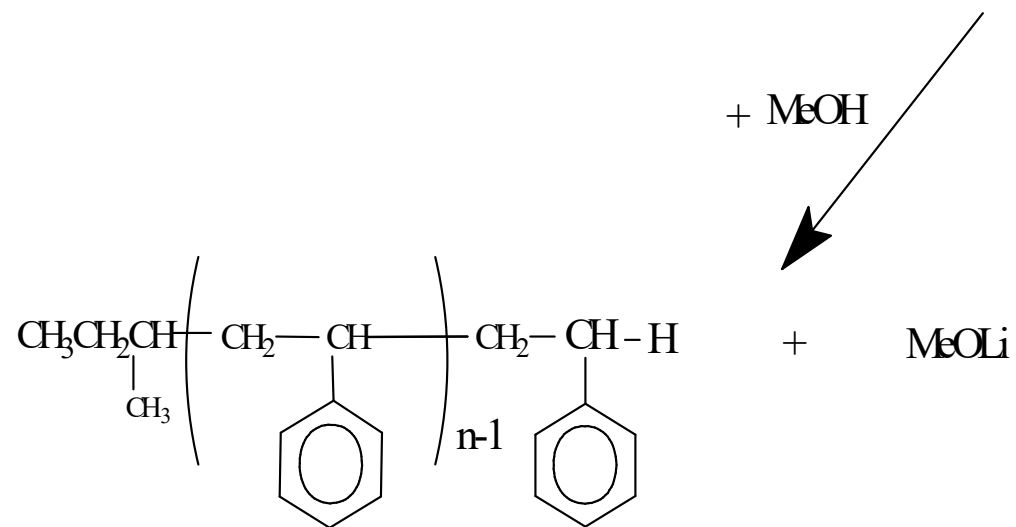
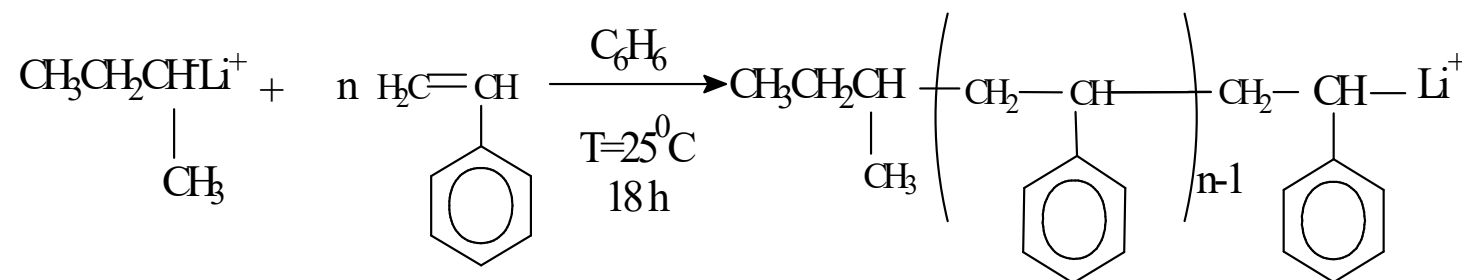
Έναρξη

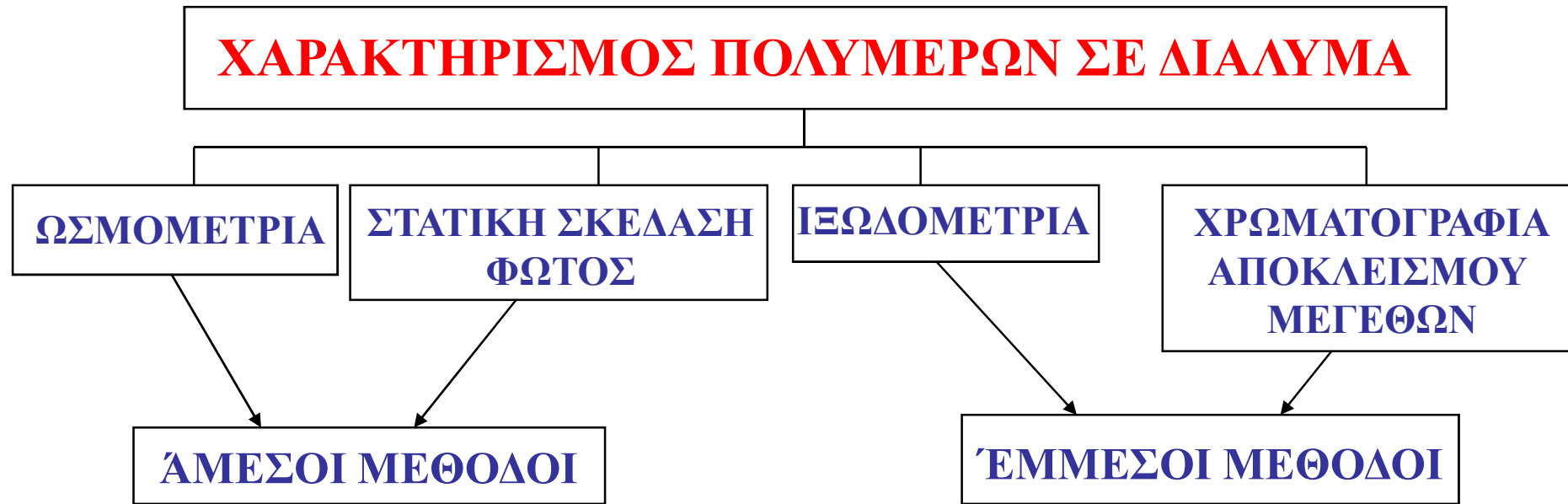


Διάδοση



Σύνθεση Πολυστυρενίου (PS)





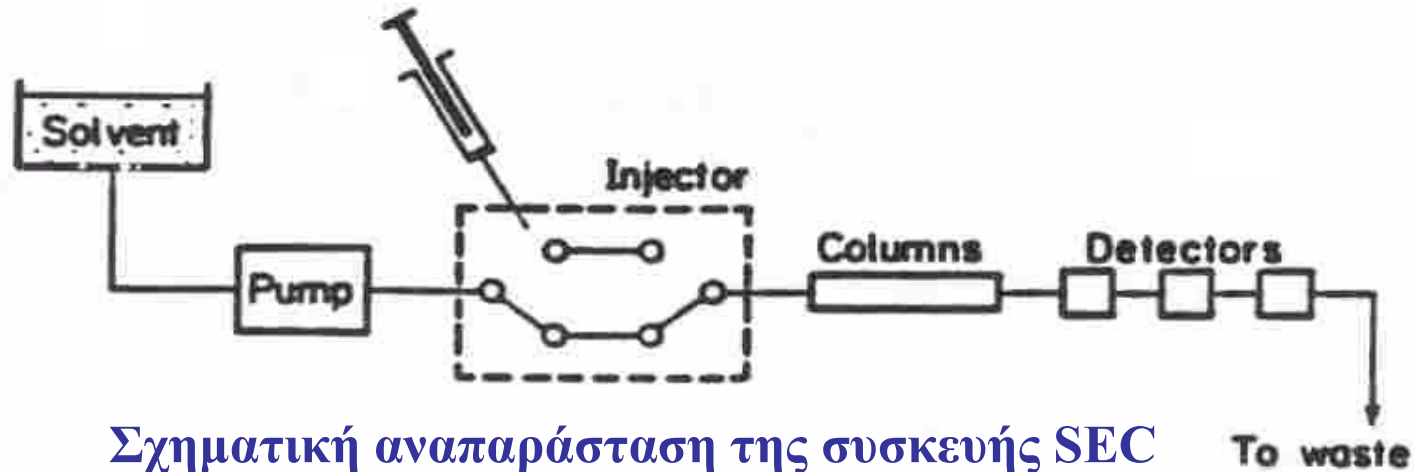
Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από την κατανομή μοριακών βαρών και ιδιαίτερα στα πολυμερή εμπορίου είναι πολύ μεγάλη, άρα στο ίδιο δείγμα συνυπάρχουν αλυσίδες με διαφορετικά ΜΒ. Επομένως απαραίτητη η έννοια της μέσης τιμής του μοριακού βάρους.

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

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

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

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ



Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής SEC

Κατά την μέθοδο αυτή ένα διάλυμα πολυμερούς, που πάντοτε αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο, από την οποία διέρχεται συνεχώς διαλύτης π.χ. τετραυδροφουράνιο. Υδροδυναμικός όγκος είναι ο όγκος του μακρομοριακού κουβαριού με τον εγκλωβισμένο διαλύτη.

Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από $100 \text{ \AA}$ μέχρι $10^6 \text{ \AA}$. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς (μικρότερος υδροδυναμικός όγκος), επειδή μπορούν να εισέλθουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, εκλούνται αργότερα ενώ τα μεγαλύτερα, που εισέρχονται σε μικρότερο αριθμό πόρων, εκλούνται νωρίτερα.

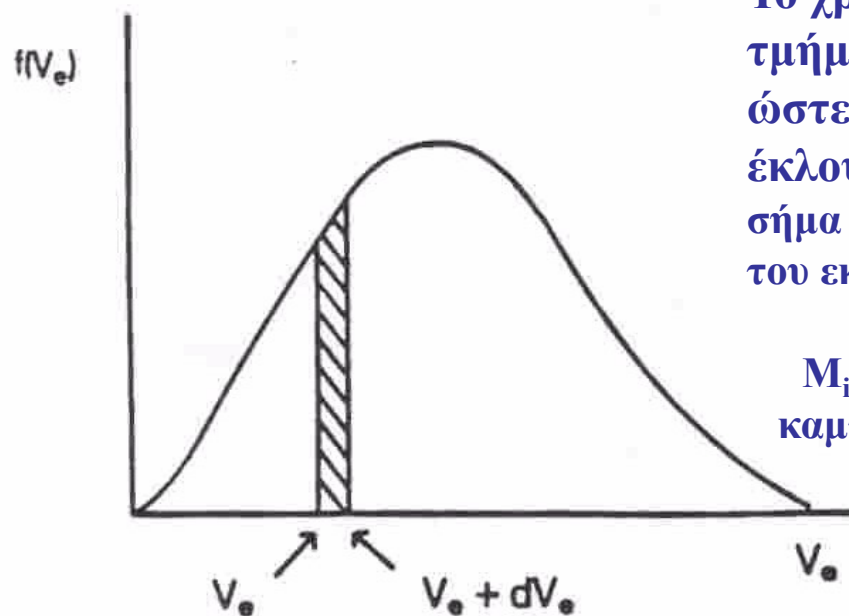
Unregister Version

Flash/SWF to GIF/AVI converter - unregister version

www.minihttpserver.net

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

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



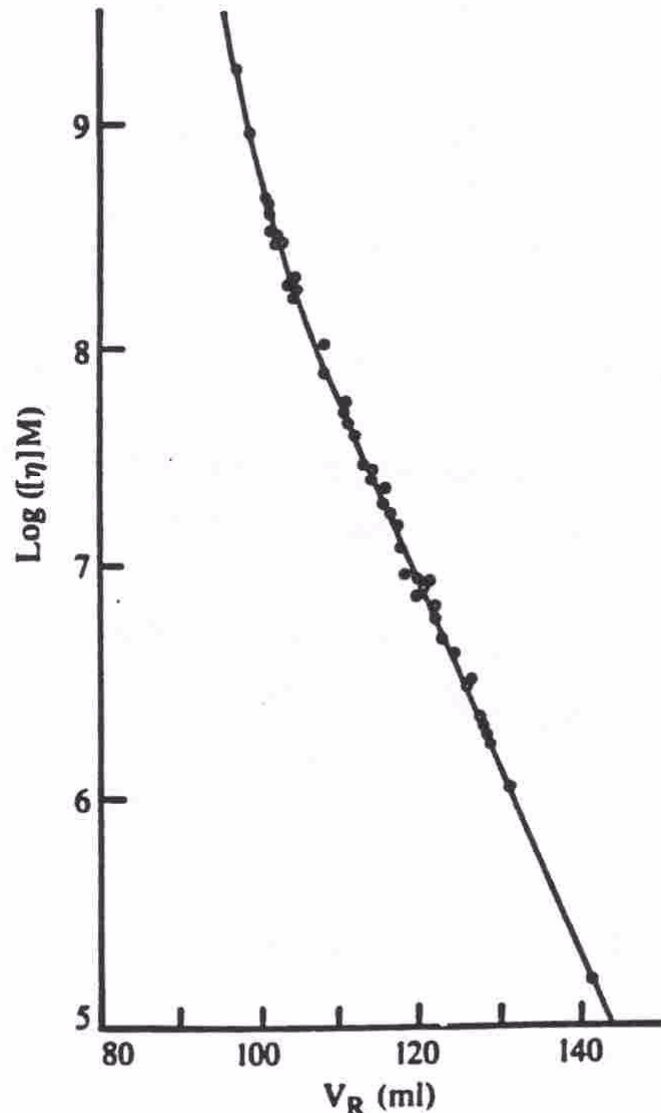
Το χρωματογράφημα χωρίζεται σε N στοιχειώδη τμήματα. Κάθε τέτοιο τμήμα i είναι τόσο στενό, ώστε να χαρακτηρίζεται από ένα ορισμένο όγκο έκλουσης, $V_{e,i}$ και ύψος h_i . Πρέπει να τονιστεί ότι το σήμα που παρέχει ο ανιχνευτής είναι ανάλογο του βάρους του εκλουόμενου συστατικού. Έτσι :

$$h_i = w_i = N_i M_i$$

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

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

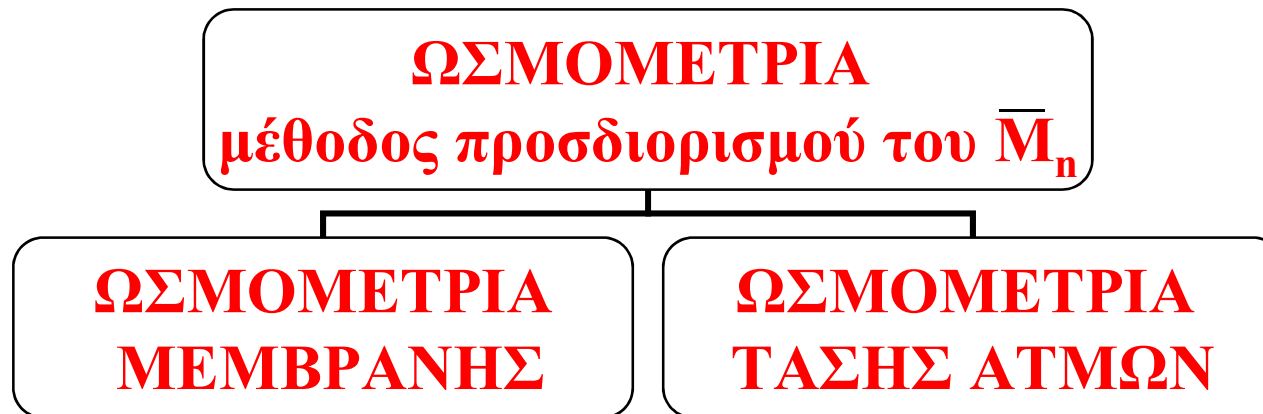
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ



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

$$[\eta]M = 0.025N_A V_h$$

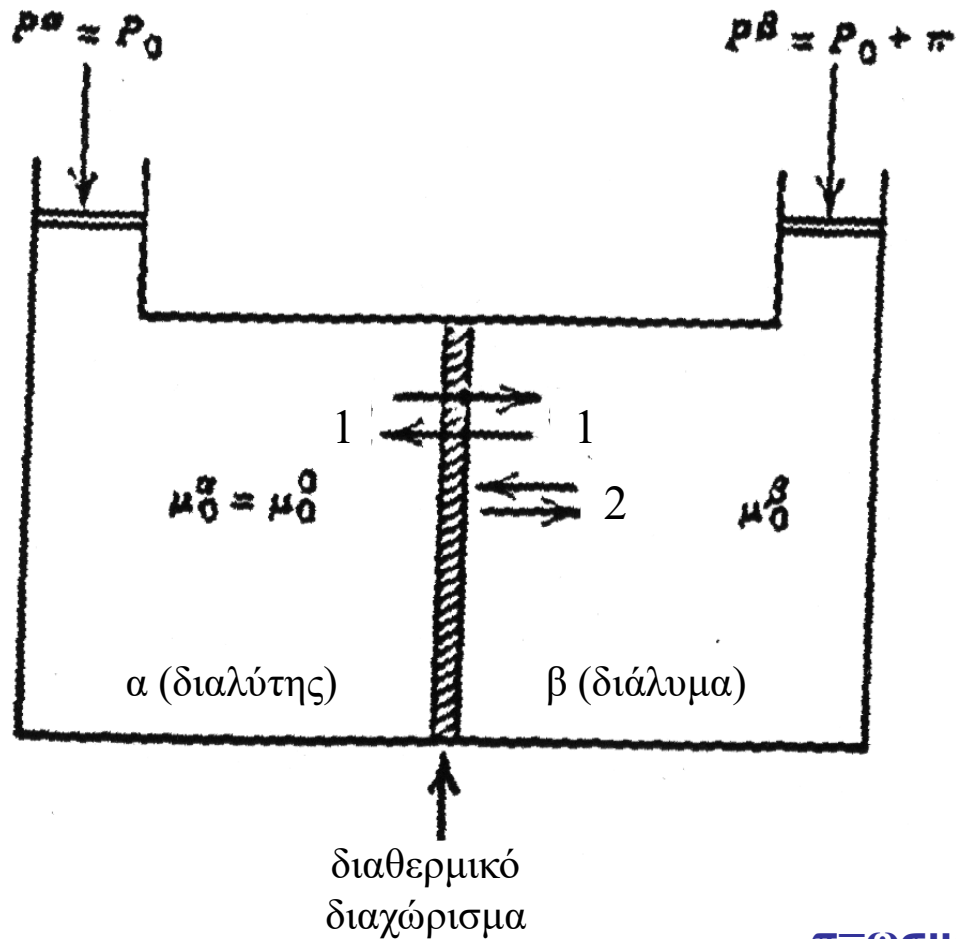
Έτσι το γινόμενο $[\eta]M$ είναι μέτρο του υδροδυναμικού όγκου και η γραφική παράσταση $\ln([\eta]M) = f(V_e)$ είναι γραμμική και ανεξάρτητη της χημικής δομής ή αρχιτεκτονικής των πολυμερών.



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

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

ΩΣΜΩΜΕΤΡΙΑ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ



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

Το φαινόμενο αυτό λέγεται ώσμωση

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

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

π =ωσμωτική πίεση

c =συγκέντρωση πολυμερούς σε g/ml

M_n = μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος πολυμερούς

R =παγκόσμια σταθερά αερίων

T =απόλυτη θερμοκρασία

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

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

Εάν οι συγκεντρώσεις του πολυμερούς δεν είναι μεγάλες τότε:

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

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

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

$$A_2 = \frac{\text{κλίση}}{RT}$$

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

Stockmayer-Casassa

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

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

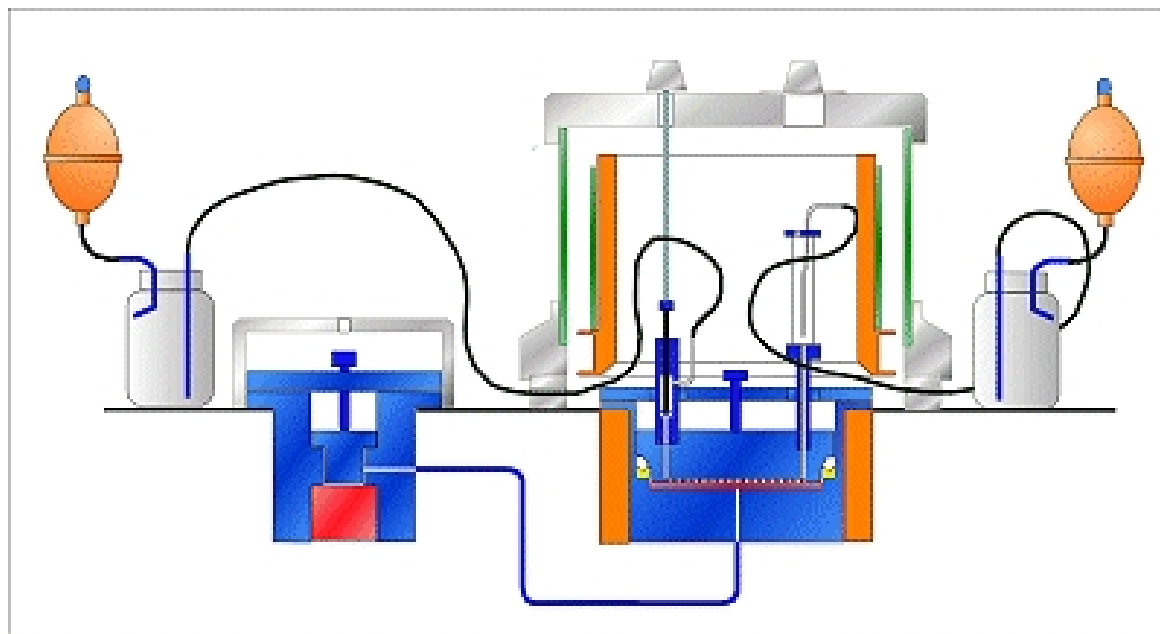
Ποιο αξιόπιστα αποτελέσματα ιδίως για το $\overline{M}_n$

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

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

Χαρακτηριστικά της μεθόδου

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



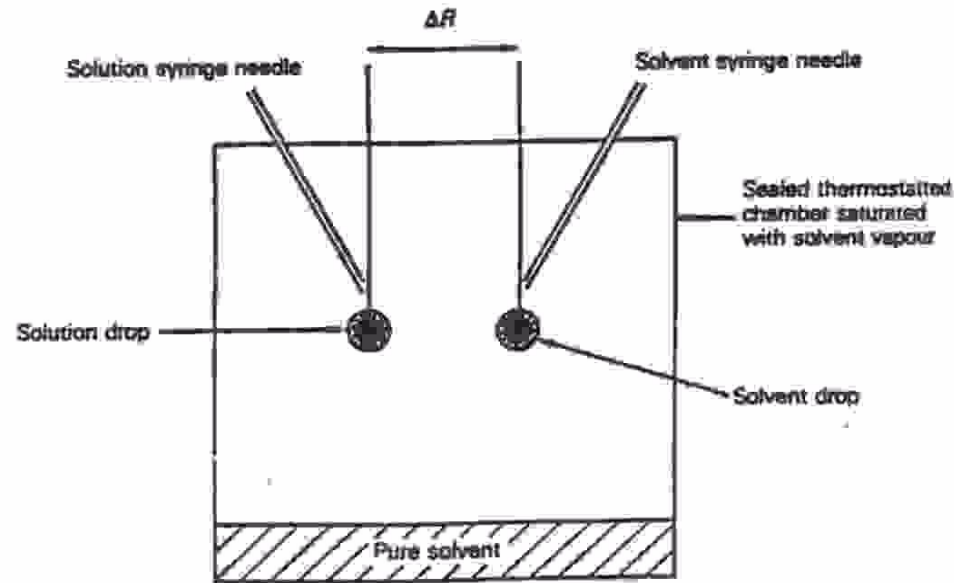
**Σχηματική αναπαράσταση ωσμομέτρου μεμβράνης
τύπου GONOTEC 090 (OSMOMAT)**

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

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

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

ΩΣΜΟΜΕΤΡΙΑ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ



Αναπαράσταση ωσμωμέτρου
τάσης ατμών

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

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

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

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

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

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

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

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

V_1 : μοριακός όγκος του διαλύτη

M_n : μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος του πολυμερούς

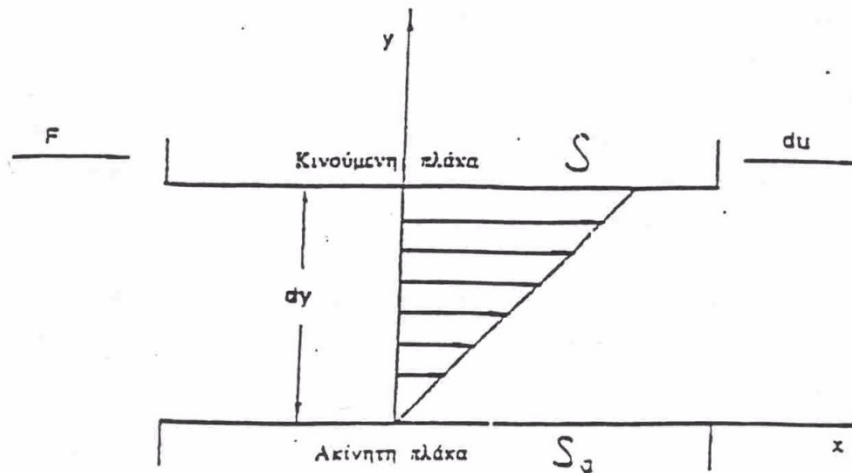
A_2, A_3 : ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής Virial αντίστοιχα

c: συγκέντρωση του διαλύματος σε g/ml

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

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

ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ



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

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

η = απόλυτο ιξώδες ή απλά ιξώδες

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

$$\eta_r = \eta / \eta_0$$

Ειδικό ιξώδες, η_{sp} :

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

και κατά συνέπεια:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

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

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$$

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

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Προσδιορισμός εσωτερικού ιξώδους

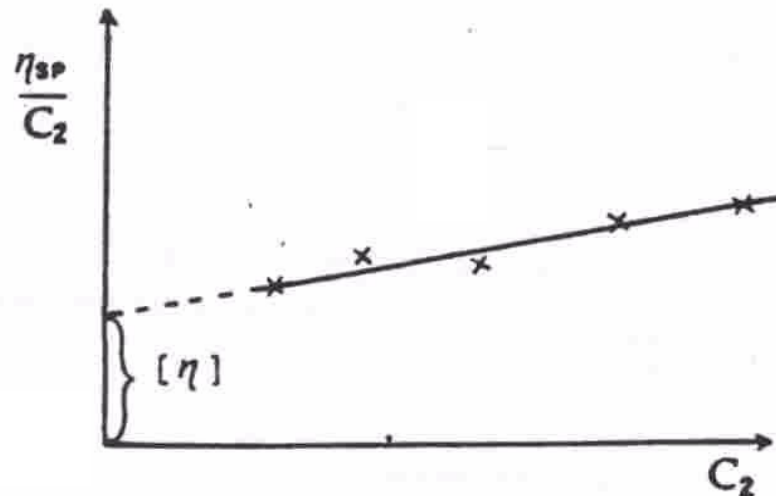
Η πιο γνωστή εξίσωση είναι η εξίσωση Huggins:

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

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

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

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



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

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

γ) η k_H είναι ευαίσθητη στο σχηματισμό συσσωματωμάτων.

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

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

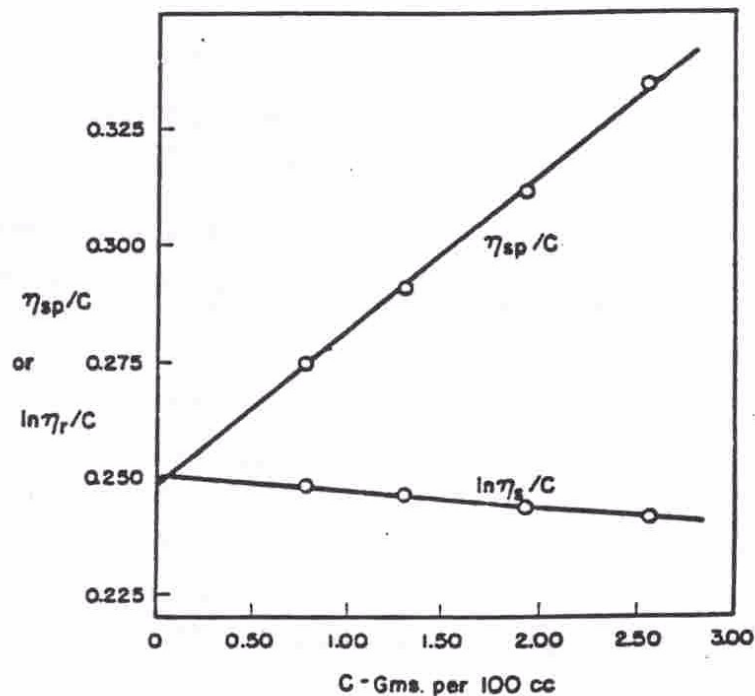
όπου k_K είναι η σταθερά Kraemer. Και στην περίπτωση αυτή, όταν χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα η εξίσωση (9) μπορεί να απλοποιηθεί:

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

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

Kraemer συνδέονται με την απλή σχέση: $k_H + k_K = 1/2$

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



$$[\eta] = KM$$

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

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

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

$$\log[\eta] = \log K + a \log M$$

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

ΑΥΤΟΜΑΤΗ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

Προσδιορισμός δυναμικού ιξώδους

Αποτελεί την τάση ενός ρευστού να αντιστέκεται στη ροή και δίνεται από τον τύπο:

η = διατμητική τάση / ρυθμός παραμόρφωσης

Η βασική μονάδα μέτρησης είναι το poise. Στο διεθνές σύστημα (SI) οι μονάδες που χρησιμοποιούνται είναι Pascal-seconds (Pa s) ή milli-Pascal-seconds (mPa s). Ισχύει ότι 1 Pascal-seconds = 10 poise και 1 milli-Pascal-seconds = 1 centipoise

Νευτωνικά Ρευστά

Νευτωνικά: Ρευστά όπου η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης συνδέονται με γραμμική σχέση.

Το ιξώδες είναι μια πραγματική ιδιότητα και η τιμή της εξαρτάται από τη φύση του ρευστού και τις εξωτερικές συνθήκες P και T . Ισχύει ο νόμος ιξώδους του Newton:

τ_{yx} = Η ασκούμενη διατμητική τάση

$$\tau_{yx} = \eta \dot{\gamma}_{yx}$$

η = το διατμητικό ιξώδες

$\dot{\gamma}_{yx}$ = Ο ρυθμός παραμόρφωσης του υλικού

Μη Νευτωνικά Ρευστά

Μη Νευτωνικά: Ρευστά όπου η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης δεν συνδέονται με γραμμική σχέση. Για ασυμπίεστα μη νευτωνικά ρευστά ισχύει ότι:

$$\tau_{yx} = \eta_{\phi} \dot{\gamma}_{yx} \quad \begin{array}{l} \eta_{\phi} = \text{φαινομενικό ιξώδες} \\ \text{(ή φαινομενικός συντελεστής ιξώδους)} \end{array}$$

Το η_{ϕ} είναι συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης ή/και της τάσης ή και του χρόνου

Τα μη νευτωνικά ρευστά κατατάσσονται σε δύο ομάδες:

- Εκείνα που το η_{ϕ} εξαρτάται μόνο από την στιγμιαία κατάσταση της τ

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

*Η σχέση περιγράφει την ρεολογική συμπεριφορά:
ψευδοπλαστικά και διασταλτικά ρευστά*

- Εκείνα που το η_{ϕ} εξαρτάται και από το χρόνο και από την τ

$$\tau = g(\dot{\gamma}, t)$$

*Η σχέση περιγράφει την ρεολογική συμπεριφορά:
θιξοτροπικά ρευστά*

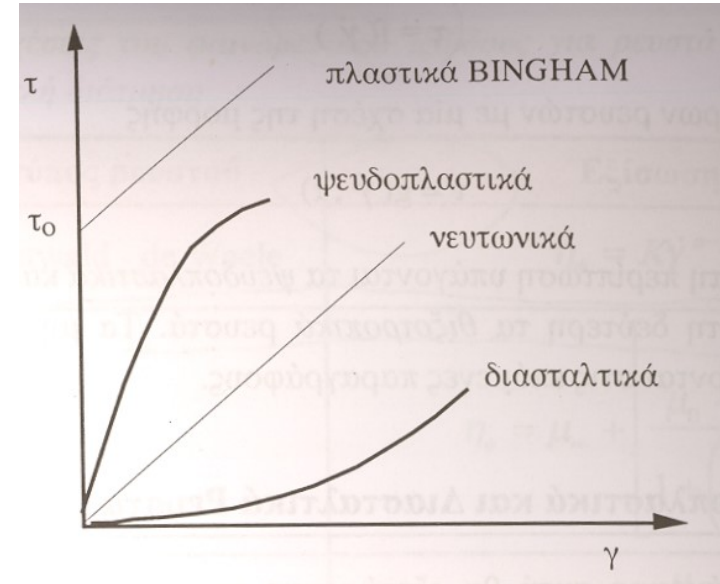
Ψευδοπλαστικά και Διασταλτικά Ρευστά

Ρευστά όπου ο ρυθμός διάτμησης σε σημείο του πεδίου ροής εξαρτάται μόνο από την διατμητική τάση που ασκείται στο σημείο αυτό. Άρα $\eta_\phi = f(\tau)$

Διακρίνονται σε:

Ψευδοπλαστικά: το η_ϕ ελαττώνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης

Διασταλτικά: το η_ϕ αυξάνεται με αύξηση του ρυθμού διάτμησης



Ανήκουν τα **πλαστικά ρευστά ή πλαστικά Bingham** που ρέουν μόνο όταν η εφαρμοζόμενη τάση υπερβεί την οριακή τιμή τ_0 (τάση ροής)

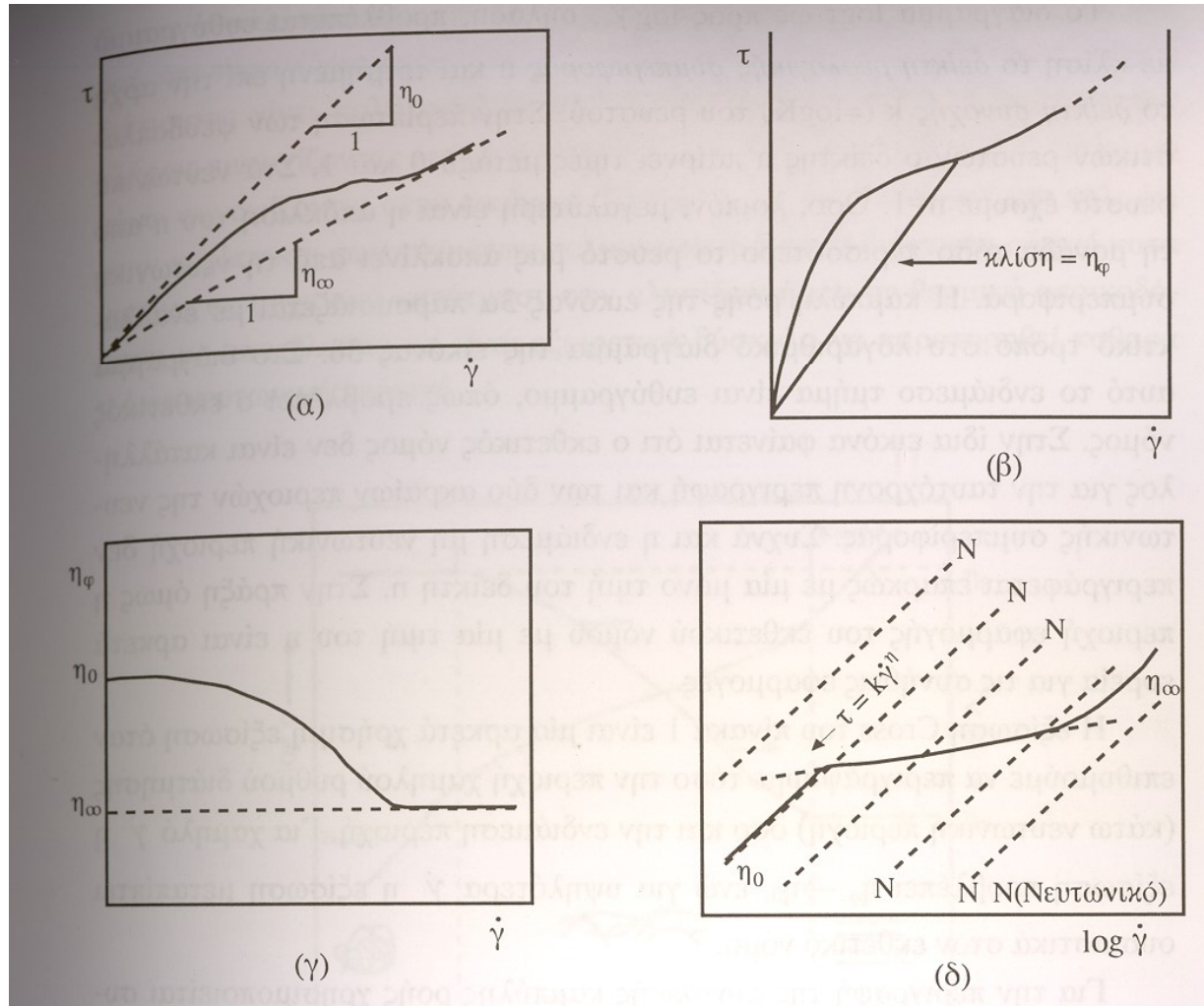
$\tau < \tau_0$: το πλαστικό Bingham δεν ρέει αλλά αντιδρά με στατική παραμόρφωση σαν στερεό

$\tau > \tau_0$: το πλαστικό Bingham συμπεριφέρεται σαν ψευδοπλαστικό ρευστό

$$\tau - \tau_0 = \eta_\pi \dot{\gamma} \quad \eta_\pi = \text{πλαστικό ιξώδες και η σχέση ισχύει για μικρές μεταβολές } \tau$$

Πάνω από τ_0 τα πλαστικά Bingham είναι νευτωνικά ρευστά (μέλι, ζελέ, οδοντόπαστα κλπ.)

Τα τήγματα διαλυμάτων πολυμερών συμπεριφέρονται ως ψευδοπλαστικά. Τα ψευδοπλαστικά αποτελούν την μεγαλύτερη κατηγορία μη νευτωνικών ρευστών (γαλακτώματα, κολλοειδή, φυσικοί χυμοί, φυσικές κόλλες κλπ.).



(α): Τυπική καμπύλη ροής (καμπύλη τάσης ως προς ρυθμό διάτμησης). Σε κάθε σημείο αντιστοιχεί και η_ϕ .

(β): Το η_ϕ = κλίση του τμήματος (ευθεία) που ενώνει το σημείο με το (0,0).

(γ): Η μεταβολή του η_ϕ με το ρυθμό διάτμησης. Συνεχής μείωση του η_ϕ από η_0 σε η_∞ με αύξηση του ρυθμού διάτμησης.

(δ): Λογαριθμικό διάγραμμα όπου παρατηρείται το διάγραμμα (α) με διαφορετικό τρόπο. Το ενδιαμέσο τμήμα είναι ευθεία (συμφωνία με εκθετικό νόμο), όχι κατάλληλος για περιγραφή των ακραίων περιοχών.

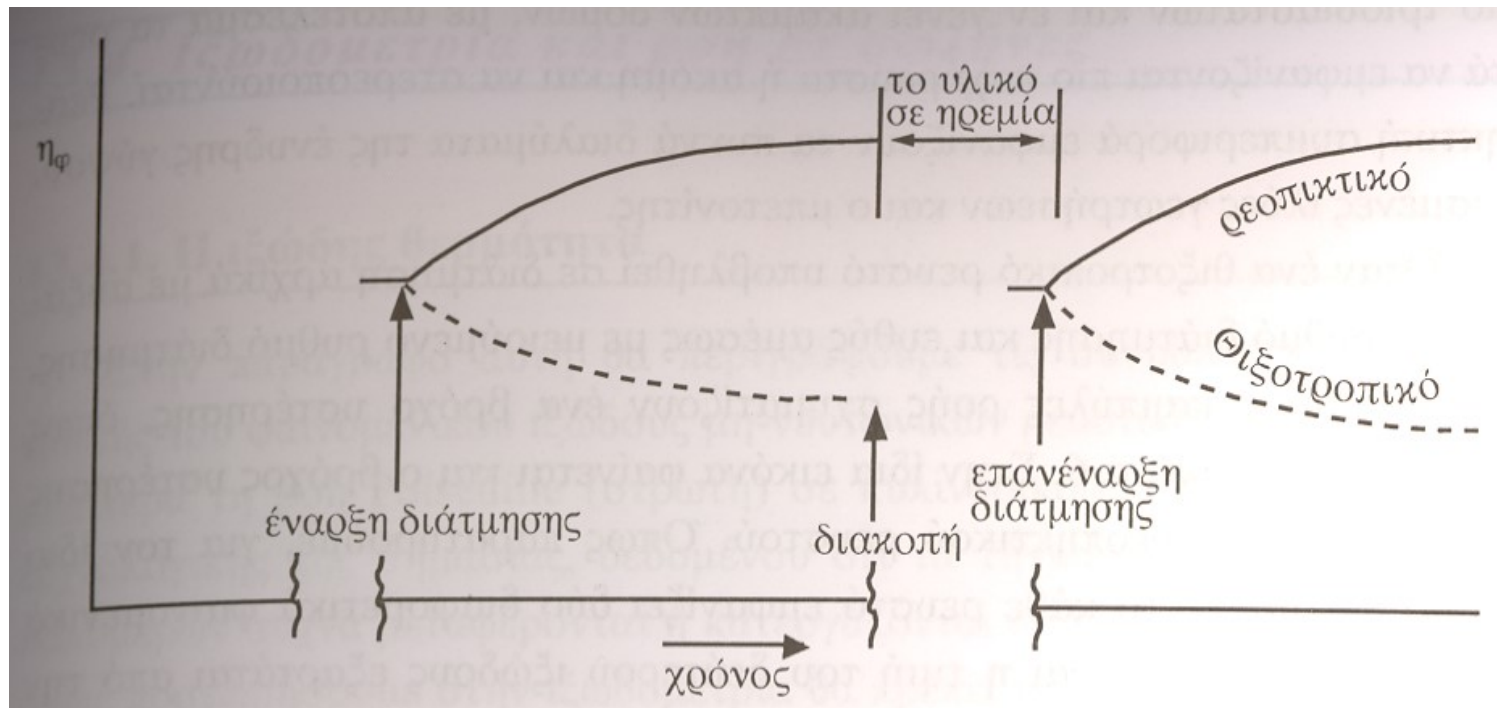
Θιξοτροπικά και Ρεοπηκτικά Ρευστά

$\tau = \phi(\gamma, t)$ και άρα το η_ϕ μεταβάλλεται με το χρόνο για σταθερό γ είτε αντιστρεπτά είτε αναντιστρεπτά.

Όταν αντιστρεπτή αύξηση του η_ϕ με το t (πιο παχύρευστο το ρευστό με αύξηση του χρόνου) **το ρευστό λέγεται ρεοπηκτικό**.

Όταν το η_ϕ ελαττώνεται αντιστρεπτά με το t ($\gamma =$ σταθερό) **το ρευστό λέγεται θιξοτροπικό**.

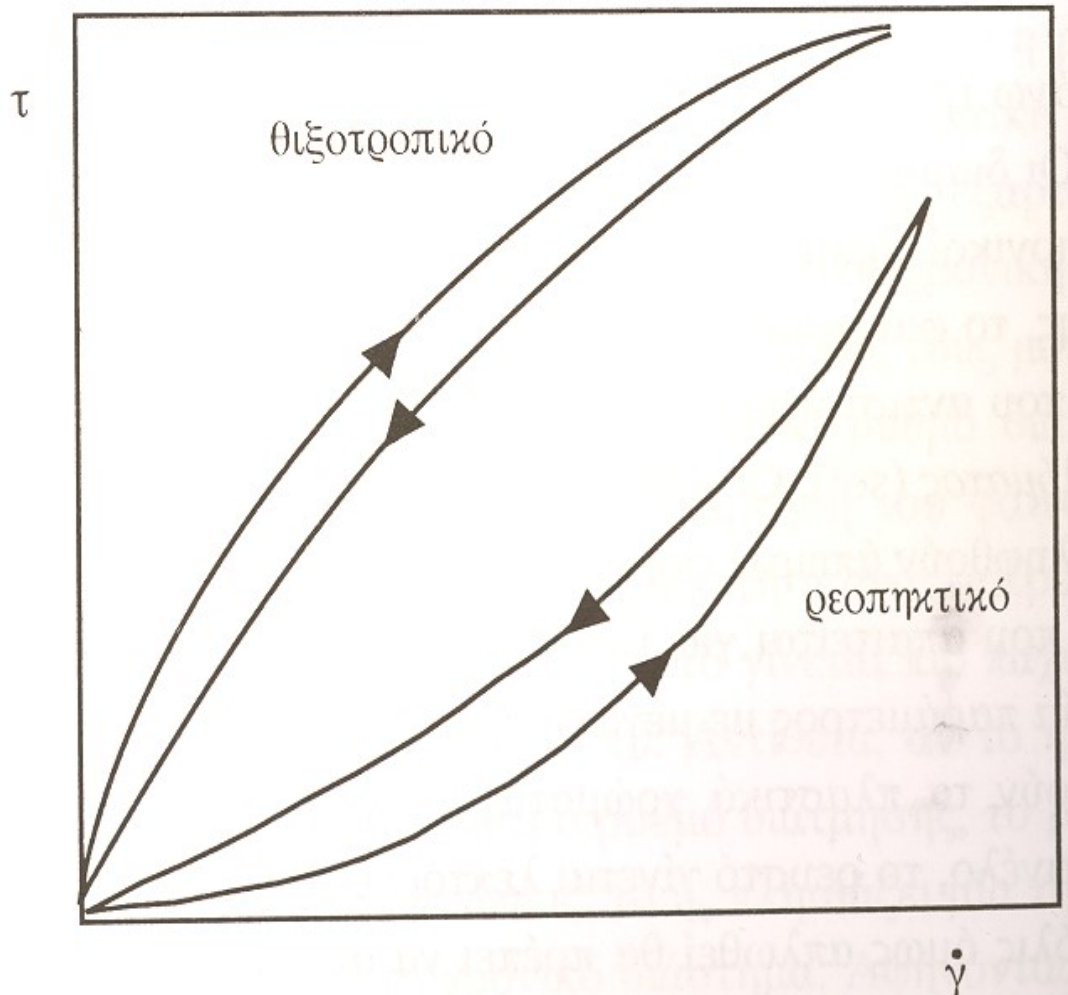
Και στις δύο περιπτώσεις $\eta_\phi =$ σταθερό μετά από διάτμηση για μεγάλο t .



Αν το υλικό παραμείνει χωρίς διάτμηση για ικανό t τότε το $\eta_\phi =$ αρχική τιμή

Πλαστικά χρώματα: διάτμηση με το πινέλο, το ρευστό γίνεται λεπτόρρευστο και απλώνεται. Μετά απαραίτητο γρήγορα να ανακτήσει το αρχικό ιξώδες για να μη στάζει.

Η θιξοτροπία είναι συνήθης συμπεριφορά ενώ η ρεοπηκτικότητα σπάνια



Όταν θιξοτροπικό ρευστό υποβληθεί σε διάτμηση με αυξανόμενο ρυθμό διάτμησης αρχικά και αμέσως μετά με μειωμένο ρυθμό οι καμπύλες ροής σχηματίζουν βρόχο υστέρησης.

Εμφανίζεται και ο βρόχος υστέρησης για τα ρεοπηκτικά ρευστά.

Για κάθε περίπτωση το ρευστό εμφανίζει δύο φαινομενικά ιξώδη.

Τα πολυμερή είναι είτε θιξοτροπικά είτε ρεοπηκτικά. Προσδιορισμός του MB πριν και μετά το τ δείχνει ότι το φαινόμενο δεν είναι αντιστρεπτό.

Οφείλεται σε αποικοδόμηση ή διασταύρωση των αλυσίδων, λόγω καταπόνησης σε υψηλές T .

ΜΕΛΕΤΗ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΕΩΣ ΣΥΝΗΘΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΑΠΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

Βιομηχανικές μονάδες μικρής κλίμακας, δεν έχουν τη δυνατότητα να ταυτοποιήσουν τα πολυμερή που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη λόγω τόσο της έλλειψης του απαραίτητου εξοπλισμού όσο και λόγω της έλλειψης εξειδικευμένου προσωπικού.

Προκύπτει λοιπόν η ανάγκη ταυτοποίησης ενός πολυμερούς με απλές μεθόδους προσδιορίζοντας τη γενικότερη κατηγορία στην οποία ανήκει καθώς και τον συγκεκριμένο τύπο του πολυμερούς.

Η πλήρης ταυτοποίηση του πολυμερούς (προσδιορισμός επακριβούς χημικής συστάσεως, μοριακού βάρους, κρυσταλλικότητας, κ.ο.κ) σπάνια επιδιώκεται, λόγω κυρίως των προσθέτων που υπάρχουν μέσα σε αυτό.

Η ταυτοποίηση συνήθων πολυμερών με απλές μεθόδους ασφαλώς διευκολύνει τον μηχανικό και τον τεχνικό παραγωγής αλλά τέτοιες μέθοδοι δεν δύνανται να έχουν μεγάλες απαιτήσεις για λεπτομερή χαρακτηρισμό των πλαστικών.

Με βάση τη θερμομηχανική συμπεριφορά τους τα πολυμερή διακρίνονται σε **θερμοπλαστικά**, **θερμοσκλυρηνόμενα** και **ελαστομερή**

Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή τα οποία κατά την αύξηση της θερμοκρασίας αποκτούν πλαστικότητα και με ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης μορφοποιούνται κατά το δοκούν. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Τα θερμοπλαστικά μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά, διαποτίζονται από καλούς διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.

Θερμοσκλυρηνόμενα είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση της κατεργασίας με την επίδραση της θερμότητας (ή της ακτινοβολίας) αποκτούν σταυροδεσμούς και σχηματίζουν πλέγμα. Οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ των με σταθερούς χημικούς δεσμούς σχηματίζοντας ένα μοναδικό τεράστιο μόριο. Η αυξημένη πυκνότητα των σταυροδεσμών εμποδίζει το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Επιπροσθέτως, η διαπότιση από διαλύτες είναι μικρή και η διάλυση θερμοσκλυρηνόμενων πολυμερών είναι αδύνατη. Τα θερμοσκλυρηνόμενα πολυμερή είναι στο σύνολό τους άμορφα.

Ελαστομερή είναι τα πολυμερή που εμφανίζουν το φαινόμενο της ελαστικότητας ελαστομερούς (δηλαδή, υπό την επίδραση εφελκυστικού φορτίου εμφανίζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά με παύση του φορτίου). Μοριακά τα πολυμερή αυτά έχουν μία αραιή πυκνότητα σταυροδεσμών και κατά συνέπεια κατηγοριοποιούνται μεταξύ των θερμοπλαστικών και των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.

Τα ελαστομερή δεν μπορούν να τηχθούν, δεν διαλύονται, διαποτίζονται όμως σε μεγάλο βαθμό από καλούς διαλύτες. Είναι υλικά άμορφα στην πλειοψηφία τους, μπορούν όμως να κρυσταλλώσουν υπό την επίδραση εξωτερικής δύναμης.

Κάθε ανάλυση πολυμερούς ξεκινά με διάφορες προκαταρκτικές εξετάσεις. Με αυτές επιδιώκεται να διαπιστωθεί σε ποια κατηγορία ανήκει το εξεταζόμενο πολυμερές:

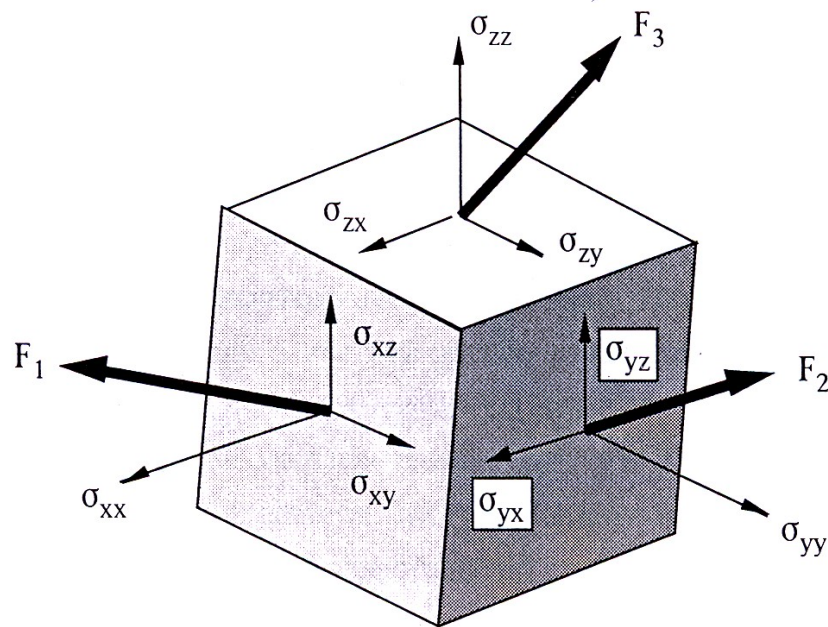
- A) Θερμοπλαστικό εύκαμπτο
- B) Θερμοπλαστικό δύσκαμπτο
- Γ) Θερμοσκληρυνόμενο
- Δ) Ελαστομερές

Προκαταρκτικές εξετάσεις που λαμβάνουν χώρα είναι η **εμφάνιση** (αδιαφάνεια, κλπ), η **σκληρότητα**, η **ευκαμψία**, η **διαλυτότητα**, η **πυκνότητα**, και η **δυνατότητα μαλακοποίησης και τήξεως**. Περαιτέρω εξετάσεις είναι οι δοκιμές συμπεριφοράς σε υψηλές θερμοκρασίες (**πυρόλυση και καύση**).

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ένα ασκούμενο φορτίο πάνω σε ένα σώμα έχει εκτός από το μέτρο του και κάποια κατεύθυνση. Οι συνιστώσες της τάσης διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φορά της ασκούμενης δύναμης και τον προσανατολισμό της επιφάνειας.

Όταν γνωρίζουμε αυτές τις συνιστώσες για κάθε σημείο του σώματος γνωρίζουμε την κατάσταση της τάσης στο σώμα.



$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Γνωρίζοντας τις επιμέρους συνιστώσες της τάσης μπορεί να περιγραφεί η κατάσταση της τάσης του σώματος.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ο τανυστής τάσης σ διαχωρίζεται σε δύο τανυστές $\rightarrow$ έναν ισότροπο (της υδροστατικής πίεσης) και έναν αποκλίνοντα ή ανισότροπο ως εξής:

$$\sigma = -PU + \tau \quad \text{ή}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix}$$

Προκύπτει λοιπόν ότι η υδροστατική πίεση ορίζεται ως εξής:

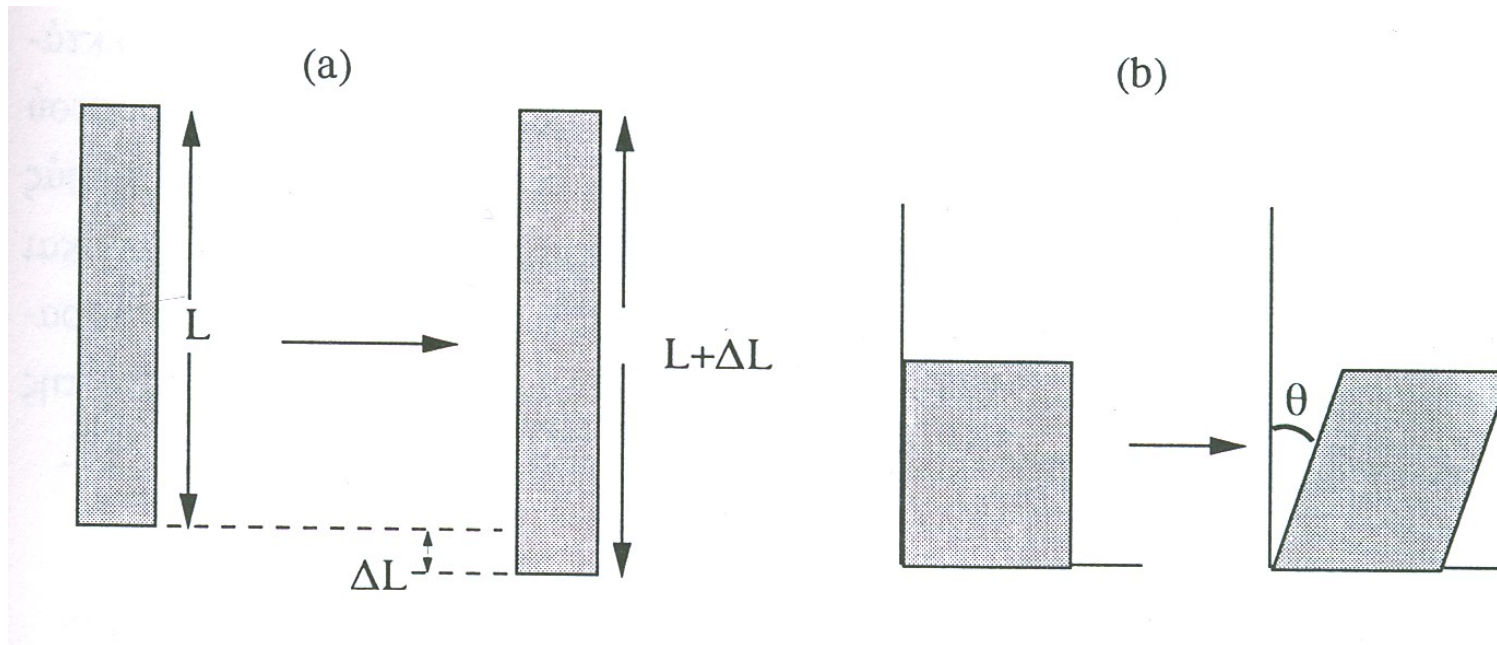
$$P = - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Από την αντοχή των υλικών (μηχανική του συνεχούς μέσου) γνωρίζουμε ότι υφίστανται δύο είδη παραμόρφωσης: η εκτατική και η διατμητική

Η **εκτατική παραμόρφωση** είναι η κλασματική μεταβολή του μήκους ($\Delta L/L$) στην κατεύθυνση του εφελκυσμού.

Η **διατμητική παραμόρφωση** ορίζεται με την μετατόπιση παράλληλων επιπέδων



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στη γενικευμένη μορφή του νόμου του Hooke ισχύει (μιλώντας πάντα για γραμμικώς ελαστικά στερεά) ότι:

Η εκτατική παραμόρφωση συνδέεται με την εφελκυστική τάση :

$$\varepsilon_{ii} = \sigma / E$$

Όπου E είναι το μέτρο ελαστικότητας (μέτρο Young)

Η διατμητική παραμόρφωση συνδέεται με τη διατμητική τάση :

$$\varepsilon_{ij} = \tau / G$$

Όπου G είναι το μέτρο διάτμησης

Ορίζεται επίσης ένα ακόμα μέγεθος, ο λόγος Poisson ως εξής:

$$\nu = -\varepsilon_{ij} / \varepsilon_{ii}$$

Τέλος ορίζεται κι ένα ακόμα μέγεθος που αφορά τη συμπιεστότητα του υλικού, το ελαστικό μέτρο B →

$$B = -P / (\Delta V / V_0) = -P V_0 / \Delta V$$

με άλλα λόγια το μέτρο B είναι το αντίστροφο του συντελεστή συμπιεστότητας.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Όλα τα ελαστικά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους αφού μόνο δύο από τα 4 είναι ανεξάρτητα και ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$G=E/[2(1+\nu)] \quad \text{και} \quad B=E/[3(1-2\nu)]$$

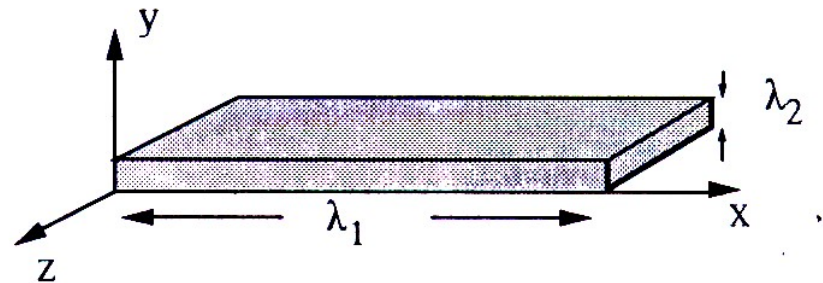
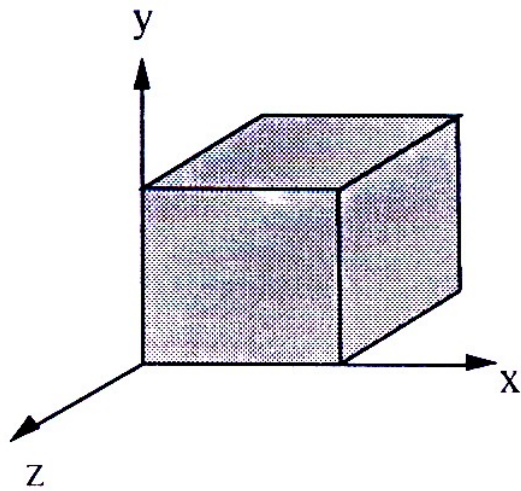
Ελαστικότητα ελαστομερών (κοινώς λάστιχων)

Ότι αναφέραμε μέχρι τώρα ισχύει για τα περισσότερα ελαστικά σώματα. Όμως τα περισσότερα ελαστικά σώματα υφίστανται μικρές σχετικά παραμορφώσεις. Σε σχετικά μεγαλύτερες παραμορφώσεις τα περισσότερα υλικά, είτε αστοχούν με θραύση είτε παραμορφώνονται μόνιμα (αναντίστρεπτα).

Υπάρχει μία ειδική κατηγορία υλικών που ανήκουν στα πολυμερή, τα ελαστομερή ελαστικά. Αυτά τα υλικά έχουν την ιδιότητα να παραμορφώνονται σε μεγάλες τιμές ακόμα και υπό την επίδραση σχετικά μικρών τάσεων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ελαστικότητα σε μεγάλες παραμορφώσεις οπότε οι ορισμοί που δώσαμε πρέπει να γενικευθούν.

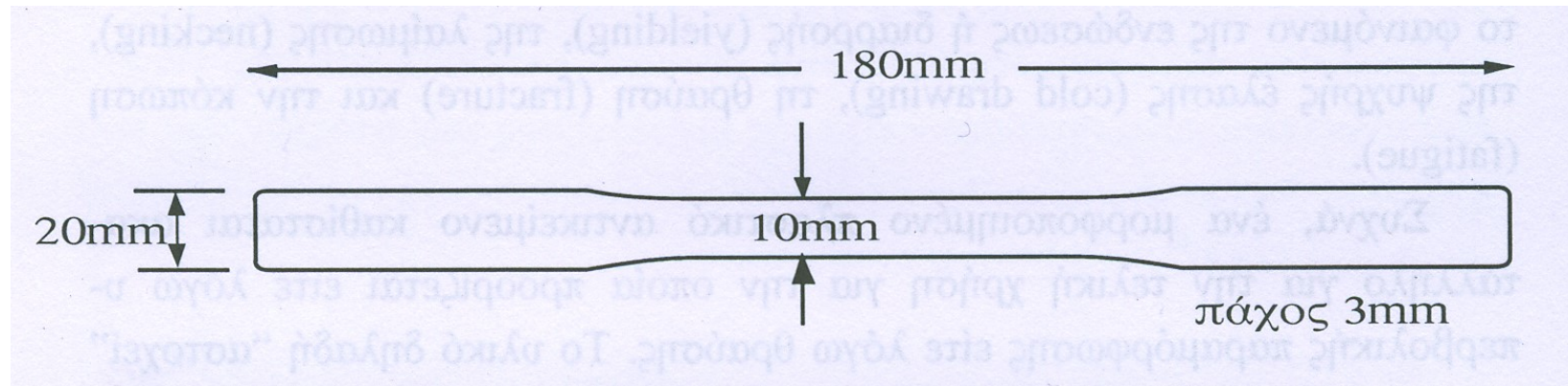
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στην γενική μορφή της ελαστικότητας ο κύβος που εξετάσαμε λόγω της μικρής παραμόρφωσης παρέμενε σχετικά σταθερός διαστατικά, οπότε δεν είχε σημασία σε ποια κατάσταση αναφερόμασταν για τον υπολογισμό των συνιστωσών της τάσεως. Στα ελαστομερή ο κύβος λόγω της μεγάλης παραμόρφωσης μεταβάλλεται διαστατικά οπότε πρέπει να διευκρινιστεί σε ποιον στοιχειώδη κύβο αναφέρονται οι συνιστώσες της δύναμης.



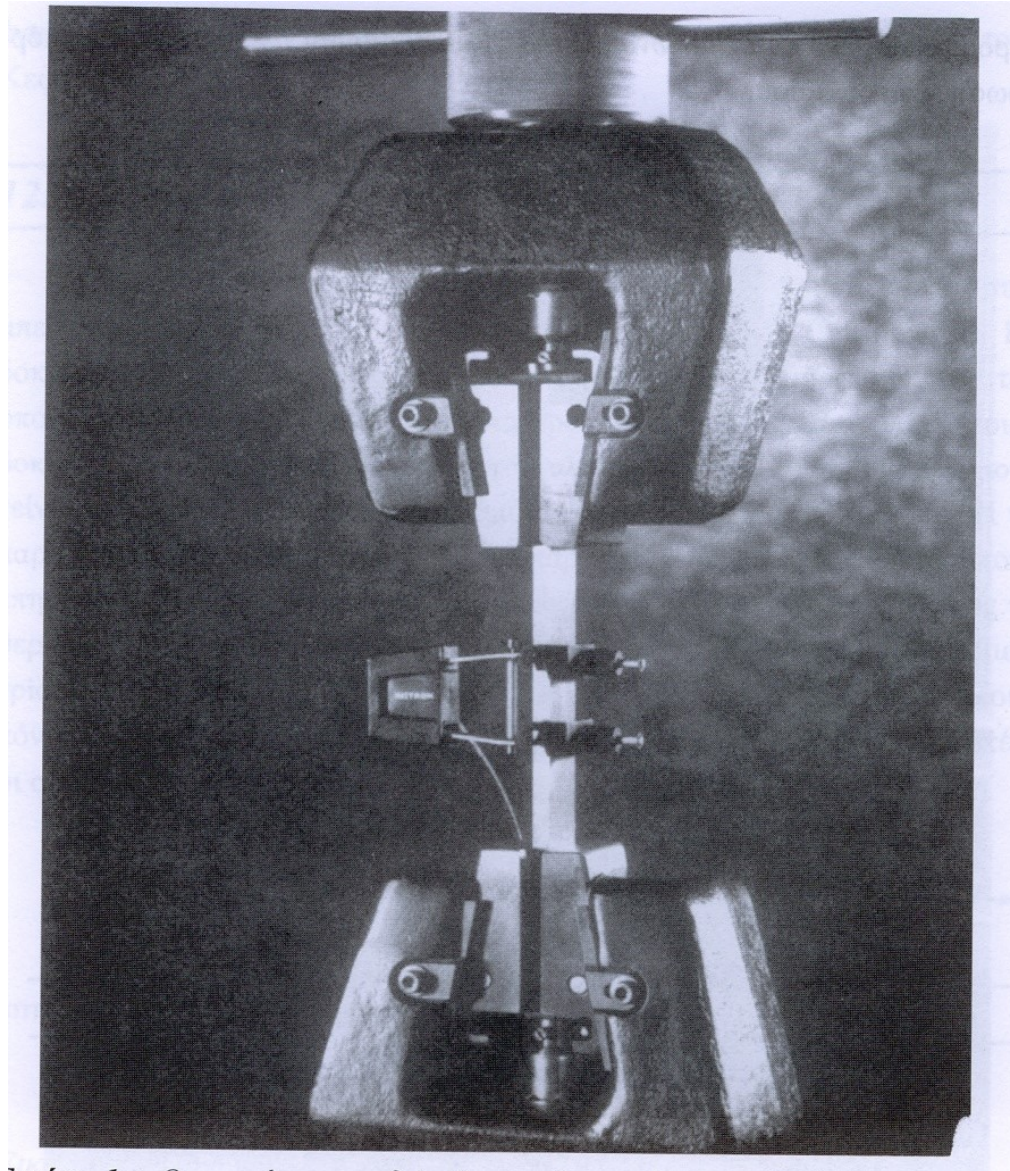
Όπου λ_1 , λ_2 , και λ_3 είναι οι λόγοι παραμόρφωσης.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



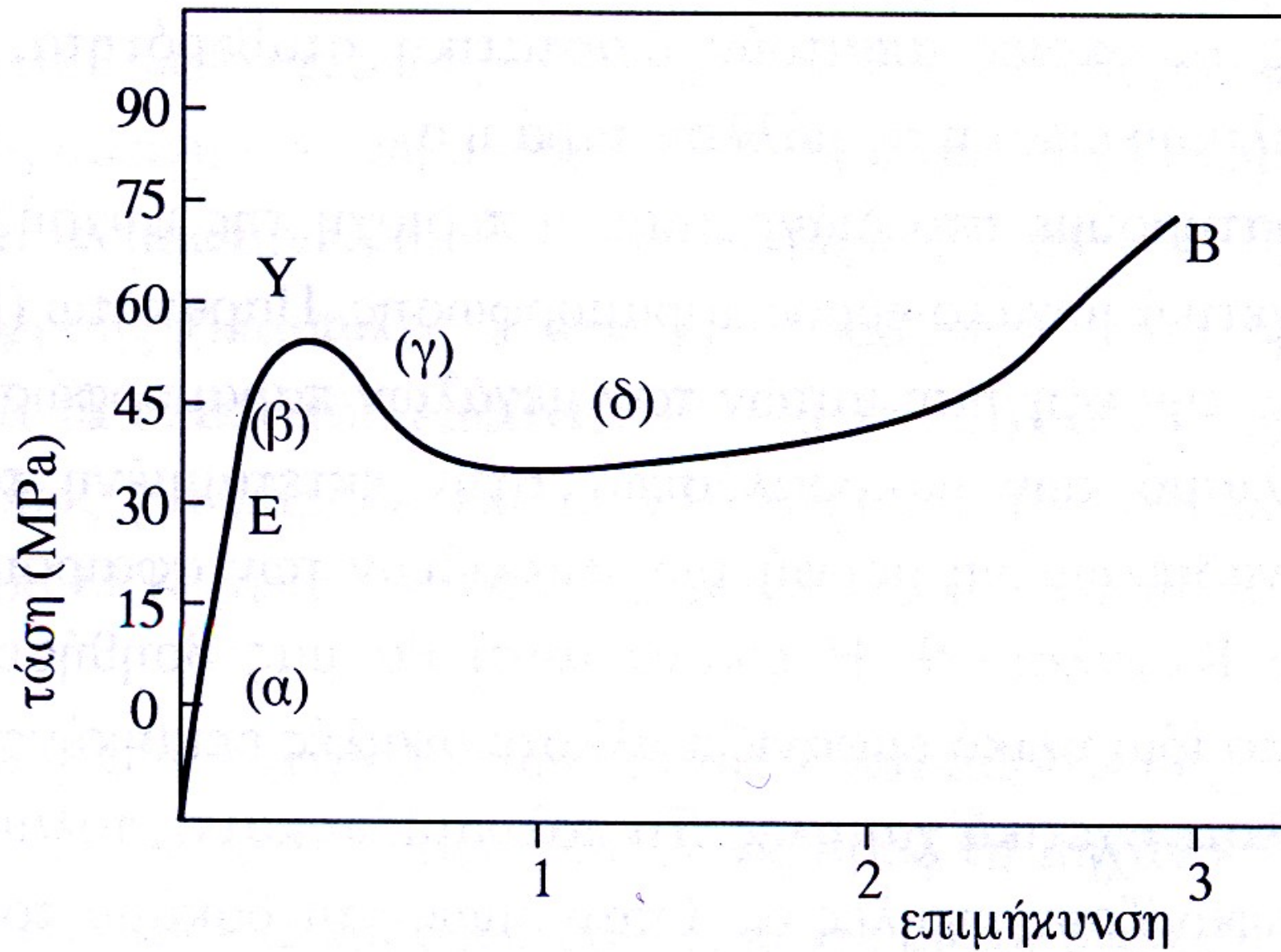
Πρότυπο δοκίμιο για τον εφελκυσμό κατά ASTM D638, M-I

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

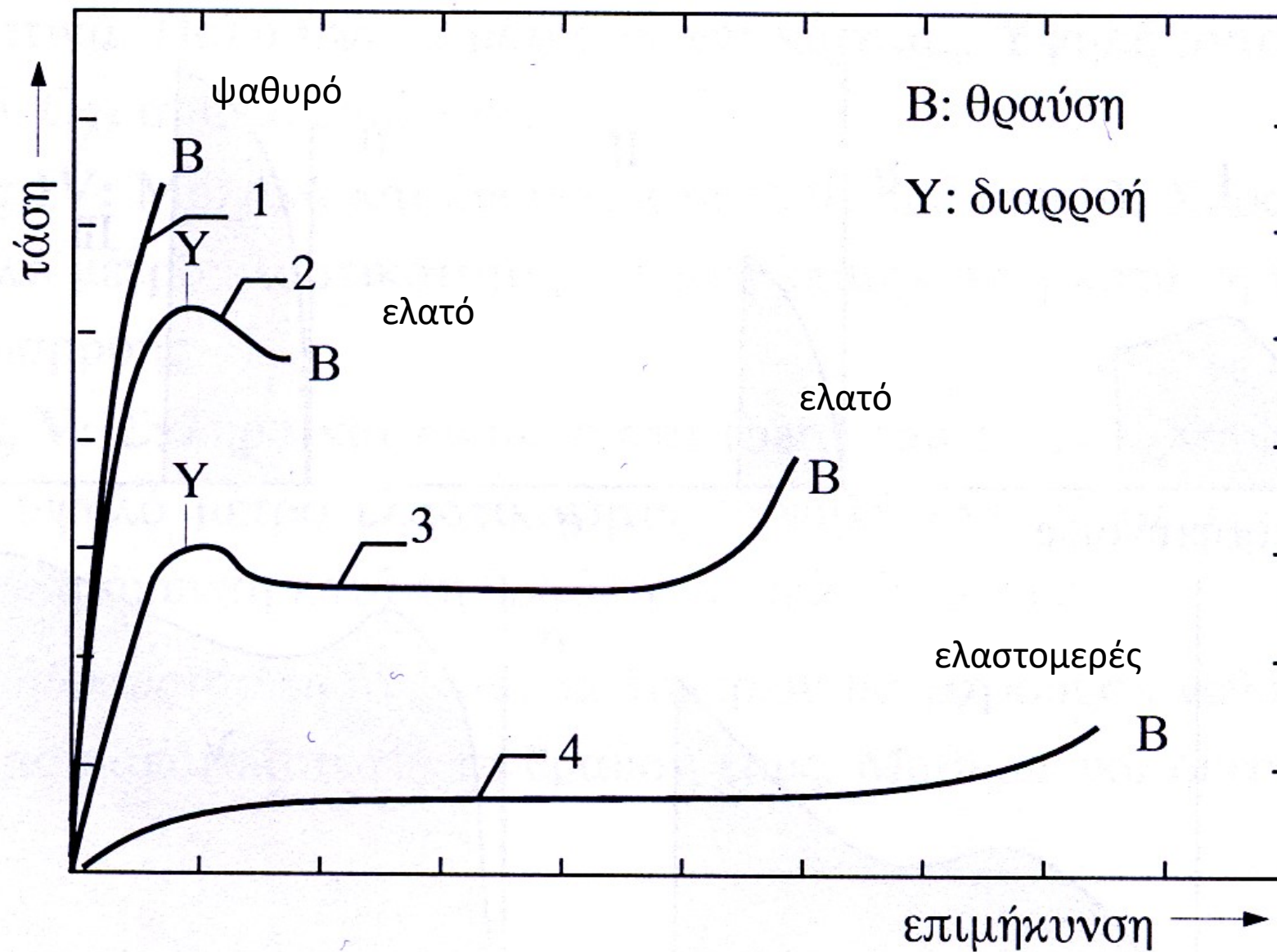


Εικόνα 1.1. Μηχανή δοκιμής τέντησης.

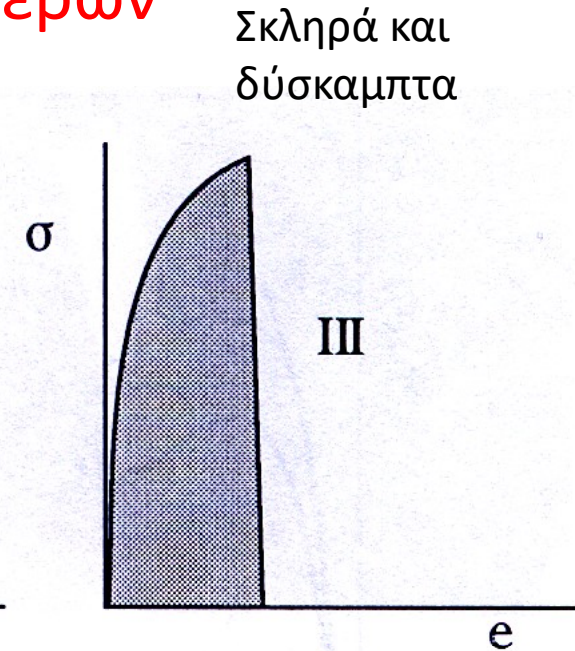
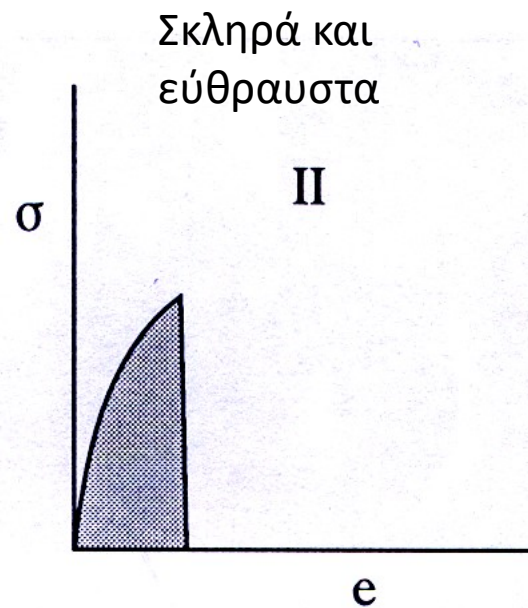
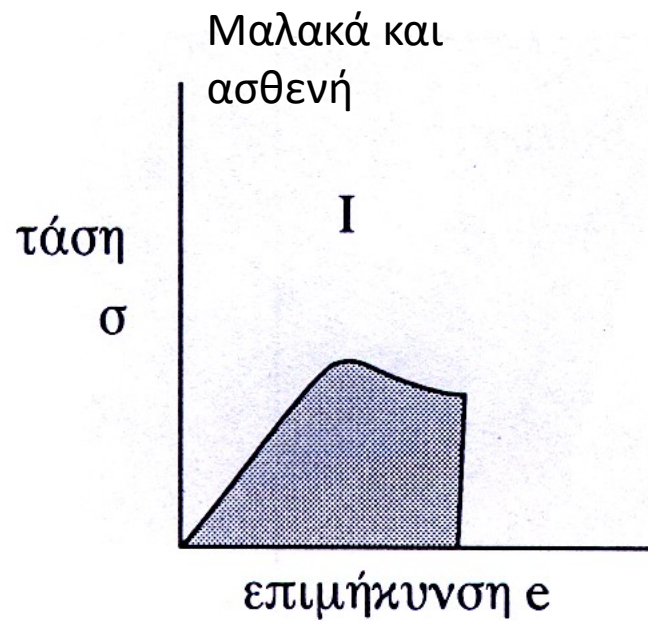
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



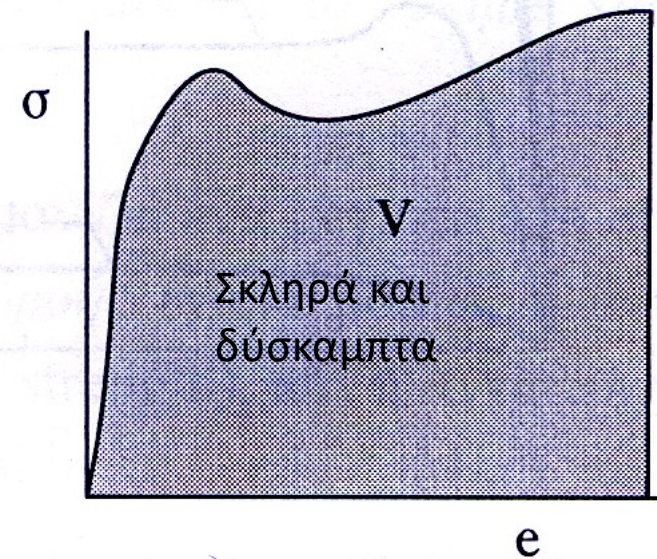
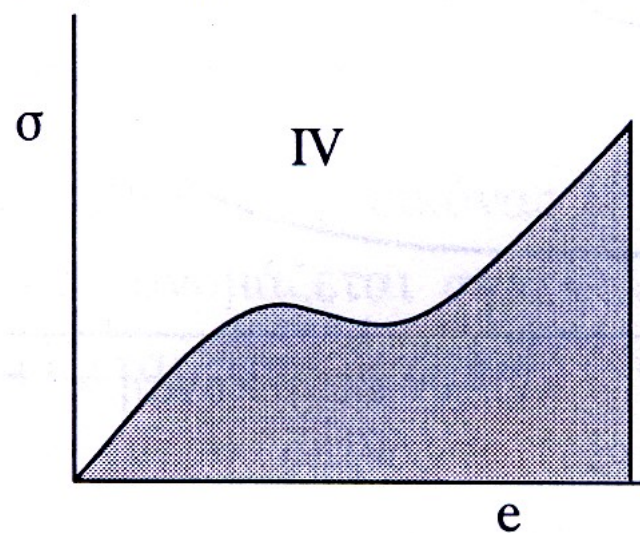
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



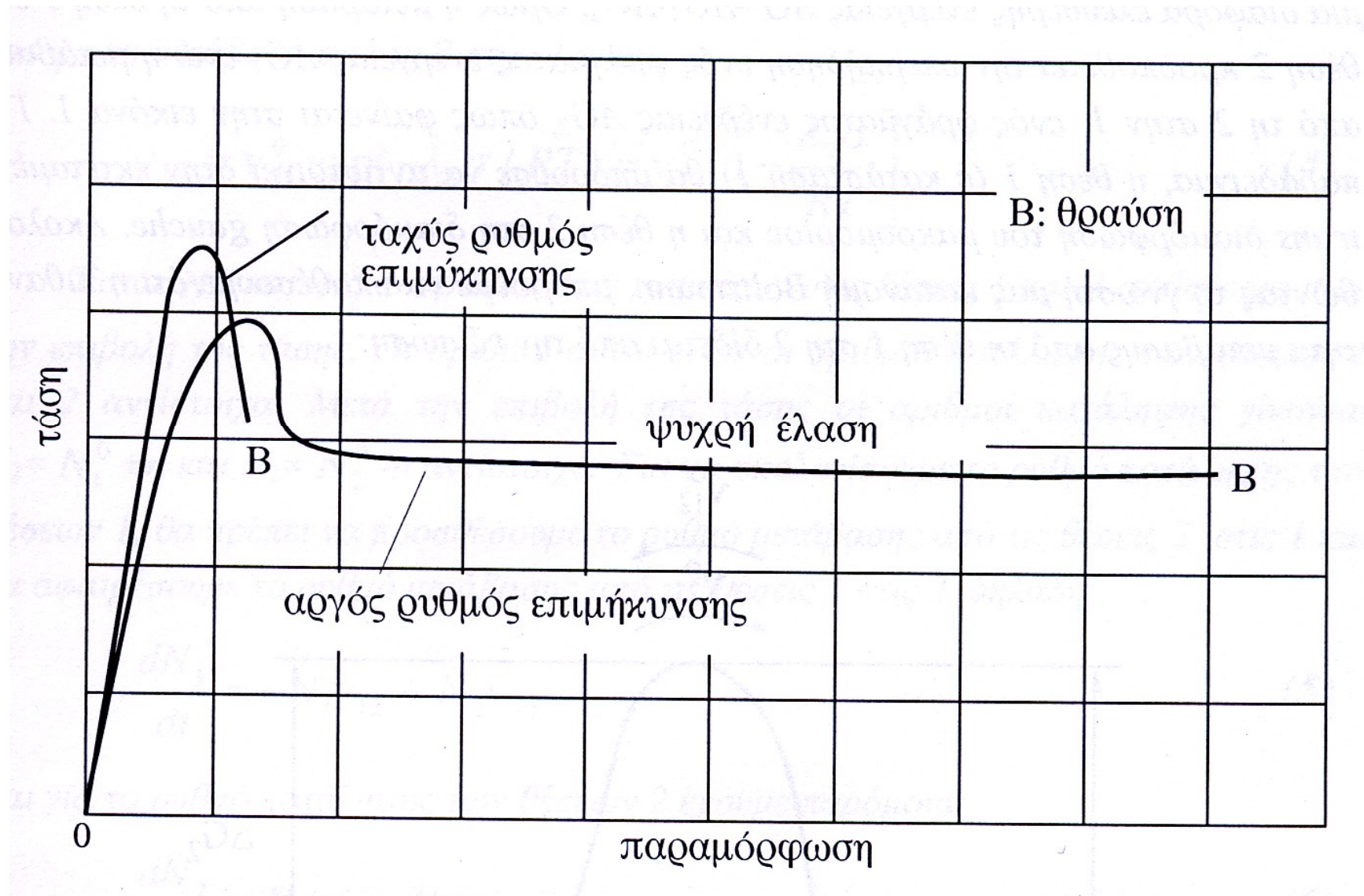
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



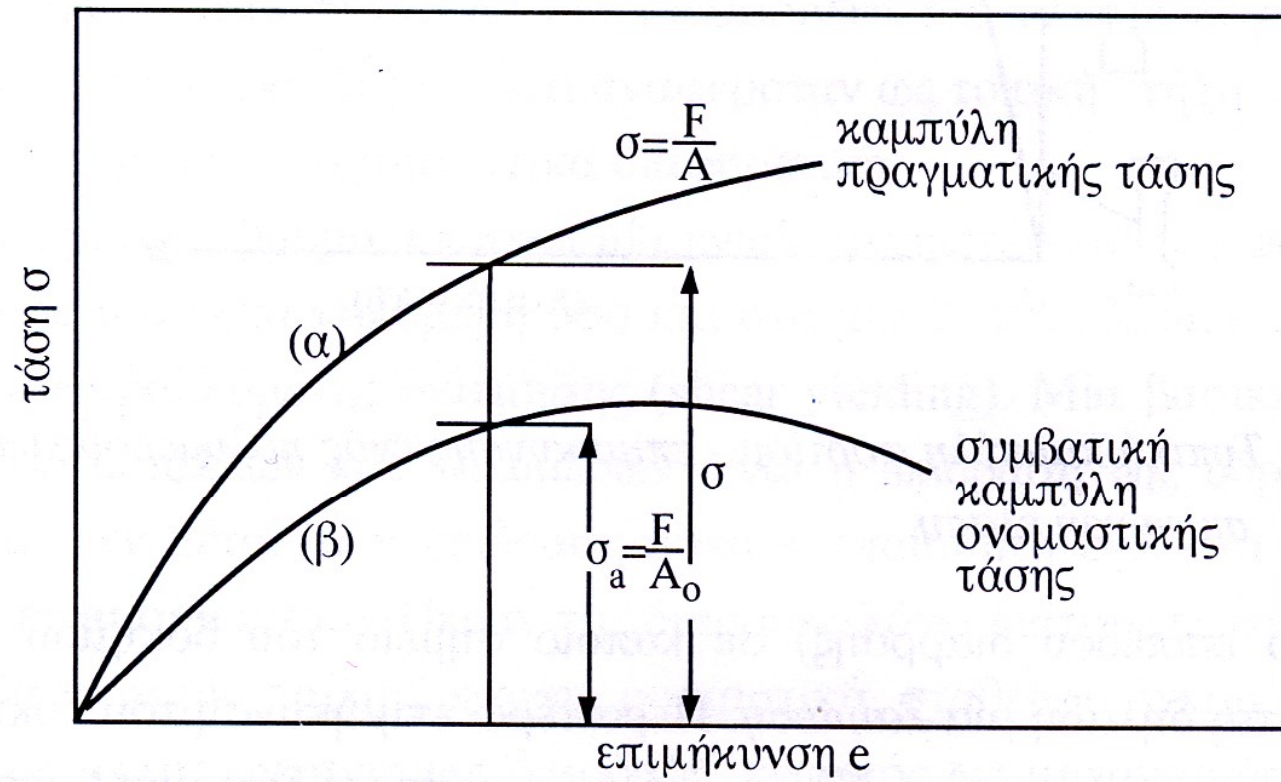
Μαλακά και
δύσκαμπτα



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

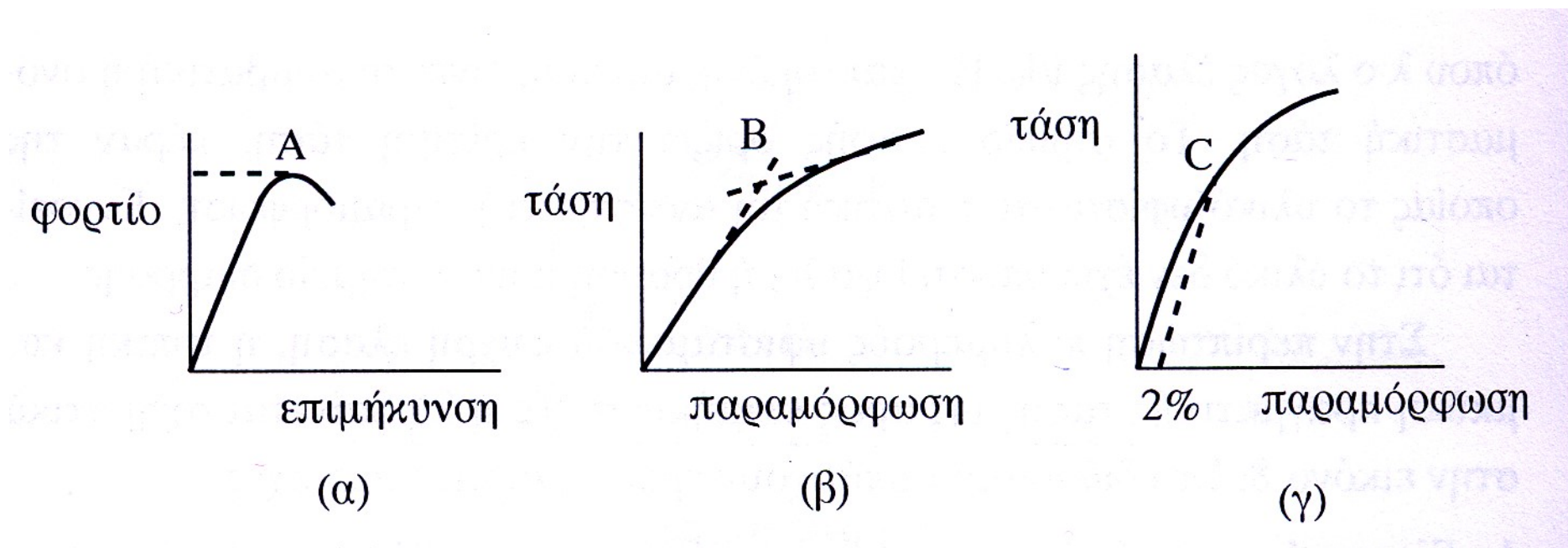


Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η τάση διαρροής όταν η καμπύλη εμφανίζει μέγιστο ορίζεται ως η τάση που αντιστοιχεί σε αυτό το μέγιστο. Όταν η καμπύλη δεν εμφανίζει μέγιστο τότε η τάση διαρροής ορίζεται από το σημείο τομής των εφαπτομένων στο αρχικό και τελικό τμήμα της συμβατικής καμπύλης. Εναλλακτικά προσδιορίζεται η αρχική κλίση και από ένα σημείο επιμήκυνσης (συνήθως 2%) άγεται παράλληλη γραμμή με κλίση ίση με την αρχική. Η τομή αυτής της γραμμής ορίζει την πρακτική τάση διαρροής.



Δυναμικές Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση, *DMA*, (Dynamic Mechanical Analysis) είναι μια θερμοανλυτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των υλικών ως συνάρτηση του χρόνου, της θερμοκρασίας ή της συχνότητας παραμόρφωσης.

Ειδικότερα, με την τεχνική αυτή μελετάται η συμπεριφορά των υλικών όταν αυτά υπόκεινται σε παραμόρφωση (ή τάση) εξαιτίας της εφαρμογής περιοδικής ημιτονοειδούς τάσης (ή παραμόρφωσης) ορισμένης συχνότητας ή εύρους συχνοτήτων, ενώ μεταβάλλεται η θερμοκρασία ή ισοθερμοκρασιακά ως συνάρτηση του χρόνου.

$$E^* = E' + iE''.$$

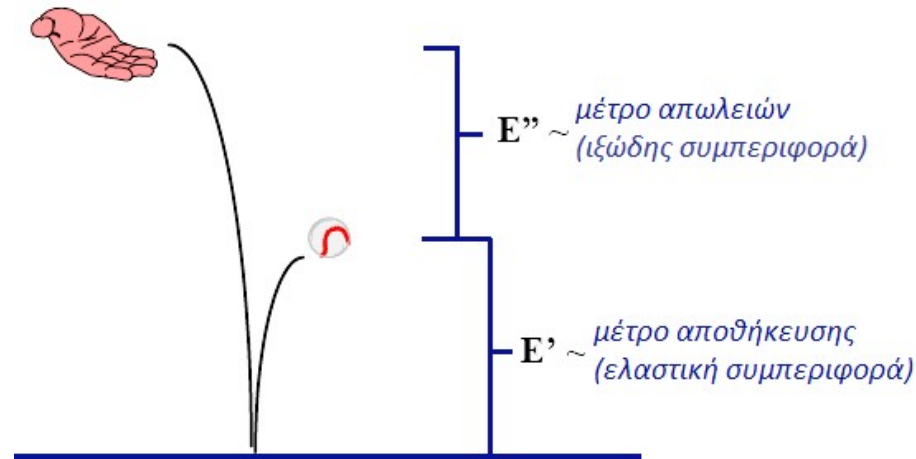
μέτρο αποθήκευσης, E' , (storage modulus)

μέτρο απωλειών, E'' , (loss modulus)

συντελεστής απωλειών, $\tan\delta$, (tangent delta),

$$\tan\delta = \frac{\text{μετρο απώλειας}}{\text{μετρο αποθηκευσης}} = \frac{E''}{E'}$$

Δυναμικές Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Με τη δυναμική μηχανική ανάλυση μπορούν να προσδιοριστούν μεταβάσεις που οφείλονται σε μοριακές κινήσεις, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , με 1000 φορές μεγαλύτερη ευαισθησία από αυτή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, καθώς επίσης και άλλες μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα όπως β -, γ - μεταβάσεις και η θερμοκρασία τήξης. Επίσης, μπορεί να προσδιοριστεί το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E^* καθώς και να μελετηθούν φαινόμενα όπως μελέτη του βαθμού κρυσταλλικότητας, της πυκνότητας των σταυροδεσμών, φαινομένων γήρανσης, κ.α

Δυναμικές Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

