

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ
ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΧΑΛΑΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Τ.Ε.Τ.Υ. 343

**Μ. Βαμβακάκη
Σ. Παρούτη
Κ. Χρυσοπούλου**

**Ηράκλειο
Σεπτέμβριος 2004**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδα
1. Εισαγωγή	3
2. Σύνθεση Χαλαρών Υλικών.....	8
2.1 Παρασκευή Ομοπολυμερούς Πολυστυρενίου με την Τεχνική Πολυμερισμού Μάζας Ελευθέρων Ριζών	8
2.2 Παρασκευή Τυχαίου Συμπολυμερούς Πολυστυρενίου- <i>co</i> - πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα) με τη Τεχνική Πολυμερισμού Διαλύματος Ελευθέρων Ριζών.....	18
2.3 Σύνθεση Κολλοειδών Σωματιδίων Πολυστυρενίου με την Τεχνική του Πολυμερισμού Γαλακτώματος	24
2.4 Παρασκευή Τυχαίου Πολυμερικού Πλέγματος Ακρυλαμιδίου.....	29
3. Χαρακτηρισμός Χαλαρών Υλικών.....	33
3.1 Προσδιορισμός Θερμικών Μεταβάσεων σε Πολυμερή με την Τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)	33
3.2 Μελέτη της Κατανομής Μοριακών Βαρών με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	42
3.3 Μελέτη της Θερμικής και Μηχανικής Αντοχής Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών με τις Τεχνικές της Θερμοσταθμικής (TGA) και Μηχανικής Ανάλυσης.....	53
3.4 Προσδιορισμός του Μεγέθους Σωματιδίων και Μελέτη των Ρεολογικών Ιδιοτήτων Κολλοειδών Συστημάτων με Οπτική Μικροσκοπία και Ιξωδομετρία	64

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο Εργαστήριο Χαλαρών Υλικών οι φοιτητές χρησιμοποιώντας ορισμένες βασικές εργαστηριακές τεχνικές, όργανα και συσκευές, θα παρασκευάσουν τέσσερα είδη χαλαρών υλικών και θα χαρακτηρίσουν τα υλικά τους ως προς το μέγεθος, τις μοριακές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητές τους.

Για την επιτυχή και ασφαλή εκτέλεση των ασκήσεων και την αποφυγή ατυχήματος απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή και συμμόρφωση όλων των φοιτητών προς ορισμένους βασικούς κανόνες. Γι' αυτό παρακαλούνται οι φοιτητές να μελετήσουν προσεκτικά το πρώτο μέρος αυτών των σημειώσεων που αναφέρεται στους κανόνες ασφαλείας στο εργαστήριο. Μεγάλης σημασίας σε ένα εργαστηριακό μάθημα είναι επίσης τόσο η λήψη σωστών σημειώσεων κατά τη διάρκεια του πειράματος όσο και η συγγραφή σωστών εργαστηριακών εκθέσεων μετά το πείραμα. Για περισσότερες λεπτομέρειες όσον αφορά τα θέματα αυτά οι φοιτητές παραπέμπονται στις αντίστοιχες ενότητες παρακάτω.

Τάξη και καθαριότητα: Στο εργαστήριο είναι σημαντική η διατήρηση της τάξης και της καθαριότητας έτσι ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος ατυχήματος. Τα γυάλινα σκεύη και τα εργαστηριακά όργανα πρέπει να είναι και να διατηρούνται καθαρά. Τα όργανα, η θέση εργασίας αλλά και οι κοινόχρηστοι χώροι πρέπει να καθαρίζονται μετά την εργασία και να αφήνονται στην κατάσταση που ήταν πριν το πείραμα. Τα στερεά απορρίμματα ρίχνονται στα ειδικά δοχεία απορριμμάτων ενώ τα ανόργανα υγρά (οξέα, βάσεις, υδατικά διαλύματα) χύνονται στο νιπτήρα αφού πρώτα αραιωθούν με άφθονο νερό. Οι οργανικοί διαλύτες, τα μονομερή, και τα διαλύματα πολυμερών απορρίπτονται στα ειδικά δοχεία υγρών αποβλήτων που βρίσκονται μέσα στις απαγωγούς εστίες.

Τα όργανα και τα αντιδραστήρια πρέπει να επιστρέφονται στην αρχική τους θέση αμέσως μετά τη χρησιμοποίησή τους. Τα υλικά που θα παρασκευασθούν σε κάποιο πείραμα και θα χαρακτηριστούν σε κάποιο άλλο, θα πρέπει να φυλάσσονται σε κατάλληλα μπουκαλάκια, στα οποία θα αναγράφεται το περιεχόμενο και το όνομα των κατόχων.

ΜΕΤΡΑ ΚΑΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Κανόνες Ασφαλείας

1. Διατηρείτε τη θέση εργασίας καθαρή και τακτοποιημένη. Τα όργανα/ σκεύη που χρησιμοποιείτε πρέπει επίσης να διατηρούνται καθαρά. Αυτό θα βοηθήσει στην ασφάλεια σας αλλά και στην επιτυχία των πειραμάτων σας.
2. Απαγορεύεται **αυστηρά** η λήψη τροφής και το κάπνισμα στο εργαστήριο.
3. Για τη δική σας ασφάλεια είναι **υποχρεωτική** η εργαστηριακή ποδιά και τα γυαλιά ασφαλείας καθόλη τη διάρκεια παραμονής σας στο εργαστήριο. Στις περιπτώσεις που εργάζεστε με τοξικές ουσίες που απορροφούνται από το δέρμα είναι υποχρεωτικό να φοράτε προστατευτικά γάντια.

4. Πρέπει να γνωρίζετε που βρίσκονται το κουτί πρώτων βοηθειών και οι πυροσβεστήρες και πώς λειτουργούν.
5. Πρέπει να γνωρίζετε ακριβώς τις ιδιότητες των χημικών που χρησιμοποιείτε. Πλήρη ενημέρωση πάνω σε αυτό πρέπει να απαιτείται από τους διδάσκοντες.
6. Μη μετακινείτε τα αντιδραστήρια από τη θέση τους ή αν αυτό κριθεί απαραίτητο βεβαιωθείτε ότι τα επιστρέψατε πίσω αμέσως μετά τη χρήση τους. Μην παίρνετε τα χημικά από το εργαστήριο. Σε καμία περίπτωση δεν μετακινείτε τα όργανα από τη θέση τους.
7. Η εργασία με επικίνδυνα αντιδραστήρια (τοξικά, εύφλεκτα) γίνεται **μόνο** στους απαγωγούς και τα αντιδραστήρια αυτά παραμένουν στην απαγωγό εστία σε όλες τις περιπτώσεις ενώ οι φιάλες που τα περιέχουν πρέπει να κλείνονται ερμητικά αμέσως μετά τη χρήση.
8. Η αναρρόφηση των χημικών με σιφόνιο γίνεται με τα ειδικά πουάρ και σε **καμία** περίπτωση δεν χρησιμοποιείται το στόμα για αυτό το λόγο.
9. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή ώστε οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που παίρνετε να μην είναι μεγαλύτερες από αυτές που χρειάζεστε. Μην επιστρέφετε χημικά που περίσσεψαν στις φιάλες των αντιδραστηρίων. Μη βάζετε σιφόνια και/ ή σταγονόμετρα στις φιάλες των αντιδραστηρίων.
10. Μην εισπνέετε τα χημικά και σε καμία περίπτωση μην τα δοκιμάζετε με το στόμα. Απαγορεύεται ο οργανοληπτικός έλεγχος των ουσιών. Αποφεύγετε την επαφή με τα χημικά και κρατάτε κλειστές τις φιάλες των αντιδραστηρίων όταν δεν χρησιμοποιούνται.
11. Μη θερμαίνετε πτητικές και εύφλεκτες ουσίες με γυμνή φλόγα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείτε τα υδρόλουτρα ή ελαιόλουτρα.
12. Μην κλείνετε φιάλες που θερμαίνετε ή που γίνεται αντίδραση η οποία εκλύει αέριο.
13. Καλύπτετε το γουδί κατά την κονιοποίηση για την αποφυγή τυχόν εκτινάξεων και την εισπνοή της ουσίας.
14. Το στόμιο του δοκιμαστικού σωλήνα όπου πραγματοποιείται το πείραμα δεν πρέπει να είναι στραμμένο προς τον πειραματιστή ή άλλο άτομο που βρίσκεται εκεί κοντά.
15. Ελέγχετε ότι οι ηλεκτρικές συσκευές που χρησιμοποιείτε είναι σε καλή και ασφαλή κατάσταση και απομακρύνετε τα καλώδια από τις θερμαντικές επιφάνειες κατά τη χρήση τους.
16. Μην πετάτε στερεά απορρίμματα στους νεροχύτες, αλλά στα ειδικά δοχεία απορριμμάτων. Στο νεροχύτη χύνονται μόνο τα υδατικά διαλύματα και αμέσως μετά χύνεται άφθονο νερό. Τα υγρά ορατικά απόβλητα αποχύνονται στα ειδικά δοχεία που βρίσκονται μέσα στις απαγωγούς εστίες.
17. Προσέχετε ιδιαίτερα τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιείτε. Τα σπασίματα είναι όχι μόνο ακριβά αλλά εμπεριέχουν και κινδύνους για ατυχήματα.
18. Προσοχή κατά τη χρήση των επιστημονικών οργάνων. Να ακολουθείτε πάντα τις οδηγίες χρήσης τους.
19. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στις βαλβίδες ρύθμισης της πίεσης κατά τη χρήση των κυλίνδρων αερίων και των δοχείων υγρού αζώτου.
20. Απαιτείται προσοχή στην ανάγνωση των ενδείξεων των συσκευών, τόσο κατά την προετοιμασία μιας μέτρησης, όσο και κατά τη διάρκεια αυτής.
21. Στο τέλος κάθε πειράματος καθαρίζετε τη θέση εργασίας σας, τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήσατε καθώς και τους κοινόχρηστους πάγκους και όργανα. Πριν φύγετε από

το εργαστήριο βεβαιωθείτε ότι έχετε κλείσει όλες τις παροχές νερού, ρεύματος, αερίων και τις φιάλες των αντιδραστηρίων.

22. Για την αποφυγή ατυχημάτων ελέγχετε διπλά ότι χρησιμοποιείτε το σωστό αντιδραστήριο και ότι χρησιμοποιείτε σωστά τον εξοπλισμό του εργαστηρίου.
23. Να αναφέρετε **αμέσως όλα** τα ατυχήματα, ακόμη και τα πιο ασήμαντα, στον υπεύθυνο του εργαστηρίου.
24. Μη δοκιμάζετε πειράματα εκτός των σημειώσεων του εργαστηρίου.
25. Να είστε προσεκτικοί και συγκεντρωμένοι στην εργασία σας. Να φέρεστε με επαγγελματισμό και υπευθυνότητα σεβόμενοι τον εαυτό σας και τους συναδέλφους σας.

Πρώτες Βοήθειες

1. Σε περίπτωση πυρκαγιάς στο εργαστήριο το νερό δεν ενδείκνυται πάντα ως το μέσο κατάσβεσης. Αν προκληθεί φωτιά απομακρύνετε αμέσως όλες τις εύφλεκτες ουσίες, διακόψτε την παροχή ρεύματος και καλύψτε τη φωτιά με υγρό ύφασμα ή άμμο ή χρησιμοποιήστε τον πυροσβεστήρα.
2. Σε περίπτωση ηλεκτροπληξίας διακόψτε αμέσως την παροχή ρεύματος.
3. Προσοχή στα οξέα και τις βάσεις. Εάν έρθουν σε επαφή με το δέρμα ή τα μάτια σας πλύνετε τα με άφθονο νερό και συμβουλευτείτε τον υπεύθυνο.
4. Ιδιαίτερη προσοχή στους οργανικούς διαλύτες και τα άλλα οργανικά αντιδραστήρια. Τα περισσότερα είναι τοξικά και ιδιαίτερα επικίνδυνα. Αν σε οποιαδήποτε περίπτωση έρθουν σε επαφή με τα μάτια ή το δέρμα σας συμβουλευτείτε αμέσως τον υπεύθυνο.
5. Σε περίπτωση εισπνοής δηλητηριωδών ατμών μεταφέρετε το άτομο σε ανοιχτό χώρο και χορηγήστε οξυγόνο. Αν οι ατμοί είναι όξινοι μπορεί να γίνει ελαφρά χορήγηση αμμωνίας.
6. Σε περίπτωση εγκαύματος επαλείψτε με αιθανόλη ή διάλυμα πικρικού οξέος ή αλοιφή από το φαρμακείο και επιδέστε.
7. Αν τραυματιστείτε από σπασμένα γυαλιά πλένετε το τραύμα με αραιό οξυζενέ ή αιθανόλη, επαλείψτε με βάμμα ιωδίου και επιδέστε με γάζα ή επίδεσμο που θα βρείτε στο φαρμακείο του εργαστηρίου.
8. Σε κάθε περίπτωση ατυχήματος διατηρείστε την ψυχραιμία σας και ειδοποιήστε αμέσως κάποιον από τους υπευθύνους του εργαστηρίου.

ΠΡΟΤΥΠΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΣΗΜΕΙΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΝΑΦΟΡΩΝ

Προγραμματισμός Εργασίας

Ο φοιτητής πρέπει **οπωσδήποτε** να έχει μελετήσει εκ των προτέρων την άσκηση ως προς το θεωρητικό και πειραματικό της μέρος και να έχει κατανοήσει την/τις τεχνικές που θα εφαρμόσουν.

Πριν το πείραμα, γίνεται κάποιο σύντομο τεστ που έχει ως σκοπό τον έλεγχο της κατανόησης από το φοιτητή των βασικών εννοιών, του σκοπού και της σημασίας της άσκησης.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος πρέπει να γίνει ο καλύτερος δυνατός προγραμματισμός ώστε να πραγματοποιηθεί σωστά, ολοκληρωμένα αλλά και προπάντων με ασφάλεια η άσκηση.

Στο τέλος του πειράματος ο φοιτητής αφήνει αντίγραφο όλων των πρωτογενών πειραματικών αποτελεσμάτων που πήρε και φέρνει αναφορά της άσκησης σύμφωνα με το παρακάτω πρότυπο **πριν** την επόμενη άσκηση. Παράταση για την παράδοση των αναφορών δίνεται μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις ενώ η αδικαιολόγητη καθυστέρηση έχει επιπτώσεις στη βαθμολογία της άσκησης.

Πρότυπο Εργαστηριακών Σημειώσεων

Η λήψη σωστών εργαστηριακών σημειώσεων είναι πρωταρχικής σημασίας στο εργαστήριο. Σημειώσεις γραμμένες με σαφή και συστηματικό τρόπο επιτρέπουν τον εύκολο έλεγχο της ακρίβειας των αποτελεσμάτων που παρουσιάζουν αλλά και την αναδρομή και κατανόηση των δεδομένων μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα. Η συγγραφή τους γίνεται σε ειδικό τετράδιο σημειώσεων (με διπλά φύλλα) και χρησιμοποιείται στυλό (όχι μολύβι) ενώ αντίγραφα τους δίνονται στους υπευθύνους πριν την αποχώρηση από το εργαστήριο. Η σωστή λήψη σημειώσεων θα βοηθήσει τους φοιτητές στη συγγραφή των εργαστηριακών αναφορών των ασκήσεων που θα ακολουθήσει.

Στο εργαστηριακό τετράδιο οι σημειώσεις περιλαμβάνουν:

- α) Τον τίτλο του πειράματος, την ημερομηνία διεξαγωγής του και τα ονόματα των ερευνητών (σημειώσεις χωρίς ονόματα δεν λαμβάνονται υπόψη από τον διδάσκοντα).
- β) Τα χημικά αντιδραστήρια, συσκευές και όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα και οποιαδήποτε ιδιαιτερότητα παρουσιάστηκε κατά τη χρήση τους.
- γ) Τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν κατά το πείραμα. Σημειώνουμε τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων, τους υπολογισμούς για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων, τους όγκους που μετρήθηκαν, τα βάρη που ζυγίστηκαν και οποιαδήποτε άλλα στοιχεία κατά τη διαδικασία παρασκευής.
- δ) Οι συνθήκες του πειράματος όπως θερμοκρασία, πίεση, pH, χρόνοι κλπ, και τα βήματα που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος.
- ε) Τα πρωτογενή αποτελέσματα που λήφθηκαν κατά το πείραμα. Ενδείξεις οργάνων, χρώματα που παρατηρήθηκαν, κλπ. Σημειώνονται επίσης τυχόν μετρήσεις που δεν είναι αξιόπιστες (και ο λόγος της μη αξιοπιστίας τους).
- στ) Παρατηρήσεις και επισημάνσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια του πειράματος και ιδιαίτερα αν αυτές δεν ήταν αναμενόμενες ή αυτονόητες. Οι παρατηρήσεις αυτές πιθανόν να επηρέασαν το αποτέλεσμα του πειράματος και γι' αυτό θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη και να συζητηθούν στην αντίστοιχη ενότητα στην έκθεση της άσκησης.

Πρότυπο Έκθεσης των Ασκήσεων

(σύμφωνα με επιστημονικό άρθρο, ευανάγνωστη, επιθυμητή η χρήση Η/Υ, όλα τα φύλλα της αναφοράς να είναι αριθμημένα σωστά σελιδοποιημένα και δεμένα)

Τίτλος Άσκησης
Όνομα Φοιτητή
Τμήμα

Περίληψη. Περιγράφονται σύντομα ο σκοπός του πειράματος και οι βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν (όχι πάνω από 5-10 γραμμές).

Εισαγωγή. Σύντομη περιγραφή της αρχής της μεθόδου, του θεωρητικού υπόβαθρου της άσκησης των βασικών εννοιών των τεχνικών και της σημασίας του πειράματος. Γίνεται εξήγηση των όρων και των συντομογραφιών που θα χρησιμοποιηθούν παρακάτω, και σύγκριση με παρόμοιες τεχνικές. Στην εισαγωγή σε καμία περίπτωση δεν γίνεται αντιγραφή του θεωρητικού μέρους των σημειώσεων σας.

Πειραματικό μέρος. Περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να επαναληφθεί από οποιονδήποτε.

Αποτελέσματα και Συζήτηση. Παρουσιάζονται οι πίνακες των αποτελεσμάτων, τα στατιστικά στοιχεία και τα διαγράμματα. Όλοι οι πίνακες και τα διαγράμματα πρέπει να είναι αριθμημένα και να έχουν τίτλο που να περιγράφει τι περιέχουν. Αναλύονται λεπτομερώς και εξηγούνται τα αποτελέσματα της άσκησης και συγκρίνονται με βάση τις θεωρητικές τους τιμές.

Συμπεράσματα. Σύντομη περιγραφή. Εκτίμηση της απόδοσης της τεχνικής και της ποιότητας των αποτελεσμάτων.

Βιβλιογραφία Παραθέτονται τα βιβλία, άρθρα και άλλα συγγράμματα από τα οποία αντλήθηκαν οι πληροφορίες που αναφέρθηκαν στην αναφορά. Αναφέρουμε μόνο τις βιβλιογραφικές πηγές που πραγματικά χρησιμοποιήθηκαν.

2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΧΑΛΑΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

2.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΜΑΖΑΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

2.1.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

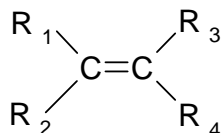
Σκοπός της άσκησης αυτής είναι η παρασκευή ομοπολυμερούς πολυστυρενίου με την τεχνική του πολυμερισμού μάζας με ελεύθερες ρίζες και ο υπολογισμός της απόδοσης της αντίδρασης.

2.1.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πολυμερισμός Μάζας

Κατά τον πολυμερισμό μάζας (Bulk Polymerization) μέσα στον αντιδραστήρα βρίσκονται μόνο το μονομερές, το πολυμερές και ο εκκινητής (αν πρόκειται για αλυσιδωτό πολυμερισμό). Έτσι, ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα προϊόντα παράλληλα όμως, εμφανίζει και τις μεγαλύτερες δυσκολίες για τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Μη προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε τοπικά θερμά σημεία με πολλά ανεπιθύμητα συνεπακόλουθα, όπως τη διάσπαση του προϊόντος πολυμερούς, τη διεύρυνση της κατανομής μοριακών βαρών και, σε ακραίες περιπτώσεις, ακόμη και σε καταστροφικά υψηλές επιταχύνσεις της αντίδρασης. Εξαιτίας αυτών των προβλημάτων ο πολυμερισμός μάζας δε χρησιμοποιείται συχνά σε αλυσιδωτούς πολυμερισμούς. Παρόλα αυτά χρησιμοποιείται σε ορισμένες περιπτώσεις αλυσιδωτών πολυμερισμών αιθυλενίου, στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Ο πολυμερισμός μάζας μπορεί να διεξάγεται είτε με ανάδευση ή χωρίς ανάδευση.

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση το μηχανισμό που ακολουθούν: τους σταδιακούς πολυμερισμούς ή πολυμερισμούς πολυσυμπύκνωσης και τους αλυσιδωτούς πολυμερισμούς ή πολυμερισμούς προθήκης. Για τη σύνθεση πολυμερών με αλυσιδωτό πολυμερισμό χρησιμοποιούνται κυρίως μονομερή που περιέχουν ένα τουλάχιστο διπλό δεσμό. Τα μονομερή αυτά έχουν το γενικό τύπο:



όπου R_i , μπορεί να είναι υδρογόνο ή μία οποιαδήποτε άλλη ομάδα.

Κατά τους αλυσιδωτούς πολυμερισμούς λαμβάνουν χώρα τρία στάδια, η έναρξη, η πρόοδος (διάδοση) και ο τερματισμός. Για την έναρξη χρησιμοποιείται ένα μόριο που ονομάζεται εκκινητής του πολυμερισμού και ο οποίος μπορεί να δώσει μία ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν ή ένα ανιόν τα οποία και ενεργοποιούν τα μόρια του μονομερούς και ξεκινάει η αντίδραση του πολυμερισμού. Ανάλογα με το είδος του εκκινητή και τη δραστική ομάδα που δίνει ο πολυμερισμός χαρακτηρίζεται ως πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, κατιοντικός ή ανιοντικός. Κατά την πρόοδο του πολυμερισμού προστίθενται διαδοχικά μόρια μονομερούς στα ενεργοποιημένα μονομερή και σχηματίζονται οι μακρομοριακές αλυσίδες. Τέλος στο στάδιο του τερματισμού λαμβάνει χώρα η απενεργοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων και σταματάει η ανάπτυξή τους.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα στάδια του αλυσιδωτού πολυμερισμού ελευθέρων ριζών.

Έναρξη

Παρουσία ενός εκκινητή, η έναρξη μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα σε δύο επιμέρους στάδια. Αρχικά ο εκκινητής, I, διασπάται δίνοντας ελεύθερες ρίζες, R[•], σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται από το σύστημα του εκκινητή είναι γνωστές και ως *πρωτογενείς ελεύθερες ρίζες* και πρέπει να αντιδράσουν με μόρια μονομερών ώστε να γίνει έναρξη του πολυμερισμού. Επομένως, το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την προσθήκη ενός μορίου μονομερούς, M, στην αρχική ρίζα, R[•], δίνοντας ένα ριζικό αλυσίδα:



Η αντίδραση του δεύτερου σταδίου είναι στερεοειδική και το ριζικό αλυσίδα που προκύπτει είναι σταθερότερο λόγω της στερεοχημικής παρεμπόδισης των χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχει.

Για την παραγωγή των ελευθέρων ριζών R[•] χρησιμοποιούνται συνήθως ενώσεις (εκκινητές), όπως το βενζοϋλοϋπεροξειδίο (BPO) ή το άζω-δισ-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN), τα οποία με απορρόφηση ενέργειας (θερμότητα, υπεριώδη ακτινοβολία κ.α.) διασπώνται σύμφωνα με την παραπάνω γενική αντίδραση (1).

Η αντίδραση αυτή, για τους εκκινητές που προαναφέρθηκαν, είναι πολύ πιο βραδεία από την αντίδραση έναρξης του πολυμερισμού, και συνεπώς η ταχύτητά της καθορίζει και την έναρξη του πολυμερισμού. Άρα, η ταχύτητα έναρξης του πολυμερισμού, R_i, θα είναι:

$$R_i = 2k_{df} [I] \quad (3)$$

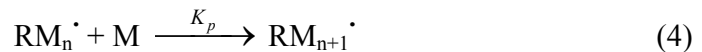
όπου: ο παράγοντας 2 εισάγεται διότι από τη διάσπαση ενός μορίου εκκινητή προκύπτουν δύο ελεύθερες ρίζες.

f είναι το ποσοστό των παραγόμενων ελευθέρων ριζών που **συμμετέχει** στην έναρξη του πολυμερισμού (αντίδραση 2).

[I] η συγκέντρωση του εκκινήτη και k_d η σταθερά ταχύτητας διάσπασης αυτού.

Πρόδος

Το στάδιο της διάδοσης περιλαμβάνει τη ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας με ταχύτατη διαδοχική προσθήκη μορίων μονομερούς στο ενεργό κέντρο. Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε προσθήκη μονομερούς είναι της τάξης του χιλιοστοδευτερολέπτου (msec), επομένως αρκετές εκατοντάδες προσθήκες μονομερών μπορούν να λάβουν χώρα σε λίγα δευτερόλεπτα. Η αύξηση του πολυμερικού μορίου μπορεί να παρασταθεί με την ακόλουθη γενική αντίδραση:



Όπως και στο δεύτερο στάδιο του μηχανισμού έναρξης, έτσι και στο μηχανισμό διάδοσης η αντίδραση είναι στερεοειδική.

Η δραστικότητα των ελευθέρων μακροριζών είναι ανεξάρτητη από το μήκος της αλυσίδας και επομένως η ταχύτητα προόδου του πολυμερισμού δίνεται από τη σχέση:

$$R_p = k_p [M][M \cdot] \quad (5)$$

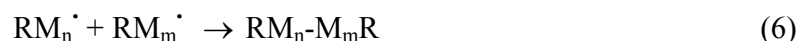
όπου [M] είναι η συγκέντρωση του διαθέσιμου μονομερούς

ενώ $[M \cdot]$ είναι η συγκέντρωση των ελευθέρων μακροριζών στον αντιδραστήρα

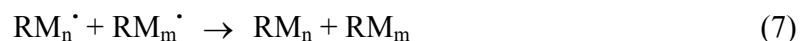
Τερματισμός

Σ' αυτό το στάδιο της αντίδρασης σταματάει η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας. Ο τερματισμός του αλυσωτού πολυμερισμού γίνεται με διμοριακή αντίδραση ανάμεσα σε ένα ζεύγος ριζικών αλυσίδας. Οι πιο συχνοί μηχανισμοί τερματισμού είναι ο τερματισμός με *συνδυασμό/συνένωση (combination)* και ο τερματισμός με *διαφοροποίηση/ανακατανομή (disproportionation)*.

Στον τερματισμό με συνδυασμό ενώνονται δύο αναπτυσσόμενες πολυμερικές αλυσίδες και σχηματίζουν ένα μόριο πολυμερούς:



Στον τερματισμό με διαφοροποίηση ένα άτομο υδρογόνου αποσπάται από τη μία αναπτυσσόμενη πολυμερική αλυσίδα και προσκολλάται στην άλλη:



Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό δύο πολυμερικών μορίων, ένα με κορεσμένη τελική ομάδα και ένα με ακόρεστη. Επίσης είναι αξιοσημείωτο πως στον τερματισμό με διαφοροποίηση οι αλυσίδες έχουν τμήμα του εκκινητή στο ένα άκρο τους, ενώ στην περίπτωση του τερματισμού με συνδυασμό τα μόρια του πολυμερούς έχουν τμήμα του εκκινητή και στα δύο άκρα τους.

Γενικά, και οι δύο αντιδράσεις συνεισφέρουν στον τερματισμό του πολυμερισμού, αλλά με διαφορετική συμμετοχή κάθε φορά. Ο βαθμός συμμετοχής τους εξαρτάται από το είδος του μονομερούς και από τις συνθήκες πολυμερισμού.

Η πρόοδος του πολυμερισμού σταματά όταν δύο ελεύθερες ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους (συνένωση ριζών), ή όταν ένα άτομο υδρογόνου μεταφερθεί από μια μακρόριζα σε μια άλλη (ανακατανομή).

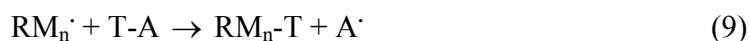
Επομένως η ταχύτητα τερματισμού του πολυμερισμού (R_t) θα δίνεται από τη σχέση:

$$R_t = 2k_t[M^*]^2 \quad (8)$$

όπου: $k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$

Μεταφορά δραστηκότητας

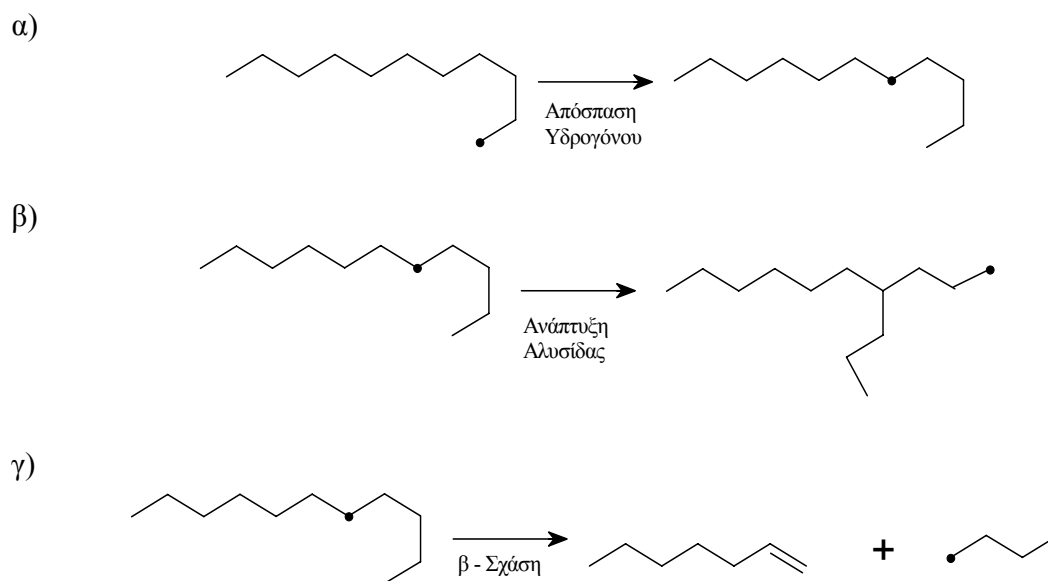
Εκτός από τον τερματισμό με συνδυασμό ή διαφοροποίηση, υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις που σταματούν την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας. Είναι δυνατό, λοιπόν, οι ελεύθερες ρίζες να μεταφέρονται, με κάποιο τρόπο, από την αυξανόμενη αλυσίδα σε ένα άλλο μικρότερο κατά κανόνα μόριο. Τέτοια μόρια μπορεί να είναι το μονομερές, ο διαλύτης, ο εκκινητής, ειδικά μέσα μεταφοράς, ή ακόμη κι ένα μόριο πολυμερούς. Από τα μόρια αυτά θα αρχίσει η αύξηση ενός νέου μακρομορίου με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Συνέπεια αυτής της μεταφοράς της δραστηκότητας είναι ο περιορισμός της αύξησης του μακρομορίου (μικρότερος μέσος βαθμός πολυμερισμού) αλλά χωρίς μείωση του συνολικού ρυθμού πολυμερισμού. Η αντίδραση μεταφοράς της δραστηκότητας μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



όπου T μπορεί να είναι διαλύτης, μονομερές, εκκινητής, πολυμερές, μέσο μεταφοράς αλυσίδας, παρεμποδιστής ή σχεδόν οποιοδήποτε συστατικό της αντίδρασης.

Η μεταφορά της αλυσίδας στο μονομερές δημιουργεί μία ρίζα, που περιέχει διπλό δεσμό και η οποία με περαιτέρω διάδοση δίνει πολυμερική αλυσίδα με ακραίο διπλό δεσμό. Η αντίδραση μεταφοράς της αλυσίδας με μικρά μόρια μονομερούς έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

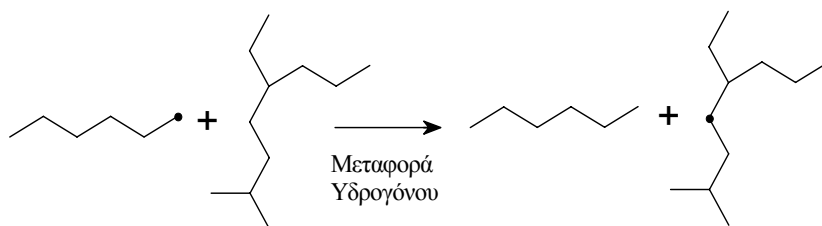
Εξίσου σημαντική είναι και η μεταφορά αλυσίδας στο πολυμερές που οδηγεί σε σχηματισμό διακλαδισμένων πολυμερικών αλυσίδων. Η μεταφορά μπορεί να γίνει ενδομοριακά (intramolecularly) (Σχήμα 1α), οπότε ονομάζεται μηχανισμός “χτυπήματος σκελετού” (back-biting), και οδηγεί στο σχηματισμό διακλαδώσεων μικρού μήκους (Σχήμα 1β) ή ακόμη και σε σχάση της αλυσίδας (β-σχάση) προς σχηματισμό oligομερούς και μίας νέας ρίζας (Σχήμα 1γ). Σ’ αυτή την περίπτωση, το μοριακό βάρος του πολυμερούς που σχηματίζεται δεν επηρεάζεται από τη μεταφορά αλυσίδας. Η μεταβολή της δομής της αλυσίδας, όμως, έχει σημαντική επίδραση σε άλλες ιδιότητες του πολυμερούς.



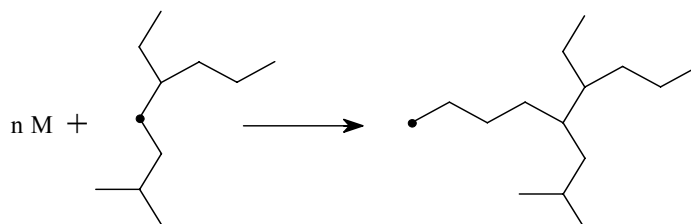
Σχήμα 1: α) Μηχανισμός ενδομοριακής μεταφοράς αλυσίδας στο πολυμερές.
β) Σχηματισμός διακλαδώσεων μικρού μήκους.
γ) Σχηματισμός oligομερούς με ακραίο διπλό δεσμό.

Όταν η μεταφορά της αλυσίδας πραγματοποιηθεί διαμοριακά (intermolecularly) σχηματίζονται διακλαδώσεις μεγάλου μήκους στα μόρια του πολυμερούς. Αυτού του είδους η μεταφορά αλυσίδας έχει σαν αποτέλεσμα τον πρόωρο τερματισμό μιας αυξανόμενης αλυσίδας (Σχήμα 2α) και την επανενεργοποίηση μιας “νεκρής” αλυσίδας στην οποία δημιουργείται μια διακλάδωση μεγάλου μήκους (Σχήμα 2β). Αυτό έχει σα συνέπεια τη διεύρυνση της κατανομής μοριακού βάρους. Αυτές οι αλλαγές στη δομή της αλυσίδας καθώς και στο εύρος της κατανομής μοριακού βάρους αναπόφευκτα έχουν τεράστια επίδραση και στις ιδιότητες του πολυμερούς.

α)



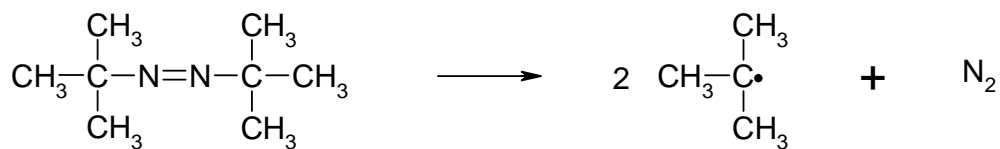
β)



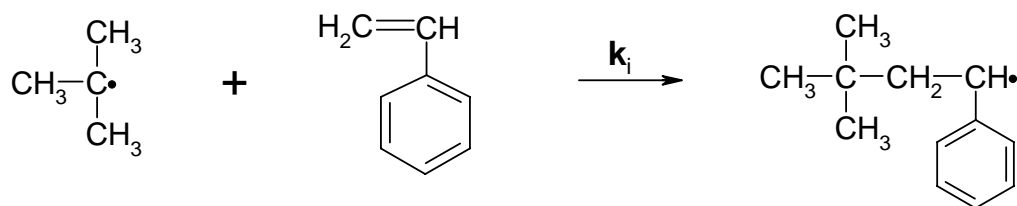
Σχήμα 2: α) Μηχανισμός διαμοριακής μεταφοράς αλυσίδας στο πολυμερές (1^ο στάδιο).
β) Μηχανισμός διαμοριακής μεταφοράς αλυσίδας στο πολυμερές (2^ο στάδιο).

Στη συνέχεια παρατίθενται τα προαναφερθέντα στάδια για την περίπτωση του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών του στυρενίου με εκκινητή AIBN:

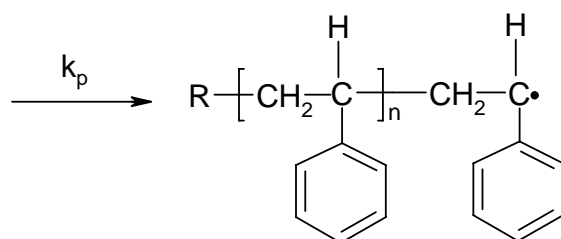
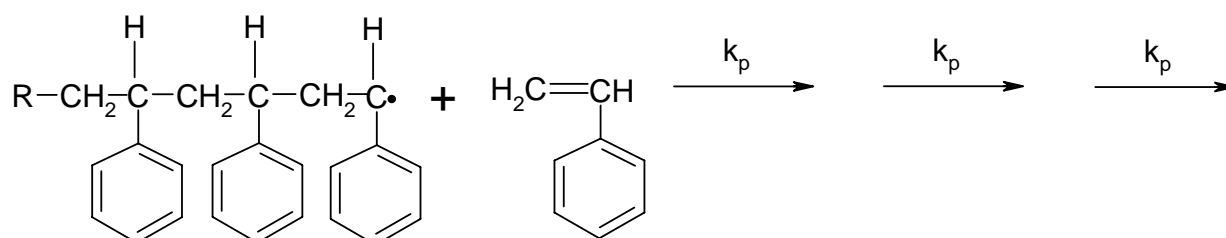
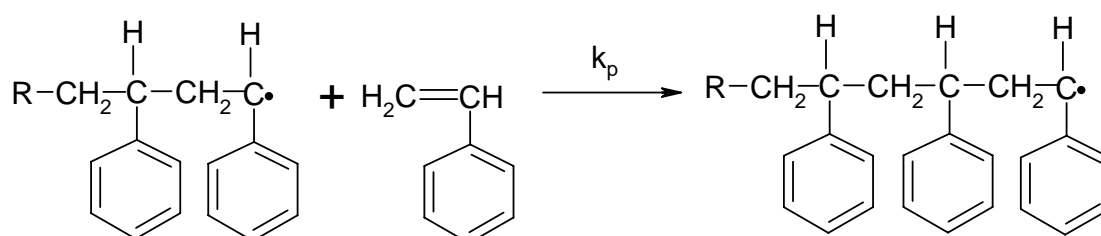
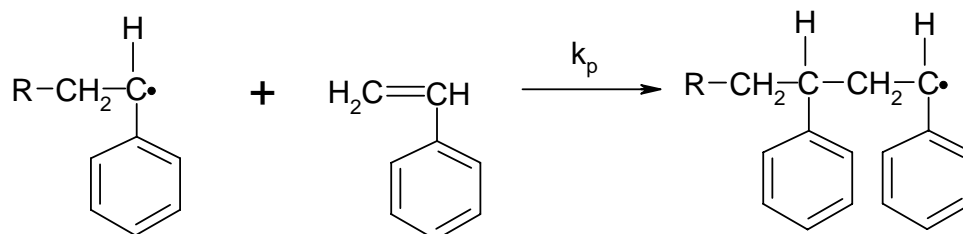
Έναρξη



AIBN

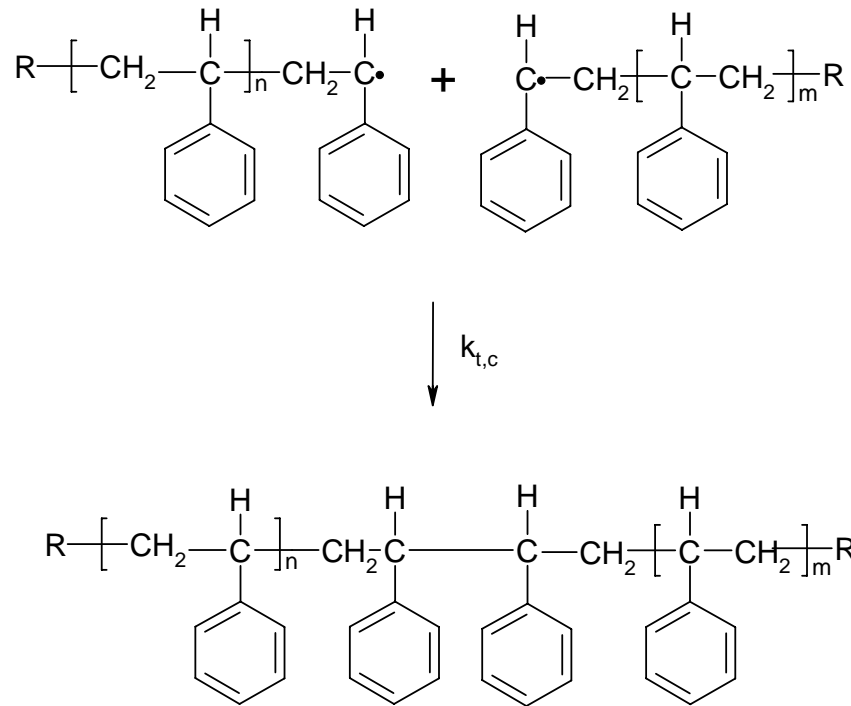


Πρόδος

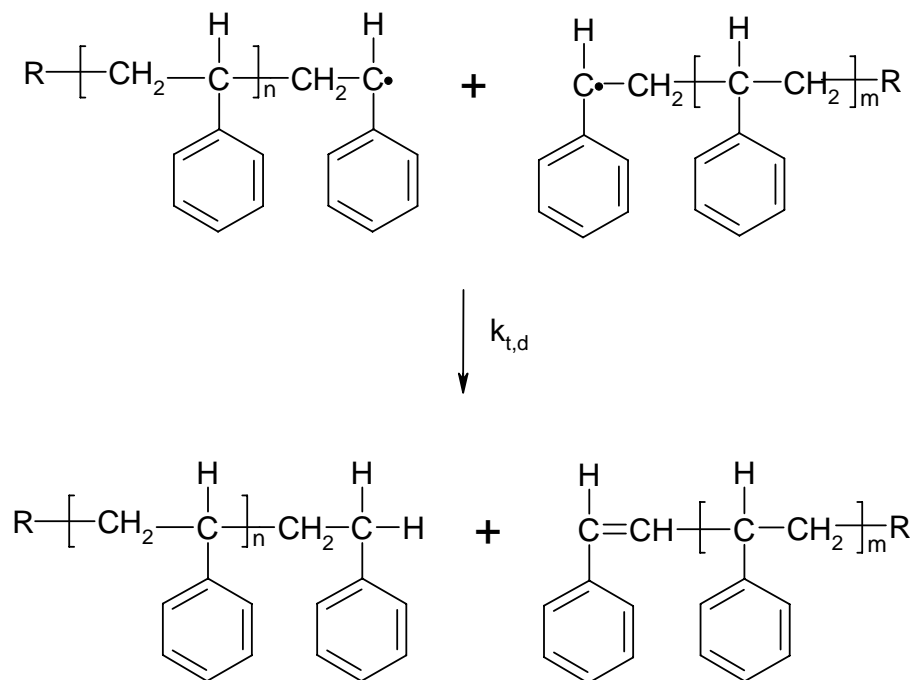


Τερματισμός

Τερματισμός με συνένωση (combination) μακροριζών



Τερματισμός με ανακατανομή (disproportionation) μακροριζών



2.1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Μονομερές: Στυρένιο (S)

Εκκινητής: Άζω-δισ-ισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN)

Διαλύτες: Εξάνιο

Τολουόλιο

Διαδικασία

Αρχικά βάζετε το υδατόλουτρο να θερμανθεί στους 80 °C. Σε μπουκαλάκι των 22 mL προστίθενται με ακρίβεια 5 mL μονομερούς (στυρένιο) και ο εκκινητής (2 wt/v % ως προς μονομερές). Η φιάλη κλείνεται με λαστιχένιο πώμα, αναδεύεται καλά σε πλάκα ανάδευσης μέχρι να διαλυθεί ο εκκινητής στο μονομερές και διοχετεύεται αέριο άζωτο για 10 λεπτά για να απομακρυνθεί το οξυγόνο που δρα ως παρεμποδιστής του πολυμερισμού. Στη συνέχεια η φιάλη της αντίδρασης θερμαίνεται στους 80 °C στο υδρόλουτρο για 2 ώρες. Στο σημείο αυτό ετοιμάζεται μία δεύτερη αντίδραση ακολουθώντας την ίδια ακριβώς διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω με μόνη διαφορά ότι τώρα θα χρησιμοποιήσετε 1 wt/v % εκκινητή ως προς μονομερές. Η αντίδραση αυτή τοποθετείται επίσης στο υδατόλουτρο και αφήνεται για 2 ώρες. Μετά το πέρας των δύο ωρών κάθε φιάλη ψύχεται με κρύο νερό. Κατόπιν ανοίγεται η φιάλη, το μίγμα αραιώνεται με 15 mL τολουολίου και αναδεύεται καλά μέχρι να διαλυθεί το πολυμερές. Το προϊόν ανακτάται ποσοτικά και καθαρίζεται με τη μέθοδο της καταβύθισης σε ένα μη διαλύτη (εξάνιο) σε δεκαπλάσια ποσότητα αυτής του διαλύματός του. Για το σκοπό αυτό το διάλυμα του πολυμερούς αποχύνεται αργά (στάγδην) σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει το εξάνιο, υπό συνεχή ανάδευση. Το καταβυθισμένο πολυμερές απομονώνεται με απόχυση του υπερκείμενου υγρού ή με διήθηση του αιωρήματος του πολυμερούς και το στερεό που προκύπτει τοποθετείται σε προζυγισμένο ποτήρι ζέσεως και στη συνέχεια για ξήρανση σε φούρνο στους 60 °C μέχρι σταθερού βάρους. Με ζύγιση του τελικού προϊόντος γίνεται ο υπολογισμός της απόδοσης της αντίδρασης με βάση την εξίσωση:

$$\% \text{ απόδοση} = \frac{\text{ποσοτητα που παρηχθει}}{\text{ποσοτητα που επρεπε να παραχθει θεωρητικα}} \times 100$$

Υπολογίστε την απόδοση για κάθε μία από τις αντιδράσεις που κάνατε και συγκρίνετε τα αποτελέσματα.

2.1.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γράψτε τα στάδια πολυμερισμού του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με τη μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών.
2. Έστω δύο αντιδράσεις πολυμερισμού ελευθέρων ριζών με τις ίδιες αρχικές ποσότητες αντιδραστηρίων που στη μία λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός τερματισμού με συνένωση και στη δεύτερη ο μηχανισμός τερματισμού με διαφοροποίηση. Σε ποια από τις δύο αντιδράσεις θα περιμένατε να πάρετε τελικό προϊόν με μεγαλύτερο μήκος αλυσίδων και γιατί; Πώς επηρεάζει το μήκος των αλυσίδων η αρχική συγκέντρωση του εκκινητή.
3. Αν η αντίδραση πολυμερισμού γινόταν στους 50 °C πως περιμένετε να επηρεαστεί η αντίδραση;
4. Τι πλεονεκτήματα και τι μειονεκτήματα έχει η μέθοδος πολυμερισμού ελευθέρων ριζών έναντι του ανιοντικού πολυμερισμού.

2.1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Καραγιαννίδης, Γ.Π., Σιδερίδου, Ε.Δ., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1999.

Lovell P.A., *Free Radical Polymerization in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Ed. Lovell P.A., El-Aasser M.S., Wiley-Interscience, 1997.

Odian G., *Principles of Polymerization*, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1981.

Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.

Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.

2.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΥΧΑΙΟΥ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ-co-ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ) ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

2.2.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην άσκηση αυτή θα παρασκευασθεί συμπολυμερές πολυστυρενίου-co-πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα) με την τεχνική του πολυμερισμού διαλύματος με ελεύθερες ρίζες υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

2.2.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Συμπολυμερή

Τα περισσότερα εμπορικά πολυμερή είναι προϊόντα συμπολυμερισμού δύο ή περισσότερων μονομερών με διαφορετικές ιδιότητες. Η χρήση των μιγμάτων μονομερών στοχεύει στη ρύθμιση των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος, όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , η φυσική δομή των διακλαδισμένων ή των δικτυωμένων συμπολυμερών κ.τ.λ. Ειδικότερα τέτοια συμπολυμερή χρησιμοποιούνται σε πλαστικά υψηλής αντοχής, αφρούς, καλλυντικά αλλά και σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές ως βιοσυμβατοποιητές, σταθεροποιητές κολλοειδών συστημάτων και αιωρημάτων, ως μεταφορείς φαρμακευτικών ουσιών, κ.α.

Με το συμπολυμερισμό παράγονται προϊόντα των οποίων οι ιδιότητες εξαρτώνται όχι μόνο από την κατανομή του μοριακού βάρους και τη συχνότητα εμφάνισης διακλαδώσεων, αλλά και από τη σύσταση της αλυσίδας και την κατανομή των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας. Τα χαρακτηριστικά αυτά των συμπολυμερών τα οποία μπορούν να ελεγχθούν κατά τη σύνθεση τους συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην ευρεία χρήση τους όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Οι αντιδράσεις έναρξης, μεταφοράς αλυσίδας και τερματισμού του πολυμερισμού μπορούν να επηρεάσουν τον ρυθμό πολυμερισμού, την κατανομή του μοριακού βάρους και το βαθμό διακλάδωσης.

Ακόμη και στην απλούστερη περίπτωση των δύο μονομερών, μπορεί να προκύψει μια ποικιλία τύπων συμπολυμερών και μπορούν να διακριθούν πέντε σημαντικοί τύποι (Σχήμα 1): τα *στατιστικά*, τα *εναλλασσόμενα*, τα *συσταδικά*, τα *ενοφθαλμισμένα* και τα *στερεοσυσταδικά* συμπολυμερή.

Τα στατιστικά συμπολυμερή σχηματίζονται όταν οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στην πολυμερική αλυσίδα κατά έναν εντελώς τυχαίο τρόπο. Τα εναλλασσόμενα συμπολυμερή δημιουργούνται όταν ίσος αριθμός μορίων μονομερών ενσωματώνονται στη μακροάλυσο με έναν κανονικά εναλλασσόμενο τρόπο. Τα συσταδικά προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στη μακροάλυσο ως συστάδες μορίων των μονομερών. Τα ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή είναι επίσης συσταδικά με τη διαφορά ότι οι συστάδες μορίων του ενός μονομερούς διευθετούνται ως διακλαδώσεις κατά μήκος της ομοπολυμερικής αλυσίδας του άλλου μονομερούς, ενώ τα στερεοσυσταδικά είναι μια ειδική κατηγορία συσταδικών

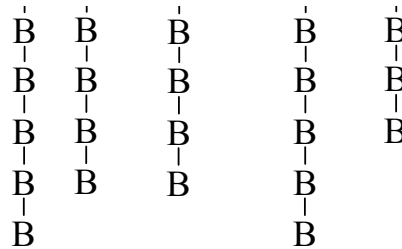
συμπολυμερών, τα οποία σχηματίζονται από ένα μονομερές και η διαφορά της κάθε συστάδας είναι η τακτικότητα τους. Τα συσταδικά και τα ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή έχουν την ικανότητα να εμφανίζουν μικροφασικό διαχωρισμό λόγω της ασυμβατότητας των δύο συσταδών, δηλαδή να σχηματίζουν δομές με περιοχές όπου επικρατεί το ένα από τα δύο συστατικά τους (Σχήμα 2). Το είδος της δομής και το χαρακτηριστικό μέγεθος της καθορίζονται από τη σύσταση και το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς αντίστοιχα.

α) Στατιστικά ή Τυχαία συμπολυμερή: **-A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B-A-B-B-B-**

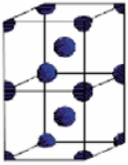
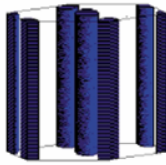
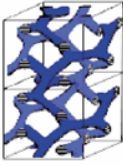
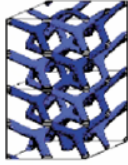

β) Εναλλασσόμενα συμπολυμερή: **-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-**

γ) Δισυσταδικά ή Αδρομερή συμπολυμερή: **-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-**

δ) Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή: **-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-**



Σχήμα 1: Τύποι Συμπολυμερών

Nature of patterns	Spheres (SPH) (3D)	Cylinders (CYL) (2D)	Double gyroid (DG) (3D)	Double diamond (DD) (3D)	Lamellae (LAM) (1D)
Space group	$Im\bar{3}m$	$p6mm$	$Ia\bar{3}d$	$Pn\bar{3}m$	pm
Blue domains: A block					
Volume fraction of A block	0-21%	21-33%	33-37%		37-50%

Σχήμα 2: Δομές Μικροφασικά Διαχωρισμένων Δισυσταδικών Συμπολυμερών

Ο τύπος του συμπολυμερούς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό της ιδιότητες του υλικού. Έτσι, τα στατιστικά και τα εναλλασσόμενα συμπολυμερή εμφανίζουν ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αντίστοιχων ομοπολυμερών των δύο συστατικών τους. Αντίθετα, τα συσταδικά και ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή μπορούν στην κατάσταση του μικροφασικού διαχωρισμού να διατηρήσουν κάποιες από τις ιδιότητες των αντίστοιχων ομοπολυμερικών συστάδων.

Ο τύπος του επιθυμητού συμπολυμερούς σε πολλές περιπτώσεις υπαγορεύει και τη μέθοδο πολυμερισμού που θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή του. Για παράδειγμα τυχαία συμπολυμερή μπορούν να συντεθούν και με τη μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών ενώ η σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών απαιτεί τη χρήση «ζωντανών» μεθόδων πολυμερισμού. Μία σημαντική παράμετρος για τη σύνθεση ενός τυχαίου συμπολυμερούς μέσω μίας αντίδραση πολυμερισμού ελευθέρων ριζών είναι ο λόγος δραστηριότητας των μονομερών που ορίζεται ως ο λόγος της σταθεράς αντίδρασης ομοπολυμερισμού προς την αντίστοιχη σταθερά αντίδρασης συμπολυμερισμού. Στην πράξη τυχαία συμπολυμερή προκύπτουν όταν οι λόγοι δραστηριότητας είναι παρόμοιοι κοντά στη μονάδα, ενώ σε αντίθετη περίπτωση που οι λόγοι διαφέρουν σημαντικά προκύπτουν συμπολυμερή με αλληλουχίες τυχαίες συστάδων.

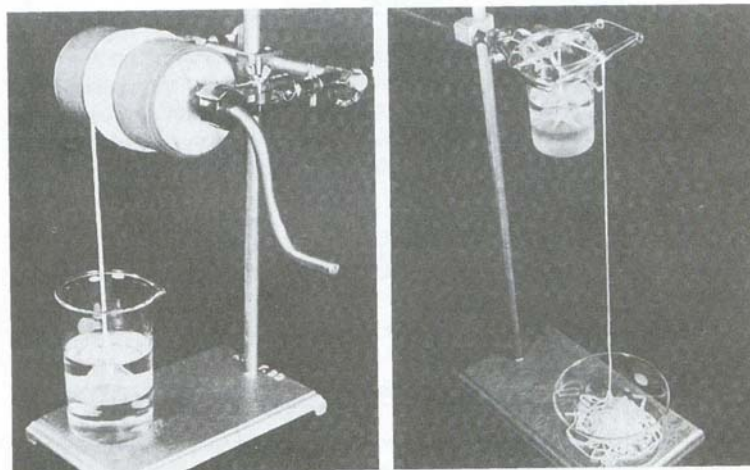
Η μελέτη της θερμοδυναμικής και της δυναμικής συμπολυμερικών συστημάτων αποτελεί ακόμη και σήμερα ένα τομέα μεγάλου ερευνητικού ενδιαφέροντος καθώς η γνώση που αποκομίζεται χρησιμοποιείται για την παραγωγή και βελτιστοποίηση πολλών εμπορικών προϊόντων τα οποία βασίζονται σε συμπολυμερή.

Πολυμερισμός Διαλύματος

Πολλά από τα προβλήματα και μειονεκτήματα του πολυμερισμού μάζας που περιγράφονται στην παράγραφο 2.1.2 λύνονται με τη διεξαγωγή του πολυμερισμού παρουσία διαλύτη. Στην περίπτωση αυτή του πολυμερισμού διαλύματος η αύξηση του ιξώδους του συστήματος είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τον πολυμερισμό μάζας και η απαγωγή θερμότητας γίνεται ευκολότερα. Σε όλους τους τύπους του πολυμερισμού διαλύματος το μονομερές είναι διαλυτό στο διαλύτη, ενώ το πολυμερές ή/και ο εκκινητής μπορούν να είναι είτε διαλυτά είτε αδιάλυτα. Οι τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί που προκύπτουν οδηγούν σε τεχνικές σημαντικά διαφορετικές μεταξύ τους.

Το πολυμερές πολυαιθυλένιο παρασκευάζεται με την τεχνική του πολυμερισμού διαλύματος, όπου όλα τα συστατικά αποτελούν μία ομοιογενή φάση. Παράδειγμα διαλυτού πολυμερούς αδιάλυτου εκκινητή αποτελεί ο σχηματισμός γραμμικού πολυαιθυλενίου σε χαμηλές πιέσεις (20-50 atm) σε αντιδραστήρες στερεάς κλίνης καταλύτη με τη διέλευση αραιού διαλύματος (2-4%) αιθυλενίου σε κορεσμένο υδρογονάνθρακα. Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα πολυμερισμού διαλύματος αδιάλυτου πολυμερούς είναι η διεπιφανειακή συμπίκνωση διοξυχλωριδίου και διαμίνης προς σχηματισμό πολυαμιδίου. Το διοξυχλωρίδιο διαλύεται σε έναν πυκνό διαλύτη, π.χ. τετραχλωροαιθυλένιο. Προστίθεται στη συνέχεια το υδατικό διάλυμα της διαμίνης, το οποίο σχηματίζει την ανώτερη φάση του συστήματος ως ελαφρύτερο. Στη διεπιφάνεια των δύο υγρών φάσεων σχηματίζεται σχεδόν αμέσως ένα στρώμα πολυαμιδίου. Η αντίδραση όμως σταματά λόγω της πολύ αργής διάχυσης των

αντιδρώντων δια μέσου του διεπιφανειακού στρώματος. Αν αφαιρεθεί προσεκτικά το στρώμα της διεπιφάνειας, τα δύο αντιδρώντα μονομερή έρχονται σε επαφή και συνεχίζουν τον πολυμερισμό με την επανεμφάνιση διεπιφανειακού στρώματος. Έτσι, μπορεί κανείς να τραβάει επί ώρες το «νήμα» από τη διεπιφάνεια (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Παρασκευή πολυαμιδίου

Στους πολυμερισμούς διαλύματος κατατάσσονται συνήθως και οι τεχνικές παραγωγής γραμμικού πολυαιθυλενίου είτε με καταλύτες Ziegler-Natta είτε με καταλύτες μεταλλικών οξειδίων σε φορείς σίλικας, αλουμίνας ή ζirkονίας, δεδομένου ότι και οι δύο αυτές τεχνικές απαιτούν έναν υδρογονανθρακικό διαλύτη.

Η παρουσία του διαλύτη στον πολυμερισμό διαλύματος έχει όμως και αρκετά μειονεκτήματα. Ο διαλύτης πρέπει να επιλεγεί με πολλή προσοχή για να αποφευχθεί το πρόβλημα της μεταφοράς αλυσίδας σε μόρια διαλύτη. Η απομάκρυνση του διαλύτη για τη λήψη καθαρού πολυμερούς μπορεί επίσης να είναι ένα σοβαρό πρόβλημα.

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι εφόσον το συμπολυμερές πολυστυρενίου-co-πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα) θα παρασκευαστεί με την τεχνική του πολυμερισμού διαλύματος με ελεύθερες ρίζες, ο μηχανισμός του πολυμερισμού είναι η ίδιος με αυτόν που αναφέρεται στην παράγραφο 2.1.2 στην οποία και να ανατρέξετε για περισσότερες λεπτομέρειες.

2.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Μονομερή:	Στυρένιο (S) Μεθακρυλικός βουτυλεστέρας (<i>n</i> BuMA) Σεβακούλοδιχλωριδίο Εξαμεθυλενοδιαμίνη
Εκκινητής:	Άζω-δισ-ισοβουτυλονιτρίλιο (AIBN)
Διαλύτες:	Τολουόλιο Μεθανόλη

Διαδικασία

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

Στη μονόλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL προστίθενται με τη σειρά και σε ίση ποσότητα τα μονομερή (20 % κ.ο. διάλυμα), ο εκκινητής, AIBN (2% κ.β. ως προς τα μονομερή) και τέλος 25 mL διαλύτης τολουόλιο. Η φιάλη κλείνεται με λαστιχένιο πώμα, το οποίο δεν επιτρέπει την είσοδο του αέρα, αναδεύεται καλά και ακολουθεί απαέρωση του παραπάνω διαλύματος για να απομακρυνθεί το οξυγόνο (που δρα ως παρεμποδιστής του πολυμερισμού) με χρήση αερίου αζώτου. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 80 °C και αφήνεται στη θερμοκρασία αυτή για 2 ώρες υπό ανάδευση. Έπειτα, το διάλυμα ψύχεται σε υδατόλουτρο και ακολουθεί καταβύθιση του πολυμερούς (όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.1.3) σε δεκαπλάσια ποσότητα μεθανόλης, από αυτή του διαλύματος, και απομόνωσή του τελικού προϊόντος.

Τέλος το πολυμερές τοποθετείται σε φούρνο για ξήρανση στους 60 °C μέχρι σταθερού βάρους και υπολογίζεται η απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού.

Επίσης να γραφούν τα στάδια της αντίδρασης πολυμερισμού που λαμβάνει χώρα και ο συντακτικός τύπος του συμπολυμερούς.

Διφασικός Πολυμερισμός Πολυσυμπύκνωσης (Παρασκευή Νάυλον 6-10)

Διαλύστε 1.5 mL σεβακούλοδιχλωριδίου σε 50 mL τετραχλωροαιθυλένιο σε ποτήρι ξέσεως των 250 mL. Σε χωριστό ποτήρι ζέσεως των 100 mL διαλύστε 2.27 g εξαμεθυλενοδιαμίνη σε 25 mL νερού και αφού διαλυθεί μεταγγίστε το πάνω στο διάλυμα του διχλωριδίου με προσοχή έτσι ώστε να μην αναμειχθούν οι δύο στοιβάδες. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στην ακρίβεια των ποσοτήτων των αντιδρώντων καθώς η αντίδραση είναι στοιχειομετρική και περίσσεια του ενός από τα δύο έχει ως αποτέλεσμα τον πρόωρο τερματισμό του πολυερισμού. Μολις σχηματιστεί στην διεπιφάνεια των δύο φάσεων η μεμβράνη του

πολυμερούς ανασύρεται με τη βοήθεια σπάτουλας γύρω από την οποία τυλίγεται αργά με τη μορφή κορδονιού. Όταν εξαντληθούν τα μονομερή σταματά η δημιουργία του κορδονιού (παραγωγή πολυμερούς) οπότε απομακρύνεται η μάζα του πολυμερούς που συγκεντρώθηκε πάνω στη σπάτουλα και πλένεται πολλές φορές με υδατικό διάλυμα ακετόνης (50%) ξηραίνεται στο φούρνο και ζυγίζεται ώστε να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης. Επίσης να γράψετε την αντίδραση παρασκευής του νάυλον 6-10.

2.2.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- Υπολογίστε την κατά βάρος σύσταση του τελικού προϊόντος στα δύο μονομερή καθώς και την αναλογία moles των δύο μονομερών για καθεμία από τις παραπάνω αντιδράσεις.
- Αν οι λόγοι δραστηριότητας δύο μονομερών A και B είναι r_A και r_B αντίστοιχα τι τύπος συμπολυμερούς περιμένετε να προκύψει στις παρακάτω περιπτώσεις:
 - $r_A = r_B = 0$
 - $r_A = r_B = \infty$
 - $r_A = r_B = 1$
- Γράψτε τα στάδια της αντίδρασης για να παρασκευάσετε ένα τυχαίο συμπολυμερές πολυαιθυλενίου-πολυπροπυλενίου
- Ποιος είναι ο ρόλος του διαλύτη στην αντίδραση πολυμερισμού;
- $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH} \xrightarrow{\Delta} \text{νάυλον 11}$

2.2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Καραγιαννίδης, Γ.Π., Σιδερίδου, Ε.Δ., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1999.
- Odian G., *Principles of Polymerization*, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1981.
- Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.
- Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.
- Bates, F.S. Fredrison, G.H., Block Copolymers – Designers of Materials, *Phys. Today*, **52**, 32, 1999.

2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟΥ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ

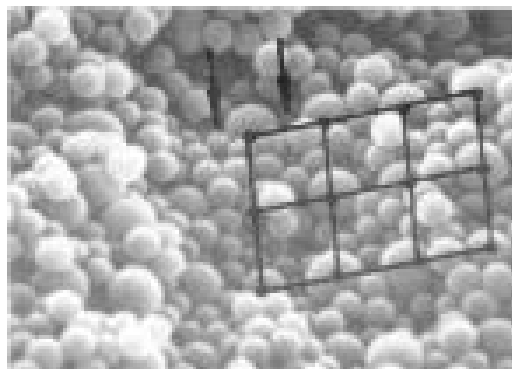
2.3.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της άσκησης είναι η σύνθεση κολλοειδών σωματιδίων πολυστυρενίου χρησιμοποιώντας την τεχνική του πολυμερισμού γαλακτώματος. Η τεχνική βασίζεται στη διασπορά αδιάλυτων στο νερό σταγόνων του μονομερούς με τη βοήθεια ενός γαλακτωματοποιητή, ενώ ο πολυμερισμός θα λάβει χώρα στα μικρότερου μεγέθους μικκύλια του γαλακτωματοποιητή.

2.3.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πολυμερισμός Γαλακτώματος

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος (emulsion polymerization) αποτελεί μία ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα τεχνική διεξαγωγής ορισμένων αλυσωτών πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Πρόκειται για μία ετερογενή αντίδραση, στην οποία ένα μονομερές ή μίγμα μονομερών διασπείρεται σε μία συνεχή φάση με τη βοήθεια ενός γαλακτωματοποιητή (αναφέρεται και ως σταθεροποιητής, επιφανειοδραστικό), και στη συνέχεια, παρουσία ενός υδατοδιαλυτού εκκινητή (διεγέρτης), γίνεται η έναρξη του πολυμερισμού. Το τελικό προϊόν αναφέρεται ως πολυμερικό γαλάκτωμα (polymer latex, δείτε Σχήμα 1) και χρησιμοποιείται σε υγρή μορφή χωρίς να προηγείται διαχωρισμός του πολυμερούς από το μέσο διασποράς. Ο πολυμερισμός γαλακτώματος έχει ευρύτατο πεδίο εφαρμογών και σήμερα είναι μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές για την παραγωγή εμπορικών πολυμερικών σωματιδίων μεγέθους 100-500 nm.



Σχήμα 1: Φωτογραφία με ηλεκτρονική μικροσκοπία ενός πολυμερικού γαλακτώματος.

Τα βασικά συστατικά που υπάρχουν σε ένα πολυμερισμό γαλακτώματος είναι τα μονομερή τα οποία είναι μη αναμείξιμα με τη συνεχή φάση, οι γαλακτωματοποιητές, ο εκκινητής και η συνεχής φάση (μέσο διασποράς). Όλα τα παραπάνω έχουν άμεση επίδραση στο ρυθμό πολυμερισμού καθώς επίσης και στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Πολλές φορές, υπάρχουν συστατικά που προστίθενται στο γαλάκτωμα μετά το πέρας του πολυμερισμού με σκοπό να τροποποιήσουν τις ρεολογικές του ιδιότητες ή να ενισχύσουν τη σταθερότητά του.

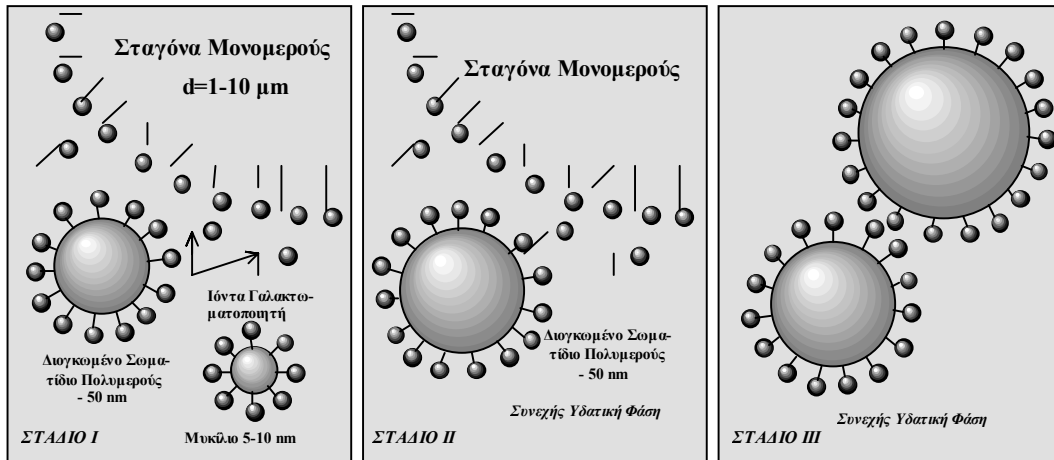
Αρχικά στο σύστημα πριν αρχίσει η αντίδραση (δεν έχει προστεθεί ο εκκινητής) υπάρχει η συνεχής φάση, το μονομερές και ο γαλακτωματοποιητής. Ο γαλακτωματοποιητής βρίσκεται κατανεμημένος σε τρεις διαφορετικές φάσεις. Εφόσον η συγκέντρωση του είναι άνω της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλιοποίησης το μεγαλύτερο μέρος του είναι υπό τη μορφή μικκυλίων ενώ ένα μέρος του είναι διαλυμένο στην υδατική φάση. Τέλος ένα μικρό μέρος είναι προσροφημένο στις σταγόνες μονομερούς.

Παρόμοια και το μονομερές κατανέμεται σε διάφορες φάσεις ανάλογα με την φύση του, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή. Έτσι, το μεγαλύτερο μέρος του μονομερούς (περίπου 95%) βρίσκεται με την μορφή σταγόνων διεσπαρμένων στην υδατική φάση, μια μικρότερη ποσότητα βρίσκεται διαλυτοποιημένη στα μικύλια του γαλακτωματοποιητή, ενώ τέλος ένα μέρος βρίσκεται διαλυμένο στην υδατική φάση. Το μέγεθος των σταγόνων μονομερούς εξαρτάται από το ρυθμό ανάδευσης.

Σύμφωνα με την ποιοτική εικόνα του Harkins ο πολυμερισμός γαλακτώματος περιλαμβάνει τρία διακριτά στάδια (Σχήμα 2). Στο στάδιο I, το κυρίαρχο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι η πυρηνοποίηση. Στην αρχή της αντίδρασης, το μονομερές διασπείρεται υπό μορφή σταγονιδίων, τα οποία γενικά έχουν διάμετρο 1-10μm. Η υδατική φάση περιέχει τον υδατοδιαλυτό εκκινητή, το γαλακτωματοποιητή και μικρή ποσότητα μονομερούς. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου σχηματίζονται τα πολυμερικά σωματίδια και ο βαθμός πολυμερισμού αυξάνεται με το χρόνο καθώς μεγαλώνει ο αριθμός των σωματιδίων. Ο τελευταίος σταθεροποιείται σε κάποια τιμή ίση με το 0.1% του αριθμού των μικυλίων που ήταν αρχικά παρόντα (10^{13} - 10^{15} σωματίδια ανά ml).

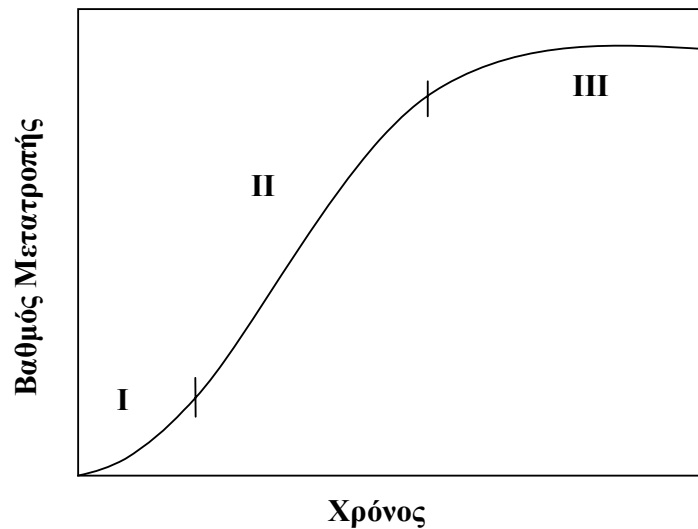
Το στάδιο I ολοκληρώνεται όταν έχει απορροφηθεί όλη η ποσότητα του γαλακτωματοποιητή από τα πολυμερικά σωματίδια. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα υδατοδιαλυτά μονομερή, όπως ο οξικός βινυλεστέρας, έχουν την τάση να ολοκληρώνουν το στάδιο I γρηγορότερα από ότι τα λιγότερα υδατοδιαλυτά μονομερή.

Κατά την έναρξη του σταδίου II ο βαθμός μετατροπής (Σχήμα 3) είναι κανονικά αρκετά χαμηλός (5-15%) και η περισσότερη ποσότητα του μονομερούς βρίσκεται ακόμη υπό μορφή σταγονιδίων. Κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου το μονομερές και οι ελεύθερες ρίζες των ολιγομερών διαχέονται στα διογκωμένα με μονομερές πολυμερικά σωματίδια, όπου λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός. Η συγκέντρωση του μονομερούς στα πολυμερικά σωματίδια παραμένει σταθερή λόγω της συνεχούς διάχυσης του μονομερούς στα σωματίδια μέσω της υδατικής φάσης από τις σταγόνες του μονομερούς. Ο ρυθμός πολυμερισμού είτε διατηρείται σταθερός είτε αυξάνεται ελάχιστα με το χρόνο κατά τη διάρκεια του σταδίου II. Το μέγεθος των πολυμερικών σωματιδίων αυξάνεται ενώ εκείνο των σταγόνων του μονομερούς μειώνεται. Το στάδιο II τερματίζεται όταν οι σταγόνες του μονομερούς εξαφανιστούν.



Σχήμα 2: Τα διάφορα στάδια του πολυμερισμού γαλακτώματος.

Η μετάβαση από το στάδιο II στο στάδιο III εξαρτάται από τη διαλυτότητα του μονομερούς στο νερό και τη διόγκωση των πολυμερικών σωματιδίων με μονομερές. Έτσι, όσο υψηλότερη είναι η διαλυτότητα του μονομερούς στο νερό τόσο χαμηλότερη τιμή έχει ο βαθμός μετατροπής στον οποίο συμβαίνει η μετάβαση. Για μονομερή με χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και χαμηλό κλάσμα όγκου όπως το βινυλοχλωρίδιο η μετάβαση πραγματοποιείται σε 70-80% μετατροπή, για στυρένιο και βουταδιένιο σε 40-50%, για μεθακρυλικό μεθυλεστέρα σε 25% και για τον οξικό βινυλεστέρα σε 15%.



Σχήμα 3: Τυπική σιγμοειδής καμπύλη βαθμού μετατροπής-χρόνου για μία αντίδραση πολυμερισμού γαλακτώματος.

Ο αριθμός των σωματιδίων παραμένει ο ίδιος στο στάδιο III, όπως και στο στάδιο II. Στο στάδιο III η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται με το χρόνο αφού έχουν εξαφανιστεί οι σταγόνες του μονομερούς από το σύστημα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση του μονομερούς στα πολυμερικά σωματίδια και ο ρυθμός πολυμερισμού να ελαττώνεται σταθερά. Συνήθως, επιτυγχάνονται τελικοί βαθμοί μετατροπής 100%.

Το τελικό προϊόν αποτελείται από σωματίδια υπομικροσκοπικής κλίμακας με διάμετρο 100-500 nm, δηλαδή κάτι ενδιάμεσο μεταξύ των μεγεθών των αρχικών μικυλίων και των αρχικών σταγόνων του μονομερούς. Αυτό αποτελεί και μία ένδειξη ότι ο πολυμερισμός γαλακτώματος δεν είναι μία απλή διαδικασία μετατροπής των σταγόνων του μονομερούς σε πολυμερικά σωματίδια.

2.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Μονομερές: Στυρένιο (S)

Εκκινητής: Υπερθεϊκό κάλιο ($K_2S_2O_8$)

Γαλακτωματοποιητής: Δωδεκυλο θειικό νάτριο (sodium lauryl sulfate)

Διαλύτης: Νερό

Μεθανόλη

Διαδικασία

Στην τρίλαιμη φιάλη πολυμερισμού των 500 mL, η οποία φέρει μηχανικό αναδευτήρα, τοποθετείται αρχικά καλά διαλυμένο διάλυμα 2 g γαλακτωματοποιητή δωδεκυλο θειικού νατρίου σε 100 mL απιονισμένο νερό. Στην συνέχεια προστίθενται 75 mL στυρένιο υπό συνεχή ανάδευση. Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml ετοιμάζεται υδατικό διάλυμα 25 ml του εκκινητή. Η ποσότητα του εκκινητή θα είναι 0.9 wt% του μονομερούς. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη διάλυση του εκκινητή και στην συνέχεια προστίθεται στην φιάλη. Ακολούθως, κλείνονται οι δύο λαιμοί της φιάλης με λαστιχένιο πώμα (ο πρώτος) και με τον ψυκτήρα (ο δεύτερος). Στον ψυκτήρα θα πρέπει να διερχεται νερό καθ' όλη την διάρκεια του πολυμερισμού. Ακολουθεί απαέρωση του συστήματος και στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 75°C, υπό συνεχή ανάδευση για 2 ώρες. Μετά την πρώτη μισή ώρα της αντίδρασης και κάθε μισή ώρα αφαιρείται δείγμα 10 mL για μετέπειτα πειράματα χαρακτηρισμού. Σε κάθε δείγμα που αφαιρείται, προστίθεται 1 mL υδατικού διαλύματος υδροκινόνης 0.02 wt% και τα δείγματα φυλλάσσονται στο ψυγείο. Στη συνέχεια σταματάει η θέρμανση, ανοίγεται η φιάλη και στο μίγμα προστίθενται 100 mL υδατικό διάλυμα $Al_2(SO_4)_3$ 2.5% κ.β. και το πολυμερές καταβυθίζεται. Το προϊόν ξεπλένεται δύο φορές με μεθανόλη και δύο φορές με απιονισμένο νερό και κατόπιν ξηραίνεται στο φούρνο στους 60°C μέχρι σταθερού βάρους και ζυγίζεται για τον προσδιορισμό της απόδοσης της αντίδρασης. Να γράψετε τον συντακτικό τύπο του πολυμερούς που απομονώσατε.

2.3.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Αν η συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή είναι μικρότερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλιοποίησης τι περιμένετε να συμβεί στην αντίδραση γαλακτώματος.
2. Ποιοι είναι οι δύο τρόποι σταθεροποίησης κolloειδών σωματιδίων και τι θα πρέπει να αλλάξετε στην αντίδραση που κάνατε για να μεταβάλλεται τον τρόπο σταθεροποίησης.
3. Αν κάθε σταγόνα του πολυστυρενίου που παρασκευάσατε έχει διάμετρο 100 nm, πυκνότητα 1.05 g/mL και αποτελείται από 2000 αλυσίδες υπολογίστε το μοριακό βάρος της κάθε αλυσίδας.

2.3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

El-Aasser M.S., *Emulsion Polymerization in An Introduction to Polymer Colloids*, Ed. Candau F. and Otewill R.H, Kluwer Academic Publishers, 1990.

El-Aasser M.S., Sudol E.D., *Features of Emulsion Polymerization in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Ed. Lovell P.A., El-Aasser M.S., Wiley-Interscience, 1997.

Gilbert R.G., *Emulsion Polymerization-A Mechanistic Approach*, Academic Press, 1995.

Καραγιαννίδης, Γ.Π., Σιδερίδου, Ε.Δ., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1999.

Lovell P.A., *Free Radical Polymerization in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Ed. Lovell P.A., El-Aasser M.S., Wiley-Interscience, 1997.

Odian G., *Principles of Polymerization*, Second Edition, Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1981.

Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.

Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.

Sudol E.D., Daniels E.S., El-Aasser M.S., *Overview of Emulsion Polymerization: Stepping Toward Prediction*, in *Polymer Latexes: Preparation, Characterization and Applications*, Ed. Daniels E.S., Sudol E.D., El-Aasser M.S., ACS Symp. Series 492, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.

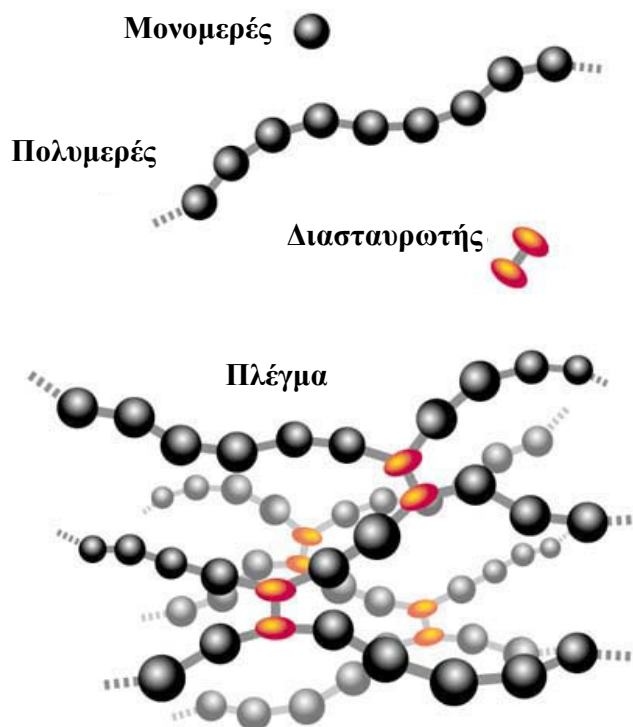
2.4 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΥΧΑΙΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΥ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ ΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟΥ

2.4.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της άσκησης αυτής είναι η σύνθεση ενός ιοντικού πολυμερικού υδροπλέγματος και ο προσδιορισμός του βαθμού διόγκωσής του σαν συνάρτηση του pH του μέσου διόγκωσης. Ο προσδιορισμός αυτός βασίζεται στη σύγκριση του βάρους του υδροπλέγματος μετά τη διόγκωση του σε υδατικό διάλυμα με το βάρος του ξηρού πλέγματος.

2.4.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πολυμερικά πλέγματα αποτελούνται από μακρομοριακές αλυσίδες οι οποίες είναι προσδεμένες μεταξύ τους και στα δύο άκρα (ελαστικές αλυσίδες) είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο (Σχήμα 1). Τα χημικά προσδεμένα πλέγματα δε διαλύονται σε κανένα διαλύτη αλλά διογκώνονται σε αυτούς και χαρακτηρίζονται ως gels. Τα τελευταία χρόνια τα πολυμερικά πλέγματα και η συμπεριφορά τους παρουσία διαλύτη έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω της πιθανής χρήσης τους σε πληθώρα εφαρμογών μερικές από τις οποίες αναφέρονται παρακάτω.



Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικού πλέγματος.

Χημικά προσδεδεμένα πλέγματα παρασκευάζονται είτε με πρόσδεση προσχηματισμένων πολυμερικών αλυσίδων με χρήση ακτινοβολίας ή υψηλής θερμοκρασίας είτε με τον συμπολυμερισμό μονομερών με ένα πολυδραστικό μόριο που είναι γνωστό ως διασταυρωτής (δισθενές, τρισθενές ή πολυσθενές μονομερές). Η πρώτη μέθοδος οδηγεί στο σχηματισμό πλεγμάτων με πολλές ανομοιογένειες ενώ ο αριθμός των διασταυρώσεων εξαρτάται από το ποσό της ακτινοβολίας ή το χρόνο θέρμανσης. Με τη δεύτερη μέθοδο παρασκευάζονται πιο ομοιογενή πλέγματα τον οποίων ο αριθμός των διασταυρώσεων εξαρτάται από το λόγο μονομερούς προς διασταυρωτή και καθορίζεται κατά τη σύνθεση του πλέγματος. Για τη σύνθεση των υδροπλεγμάτων με συμπολυμερισμό μονομερών και διασταυρωτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών που οδηγεί στο σχηματισμό τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων, είτε «ζωντανές» μέθοδοι πολυμερισμού που επιτρέπουν το σχηματισμό τόσο τυχαίων όσο και πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων. Πρότυπα πλέγματα σε αντίθεση με τα τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα χαρακτηρίζονται αυτά στα οποία οι αλυσίδες του πολυμερούς μεταξύ δύο διασταυρώσεων είναι ίδιου μήκους και επομένως ίδιου μοριακού βάρους.

Η πρώτη ώθηση στην ανάπτυξη των πολυμερικών πλεγμάτων δόθηκε από τον Tanaka το 1978 που βρήκε ότι τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλες αντιστρεπτές μεταβολές στον όγκο τους αποκρινόμενα σε μικρές αλλαγές του περιβάλλοντος τους (θερμοκρασία, pH, ιονική ισχύς, πίεση, ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο κ.α.). Έτσι ενώ υπό ορισμένες συνθήκες τα πολυμερικά πλέγματα μπορούν να απορροφήσουν μία μεγάλη ποσότητα ενός διαλύτη (πολλαπλάσια του αρχικού τους βάρους) και είναι διογκωμένα, με μία απλή αλλαγή των συνθηκών αποβάλλουν αυτό το διαλύτη και συρρικνώνονται.

Ο βαθμός διόγκωσης (ΒΔ) των πλεγμάτων ορίζεται ως το πηλίκο:

$$B\Delta = \frac{\text{βαρος διογκωμένου πλεγματος}}{\text{βαρος ξηρου πλεγματος}} \quad (1)$$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα λεγόμενα υδροπλέγματα τα οποία είναι πολυμερικά πλέγματα που διογκώνονται στο νερό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να προσροφούν νερό που είναι τις περισσότερες φορές εκατοντάδες φορές μεγαλύτερου βάρους από το βάρος του υδροπλέγματος και γι' αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως ως υπεραπορροφητικά μέσα (στη γεωργία, στις βρεφικές πάνες, κ.α.). Επίσης, είναι ενδιαφέροντα υλικά για εφαρμογές στην ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων, στην κατασκευή μεμβρανών με ελεγχόμενη διαπερατότητα, σε αισθητήρες, τεχνητούς μύες κλπ. Για τις χρήσεις αυτές πέρα από τους μεγάλους βαθμούς διόγκωσης σημαντικό ρόλο παίζει και η απόκριση των υλικών αυτών σε μεταβολές του περιβάλλοντος όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Τα πιο συνηθισμένα υδροπλέγματα που συνδυάζουν αυτές τις ιδιότητες είναι τα πλέγματα που βασίζονται σε πολυηλεκτρολύτες τα οποία έχουν πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες αποτελούνται από μονομερή που μπορούν να φορτιστούν υπό ορισμένες συνθήκες (ιοντικά πλέγματα). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μία απότομη αύξηση του βαθμού διόγκωσης τους στο νερό όταν φορτιστούν και έχουν βαθμούς διόγκωσης κατά πολύ μεγαλύτερους από τα μη ιοντικά υδροπλέγματα. Ο ΒΔ των πλεγμάτων πολυηλεκτρολυτών εξαρτάται πέρα από τον αριθμό των διασταυρώσεων και από το βαθμό ιοντισμού (BI) του πλέγματος και την ιοντική ισχύ

του διαλύματος. Έτσι αύξηση του ΒΙ του πλέγματος έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του ΒΔ του, ενώ η αύξηση της ιοντικής ισχύς του διαλύματος οδηγεί σε μείωση του ΒΔ ενός φορτισμένου πλέγματος λόγω της μείωσης των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των φορτισμένων μονάδων του μονομερούς (screening effect).

2.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

- Μονομερές: Μεθακρυλικό οξύ (ΜΑΑ)
 Εκκινητής: Υπερθειικό κάλιο ($K_2S_2O_8$)
 Διασταυρωτής: Μεθυλενοδισακρυλαμίδιο ($(H_2C=CHCONH)_2CH_2$)
 Διαλύτης: Νερό
 Επιταχυντής: Τετραμεθυλοαιθυλοδιαμίνη (TEMED)

Διαδικασία

Στο φιαλίδιο των 20 mL προστίθενται ένα μαγνητάκι, 2,5 g μονομερές (μεθακρυλικό οξύ, $MB=86$ g/mole), 0.025 g διασταυρωτή (μεθυλενοδισακρυλαμίδιο, 1 wt % ως προς το μονομερές), 0.025 g εκκινητής (υπερθειικό κάλιο, 1 wt % ως προς το μονομερές) και 12,5 mL διαλύτης (νερό). Το φιαλίδιο κλείνεται με λαστιχένιο πώμα, απαερώνεται με αέριο άζωτο για να απομακρυνθεί το οξυγόνο και τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL που περιέχει 30 mL νερό. Στη συνέχεια προστίθεται στο φιαλίδιο 0,1 mL επιταχυντής (TEMED) με σύριγγα. Το εξώθερμο της αντίδρασης μετράται αμέσως μετά την προσθήκη του επιταχυντή με θερμομότρο που τοποθετείται στο νερό που περιβάλλει τη φιάλη της αντίδρασης. Μόλις η θερμοκρασία του υδατόλουτρου αρχίσει να μειώνεται (μείωση 0,5-1 °C), ανοίγεται η φιάλη και από το πλέγμα κόβονται δείγματα μάζας ~ 0,5 g το καθένα. Έξι τέτοια δείγματα τοποθετούνται σε προζυγισμένα φιαλίδια των 20 mL και τα δείγματα ζυγίζονται με ακρίβεια. Στη συνέχεια ένα από αυτά τοποθετείται σε φούρνο για ξήρανση, ενώ στα υπόλοιπα προστίθεται διάλυμα NaOH 0,5 M έτσι ώστε σε καθένα από αυτά να επιτύχετε 10 %, 30 %, 50 %, 70 % και 100 % βαθμό ιοντισμού των μονάδων μονομερούς του πλέγματος αντίστοιχα. Συμπληρώνεται κάθε φιαλίδιο μέχρι συνολικού όγκου διαλύματος 18 mL και τα πλέγματα αφήνονται να διογκωθούν στο όξινο περιβάλλον μέχρι την επόμενη εργαστηριακή μέρα.

Επαναλαμβάνετε όλη την παραπάνω διαδικασία ακολουθώντας ακριβώς τα ίδια βήματα μόνο που τώρα χρησιμοποιείτε 0.125 g διασταυρωτή (μεθυλενοδισακρυλαμίδιο, 5 wt % ως προς το μονομερές).

Την επόμενη ημέρα:

Ζυγίζονται όλα τα διογκωμένα πλέγματα για τον προσδιορισμό του βαθμού διόγκωσής τους. Για το σκοπό αυτό η μάζα κάθε διογκωμένου πλέγματος συγκρίνεται με τη μάζα του ξηρού

πλέγματος το οποίο επίσης έχετε ζυγίσει. Υπολογίστε επίσης τη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διογκωμένο πλέγμα. Συγκρίνεται τους βαθμούς διόγκωσης για ίδιο βαθμό ιοντισμού, στα δύο πλέγματα με διαφορετικό βαθμό διασταύρωσης. Σχολιάστε τα αποτελέσματά σας.

2.4.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Κατασκευάστε τη γραφική παράσταση του βαθμού διόγκωσης του πλέγματος σαν συνάρτηση του βαθμού ιοντισμού του ακρυλαμιδίου και σα συνάρτηση του βαθμού διασταύρωσης.
2. Από τις ποσότητες μονομερούς και εκκινητή που χρησιμοποιήσατε υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος των αλυσίδων του πολυμερούς μεταξύ των διασταυρώσεων σε κάθε περίπτωση.
3. Τι μειονέκτημα στη δομή του πλέγματος έχετε ακολουθώντας την παραπάνω πειραματική διαδικασία και πώς θα μπορούσατε να το αντιμετωπίσετε.

2.4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.

Dagani, R. *Chem. & Eng. News*, **75**(23), 26-37, 1997.

Dickie, R. A.; Labana, S. S.; Bauer, R. S. Eds. *Cross-Linked Polymers: Chemistry, Properties and Applications*; ACS Symposium Series 367; American Chemical Society; Washington, DC, 1988.

Osada, Y.; Ross-Murphy, S. B., *Intelligent Gels*, *Sci. Am.*, **268**(5), 82-87, 1993.

Osada Y, Khokhlov A.R., Eds, *Polymer Gels and Networks*, Mercel Dekker, 2002.

Tanaka, T., *Gels*, *Sci. Am.*, **244**(1), 124-138, 1981.

3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΑΛΛΑΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΑΣΕΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

3.1.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην άσκηση αυτή θα προσδιορισθεί η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης γραμμικού πολυαιθυλενίου καθώς και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ομοπολυμερών πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα) και συμπολυμερούς πολυστυρενίου-*co*-πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα). Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιηθεί η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

3.1.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η Τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μία τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό πολυμερικών υλικών. Με την τεχνική αυτή ανιχνεύονται οι θερμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο πολυμερές ως συνέπεια χημικών ή φυσικών μεταβολών του καθώς το δείγμα θερμαίνεται ή ψύχεται. Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απαιτείται ή εκλύεται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δείγματος και της ουσίας αναφοράς ίδια, ενώ αμφότερα θερμαίνονται ή ψύχονται προγραμματισμένα κάτω από μία συγκεκριμένη ατμόσφαιρα (αδρανής: άζωτο, οξειδωτική: αέρας ή οξυγόνο). Ως ουσία αναφοράς συνήθως χρησιμοποιείται ένα κενό καψίδιο σφραγισμένο με το κάλυμά του. Έτσι, θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι το όργανο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μετρά θερμότητα, αφού είναι ένα πολύ ευαίσθητο θερμιδόμετρο. Η προσφορά θερμότητας προς το δείγμα (ενδόθερμη μεταβολή) ή η απόδοση από το δείγμα (εξώθερμη μεταβολή) είναι ανάλογη της ταχύτητας θέρμανσης ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), του βάρους του δείγματος, και της ειδικής θερμότητάς του.

Οι καμπύλες που λαμβάνονται σε ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης (σε cal/sec) συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 1). Η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από την αντίδραση και το ύψος της καμπύλης είναι ευθέως ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης.

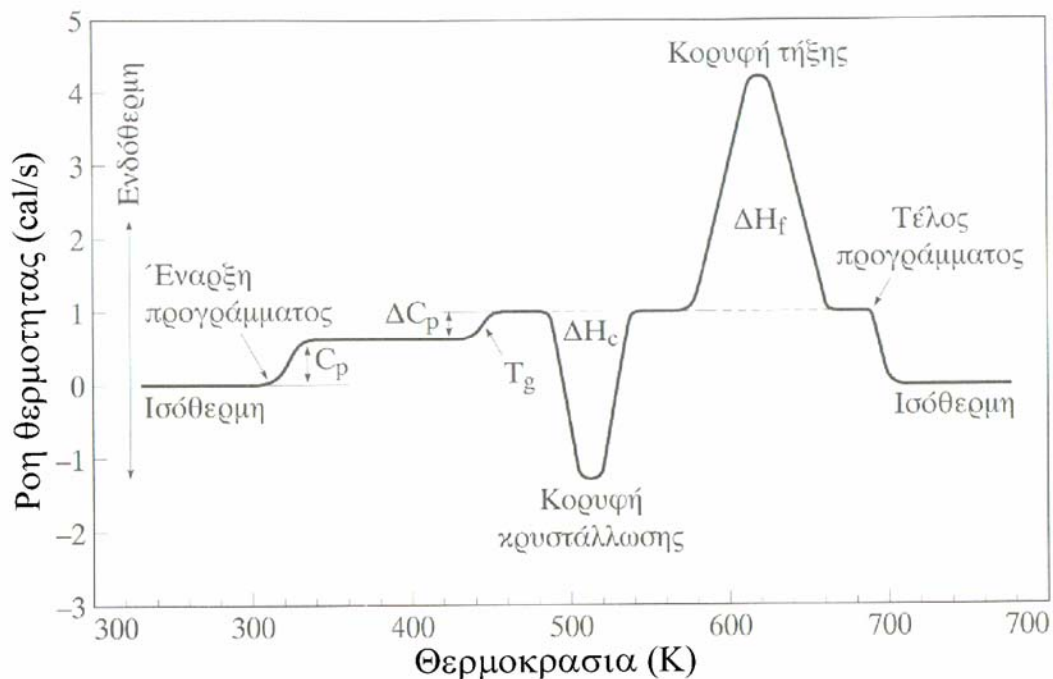
Η ροή θερμότητας στο δείγμα μπορεί να προσδιορισθεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$dQ/dt = K(T_b - T) \quad (1)$$

όπου K η θερμική αγωγιμότητα του υλικού που περιβάλλει το δείγμα, η οποία θεωρείται ότι εξαρτάται από τη γεωμετρία αλλά είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, T είναι η θερμοκρασία του δείγματος, T_b είναι η προγραμματισμένη θερμοκρασία και $T_b - T = \Delta T$ είναι η διαφορά θερμοκρασίας δείγματος – υλικού αναφοράς:

$$T_b = T_o + qt \quad (2)$$

όπου T_o είναι η αρχική θερμοκρασία και q είναι ο προγραμματισμένος ρυθμός θέρμανσης. Αντίστοιχες εξισώσεις μπορούν να γραφούν και για το υλικό αναφοράς.



Σχήμα 1: Πρότυπη καμπύλη DSC.

Θερμοχωρητικότητα

Η βάση όλων των θερμιδομετρικών μετρήσεων είναι ο προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας. Απουσία άλλων μεταβάσεων, η καμπύλη του DSC απεικονίζει τη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του δείγματος σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της μέτρησης.

Η θερμότητα που απορροφάται από τη θέρμανση δείγματος σταθερής θερμοχωρητικότητας, C_p , από θερμοκρασία T_o έως T είναι εξ' ορισμού ίση με:

$$Q = C_p(T - T_o) \quad (3)$$

Η βασική εξίσωση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που προκύπτει από τις παραπάνω εξισώσεις είναι:

$$\Delta T = qC_p / K \quad (4)$$

όπου ΔT είναι η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στο υλικό αναφοράς και το δείγμα.

Ενθαλπία

Το εμβαδόν μίας κορυφής της καμπύλης του DSC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ενθαλπίας μιας μετάβασης, ΔH , υπό την προϋπόθεση ότι λαμβάνεται υπόψη η θερμική προϋστορία του δείγματος. Θεωρώντας ότι δεν υπάρχει διαφορά στο ρυθμό θέρμανσης του δείγματος και του υλικού αναφοράς και ότι η καμπύλη του DSC επανέρχεται στην αρχική γραμμή αναφοράς μετά τη μετάβαση, η ενθαλπία μπορεί να προσδιορισθεί ως εξής:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \int_{T_i}^{T_f} (K\Delta T / q) dT \quad (5)$$

όπου T_i και T_f αναφέρονται στην αρχική και τελική θερμοκρασία της μετάβασης αντίστοιχα.

Υαλώδης Μετάβαση

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , θεωρείται μία από τις σπουδαιότερες παραμέτρους χαρακτηρισμού ενός πολυμερικού συστήματος, τόσο από θερμοδυναμική όσο και από μηχανική άποψη. Συνεπώς, ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης είναι συνήθως από τις πρώτες αναλύσεις στις οποίες υποβάλλεται ένα πολυμερικό σύστημα.

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι άμορφο, κρυσταλλικό, ή συνδυασμός των δύο προηγούμενων καταστάσεων. Στην πράξη, πολλά πολυμερή έχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές και χαρακτηρίζονται ως ημικρυσταλλικά. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σχετίζεται με την κίνηση στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Η υαλώδης μετάβαση λαμβάνει χώρα σε μία θερμοκρασιακή κλίμακα μεγάλου εύρους. Κάτω από τη T_g η κατάσταση των πολυμερών χαρακτηρίζεται ως υαλώδης και τα μόρια τους είναι περιπλεγμένα μεταξύ τους, έτσι ώστε σπάνια μπορεί να εκδηλωθεί αλλαγή θέσης των τμημάτων τους. Σ' αυτή την κατάσταση το υλικό είναι σκληρό και εύθραυστο. Πάνω από τη T_g τα πολυμερή εμφανίζονται μαλακά και ιξωδοελαστικά.

Σε μία μέτρηση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται ως αύξηση στη θερμοχωρητικότητα, λόγω της έναρξης των επιπρόσθετων

μοριακών κινήσεων, η οποία οδηγεί σε ενδόθερμη απόκριση και μετατόπιση της γραμμής αναφοράς.

Τήξη και Κρυστάλλωση

Η διαδικασία τήξης, που περιλαμβάνει πληροφορίες τόσο για την ποιότητα (θερμοκρασία) όσο και για την ποσότητα (εμβαδόν κορυφής) της κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς, αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες εφαρμογές της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Μεγαλύτεροι και με λιγότερες ατέλειες κρύσταλλοι τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι αλλαγές των ιδιοτήτων που παρατηρούνται στη θερμοκρασία τήξης, T_m , είναι συχνά πολύ πιο δραματικές από αυτές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, ειδικά αν το πολυμερές είναι πολύ κρυσταλλικό. Αυτές οι αλλαγές είναι χαρακτηριστικές μίας θερμοδυναμικής μετάβασης πρώτης τάξης.

Γενικά, το κρυσταλλικό σημείο τήξης ενός πολυμερούς αντιστοιχεί σε μία αλλαγή κατάστασης από στερεό σε υγρό και προκαλεί μία ενδόθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC. Το σημείο τήξης στην ισορροπία ορίζεται ως εξής:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad (6)$$

όπου ΔH_m είναι η ενθαλπία τήξης και ΔS_m είναι η εντροπία τήξης. Εκτός από τον προσδιορισμό του σημείου και της θερμοτότητας τήξης από τη DSC, το πλάτος του εύρους τήξης είναι ενδεικτικό του εύρους του κρυσταλλικού μεγέθους και της τελειότητας. Η κρυσταλλική τελειότητα και το κρυσταλλικό μέγεθος επηρεάζονται από το ρυθμό κρυστάλλωσης και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το σημείο τήξης να εξαρτάται από τη θερμική ιστορία του δείγματος.

Ανάμεσα στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και τη θερμοκρασία τήξης μπορεί να εντοπιστεί και άλλη μετάβαση. Οι αλυσίδες των πολυμερών που μπορούν να κρυσταλλωθούν έχουν αρκετή κινητικότητα κι έτσι η διάταξη και κρυστάλλωσή τους μπορεί να λάβει χώρα. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται αυτό αναφέρεται ως θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , και αναπαριστά την καθαρή απόδοση θερμότητας που έχει σαν αποτέλεσμα μία εξώθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC.

Πάνω από τη θερμοκρασία τήξης λαμβάνει χώρα η αποσύνθεση του υλικού σε θερμοκρασία T_D . Η διαδικασία της αποσύνθεσης μπορεί να είναι είτε ενδόθερμη είτε εξώθερμη.

Πολυμερισμός και Θερμότητα Αντίδρασης

Κάθε χημική αντίδραση που συνοδεύεται από μεταβολές της ενθαλπίας μπορεί να μελετηθεί με θερμιδομετρικές μεθόδους. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη μελέτη διαδικασιών πολυμερισμού.

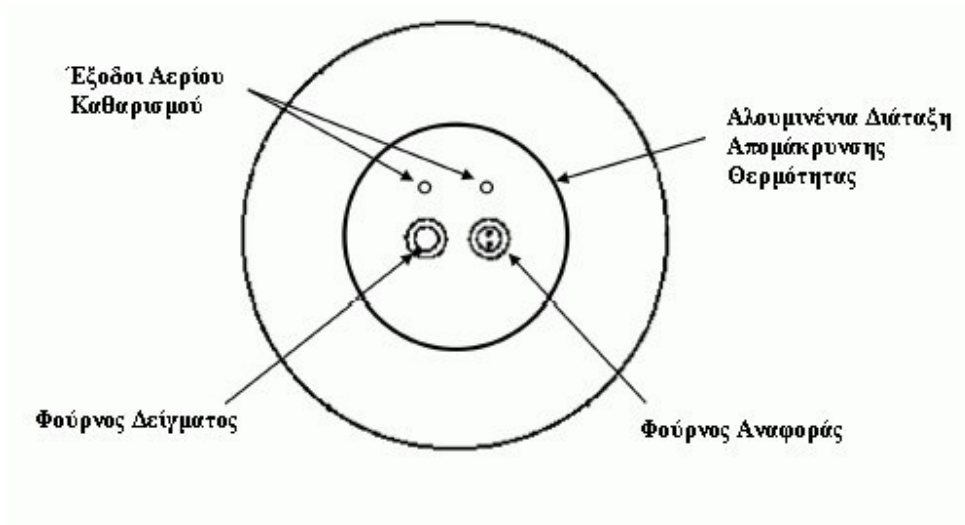
Στον Πίνακα 1 φαίνεται ποιες φυσικές και χημικές μεταβολές συνοδεύονται από απορρόφηση θερμότητας και ποιες από αποβολή θερμότητας.

Πίνακας 1: Ενθαλπικές μεταβολές φυσικών και χημικών φαινομένων.

Φυσικά Φαινόμενα	Ενδόθερμο	Εξώθερμο
Τήξη	✓	
Κρυστάλλωση		✓
Εξάτμιση	✓	
Εξάχνωση	✓	
Προσρόφηση		✓
Εκρόφηση	✓	
Απορρόφηση	✓	
Θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης	✓ (Μετατόπιση της βασικής γραμμής)	
Χημικά Φαινόμενα		
Χημειορρόφηση		✓
Αποδιαλύτωση	✓	
Αφυδάτωση	✓	
Αποσύνθεση	✓	✓
Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	✓	✓
Αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση	✓	✓
Καύση		✓
Πολυμερισμός		✓
Καταλυτικές αντιδράσεις		✓

Σ' αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί ότι η θερμική μελέτη με DSC μπορεί να γίνει σε μη πτητικά δείγματα ή υλικά που δεν εκλύουν υπερβολικά ποσά πτητικών προϊόντων. Εάν είναι ανάγκη να μελετηθεί ένα πτητικό δείγμα, τότε θα πρέπει να εγκλωβισθεί σε ειδικά αεροστεγή καψίδια. Η περιοχή θερμοκρασιών στα συνήθη όργανα κυμαίνεται από $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για τις θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος απαιτείται ειδικό ψυκτικό μηχάνημα ή λουτρό υγρού αζώτου, ενώ για θερμοκρασίες πάνω από $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (σημείο τήξης αλουμινίου $658.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ από το οποίο συνήθως κατασκευάζονται τα καψίδια), χρησιμοποιούνται ειδικά καψίδια από χαλκό, χρυσό ή ακόμη και γραφίτη.

Στο Σχήμα 2 που ακολουθεί απεικονίζεται ο δειγματοφορέας του Diamond DSC της εταιρίας Perkin Elmer που θα χρησιμοποιηθεί στη συγκεκριμένη άσκηση. Η κεντρική διάταξη του αναλυτή έχει ενσωματωμένη μία μονάδα ελέγχου και είναι συνδεδεμένη με έναν υπολογιστή για τη συλλογή και περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ο δειγματοφορέας αποτελείται από δύο κελιά ή θερμοαντικές εστίες. Στο αριστερό κελί τοποθετείται το ενκαψυλιωμένο σε μεταλλική κάψουλα δείγμα, ενώ στο δεξί κελί τοποθετείται μία άδεια κάψουλα, όμοια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ο δειγματοφορέας απομονώνεται από την εξωτερική ατμόσφαιρα με κατάλληλο κάλυμμα.



Σχήμα 2: Δειγματοφορέας του Diamond DSC της Perkin Elmer

Το βάρος των προς ανάλυση δειγμάτων κυμαίνεται από 5 έως 15 mg και περικλείονται, όπως προαναφέρθηκε, σε ένα καψίδιο από αλουμίνιο ή άλλο μέταλλο, το οποίο εξασφαλίζει άμεση επαφή με τους θερμοαντήρες και τους αισθητήρες θερμότητας. Το δείγμα και το υλικό αναφοράς είναι καλά απομονωμένα μεταξύ τους για την αποφυγή θερμικής ροής από το ένα στο άλλο. Ο ρυθμός θέρμανσης μπορεί να κυμανθεί από 0.5 έως 80 °C/min ενώ η ευαισθησία του οργάνου στην μέτρηση της ροής θερμότητας είναι μικρότερη από 0.1 % και της θερμοκρασίας 0.1 °C.

3.1.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Δείγματα Πολυμερών: Πολυστυρένιο, πολυ(μεθακρυλικός βουτυλεστέρας), συμπολυμερές πολυστυρενίου-*co*-πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα), πολυαιθυλένιο

Διαδικασία

Ανοίγουμε τη συσκευή περίπου μία ώρα πριν την έναρξη της άσκησης. Σε κάθε περίπτωση ζυγίζονται με ακρίβεια 5-10 mg ξηρού πολυμερούς στο ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και γίνεται εγκλεισμός του σε καψίδιο με τη βοήθεια ειδικής πρέσας. Το καψίδιο αυτό τοποθετείται με τη χρησιμοποίηση λαβίδας (ποτέ με γυμνά χέρια) στον υποδοχέα του δείγματος, ενώ στον υποδοχέα αναφοράς τοποθετείται άδειο καψίδιο. Αφού ρυθμιστούν η ταχύτητα θέρμανσης, καθώς επίσης και το κατώτερο και ανώτερο όριο της θερμοκρασίας του πειράματος, αρχίζει η θέρμανση και παράλληλα καταγράφεται το θερμόγραμμα. Από αυτό με κατάλληλη επεξεργασία προσδιορίζονται -ανάλογα με το δείγμα- το σημείο τήξης, κρυστάλλωσης ή η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Προσδιορισμός της θερμότητας τήξης και κρυστάλλωσης γραμμικού πολυαιθυλενίου

Μετά την τοποθέτηση του δείγματος (γραμμικού πολυαιθυλενίου) και του καψιδίου αναφοράς, κλείνεται το κάλυμμα των υποδοχέων και ένα ρεύμα αζώτου (20ml/min) διέρχεται διαμέσου των υποδοχέων δημιουργώντας αδρανή ατμόσφαιρα. Από το λογισμικό του οργάνου στο πλαίσιο διαλόγου method editor συμπληρώνονται τα στοιχεία της μέτρησης, επιλέγεται ταχύτητα θέρμανσης (heating rate) 10 °C/ min και θερμοκρασία έναρξης (initial temperature) ίση με 25 °C. Στη συνέχεια, επιλέγονται τα βήματα που θα εφαρμοσθούν από το όργανο κατά τη μέτρηση. Έτσι, (στο ίδιο πάντα πλαίσιο διαλόγου method editor) επιλέγεται ως πρώτο βήμα θέρμανση από τους 25 °C έως τους 150 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, στο δεύτερο (ισόθερμο) βήμα η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 150 °C για 1 λεπτό και τέλος στο τρίτο βήμα επιλέγεται ψύξη από τους 150 °C έως τους 25 °C με ρυθμό ψύξης 10 °C/min. Αφού έχει τελειώσει η μέτρηση, η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για ρυθμούς θέρμανσης 5 °C/min και 20 °C/min.

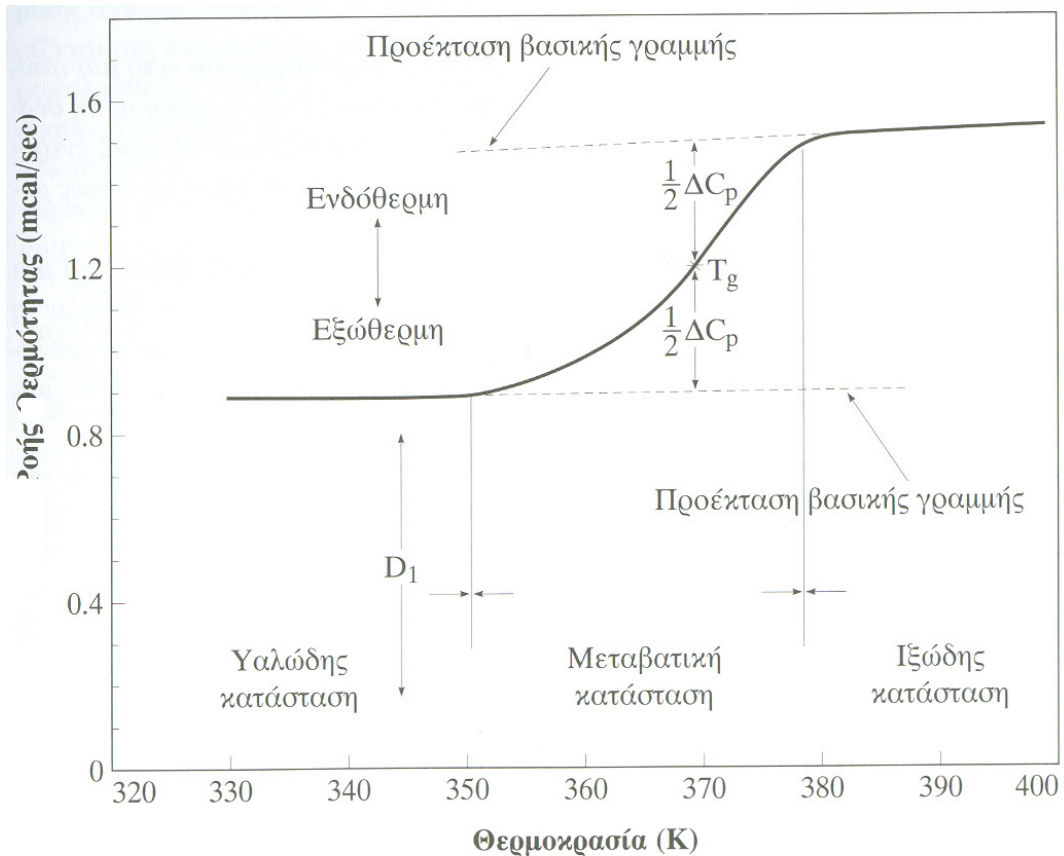
Από το θερμόγραμμα του πρώτου βήματος (θέρμανση) με εμβαδομέτρηση της ενδόθερμης κορυφής υπολογίστε τη θερμότητα τήξης. Σημειώνεται πως επειδή τα πολυμερή δεν έχουν ένα στενό σημείο τήξης, όπως οι απλές ενώσεις, αλλά τήκονται σε μία ευρύτερη περιοχή θερμοκρασιών, ως θερμοκρασία τήξης θεωρείται το μέγιστο της κορυφής. Στο θερμόγραμμα του τρίτου βήματος (ψύξη) εμφανίζεται η εξώθερμη κρυστάλλωση του πολυαιθυλενικού δείγματος.

Εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης

Μετά την τοποθέτηση του δείγματος (πολυστυρένιο, πολύ(μεθακρυλικός βουτυλεστέρας), συμπολυμερές στυρενίου μεθακρυλικού βουτυλεστέρας) και του καψιδίου αναφοράς, κλείνεται το κάλυμμα των υποδοχέων και ένα ρεύμα αζώτου (20 ml/min) διέρχεται διαμέσου των υποδοχέων δημιουργώντας αδρανή ατμόσφαιρα. Από το λογισμικό του οργάνου στο πλαίσιο διαλόγου method editor συμπληρώνονται τα αντίστοιχα στοιχεία της μέτρησης για κάθε δείγμα. Στην περίπτωση του πολυστυρενίου επιλέγεται θερμοκρασία έναρξης (initial temperature) ίση με 25 °C. Επιλέγεται ως πρώτο βήμα θέρμανση από τους 25 °C έως τους 150 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, στο δεύτερο (ισόθερμο) βήμα η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 150 °C για 1 λεπτό και τέλος στο τρίτο βήμα επιλέγεται ψύξη από τους 150 °C έως τους 25 °C με ρυθμό ψύξης 10 °C/min. Στην περίπτωση του πολύ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρας) επιλέγεται θερμοκρασία έναρξης (initial temperature) ίση με -30 °C. Επιλέγεται ως πρώτο βήμα θέρμανση από τους -30 °C έως τους 100 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min, στο δεύτερο (ισόθερμο) βήμα η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους 100 °C για 1 λεπτό και τέλος στο τρίτο βήμα επιλέγεται ψύξη από τους 100 °C έως τους -30 °C με ρυθμό ψύξης 10 °C/min. Στην περίπτωση του συμπολυμερούς επιλέγεται η κατάλληλη θερμοκρασιακή κλίμακα του κύκλου. Μετά το πέρας της μέτρησης, αφαιρείται το δείγμα και δίνεται η εντολή, από το λογισμικό του οργάνου, να θερμανθεί στους 100 °C ώστε να αποφευχθεί η συσσώρευση της υγρασίας.

Κατά τη θέρμανση των δειγμάτων στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης παρατηρείται μία απότομη αύξηση του συντελεστή διαστολής και της θερμοχωρητικότητας. Στο θερμόγραμμα του Σχήματος 3 φαίνεται ο τρόπος προσδιορισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης

δείγματος άμορφου πολυστυρενίου (≈ 370 K), από όπου λαμβάνεται ως το σημείο όπου η καμπύλη μας τέμνει το μέσο της απόστασης μεταξύ των προεκτάσεων των δύο βασικών γραμμών.



Σχήμα 3: Προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από την καμπύλη του DSC

3.1.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Συγκρίνετε την καμπύλη DSC που θα παίρνατε από ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές με αυτήν του καθαρού νερού.
2. Περιγράψτε το φαινόμενο που λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία υαλώδους μετάβασης και αναφέρετε ποια χαρακτηριστικά του πολυμερούς μεταβάλλονται κατά τη μετάβαση αυτή.
3. Συγκρίνετε το θερμόγραμμα ενός 100 % κρυσταλλικού πολυαιθυλενίου με αυτό ενός άμορφου πολυμερούς.

4. Γιατί στο θερμόγραμμα η μετάβαση υαλώδους μετάπτωσης έχει μορφή σκαλοπατιού ενώ η ανίστοιχη της τήξης και της κρυστάλλωσης παρουσιάζουν ακρότατα;

3.1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Höhne G.W.H., Hemminger W., Flammersheim H.-J. *Differential Scanning Calorimetry An Introduction for Practitioners*, Springer, 1996.

Καραγιαννίδης, Γ.Π., Σιδερίδου, Ε.Δ. *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1999.

Παναγιώτου Κ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.

Perkin Elmer LLC, Pyris Software for Windows, Version 3.7 Reference Manual.

Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M. *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.

3.2 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ ΜΕ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ (SEC)

3.2.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην άσκηση αυτή θα γίνει αρχικά ανάλυση έξι πρότυπων πολυμερικών δειγμάτων πολυστυρενίου με στόχο τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου και στη συνέχεια θα προσδιοριστεί το μοριακό βάρος των δειγμάτων πολυστυρενίου που παρασκευάστηκαν στις προηγούμενες ασκήσεις με πολυμερισμό μάζας και πολυμερισμό γαλακτώματος. Επιπλέον, θα υπολογισθεί και η πολυδιασπορά των δειγμάτων αυτών.

3.2.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Μοριακό Βάρος

Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς αποτελεί μία πολύ καθοριστική παράμετρο για τις φυσικές ιδιότητές του. Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πολυμερικών δειγμάτων είναι ότι αποτελούνται από μόρια που παρουσιάζουν ένα εύρος τιμών μοριακού βάρους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αντίδραση του πολυμερισμού το μήκος των μακρομορίων ή των μακροαλύσεων καθορίζεται από τυχαία συμβάντα, όπως η διαθεσιμότητα μορίων μονομερούς ή ο χρόνος ζωής των ενεργών κέντρων του πολυμερισμού. Στα συνθετικά πολυμερή, λοιπόν, υπάρχει αδυναμία στο να αποδοθεί ένα ακριβές μοριακό βάρος και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο γίνεται αναφορά στο μέσο μοριακό βάρος ή στην κατανομή των μοριακών βαρών ενός πολυμερούς. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά (μεγάλο μοριακό βάρος και κατανομή μοριακού βάρους) διαφοροποιούν τις ιδιότητες των πολυμερών από αυτές των μικρών μορίων.

Η πλήρης περιγραφή της κατανομής του μοριακού βάρους είναι απαραίτητη προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι φυσικές, ρεολογικές και μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των συμπολυμερών ή των τριπολυμερών ο χαρακτηρισμός και η κατανόηση των ιδιοτήτων γίνεται όχι μόνο με τη βοήθεια της κατανομής του μοριακού βάρους αλλά και της κατανομής της σύστασης.

Μέσο μοριακό βάρος

Στη γενική περίπτωση που ένα δείγμα πολυμερούς αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό, i , κλασμάτων βαρών w_i , που το καθένα έχει μοριακό βάρος M_i και αποτελείται από N_i μόρια, το μέσο μοριακό βάρος μπορεί να οριστεί με διάφορους τρόπους και να δοθεί από διαφορετικές εξισώσεις. Τα βασικότερα και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μέσα μοριακά βάρη δίνονται παρακάτω.

Μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος

Το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος, \bar{M}_n , είναι το απλούστερο μέσο μοριακό βάρος και προκύπτει διαιρώντας τη συνολική μάζα του πολυμερικού δείγματος με τον αριθμό των μορίων που περιέχει.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum w_i / M_i} = \sum f_i M_i \quad (1)$$

όπου f_i είναι η κατά αριθμό συχνότητα ή το γραμμομοριακό κλάσμα των μορίων μοριακού βάρους M_i στο δείγμα και ισούται με:

$$f_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (2)$$

Για τον προσδιορισμό του \bar{M}_n μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι αθροιστικές ιδιότητες των διαλυμάτων των πολυμερών, όπως η ωσμωτική πίεση, η ταπείνωση του σημείου πήξεως, η ανύψωση του σημείου ζέσεως, οι οποίες εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων του συστήματος ανεξαρτήτως μεγέθους.

Μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος

Το μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος, \bar{M}_w , υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \sum f_{w,i} M_i \quad (3)$$

όπου $f_{w,i}$ είναι η κατά βάρος συχνότητα ή το κατά βάρος κλάσμα των μορίων μοριακού βάρους M_i στο δείγμα και ισούται με:

$$f_{w,i} = \frac{w_i}{\sum w_i} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (4)$$

Για τον προσδιορισμό του \bar{M}_w μπορούν να χρησιμοποιηθούν ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερών που εξαρτώνται από τον αριθμό αλλά και από το μέγεθος των μορίων. Η τεχνική που χρησιμοποιείται για προσδιορισμό του \bar{M}_w είναι η στατική σκέδαση του φωτός.

Η τιμή του \bar{M}_w είναι πάντα μεγαλύτερη από αυτή του \bar{M}_n και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα βαρύτερα μόρια έχουν μεγαλύτερη συνεισφορά στο \bar{M}_w απ' ό,τι τα ελαφρύτερα. Ως συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών ή πολυδιασπορά, I , του δείγματος ορίζεται ο λόγος:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (5)$$

Η πολυδιασπορά, I, παίρνει πάντα τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, εκτός από την περίπτωση μονοδιάσπαρτων πολυμερών που ισούται με 1 (βιολογικά πολυμερή π.χ. πρωτεΐνες).

Κατά z μέσο μοριακό βάρος

Το κατά z μέσο μοριακό βάρος ορίζεται ως ο λόγος της τρίτης ροπής προς τη δεύτερη ροπή της κατανομής περί την αρχή.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} \quad (6)$$

Το \overline{M}_z προσδιορίζεται πειραματικά με την υπερφυγοκέντριση των διαλυμάτων του πολυμερούς.

Κατά z + 1 μέσο μοριακό βάρος

Το κατά z + 1 μέσο μοριακό βάρος ορίζεται ως ο λόγος της τέταρτης ροπής προς την τρίτη ροπή της κατανομής επί την αρχή.

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} = \frac{\sum w_i M_i^3}{\sum w_i M_i^2} \quad (7)$$

Το \overline{M}_{z+1} απαιτείται συχνά για την περιγραφή των μηχανικών ιδιοτήτων.

Κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος

Το κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος, \overline{M}_v , υπολογίζεται από την εξίσωση (8) που ακολουθεί.

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right]^{1/a} \quad (8)$$

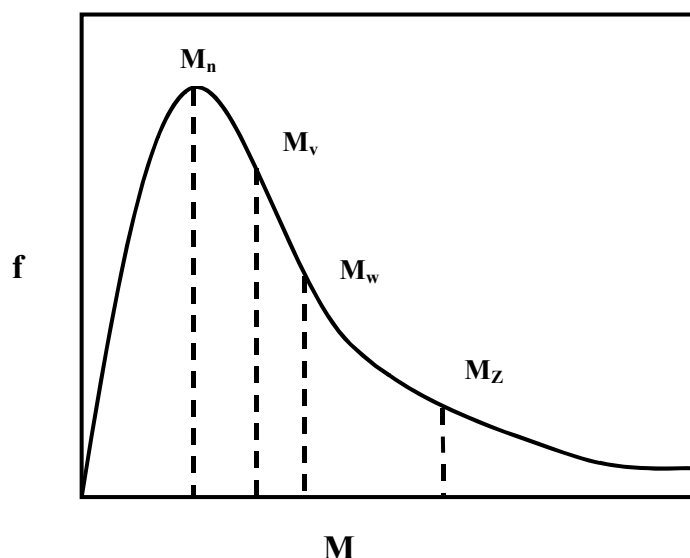
Το κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος εξαρτάται από το είδος του διαλύτη καθώς και από τη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μέτρηση. Πρόκειται για ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέσο μοριακό βάρος το οποίο προσδιορίζεται από μετρήσεις ιξώδους αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς. Γνωρίζοντας το εσωτερικό ιξώδες, $[\eta]$, ο υπολογισμός του \overline{M}_v γίνεται

χρησιμοποιώντας την εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada. Η εξίσωση αυτή, που συνδέει το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ με το μοριακό βάρος \overline{M}_v , είναι η εξής:

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a \quad (9)$$

όπου K είναι μία παράμετρος με τυπικές τιμές $0.5-5 \cdot 10^{-4} \text{ dl/gr}$ η οποία προσδιορίζεται από το συνδυασμό πολυμερούς και διαλύτη σε σταθερή θερμοκρασία και a είναι μία παράμετρος η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 1.0 και για δεδομένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη σε σταθερή θερμοκρασία παραμένει σταθερή για ένα μεγάλο εύρος μοριακών βαρών.

Εκτός από το κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος, όλα τα υπόλοιπα έχουν μοναδική τιμή για ένα συγκεκριμένο πολυμερές. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται μία τυπική κατανομή μοριακών βαρών και η σχετική θέση ορισμένων από τα παραπάνω μέσα μοριακά βάρη.



Σχήμα 1: Τυπική κατανομή μοριακών μαζών συνθετικού πολυμερούς (f το κλάσμα του πολυμερούς για κάθε περιοχή τιμών μοριακού βάρους, M).

Για τα συγκεκριμένα όρια τιμών του a , παρατηρείται ότι το \overline{M}_v είναι πάντα μεγαλύτερο του \overline{M}_n και περίπου ίσο με το \overline{M}_w . Η κατάταξη των μέσων μοριακών βαρών, όπως φαίνεται και στο σχήμα, είναι:

$$M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z \leq M_{z+1} \quad (10)$$

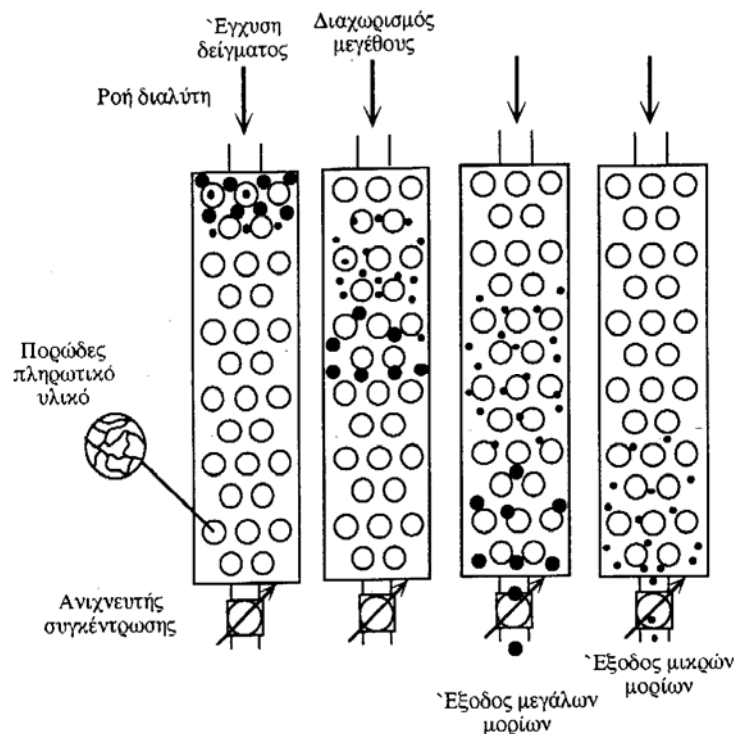
Αρχή Λειτουργίας του Χρωματογράφου Αποκλεισμού Μεγεθών

Στην τεχνική της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC - αναφέρεται και ως χρωματογραφία πηκτής, GPC) ένα διάλυμα πολυμερούς εισάγεται σε μία στήλη, η οποία φέρει πορώδες πληρωτικό υλικό με μέγεθος πόρων παραπλήσιο με εκείνο των μορίων του

πολυμερούς. Κατά τη διάρκεια της ροής του δείγματος μέσα στη στήλη λαμβάνει χώρα διαχωρισμός των μορίων του πολυμερούς βάσει του υδροδυναμικού τους μεγέθους. Συγκεκριμένα, όλα τα μόρια του πολυμερούς παρεμποδίζονται όταν εισέρχονται στο εσωτερικό των πόρων κατά τη διέλευσή τους από το πληρωτικό υλικό με αποτέλεσμα την παραμονή τους στη στήλη για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

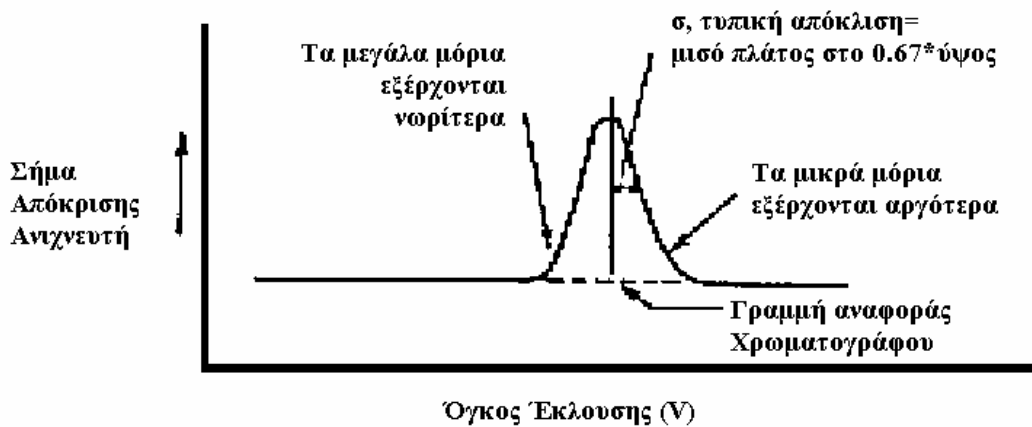
Λόγω της μεγαλύτερης στερεο-παρεμπόδισης (steric interference) τα μεγαλύτερα μόρια μένουν μακριά από τα τοιχώματα των πόρων ενώ αντίθετα, τα μικρότερα μόρια προσεγγίζουν τα τοιχώματα των πόρων σε μεγαλύτερο βαθμό. Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς είναι η ταχύτερη έκλυση των μεγαλύτερων μορίων από τα τοιχώματα του πληρωτικού υλικού σε σχέση με τα μικρότερα μόρια.

Στο Σχήμα 2 απεικονίζονται τα διάφορα στάδια διαχωρισμού των μορίων κατά τη διέλευσή τους μέσα από τη στήλη με το πληρωτικό υλικό. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, γίνεται έγχυση μίας μικρής ποσότητας διαλύματος πολυμερούς στη ροή του καθαρού διαλύτη που διέρχεται από τη στήλη (κινούμενη φάση) και τα μόρια του πολυμερούς διαχέονται ανάλογα με το μέγεθός τους στους πόρους του πληρωτικού υλικού (στατική φάση). Η μέση ταχύτητα κίνησης των μορίων στη στήλη καθορίζεται από την κατανομή τους ανάμεσα στη στατική και την κινούμενη φάση. Τα μικρότερα μόρια διεισδύουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων σε σύγκριση με τα μεγάλα με αποτέλεσμα να κινούνται με μικρότερη ταχύτητα στη στήλη και να εκλύονται από αυτή σε μεγαλύτερους χρόνους. Η έξοδος των μορίων από τη στήλη καθώς και ο χρόνος έκλυσης ανιχνεύεται με τη χρησιμοποίηση κατάλληλων οργάνων-ανιχνευτών. Με τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών μπορούν να διαχωριστούν μόρια με μεγέθη από 10^3 έως 10^7 \AA .



Σχήμα 2: Στάδια διαχωρισμού των μορίων πολυμερούς στη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται ένα τυπικό χρωματογράφημα -όπως λαμβάνεται από μετρήσεις δειγμάτων πολυμερών - το οποίο δείχνει το σήμα του ανιχνευτή ως προς τον εκλούόμενο όγκο. Από αυτό το χρωματογράφημα και χρησιμοποιώντας τη βαθμονόμηση του χρωματογράφου ο όγκος έκλουσης μπορεί να σχετιστεί με τα μέσα μοριακά βάρη και την κατανομή μοριακού βάρους του δείγματος.



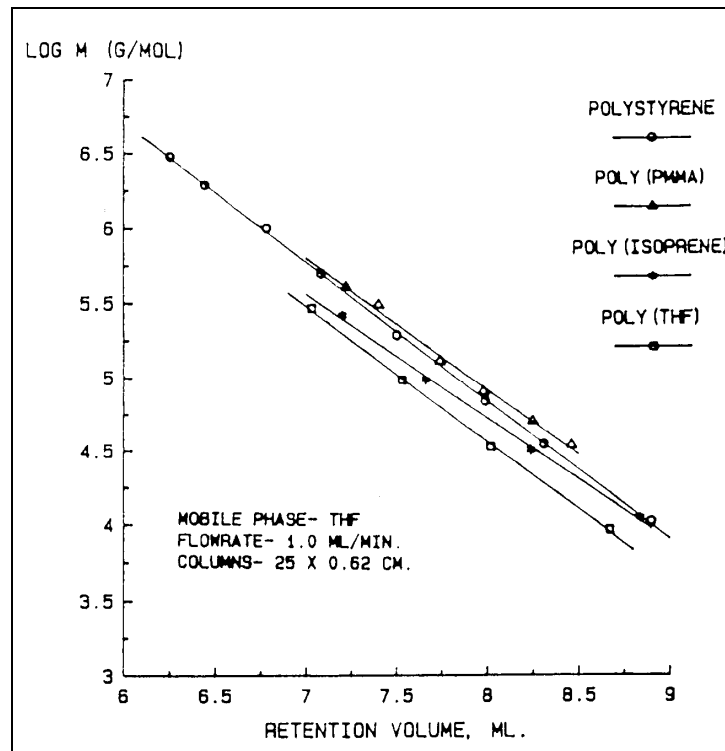
Σχήμα 3: Τυπικό χρωματογράφημα στη SEC.

Βαθμονόμηση του Χρωματογράφου Αποκλεισμού Μεγεθών

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, δεν είναι απόλυτη μέθοδος προσδιορισμού του μοριακού βάρους και για αυτόν τον λόγο είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση με πρότυπες ενώσεις γνωστού μοριακού βάρους. Οι συνήθειες μέθοδοι βαθμονόμησης ισχύουν για ένα συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη-θερμοκρασίας, με εξαίρεση τη μέθοδο γενικής βαθμονόμησης, η οποία εφαρμόζεται για διάφορα πολυμερή και διαλύτες.

Τυπική Βαθμονόμηση (Conventional Calibration)

Η τεχνική της τυπικής βαθμονόμησης (Conventional Calibration) συσχετίζει το μοριακό βάρος του πολυμερούς με τον όγκο έκλουσης του. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4 οι καμπύλες βαθμονόμησης διαφέρουν ανάλογα με το είδος του πολυμερούς. Επομένως, για τη μέτρηση κάποιου δείγματος πολυμερούς άγνωστου μοριακού βάρους είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση του χρωματογράφου με πρότυπες ουσίες γνωστού μοριακού βάρους του ίδιου πολυμερούς και αντίστοιχης αρχιτεκτονικής στις ίδιες ακριβώς συνθήκες που θα γίνει και η μέτρηση του πολυμερούς. Είναι προφανές ότι κάτι τέτοιο δεν είναι πάντα εύκολο, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση διακλαδισμένων συμπολυμερών. Τα πιο διαδεδομένα πρότυπα δείγματα που χρησιμοποιούνται είναι αυτά του πολυστυρενίου, του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και του πολυαιθυλενοξειδίου.

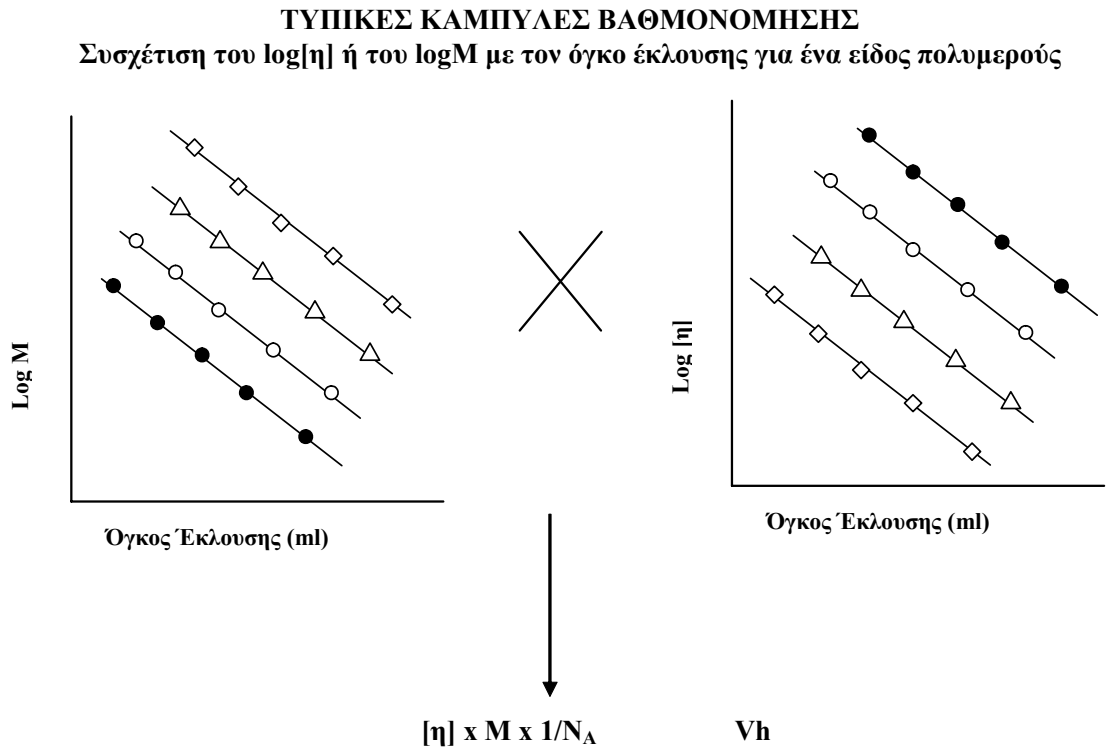


Σχήμα 4: Καμπύλες τυπικής βαθμονόμησης για διάφορα πολυμερή.

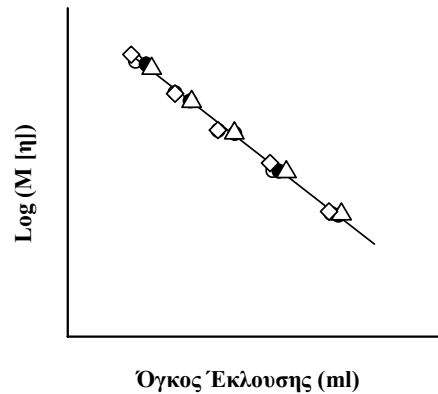
Γενική Βαθμονόμηση (Universal Calibration)

Όπως αναφέρθηκε, το βασικό μειονέκτημα της τυπικής βαθμονόμησης είναι ότι ισχύει για ένα δεδομένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη-θερμοκρασίας. Μία εναλλακτική λύση αποτέλεσε η προσπάθεια προσδιορισμού του μοριακού βάρους με ταυτόχρονη χρησιμοποίηση ανιχνευτών μοριακού βάρους σε σειρά με τον ανιχνευτή συγκέντρωσης. Η γενική βαθμονόμηση (Universal Calibration) βασίζεται στην παρατήρηση του Benoit ότι οι καμπύλες βαθμονόμησης πολυμερών διαφορετικής δομής συμπίπτουν όταν χρησιμοποιηθεί και το εσωτερικό ιξώδες τους ως παράμετρος βαθμονόμησης. Το γινόμενο του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς επί την τιμή του εσωτερικού ιξώδους του ισούται με τον υδροδυναμικό όγκο. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5 όταν πολλαπλασιαστούν οι καμπύλες των πειραματικών αποτελεσμάτων της εξάρτησης του μοριακού βάρους και του εσωτερικού ιξώδους από τον όγκο έκλυσης για διαφορετικά πολυμερή συμπίπτουν σε μία καμπύλη. Η καμπύλη αυτή αποτελεί την καμπύλη της γενικής βαθμονόμησης.

Για τη δημιουργία μίας καμπύλης γενικής βαθμονόμησης χρησιμοποιούνται συνήθως πρότυπες ουσίες με στενή κατανομή μοριακού βάρους. Η χρησιμοποίηση πρότυπων ουσιών διαφόρων τύπων πολυμερών βελτιώνει την ακρίβεια της καμπύλης. Αντιθέτως, θα πρέπει να αποφεύγονται οι πρότυπες ουσίες με πλατιά κατανομή μοριακού βάρους γιατί δεν είναι αξιόπιστη η συνεισφορά τους στο σχηματισμό της καμπύλης. Η γενική βαθμονόμηση έχει εξελιχθεί σε ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη χρωματογραφία και δίνει τη δυνατότητα προσδιορισμού πολλών ιδιοτήτων των πολυμερών, όπως τη γυροσκοπική ακτίνα, την κατανομή εσωτερικού ιξώδους και τον προσδιορισμό του \bar{M}_n και του \bar{M}_w .



ΚΑΜΠΥΛΗ ΓΕΝΙΚΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ
Υπολογισμός Μοριακών Βαρών ανεξάρτητα από τη δομή των μορίων

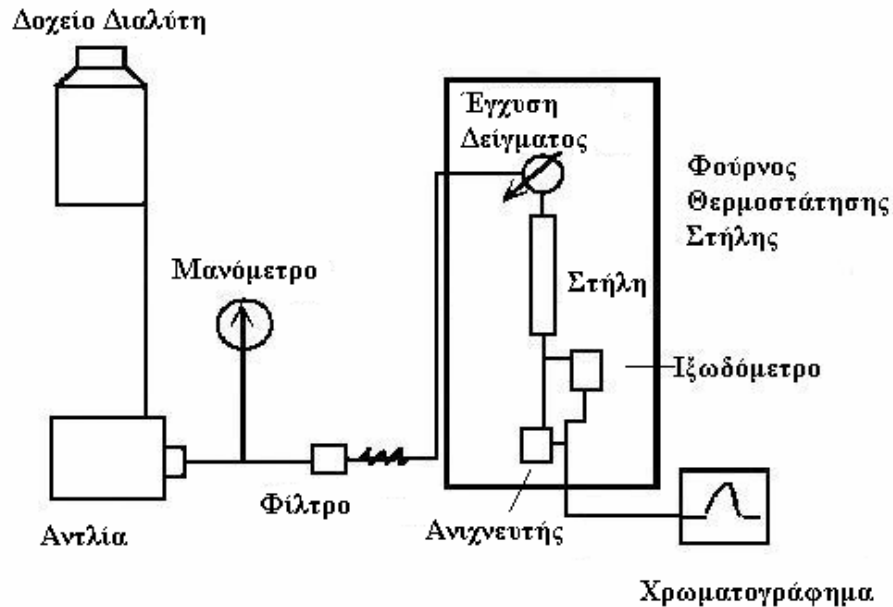


Σχήμα 5: Καμπύλη Γενικής Βαθμονόμησης.

Βασικός Εξοπλισμός του Χρωματογράφου Αποκλεισμού Μεγεθών

Ένας τυπικός χρωματογράφος (Σχήμα 6) αποτελείται από το δοχείο που φέρει το διαλύτη έκλυσης, μία αντλία (συνήθως παλινδρομική με δύο ή και με τρία έμβολα), φίλτρο στη ροή

του διαλύτη πριν και μετά από την αντλία, βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, στήλες, ανιχνευτές και ένα ιξωδόμετρο συνδεδεμένο σε σειρά.



Σχήμα 6: Σχηματική απεικόνιση ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.

Τα τελευταία χρόνια έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια για τη βελτίωση της απόδοσης των χρωματογράφων. Ο σχεδιασμός και η παραγωγή των πληρωτικών υλικών των στηλών που χρησιμοποιούνται έχουν υποστεί αρκετές τροποποιήσεις ώστε να δημιουργηθεί ένα μεγάλο εύρος αυτών, που να είναι συμβατά με διάφορα πολυμερή και τύπους διαλυτών. Παράλληλα, έχει μελετηθεί ιδιαίτερα η εξέλιξη του εξοπλισμού του χρωματογράφου και χρησιμοποιούνται πλέον βοηθητικά συστήματα που αντέχουν σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες και ακόμη πιο ευαίσθητοι ανιχνευτές (δείκτη διάθλασης, υπεριώδους, κ.α.), ανάγοντας έτσι τη μέθοδο της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών σε μία γρήγορη και αξιόπιστη τεχνική.

3.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Δείγματα Πολυμερών: Πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου, $\overline{M}_n = 299,400, 143,400, 38,100, 9,920, 2,360, 1,310$

Αγνώστου μοριακού βάρους δείγματα πολυστυρενίου (που παρασκευάσατε με την τεχνική πολυμερισμού μάζας και

γαλακτώματος) και αγνώστου μοριακού βάρους δείγμα πολυστυρενίου-co-πολυ(μεθακρυλικού βουτυλεστέρα).

Διαλύτης έκλυσης και προετοιμασίας δειγμάτων: Τετραϋδροφουράνιο (THF) HPLC

Διαδικασία

Προετοιμασία συσκευής

Ανοίγουμε την συσκευή περίπου μισή ώρα πριν την έναρξη της άσκησης για να σταθεροποιηθεί η ροή του διαλύτη έκλυσης (τίθεται στο 1 mL/min) και το σήμα του ανιχνευτή δείκτη διάθλασης. Στο χρόνο αυτό ετοιμάζουμε το λογισμικό για την καταγραφή των δεδομένων και προετοιμάζουμε τα δείγματα για ανάλυση όπως περιγράφεται παρακάτω.

Προετοιμασία δειγμάτων

Στην άσκηση αυτή θα προετοιμάσετε τα άγνωστα δείγματα των ομοπολυμερών πολυστυρενίου ενώ τα πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου θα σας δοθούν έτοιμα.

Σε φιαλίδιο των 4 mL ζυγίζονται με ακρίβεια 30 mg του πολυμερούς και προστίθεται 1 mL διαλύτη τετραϋδροφουράνιο HPLC. Το δείγμα ανακινείται καλά για να διαλυθεί πλήρως το πολυμερές. Στη συνέχεια το διάλυμα διηθείται σε καθαρό φιαλίδιο με χρήση σύριγγας και φίλτρου μεγέθους πόρων 0.45 μm και είναι έτοιμο για ανάλυση.

Εισαγωγή δειγμάτων

Τα διαλύματα των πολυμερών εισάγονται διαδοχικά στη βαλβίδα εισαγωγής δείγματος (στη θέση load), με σύριγγα των 100 μL και η ανάλυση κάθε δείγματος ξεκινάει αμέσως, με την περιστροφή της βαλβίδας στη θέση inject.

Η ανάλυση κάθε δείγματος διαρκεί 20 min και ακολουθεί επεξεργασία των αποτελεσμάτων με το λογισμικό του συστήματος για την εύρεση των μοριακών βάρων και της πολυδιασποράς των πολυμερών.

Αρχικά εισάγονται τα πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου και γίνεται η βαθμονόμηση της συσκευής μέσω του λογισμικού του συστήματος. Στη συνέχεια εισάγονται τα δείγματα αγνώστου μοριακού βάρους και ακολουθεί η ανάλυση των δεδομένων πάλι με χρήση του λογισμικού για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών του πολυμερούς και της πολυδιασποράς I.

3.2.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Συγκρίνετε τα μέσα μοριακά βάρη και τις κατανομές μοριακού βάρους των ομοπολυμερών πολυστυρενίου που συνθέσατε με τις δύο τεχνικές πολυμερισμού (μάζας και γαλακτώματος) και σχολιάστε.
2. Πώς περιμένετε να επηρεάσει ο μηχανισμός τερματισμού της αντίδρασης πολυμερισμού το μοριακό βάρος του πολυστυρενίου που προσδιορίζετε.

3. Δίνεται δείγμα πολυμερούς που αποτελείται από 8 μόρια μοριακού βάρους 3.2×10^5 g/mole, 12 μόρια μοριακού βάρους 2.7×10^5 g/mole, 9 μόρια μοριακού βάρους 2.4×10^5 g/mole και 5 μόρια μοριακού βάρους 1.9×10^5 g/mole. Υπολογίστε τα \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z και την πολυδιασπορά I του πολυμερούς.
4. Ένα πολυμερές αναλύθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και βρέθηκε ότι έχει μοριακό βάρος 2.4×10^5 . Ο χρόνος έκλουσης ήταν 10 min σε ροή 1 mL/min. Υπολογίστε το μοριακό βάρος του πολυμερούς, το χρόνο και τον όγκο έκλουσης όταν η ανάλυση γίνει σε ροή 2 mL/min. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε τα δεδομένα της ίδιας βαθμονόμησης για τις δύο αυτές αναλύσεις; Εξηγήστε.

3.2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Cooper A.R., *Determination of Molecular Weight*, Wiley-Interscience, 1989.

Cooper A.R., *Recent Advances in Molecular Weight Determination*, Polymer Engineering and Science, Mid-January, 29(1), 1989.

Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.

Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.

Styring M.G., Hamielec A.E, *Determination of Molecular Weight Distribution by Gel Permeation Chromatography in Determination of Molecular Weight*, Ed. Cooper A.R., Wiley-Interscience, 1989.

Yau W.W., *New Polymer Characterization Capabilities Using Size Exclusion Chromatography with On-Line Molecular Weight Detectors*, Macromolecular Chemistry, 1(1), 1990.

3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗΣ (TGA) ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

3.3.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην άσκηση αυτή θα μελετηθεί η θερμική αντοχή δειγμάτων πολυστυρενίου καθώς και σύνθετων υλικών πολυστυρενίου-πηλού που θα σας δοθούν έτοιμα καθώς και του πολυμερικού πλέγματος που παρασκευάσατε στην άσκηση 2.4. Θα προσδιοριστούν το ποσοστό διαλύτη στα δείγματα, η θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς, το ποσοστό απώλειας βάρους κατά την αποσύνθεση καθώς και το στερεό υπόλειμμα, ενώ θα υπολογισθεί και η πρώτη παράγωγος του θερμογράμματος.

Θα μετρηθεί η σκληρότητα εμπορικών δειγμάτων Nylon χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Brinell.

3.3.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

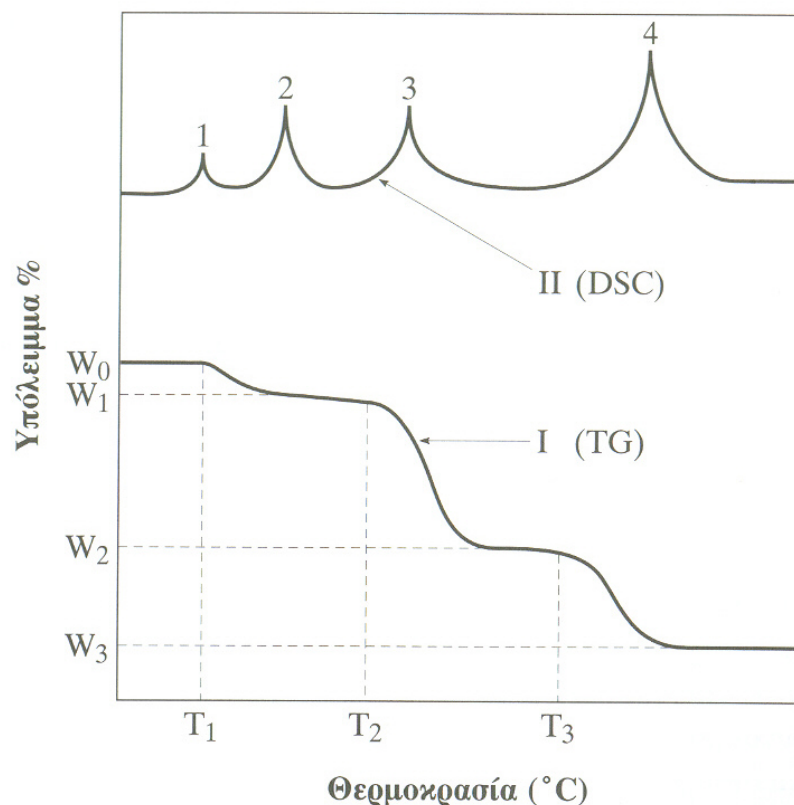
Θερμοσταθμική Ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα στην εκτίμηση της θερμικής αντοχής των πολυμερών. Η ανάλυση αυτή βασίζεται στην καταγραφή της απώλειας βάρους του δείγματος καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό ή η απώλεια βάρους σε συνάρτηση του χρόνου σε σταθερή θερμοκρασία. Η κύρια εφαρμογή της θερμοσταθμικής ανάλυσης στα πολυμερή αναφέρεται στη μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης, η οποία συχνά συνδυάζεται με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, αέρια χρωματογραφία, φασματοσκοπία μάζας, ή ακόμη και φασματοφωτομετρία υπερύθρου. Από το συνδυασμό αυτό η καμπύλη του θερμογράμματος DSC δίνει πληροφορίες για τα διάφορα θερμικά φαινόμενα (φυσικά ή χημικά) και σε ποιες θερμοκρασίες λαμβάνουν χώρα. Η καμπύλη TGA πληροφορεί για το εάν η θερμική αλλαγή συνοδεύεται από απώλεια βάρους και πόση είναι αυτή, ενώ η χρωματογραφία διαχωρίζει τα αέρια προϊόντα αποσύνθεσης και τα οδηγεί προς ταυτοποίηση στο φασματοφωτόμετρο IR.

Στο θερμογράμμα του Σχήματος 1 που ακολουθεί απεικονίζεται η απώλεια βάρους του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η μικρή απώλεια βάρους w_0-w_1 που παρατηρείται στη θερμοκρασία T_1 αποδίδεται στην απώλεια κάποιου πτητικού συστατικού, π.χ. διαλύτης, εάν η T_1 βρίσκεται γύρω στους $100-110^\circ\text{C}$ τότε μπορεί να αποδοθεί σε υγρασία του δείγματος. Η σχετικά μεγαλύτερη απώλεια βάρους w_1-w_2 που αρχίζει στη θερμοκρασία T_2 αποδίδεται σε μία σημαντική αποσύνθεση του δείγματος, ενώ λίγο υψηλότερα, στη θερμοκρασία T_3 ξεκινά η τελευταία αποσύνθεση του δείγματος w_2-w_3 . Το τελικό υπόλειμμα

w_3 , εάν η ανάλυση έγινε κάτω από αδρανή ατμόσφαιρα, π.χ. άζωτο, θα είναι γραφίτοποιημένο προϊόν, εάν όμως η ατμόσφαιρα είναι οξειδωτική τότε θα είναι τέφρα.

Η καμπύλη II στο ίδιο θερμογράμμα αποδίδει τη θερμιδομετρική ανάλυση του δείγματος, όπου οι διάφορες κορυφές αντιστοιχούν στις απώλειες βάρους της καμπύλης I. Η κορυφή 2 που δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη μεταβολή μάζας στο TGA θα μπορούσε να αποδοθεί στην τήξη του δείγματος.



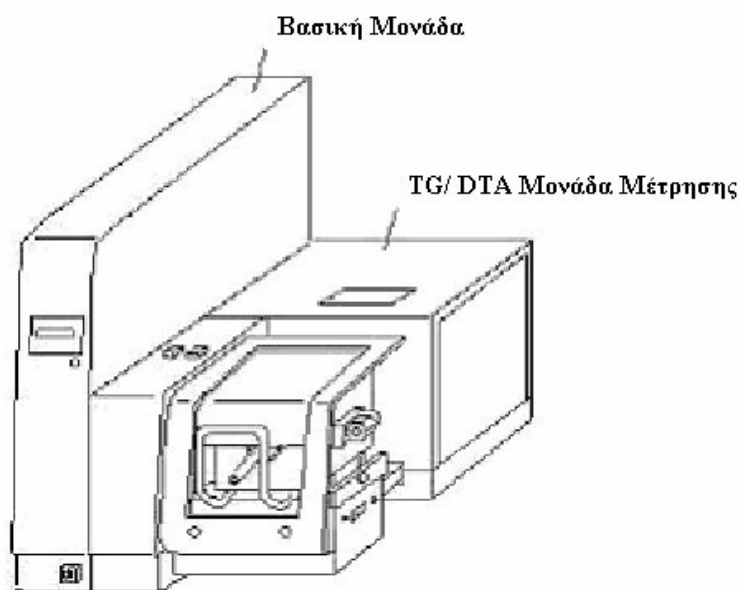
Σχήμα 1: Ταυτόχρονη ανάλυση δείγματος με TGA και DSC

Η θερμοσταθμική ανάλυση χρησιμοποιείται για τη μελέτη των ακόλουθων φαινομένων:

1. Θερμική αποσύνθεση ανόργανων, οργανικών και πολυμερικών ουσιών.
2. Διάβρωση μετάλλων σε διάφορες ατμόσφαιρες και υψηλές θερμοκρασίες.
3. Αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση
4. Πύρωση ορυκτών
5. Απόσταξη και εξάτμιση υγρών
6. Πυρόλυση γαιανθράκων, ξύλου και πετρελαίου
7. Προσδιορισμός υγρασίας, πτητικών ουσιών και τέφρας
8. Ταχύτητες εξάτμισης και εξάχνωσης
9. Μελέτες αφυδάτωσης και υγροσκοπικότητας
10. Διαγράμματα φάσεων
11. Θερμοοξειδωτική αποικοδόμηση πολυμερών

12. Αποσύνθεση εκρηκτικών ουσιών
13. Κινητικές μελέτες
14. Καμπύλες προσρόφησης- εκρόφησης
15. Μαγνητικές ιδιότητες (θερμοκρασία Curie)
16. Πτητικότητα πλαστικοποιητή
17. Βαθμός σκλήρυνσης θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς
18. Ταυτοποίηση πολυμερούς από το χαρακτηριστικό του θερμόγραμμα

Η βασική συσκευή της θερμοσταθμικής ανάλυσης αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό αναλυτικό ζυγό ακριβείας εφοδιασμένο με φούρνο, ο οποίος περιβάλλει το χώρο του δείγματος. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται προγραμματισμένα, ενώ ο χώρος του φούρνου βρίσκεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Στο Σχήμα 2 που ακολουθεί απεικονίζεται η κεντρική διάταξη του Diamond TG/ DTA της εταιρίας Perkin Elmer που θα χρησιμοποιηθεί στη συγκεκριμένη άσκηση. Η κεντρική αυτή διάταξη του αναλυτή είναι συνδεδεμένη με έναν υπολογιστή για τον έλεγχο του αναλυτή, τη συλλογή και περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ο συγκεκριμένος αναλυτής έχει σχεδιαστεί ώστε να πραγματοποιεί ταυτόχρονα θερμοσταθμική και διαφορική θερμική ανάλυση στα υλικά. Το εύρος θερμοκρασιών των μετρήσεων κυμαίνεται από θερμοκρασία δωματίου έως 1550 °C (συνήθως γύρω στους 1300 °C).

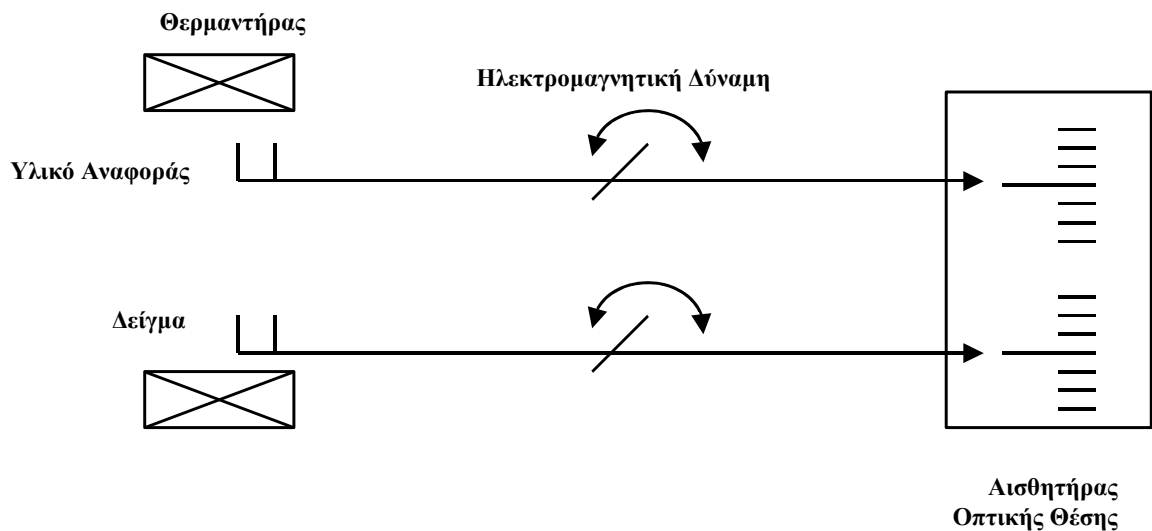


Σχήμα 2: Θερμοσταθμικός Αναλυτής Diamond TG/DTA της εταιρείας Perkin Elmer.

Θερμοσταθμική ανάλυση (TG)

Ο αναλυτής Diamond TG/DTA χρησιμοποιεί ένα οριζόντιο διαφορικό σύστημα ως μηχανισμό εξισορρόπησης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 το δείγμα και το υλικό αναφοράς

τοποθετούνται σε δύο ανεξάρτητους υποδοχείς. Όταν λαμβάνει χώρα αλλαγή βάρους, αυτή ανιχνεύεται από τον αισθητήρα οπτικής θέσης, ο οποίος στέλνει σήμα σε ηλεκτρονικό κύκλωμα ισορροπίας το οποίο επαναφέρει τον υποδοχέα στην αρχική του θέση, ενώ μετά από κατάλληλους μετασχηματισμούς η αρχική μεταβολή θέσης μετατρέπεται σε μεταβολή βάρους και καταγράφεται από το λογισμικό.



Σχήμα 3: Εσωτερική διάταξη του αναλυτή Diamond TG/DTA.

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Τα απαραίτητα θερμοστοιχεία για τη διαφορική θερμική ανάλυση είναι τοποθετημένα στα άκρα των δύο υποδοχέων και ανιχνεύουν τη θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στο δείγμα και το υλικό αναφοράς. Το σήμα των θερμοστοιχείων μετασχηματίζεται σε διαφορά θερμοκρασίας κι έτσι επιτυγχάνεται η μέτρηση της θερμικής αλλαγής του δείγματος.

Μηχανικές Ιδιότητες

Σκληρότητα

Η σκληρότητα ενός υλικού θα μπορούσε να οριστεί ως η αντίστασή του στη χάραξη, τη φθορά ή τη διείδυση. Επειδή η σκληρότητα του υλικού δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητά του, η τιμή της ποικίλει ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της. Μία από τις απλούστερες και ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική είναι η μέτρηση σκληρότητας Brinell. Η μέτρηση περιλαμβάνει την πίεση μίας σκληρής σφαίρας στην επιφάνεια του υλικού και τη μέτρηση της διαμέτρου (και κατ' επέκταση του βάθους) του αποτυπώματος. Το βάθος του αποτυπώματος και η δύναμη που εφαρμόστηκε στο υλικό

χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του αριθμού σκληρότητας Brinell (BHN ή HB για συντομία).

Ο υπολογισμός του αριθμού σκληρότητας Brinell γίνεται με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$BHN = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (1)$$

όπου D είναι η διάμετρος της σφαίρας σε mm, P η εφαρμοζόμενη δύναμη σε Kg και d η διάμετρος του άκρου του αποτυπώματος σε mm.

Εφελκυσμός

Όλα τα υλικά αλλάζουν σχήμα, όγκο ή και τα δύο αν τους ασκηθεί κάποια δύναμη ή αν μεταβληθεί η θερμοκρασία τους. Επομένως, αν εφαρμοστεί μία δύναμη σ' ένα δείγμα, αυτό παραμορφώνεται ή ρέει. Η δύναμη F, που ασκείται σε ένα υλικό, δίνεται από το δεύτερο νόμο της μηχανικής:

$$F = m \cdot a \quad (2)$$

όπου m είναι η μάζα του δείγματος και a είναι η επιτάχυνση.

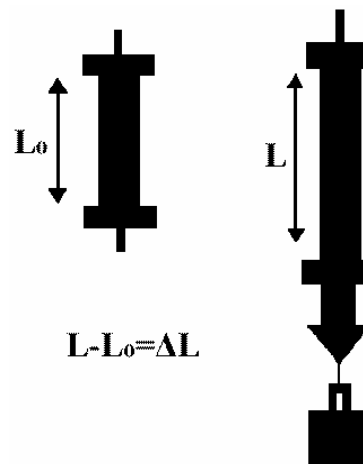
Η δύναμη, ωστόσο, δεν μπορεί να περιγράψει πλήρως τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την παραμόρφωση και τη ροή των σωμάτων. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ένα άλλο μέγεθος που ονομάζεται τάση, σ (stress), και ορίζεται σαν το πηλίκο της δύναμης F προς την επιφάνεια A πάνω στην οποία εφαρμόζεται η δύναμη:

$$\sigma = F/A \quad (3)$$

Η εφαρμοζόμενη τάση σ προκαλεί μία παραμόρφωση γ (strain), η οποία δίνεται από τον εξής τύπο:

$$\gamma = \Delta L / L_0 \quad (4)$$

όπου L_0 είναι η πραγματική διάσταση του δείγματος και ΔL είναι η μεταβολή των διαστάσεων κατά την εφαρμογή της τάσης (Σχήμα 4).

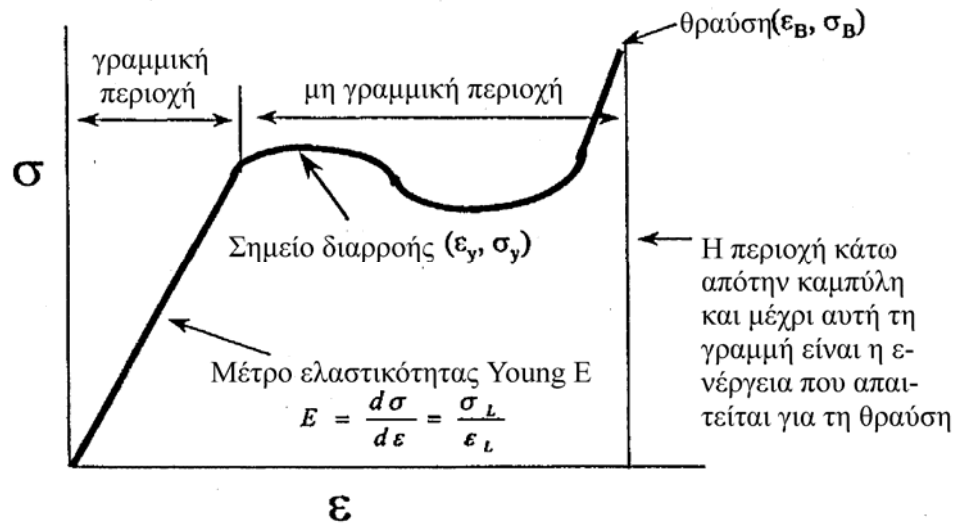


Σχήμα 4: Μηχανική ή παραμόρφωση Cauchy: $\gamma = \Delta L/L_0$

Η τάση μπορεί να εφαρμοστεί από διαφορετικές διευθύνσεις, δηλαδή να είναι συμπιεστική από τη μία (compressive) ή και από τις τρεις (bulk) κατευθύνσεις, τανυστική/εκτατική (tensile/extensive), διατμητική (shear) και καμπτική (flexural). Αυτοί οι διαφορετικοί τρόποι εφαρμογής της τάσης δίνουν διαφορετικά διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης, ακόμα και για ένα ισοτροπικό ομογενές υλικό. Για παράδειγμα, το υλικό, στο οποίο εφαρμόζεται μονοδιάστατη συμπίεση, καθίσταται τελικά ασυμπίεστο. Αντίθετα, όταν εφαρμόζεται τανυστική τάση στο υλικό είναι δυνατό να σχηματιστεί μία λαίμωση και να παραμορφωθεί σε υψηλές τιμές τάσης. Τέλος, στην περίπτωση της διατμητικής τάσης, μπορεί να παρατηρηθεί ανάπτυξη κανονικής ή ορθογωνικής παραμόρφωσης.

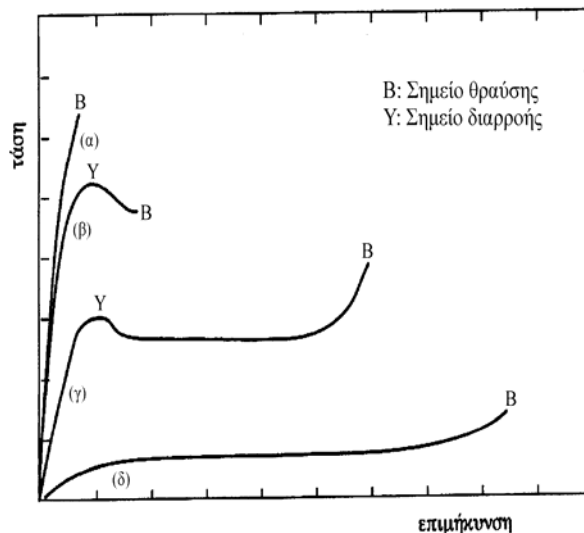
Κατά τη διάρκεια μιας δοκιμής εφελκυσμού το δείγμα υποβάλλεται σε αυξανόμενη αξονική δύναμη μέχρι να σπάσει. Από μία μέτρηση εφελκυσμού μπορεί να υπολογισθεί το μέτρο ελαστικότητας (elastic modulus), η τάση διαρροής (yield stress), η τάση θραύσης καθώς και το ποσοστό επιμήκυνσης ενός υλικού. Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης(σ) - παραμόρφωσης(ϵ) πολυμερούς. Στις χαμηλές παραμορφώσεις, η καμπύλη $\sigma - \epsilon$ είναι σχεδόν ευθεία γραμμή. Αυτή η αρχική περιοχή ονομάζεται γραμμική ελαστική περιοχή του υλικού. Από την κλίση της ευθείας αυτής προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας Young, E . Στη συνέχεια, ακολουθεί η μη γραμμική ελαστική περιοχή. Το μέγιστο που εμφανίζεται στο παραπάνω διάγραμμα ονομάζεται σημείο διαρροής (yield point), η αντίστοιχη τάση σ_y ονομάζεται τάση διαρροής (yield stress) και η αντίστοιχη παραμόρφωση ϵ_y , καλείται επιμήκυνση διαρροής. Μετά το σημείο διαρροής, το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σ_y , με την εμφάνιση στένωσης ή λαιμού στο σημείο εφαρμογής της τάσης στην αρχή της μη γραμμικής περιοχής, η οποία ονομάζεται περιοχή λαίμωσης. Μετά απ' αυτή την περιοχή, η παραμόρφωση γίνεται υπό σταθερή σχεδόν τάση. Το υλικό δηλαδή συμπεριφέρεται, κατά κάποιο τρόπο, σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το γεγονός ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψυχρή έλαση. Σε μεγάλες παραμορφώσεις, η τάση αυξάνεται συνήθως και πάλι μέχρι το

τελικό σημείο θραύσης. Η τάση σ_B σ' αυτό το σημείο ονομάζεται τάση θραύσης ή αντοχή σε εφελκυσμό και η παραμόρφωση ϵ_B επιμήκυνση κατά τη θραύση. Για ορισμένες εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν διαστατική σταθερότητα, η κρίσιμη «αντοχή» του υλικού είναι μάλλον η σ_y παρά η σ_B .



Σχήμα 6: Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης ενός πολυμερούς.

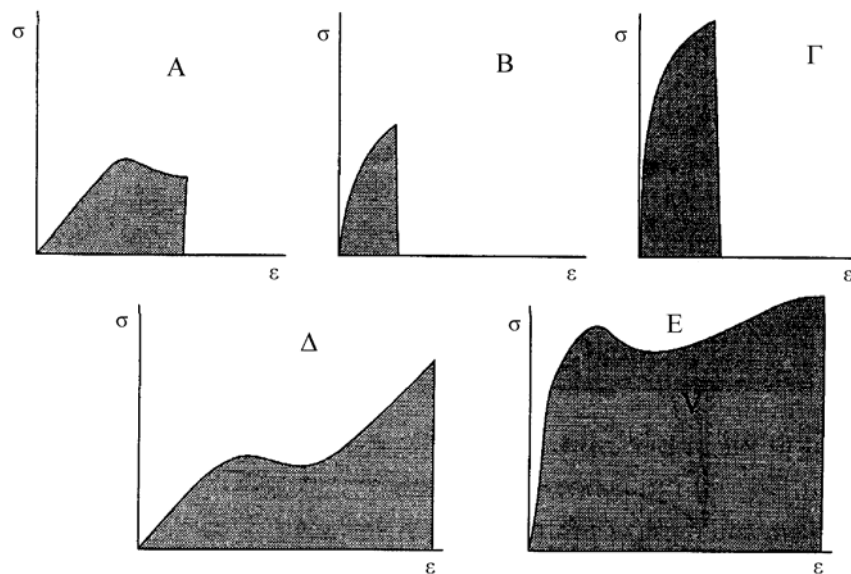
Ανάλογα με τη φύση τους και τις συνθήκες παρασκευής τους, τα διάφορα πολυμερή εμφανίζουν διάφορα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης.



Σχήμα 7: Τυπικές καμπύλες τάσης- παραμόρφωσης πολυμερών

Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τέτοια τυπικά διαγράμματα. Όπως φαίνεται, ορισμένα υλικά υφίστανται θραύση πριν το σημείο διαρροής (καμπύλη α), για παράδειγμα το πολυστυρένιο. Αυτή η θραύση ονομάζεται ψαθυρή θραύση (brittle fracture) και το υλικό ψαθυρό. Η θραύση μετά το σημείο διαρροής (καμπύλες β και γ) ονομάζεται ελατή θραύση (ductile fracture) και τα υλικά που εμφανίζουν σημείο διαρροής καλούνται ελατά, όπως για παράδειγμα το πολυαιθυλένιο, το τεφλόν και το nylon. Η καμπύλη δ αντιστοιχεί σε ελαστομερή πολυμερή, όπως είναι η σιλικόνη.

Η μορφή των διαγραμμάτων τάσης - παραμόρφωσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την κατάταξη των υλικών ως προς τη μηχανική τους συμπεριφορά. Στο Σχήμα 8 φαίνονται πέντε τύποι διαγραμμάτων, που αντιστοιχούν στις εξής κατηγορίες υλικών:



Σχήμα 8: Διάφοροι τύποι διαγραμμάτων τάσης - παραμόρφωσης

- Τύπος Α: Μαλακά και εύκαμπτα. Παρουσιάζουν σημείο διαρροής και χαμηλό μέτρο ελαστικότητας.
- Τύπος Β: Σκληρά και εύθραυστα.
- Τύπος Γ: Σκληρά και δύσκαμπτα. Δεν παρουσιάζουν σημείο διαρροής, έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό.
- Τύπος Δ: Μαλακά και δύσθραυστα. Παρουσιάζουν σημείο διαρροής, έχουν χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή παραμόρφωση κατά τη θραύση.
- Τύπος Ε: Σκληρά και δύσθραυστα. Παρουσιάζουν σημείο διαρροής, έχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλή παραμόρφωση κατά τη θραύση.

3.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Υλικά

Θερμοσταθμική Ανάλυση

Δείγματα Πολυμερών: Πολυστυρένιο πολυμερισμού μάζας, σύνθετα υλικά πολυστυρενίου-πηλού

Μηχανικές Ιδιότητες

Δείγματα Πολυμερών: Εμπορικά δείγματα Nylon

Διαδικασία

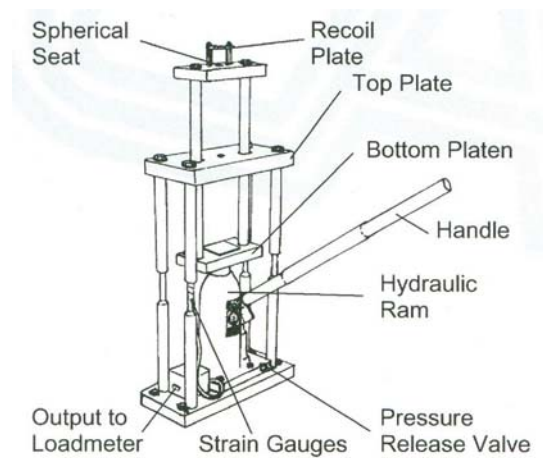
Θερμοσταθμική Ανάλυση

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι υποδοχείς του δείγματος και του υλικού αναφοράς φέρουν ηλεκτρονικό εξοπλισμό υψηλής ευαισθησίας. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να δοθεί **ιδιαίτερη προσοχή** κατά την τοποθέτηση των δειγμάτων, ώστε να μην προκληθεί βλάβη στα ηλεκτρονικά συστήματα του θερμοζυγού.

Μετά την τοποθέτηση του δείγματος πολυστυρενίου (5-10mg), κλείνεται ο φούρνος και ένα ρεύμα αζώτου (200 ml/min) διέρχεται διαμέσου των υποδοχέων δημιουργώντας αδρανή ατμόσφαιρα. Από το λογισμικό του οργάνου στο πλαίσιο διαλόγου method editor συμπληρώνονται τα στοιχεία της μέτρησης, ταχύτητα θέρμανσης (heating rate) 10 °C/min και θερμοκρασία έναρξης (initial temperature) ίση με 25 °C. Στη συνέχεια, επιλέγονται τα βήματα που θα ακολουθηθούν από το όργανο κατά τη μέτρηση. Έτσι, (στο ίδιο πάντα πλαίσιο διαλόγου method editor) επιλέγεται ως πρώτο βήμα θέρμανση από τους 25 °C έως τους 500 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Μετά το πέρας της μέτρησης δίνεται η εντολή, από το λογισμικό του οργάνου, να ψυχθεί το θερμοδόμετρο και να φθάσει στη θερμοκρασία 25 °C, όπου και παραμένει για να αφαιρεθεί το δείγμα. Από το θερμογράμμα της μέτρησης που προκύπτει να προσδιορίσετε τις μεταβολές του βάρους του δείγματος. Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για το σύνθετο υλικό πολυστυρενίου-πηλού. Συγκρίνετε το συγκεκριμένο θερμογράμμα με αυτό που πήρατε για το ομοπολυμερές πολυστυρένιο και προσδιορίστε την σύσταση του υβριδίου σε οργανικά και ανόργανα συστατικά. Ακολουθείστε την ίδια διαδικασία για το πολυμερικό πλέγμα και συγκρίνετε την ποσότητα του διαλύτη που περιέχει το δείγμα σας με αυτήν που χρησιμοποιήσατε κατά την σύνθεση του υλικού.

Μηχανικές Ιδιότητες

Στο Σχήμα 9 που ακολουθεί απεικονίζεται η συσκευή εφελκυσμού της εταιρείας TecQuipment που θα χρησιμοποιηθεί για τη διεξαγωγή της εργαστηριακής άσκησης.



Σχήμα 9: Συσκευή εφελκυσμού Task MF40 της εταιρείας TecQuipment

Μέτρηση σκληρότητας

Για τη μέτρηση της σκληρότητας των υλικών και τον προσδιορισμό του αριθμού σκληρότητας Brinell θα χρησιμοποιηθεί το εξάρτημα που φέρει την ειδική σφαίρα. Αρχικά τοποθετείται το εξάρτημα στην πάνω πλάκα του εφελκόμετρου και στη συνέχεια ανυψώνεται η κάτω πλάκα μέχρι η απόσταση μεταξύ των δύο πλακών να είναι περίπου 30mm. Ακολούθως τοποθετείται το δείγμα Nylon ανάμεσα στις δύο πλάκες. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε η σφαίρα του εξαρτήματος να βρίσκεται στο κέντρο του δείγματος. Αφού σηκωθεί το προστατευτικό κάλυμμα, με τη βοήθεια του μοχλού ασκείται φορτίο 25 kN για 30 sec στο δείγμα. Στη συνέχεια απομακρύνετε το δείγμα, μετράτε τη διάμετρο του άκρου του αποτυπώματος και εφαρμόζετε την προαναφερθείσα σχέση για τον υπολογισμό του αριθμού σκληρότητας Brinell. Στη συγκεκριμένη άσκηση η διάμετρος τη σφαίρας που θα χρησιμοποιηθεί είναι 10mm.

Δοκιμή Εφελκυσμού

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών κατά τον εφελκυσμό χρησιμοποιούνται ειδικοί υποδοχείς για τη συγκράτησή τους. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος σηκώνεται το προστατευτικό κάλυμμα και με τη βοήθεια του μοχλού ασκείται φορτίο, αρχικά 1 kN το οποίο αυξάνεται σταδιακά. Με τη βοήθεια του λογισμικού συλλέγονται τα δεδομένα τάσης-παραμόρφωσης.

3.3.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Σας δίνετε μίγμα δύο πολυμερών Α και Β. Η θερμοκρασία αποσύνθεσης του Α είναι 310 °C και του Β 350 °C. Πώς θα υπολογίσετε το ποσοστό του Α στο μίγμα σας;
2. Σας δίνονται δύο σύνθετα (πολυμερές-ανόργανο) υλικά Α και Β. Πώς θα βρείτε ποιο από τα δύο είναι πιο σκληρό υλικό;
3. Ποιά η μηχανική συμπεριφορά των υλικών τύπου Β στο Σχήμα 8;
4. Κάποιος σας λέει ότι χρησιμοποιώντας δύο δοκίμια του ίδιου υλικού με μήκη L και 2L αντίστοιχα, βρίσκει ότι ασκώντας την ίδια τάση σ , τα δοκίμια αυτά επιμηκύνονται κατά το ίδιο ΔL . Τον πιστεύετε; Εξηγείστε την απάντησή σας.

3.3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Jespersen N., *Thermal Methods of Analysis in Instrumental Analysis*, H.H. Bauer, G.D. Cristian and Sydney, Toronto, 1978.

Καραγιαννίδης, Γ.Π., Σιδερίδου, Ε.Δ., *Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός*, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1999.

Menard K.P., *Dynamic Mechanical Analysis-A Practical Introduction*, CRC Press, 1999.

Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος 2000, Θεσσαλονίκη, 1996.

Perkin Elmer LLC, Pyris Software for Windows, Version 3.7 Reference Manual.

Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.

Task Technology and Science Kits, Materials Lab. with Data Capture-MF40, Assembly instructions and User Guide

Ward I.M., Hadley D.W., *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, 1993.

3.4 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΡΕΟΛΟΓΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ

3.4.1 ΣΤΟΧΟΣ/ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην άσκηση αυτή θα μετρηθεί το ιξώδες των δειγμάτων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού γαλακτώματος στυρενίου. Θα μελετηθεί η εξάρτηση του ιξώδους του δείγματος από την πρόοδο της αντίδρασης. Επίσης θα μελετηθεί η εξάρτηση του ιξώδους από την συγκέντρωση σε διαλύματα πολυστυρενίου.

Επιπλέον, στην άσκηση αυτή θα μελετηθεί το μέγεθος κολλοειδών σωματιδίων που θα σας δωθούν. Για το σκοπό αυτό θα χρησιμοποιηθεί η τεχνική του οπτικού μικροσκοπίου.

3.4.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οπτική Μικροσκοπία

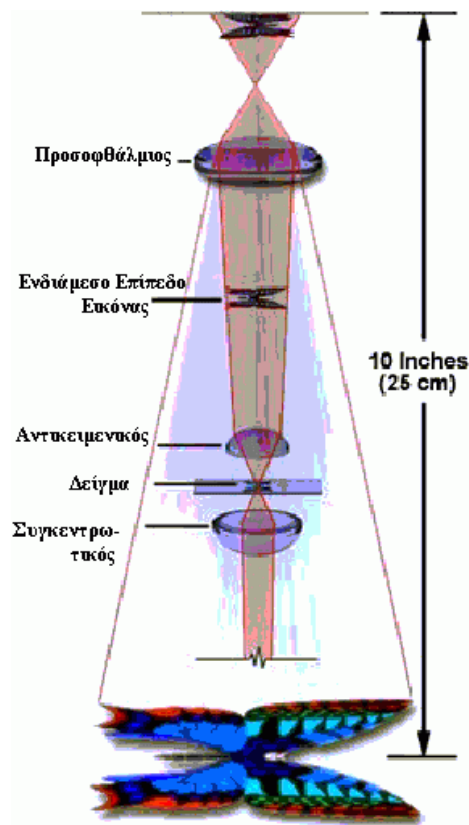
Με την τεχνική της μικροσκοπίας μελετάται η δομή και η μορφολογία των πολυμερών με τη χρησιμοποίηση ενός μικροσκοπίου. Στην επιστήμη των πολυμερών ο όρος μορφολογία αναφέρεται στη μορφή και την οργάνωση σε κλίμακα μεγέθους μεγαλύτερου από την ατομική διευθέτηση, αλλά μικρότερου από το μέγεθος και το σχήμα του όλου δείγματος. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι οι δομές που σχηματίζονται από ένα πολυμερές εξαρτώνται από τα μακρομοριακά χαρακτηριστικά του και επηρεάζουν άμεσα τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Η μελέτη της δομής των υλικών έχει ως στόχο την κατανόηση των ιδιοτήτων τους και την εύρεση εφαρμογών τους.

Στην οπτική μικροσκοπία η εικόνα παράγεται από την αλληλεπίδραση του φωτός με το δείγμα. Η εικόνα μπορεί να αποκαλύψει πλήθος λεπτομερειών στην επιφάνεια ή το εσωτερικό του δείγματος με εύρος μεγέθυνσης που κυμαίνεται από 1:2 έως 1:2000. Ανάλυση της τάξης του 0.5 μm είναι εφικτή, με μοναδικούς περιορισμούς τη φύση του δείγματος, τον αντικειμενικό φακό και το μήκος κύματος του φωτός. Οι πληροφορίες που συλλέγονται με τη βοήθεια ενός οπτικού μικροσκοπίου έχουν να κάνουν με τις διαστάσεις, το σχήμα, τη σχετική διευθέτηση και τον προσανατολισμό των αντικειμένων, ενώ παράλληλα μπορεί να γίνει προσδιορισμός οπτικών σταθερών όπως για παράδειγμα ο δείκτης διάθλασης. Σ' αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι τα οπτικά μικροσκόπια δεν μπορούν να διακρίνουν λεπτομέρειες μικρότερες από το μήκος κύματος του ορατού φωτός. Έτσι, χαρακτηριστικά των υλικών που είναι μικρότερα από περίπου 0.5 μm δεν μπορούν να διακριθούν με ορατό φως.

Στη συνέχεια ακολουθεί μία συνοπτική περιγραφή του τρόπου λειτουργίας ενός μικροσκοπίου. Ο κύριος φακός του μικροσκοπίου είναι αυτός που βρίσκεται πιο κοντά στο αντικείμενο που εξετάζεται και ονομάζεται αντικειμενικός φακός (Σχήμα 1). Το φως που χρησιμοποιείται προέρχεται είτε από εξωτερική είτε από εσωτερική (ενσωματωμένη στο μικροσκόπιο) πηγή και διέρχεται αρχικά από το συγκεντρωτικό φακό (substage condenser) που βρίσκεται κάτω από το δείγμα. Ο ρόλος του συγκεντρωτικού φακού είναι να εστιάσει το φως της πηγής στο δείγμα. Το φως περνά διαμέσου του δείγματος και φτάνει στον αντικειμενικό φακό, ο οποίος στη συνέχεια προβάλλει μία πραγματική, αντεστραμμένη και μεγεθυμένη εικόνα του δείγματος σε ένα σταθερό επίπεδο μέσα στο μικροσκόπιο, το οποίο καλείται ενδιάμεσο επίπεδο εικόνας (intermediate image plane). Το ενδιάμεσο επίπεδο εικόνας εντοπίζεται συνήθως 10 mm χαμηλότερα από την κορυφή της διόπτρας σε συγκεκριμένο σημείο στο εσωτερικό του διαφράγματος του προσοφθάλμιου φακού.

Ο αντικειμενικός φακός έχει πολλαπλές λειτουργίες. Έτσι:

- Συλλέγει το φως που προέρχεται από κάθε σημείο του δείγματος
- Έχει την ικανότητα να συνδυάζει το φως αυτό για την παραγωγή της εικόνας
- Είναι κατασκευασμένος με τέτοιο τρόπο ώστε να εστιάζει αρκετά κοντά στο δείγμα και να προβάλλει μία μεγεθυμένη, πραγματική εικόνα του αντικειμένου



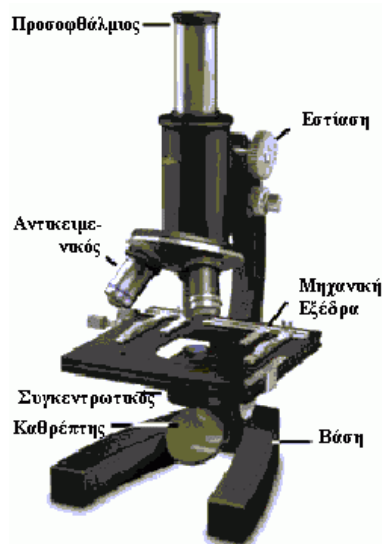
Σχήμα 1: Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας μικροσκοπίου.

Ο προσοφθάλμιος φακός μεγεθύνει την πρωταρχική εικόνα που παράγεται με τον αντικειμενικό φακό κι έτσι το μάτι μπορεί να αξιοποιεί πλήρως τη μέγιστη ικανότητα ανάλυσης του αντικειμενικού φακού. Το μικροσκόπιο παράγει μία μη πραγματική εικόνα του δείγματος στο πιο ευδιάκριτο σημείο της όρασης, που γενικά απέχει περίπου 26cm από το μάτι. Ο προσοφθάλμιος φακός μεγεθύνει αυτή την εικόνα επιτρέποντας ταυτόχρονα την επίτευξη της χρησιμότερης μεγέθυνσης.

Η παράμετρος που καθορίζει το ποσοστό της μεγέθυνσης της εικόνας είναι η μεγεθυντική ισχύς του αντικειμενικού φακού (objective magnifying power), η οποία καθορίζεται κατά την κατασκευή των οπτικών στοιχείων του φακού. Συνήθως, οι αντικειμενικοί φακοί έχουν μεγεθυντική ισχύ που κυμαίνεται από 1:1 (1X) έως 100:1 (100X) με συνηθέστερες τιμές 4X (ή 5X), 10X, 20X, 40X (ή 50X) και 100X.

Όμοια και οι προσοφθάλμιοι φακοί κατηγοριοποιούνται βάσει της ικανότητας μεγέθυνσης τους. Οι παράμετροι μεγέθυνσης τους κυμαίνονται από 5X έως 30X με συνηθέστερες τιμές 10X-15X. Η τιμή της συνολικής οπτικής μεγέθυνσης του μικροσκοπίου προκύπτει πολλαπλασιάζοντας τις τιμές μεγέθυνσης του αντικειμενικού και του προσοφθάλμιου φακού. Για παράδειγμα, η χρησιμοποίηση ενός αντικειμενικού φακού 5X με ένα προσοφθάλμιο φακό 10X δίνει συνολική οπτική μεγέθυνση 50X.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την εστίαση και μετακίνηση του δείγματος, τα μικροσκόπια είναι εφοδιασμένα με μια μηχανική εξέδρα, πάνω στην οποία τοποθετείται και ασφαλίζεται το δείγμα με τη χρήση κατάλληλων συνδετήρων. Στο Σχήμα 2 που ακολουθεί απεικονίζονται τα βασικά στοιχεία ενός μικροσκοπίου.

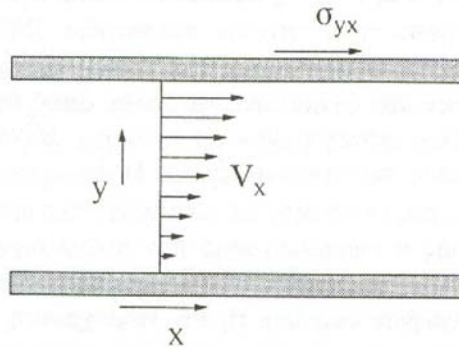


Σχήμα 2: Βασικά στοιχεία μικροσκοπίου.

Για να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατότητα ανάλυσης του επιλεγμένου αντικειμενικού φακού, θα πρέπει η αντίθεση της εικόνας να είναι επαρκής. Η αντίθεση της εικόνας βασίζεται στην κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος και των οπτικών. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παρατήρησης που χρησιμοποιούνται στην πράξη, όπως φωτισμός λαμπρού πεδίου, πλάγιος φωτισμός, φωτισμός σκοτεινού πεδίου κ.α.

Ιξωδομετρία

Το ιξώδες, η , ενός ρευστού ή υγρού αποτελεί μέτρο της αντίστασης που παρουσιάζει στη ροή υπό την επίδραση μίας τάσης, σ . Ο νόμος του Newton ορίζει το ιξώδες, η , ως τη σταθερά αναλογίας μεταξύ της τάσης σ_{yx} και της κλίσης της ταχύτητας V_x του υγρού κατά την κάθετη κατεύθυνση y (Σχήμα 3).



Σχήμα 3: Η κλίση της ταχύτητας κατά τον άξονα των y .

Δηλαδή:

$$\sigma_{yx} = \eta (\Delta V_x / \Delta y) \quad (1)$$

όπου $\Delta V_x / \Delta y$ η κλίση της ταχύτητας κατά την κατεύθυνση y .

Η ικανότητα ενός υγρού να ρέει μετριέται με το ιξώδες. Έτσι μεγάλο ιξώδες υποδηλώνει ρευστό το οποίο ρέει με δυσκολία και αντίστροφα. Το ιξώδες των υγρών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας διότι τα μόρια κινούνται με μεγαλύτερη ενέργεια και μπορούν να υπερνικήσουν τις διαμοριακές δυνάμεις και να ξεφύγουν πιο εύκολα από τα γειτονικά μόρια. Σε ένα ρευστό, η κίνηση ενός μορίου μεταξύ δύο σημείων προϋποθέτει υπερνίκηση των διαμοριακών δυνάμεων. Το ποσοστό των μορίων τα οποία διαθέτουν ενέργεια ικανή για να το πετύχουν αυτό θα πρέπει να ακολουθεί μία κατανομή Boltzmann. Αυτό σημαίνει ότι η ικανότητα ενός ρευστού να ρέει, η οποία ονομάζεται ρευστότητα, Φ , θα πρέπει να υπακούει στη σχέση:

$$\Phi \propto e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (2)$$

όπου ΔE , η ενέργεια που πρέπει να υπερνικηθεί προκειμένου να κινηθεί το ρευστό. Το ιξώδες είναι το αντίστροφο της ρευστότητας ($\Phi=1/\eta$) και έτσι έχουμε

$$\eta = A e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (3)$$

όπου A είναι μία σταθερά.

Στα διαλύματα των πολυμερών ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι το υψηλό ιξώδες που εμφανίζουν ακόμα και σε αραιά διαλύματα. Η ικανότητα αυτή των πολυμερών να δίνουν διαλύματα με υψηλή τιμή ιξώδους, οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια του πολυμερούς έχουν πολύ μεγάλο μέγεθος σε σχέση με τα μόρια του διαλύτη καθώς και στην ευκολία που έχουν τα μόρια των πολυμερών να διατάσσονται στο χώρο. Έτσι, το ιξώδες των πολυμερικών διαλυμάτων είναι ένας σημαντικός δείκτης μέτρησης του μεγέθους των καθώς και του τρόπου που εκτείνεται η πολυμερική αλυσίδα.

Από τη μέτρηση του ιξώδους αραιών διαλυμάτων των πολυμερών μπορούν να εξαχθούν αρκετές πληροφορίες και αξιόλογα συμπεράσματα, γεγονός που καθιστά την ιξωδομετρία μία πολύ χρήσιμη μέθοδο για τη μελέτη των πολυμερών. Μερικά παραδείγματα σχετικά με το είδος των πληροφοριών που μπορεί να δώσει η ιξωδομετρία είναι το μοριακό βάρος, οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας, ο τρόπος αλληλεπίδρασης του πολυμερούς με το διαλύτη κ.λ.π.

Εκφράσεις και σχέσεις για το ιξώδες

Το απόλυτο ιξώδες, η , ορίζεται από τη σχέση

$$\eta = K \cdot t \cdot d \quad (4)$$

όπου t ο χρόνος ροής ορισμένου όγκου του υγρού μέσα σε ένα ιξωδόμετρο, K μία σταθερά η οποία εξαρτάται από το ιξωδόμετρο και d η πυκνότητα του υγρού.

Το σχετικό ιξώδες, η_{rel} , ορίζεται ως ο λόγος του ιξώδους του διαλύματος, η , προς το ιξώδες του διαλύτη, η_0 , και χρησιμοποιείται πιο συχνά στα διαλύματα των πολυμερών από ότι το απόλυτο ιξώδες. Έτσι:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \Rightarrow \eta_{rel} = \frac{K \cdot t \cdot d}{K \cdot t_0 \cdot d_0} \quad (5)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψιν το γεγονός ότι τα διαλύματα είναι πολύ αραιά μπορεί χωρίς σημαντικό σφάλμα να θεωρηθεί ότι $d=d_0$, και έτσι η τελευταία σχέση παίρνει τη μορφή

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (6)$$

Μία άλλη έκφραση είναι το ειδικό ιξώδες, η_{sp} , το οποίο με την αύξησή του, δηλώνει την παρουσία του πολυμερούς στο διάλυμα. Ορίζεται από τη σχέση

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{\eta_0}{\eta_0} \Rightarrow \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (7)$$

Ακόμα μία έκφραση είναι το ανηγμένο ιξώδες, η_{red} , που ορίζεται ως ο λόγος του ειδικού ιξώδους, η_{sp} , προς τη συγκέντρωση, C , του διαλύματος, δηλαδή

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (8)$$

Ο αριθμός του λογαριθμικού ιξώδους, η_{inh} , δίνεται από τη σχέση

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (9)$$

Τέλος, το εσωτερικό ιξώδες δίνεται από τη σχέση

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (10)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (11)$$

Οι παρακάτω εκφράσεις για το ιξώδες συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί

Πίνακας 1: Εκφράσεις για το ιξώδες

Κοινή ονομασία	Ονομασία κατά IUPAC	Σύμβολο και εξίσωση	Μονάδες
Ιξώδες	Συντελεστής ιξώδους	η	N's/m ² ή dynes/cm ²
Σχετικό ιξώδες (relative viscosity)	Σχέση ιξώδους (viscosity ratio)	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$	Αδιάστατο
Ειδικό ιξώδες (specific viscosity)	Ειδικό ιξώδες (specific viscosity)	$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \Rightarrow \eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$	Αδιάστατο
Ανηγμένο ιξώδες (reduced viscosity)	Αριθμός ιξώδους (viscosity number)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	cm ³ /g
Ιδιοϊξώδες (inherent viscosity)	Αριθμός λογαριθμικού ιξώδους (logarithmic viscosity number)	$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$	cm ³ /g
Εσωτερικό ιξώδες (intrinsic viscosity)	Αριθμός οριακού ιξώδους (limiting viscosity number)	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red}$ $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{inh}$	cm ³ /g

Το εσωτερικό ιξώδες είναι μία χαρακτηριστική παράμετρος του ζεύγους πολυμερούς-διαλύτη και για δεδομένη θερμοκρασία εξαρτάται από το μοριακό βάρος ως εξής (εξίσωση Mark-Houwink):

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (12)$$

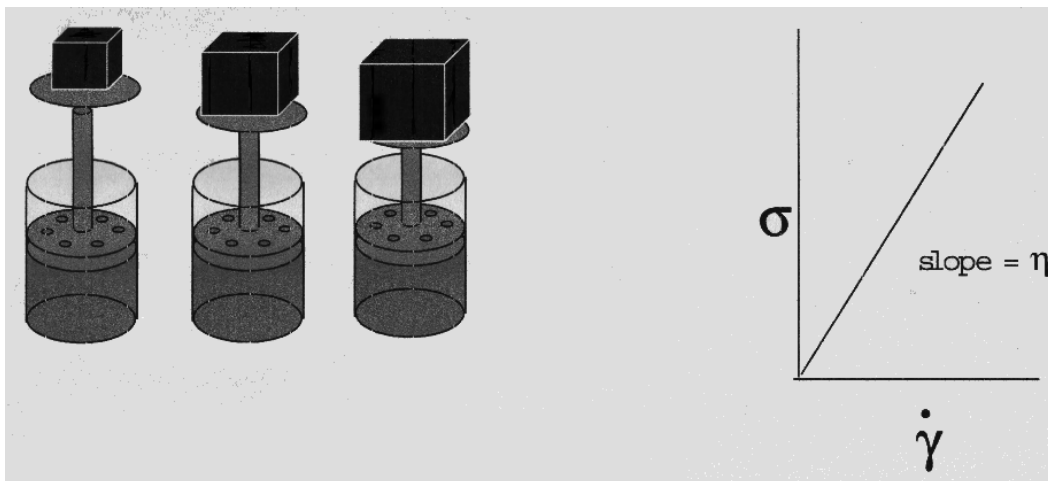
όπου M_v το μοριακό βάρος του πολυμερούς και K, α , σταθερές του πολυμερούς.

Σε αυτό το σημείο είναι απαραίτητο να συζητηθεί η συμπεριφορά των υλικών, καθώς ρέουν υπό την επίδραση μίας δύναμης ή καθώς θερμαίνονται. Πρωταρχικής σημασίας είναι η επίδραση του ρυθμού παραμόρφωσης (ή ρυθμός διάτμησης) στο υλικό. Με βάση τη σχέση της τάσης, σ , με το ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\gamma}$, τα υλικά χωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα Νευτωνικά και τα Μη Νευτωνικά. Για ένα νευτωνικό υγρό, το διάγραμμα τάσης – ρυθμού παραμόρφωσης είναι μία ευθεία γραμμή, η οποία μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \eta \, d\gamma/dt \quad (13)$$

όπου η κλίση της ευθείας είναι το ιξώδες.

Ο Newton προσδιόρισε τη σχέση χρησιμοποιώντας τον ιξωδομειωτήρα σαν μοντέλο (Σχήμα 4). Αυτός αποτελείται από ένα πλαστικό έμβολο, που φέρει οπές μέσα από τις οποίες ρέει το υγρό υπό την επίδραση της δύναμης. Καθώς η τάση αυξάνεται, ο ρυθμός ροής και άρα ο ρυθμός παραμόρφωσης επίσης αυξάνεται.



Σχήμα 4: Ιξωδομειωτήρας

Πολλά λάδια ή άλλα υγρά είναι νευτωνικά, ενώ τα πολυμερή, τρόφιμα, αιωρήματα και πολτοί είναι μη νευτωνικά.

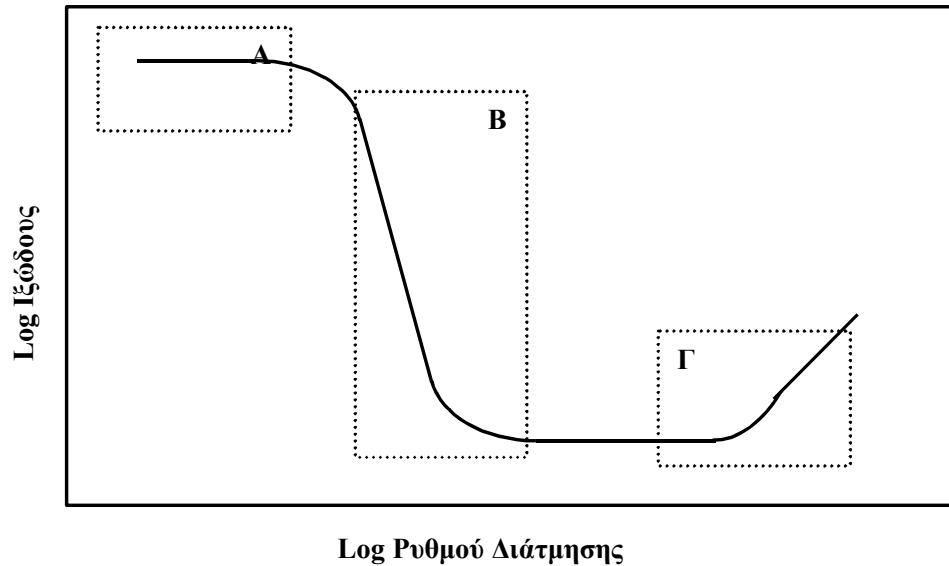
Στα μη-Νευτωνικά ρευστά η σχέση μεταξύ της τάσης, σ , και του ρυθμού παραμόρφωσης, $\dot{\gamma}$, δεν είναι γραμμική. Για ασυμπέστα μη-Νευτωνικά ρευστά ισχύει:

$$\sigma = \eta_{\phi} \dot{\gamma} \quad (14)$$

όπου η_{ϕ} ο φαινομενικός συντελεστής ιξώδους ή το φαινομενικό ιξώδες, το οποίο μπορεί να είναι συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης ή/και της τάσης ή/και του χρόνου.

Τα μη-Νευτωνικά ρευστά χωρίζονται σε δύο κύριες ομάδες. Στην πρώτη ανήκουν τα ψευδοπλαστικά και τα διασταλτικά ρευστά ενώ στη δεύτερη τα θιξοτροπικά και τα ρεοπηκτικά. *Ψευδοπλαστικά* είναι εκείνα τα ρευστά στα οποία το φαινομενικό ιξώδες ελαττώνεται όταν αυξάνεται ο ρυθμός παραμόρφωσης. Ενώ *διασταλτικά* ονομάζονται τα ρευστά στα οποία το φαινομενικό ιξώδες αυξάνεται όταν αυξάνεται ο ρυθμός παραμόρφωσης. Η *ρεοπηκτική* και η *θιξοτροπική* συμπεριφορά είναι αναμενόμενη στις περιπτώσεις που οι διαμοριακές δομές στο σύστημα (π.χ. πολυμερικό διάλυμα ή διασπορά κολλοειδών) απαιτούν κάποιο χρόνο για να ολοκληρωθούν ή να καταστραφούν. Τα υδατικά διαλύματα ιονικών πολυμερών είναι ένα κλασικό παράδειγμα θιξοτροπικού ρευστού όπου οι τρισδιάστατες διαμοριακές δομές, που αναπτύσσονται όταν το σύστημα βρίσκεται σε ηρεμία, καταστρέφονται όταν το σύστημα υπόκειται σε παραμόρφωση.

Στη βιβλιογραφία συνήθως μελετάται η μεταβολή του μη-νευτωνικού ιξώδους με το ρυθμό παραμόρφωσης ή πιο σπάνια της διατμητικής τάσης. Στο Σχήμα 5 που ακολουθεί παρουσιάζεται ένα γενικευμένο διάγραμμα ενός μη-νευτωνικού ρευστού. Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, υπερσχύει η κίνηση Brown σε σχέση με την κίνηση της συναγωγής κι έτσι κατά τη ροή διατηρείται η δομή που είχαν τα σωματίδια σε ηρεμία. Σαν αποτέλεσμα η τιμή του ιξώδους, η , δεν αλλάζει με το ρυθμό διάτμησης και εμφανίζει ένα πλατό (*1^ο νευτωνικό πλατό*). Η τιμή του ιξώδους σ' αυτήν την περιοχή συμβολίζεται με η_0 . Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός διάτμησης κάποια στιγμή η κίνηση λόγω συναγωγής θα υπερσχύσει της κίνησης Brown. Από αυτό το σημείο η συνεισφορά της κίνησης Brown μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, ενώ η υδροδυναμική συνεισφορά παραμένει σταθερή. Στο διάγραμμα μεταβολής του ιξώδους παρατηρείται μία περιοχή όπου μειώνεται το ιξώδες (*shear thinning region*). Σε ακόμα υψηλότερους ρυθμούς διάτμησης η συνεισφορά της κίνησης Brown γίνεται αμελητέα ενώ παρατηρείται αύξηση της υδροδυναμικής συνεισφοράς, η οποία είτε αντισταθμίζει τη μείωση, οπότε και παρατηρείται ένα *δεύτερο νευτωνικό πλατό υψηλής διάτμησης* -όπου η τιμή του ιξώδους συμβολίζεται με η_{∞} - είτε είναι πολύ μεγαλύτερη οδηγώντας σε αύξηση του ιξώδους (*shear thickening*). Εν γένει τα πραγματικά συστήματα μπορούν κατά τη μέτρησή τους να παρουσιάζουν μόνο το άνω νευτωνικό πλατό (περιοχή Α) ή μόνο το κάτω νευτωνικό πλατό (περιοχή Β) ή μόνο την περιοχή όπου αυξάνεται το ιξώδες ως προς το ρυθμό διάτμησης (περιοχή Γ).



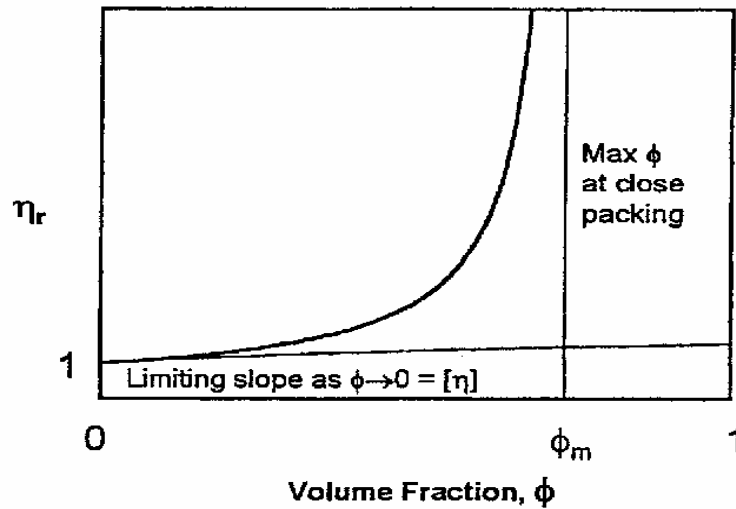
Σχήμα 5: Γενικευμένη καμπύλη ροής.

Τα γαλακτώματα αποτελούνται από κολλοειδή σωματίδια πολυμερούς τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό κι έτσι οι παράγοντες που επηρεάζουν το ιξώδες τους διαφέρουν σημαντικά από αυτούς που επηρεάζουν το ιξώδες των διαλυμάτων των πολυμερών σε ένα διαλύτη. Η βασική παράμετρος που επηρεάζει το ιξώδες είναι η συγκέντρωση των σωματιδίων του γαλακτώματος στην υδατική φάση. Επιπρόσθετα, το μέγεθος των σωματιδίων, η κατανομή μεγέθους τους καθώς, επίσης, και τα υλικά που προσροφώνται στην επιφάνειά των σωματιδίων έχουν ιδιαίτερη σημασία στο ιξώδες του υλικού. Τέλος, το ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια του σωματιδίου, που λαμβάνεται κατά τη διάρκεια του συμπολυμερισμού ή εκ των υστέρων με απορρόφηση ιοντικών στοιχείων, αλληλεπιδρά με τα ιόντα της υδατικής φάσης και έχει σημαντική επίδραση στο ιξώδες του γαλακτώματος.

Η συγκέντρωση ενός γαλακτώματος είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας που ρυθμίζει το ιξώδες του. Ως συγκέντρωση γαλακτώματος αναφέρεται συνήθως το κλάσμα όγκου του κολλοειδούς, ϕ που ορίζεται σαν ο όγκος της διεσπαρμένης φάσης των κολλοειδών σωματιδίων προς το συνολικό όγκο του συστήματος. Αν η πυκνότητα των σωματιδίων είναι γνωστή, τότε το κλάσμα όγκου υπολογίζεται εύκολα από την κατά βάρος συγκέντρωση των στερεών στο διάλυμα.

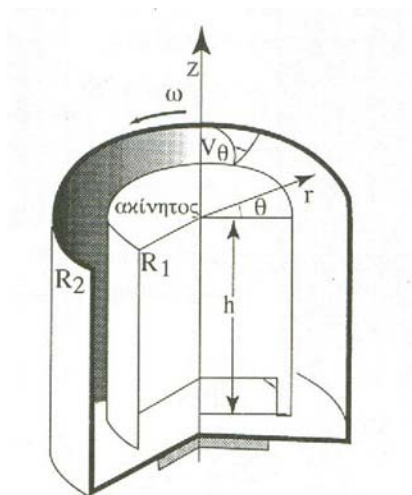
Μικρές συγκεντρώσεις των σωματιδίων έχουν πολύ μικρή επίδραση στο ιξώδες καθώς δεν υπάρχει έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και η ροή που παρατηρείται είναι κυρίως νευτωνική. Καθώς η συγκέντρωση των πολυμερικών σωματιδίων αυξάνεται, οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις γίνονται εντονότερες με συνέπεια το σχετικό ιξώδες η_r να αυξάνεται. Οι παράγοντες που καθορίζουν τη δυνατότητα των σωματιδίων του πολυμερούς να τοποθετηθούν πολύ κοντά μεταξύ τους, όπως η κατανομή μεγέθους και η σταθερότητα των σωματιδίων, γίνονται πλέον πολύ σημαντικοί στην περιοχή αυτή. Φυσικά, η ροή παύει να είναι νευτωνική. Το ιξώδες αυξάνεται δραματικά (θεωρητικά απειρίζεται) καθώς το ϕ πλησιάζει μία κρίσιμη τιμή. Για παράδειγμα, για διασπορά σκληρών κολλοειδών σωματιδίων που σταθεροποιούνται μέσω του μηχανισμού στερικής σταθεροποίησης, η τιμή αυτή είναι

περίπου ίση με 0.5. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από $\phi = 0.5$ το σύστημα προσεγγίζει τα χαρακτηριστικά ενός στερεού (κρυσταλλικό ή άμορφο). Το θεωρητικά μέγιστο του κλάσματος όγκου του γαλακτώματος, ϕ_m , στο οποίο όλα τα σωματίδια έχουν το ίδιο μέγεθος είναι το 0.74, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6. Στην πράξη, όμως, έχει βρεθεί ότι το μέγιστο κλάσμα όγκου είναι πολύ μικρότερο. Η κλίση της καμπύλης του σχετικού ιξώδους ως προς το κλάσμα όγκου στην αρχή των αξόνων είναι χαρακτηριστικό των σωματιδίων του πολυμερούς και ονομάζεται εσωτερικό (intrinsic) ιξώδες, $[\eta]$.



Σχήμα 6: Το ιξώδες συναρτήσει του κλάσματος όγκου.

Το ιξωδόμετρο που θα χρησιμοποιηθεί στη συγκεκριμένη άσκηση είναι ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο Couette. Η αρχή λειτουργίας του παρουσιάζεται στο Σχήμα 7 που ακολουθεί, όπου φαίνεται μία τομή του.



Σχήμα 7: Ιξωδόμετρο Couette.

Το ιξωδόμετρο αποτελείται από δύο ομοαξονικούς ισούψείς κυλίνδρους ύψους h , από τους οποίους, ο εσωτερικός ακτίνας R_1 , είναι ακίνητος, ενώ ο εξωτερικός, ακτίνας R_2 , περιστρέφεται με σταθερή γωνιακή ταχύτητα ω , υπό την επίδραση μίας εξωτερικής ροπής M . Το κενό μεταξύ των κυλίνδρων, πάχους $b (= R_2 - R_1)$, γεμίζεται με το μελετώμενο ρευστό, το οποίο διατέμνεται, όταν ο εξωτερικός κύλινδρος περιστρέφεται. Το ιξωδόμετρο κατασκευάζεται, έτσι, ώστε οι αναπτυσσόμενες διατμητικές τάσεις στο εξεταζόμενο ρευστό να είναι σταθερές. Για να συμβεί αυτό, πρέπει η κατανομή της ταχύτητας κατά τη διεύθυνση της γωνίας θ , $v_\theta(r)$, να είναι γραμμική (ή να μπορεί να θεωρηθεί γραμμική χωρίς σημαντικό σφάλμα). Συνήθως το πάχος του κενού μεταξύ των κυλίνδρων είναι πολύ μικρό σε σχέση με τις ακτίνες R_1 και R_2 . Υπ' αυτές τις συνθήκες, η κατάσταση προσεγγίζει την περίπτωση δύο παράλληλων επίπεδων πλακών σε απόσταση b μεταξύ τους, από τις οποίες η μία κινείται σε σχέση με την άλλη με γραμμική ταχύτητα ίση με την εφαπτομενική ταχύτητα του κινούμενου κυλίνδρου μας ωR_2 , οπότε ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού δίνεται από την εξίσωση:

$$\dot{\gamma} = \frac{v_\theta(r = R_2)}{b} = \frac{\omega R_2}{R_2 - R_1} \quad (15)$$

Σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης στο περιστρεφόμενο σύστημα, το άθροισμα των ροπών θα πρέπει να ισούται με μηδέν, αλλιώς θα υπήρχε γωνιακή επιτάχυνση του ρευστού. Για τον υπολογισμό της διατμητικής τάσης $\tau(R_2)$ εξισώνονται οι δύο ροπές στο δακτύλιο του ρευστού $M(R_2) = M(R_1) = M$ (μετρούμενη). Δεδομένου όμως ότι ροπή = δύναμη * απόσταση προκύπτει:

$$M(R_2) = (2\pi R_2 h) \tau(R_2) R_2 \quad (16)$$

οπότε:

$$\tau(R_2) = \frac{M / R_2}{2\pi R_2 h} \quad (17)$$

Από τις εξισώσεις (15) και (17) υπολογίζεται το φαινομενικό ιξώδες του ρευστού μας για το δεδομένο ρυθμό διάτμησης:

$$\eta_\phi = \frac{\left[\frac{M / R_2}{2\pi R_2 h} \right]}{\left[\frac{\omega R_2}{R_2 - R_1} \right]} = \frac{M(R_2 - R_1)}{2\pi \omega h R_2^3} \quad (18)$$

Για τη χάραξη της πλήρους καμπύλης ροής λαμβάνεται μία σειρά πειραματικών μετρήσεων του ιξώδους η μεταβάλλοντας την ταχύτητα περιστροφής του εξωτερικού κυλίνδρου δηλαδή το ρυθμό διάτμησης.

Προφανώς η παραπάνω ανάλυση δεν ισχύει στην περιοχή κάτω από τον εσωτερικό κύλινδρο, όπου η ροή δεν είναι ροή Couette.

Υπάρχει ένα πλήθος εμπορικά διαθέσιμων ιξωδομέτρων που στηρίζονται στην παραπάνω αρχή. Λόγω της ευελιξίας που παρουσιάζουν στο σχεδιασμό τους, σε αρκετά από τα

εμπορικά διαθέσιμα ιξωδόμετρα περιστρέφεται ο εσωτερικός κύλινδρος αντί του εξωτερικού. Τέτοια περίπτωση είναι και το ιξωδόμετρο που θα χρησιμοποιήσουμε στη συγκεκριμένη άσκηση. Η ανάλυση στην περίπτωση αυτή είναι ανάλογη της παραπάνω ανάλυσης του περιστρεφόμενου εξωτερικού κυλίνδρου.

3.4.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

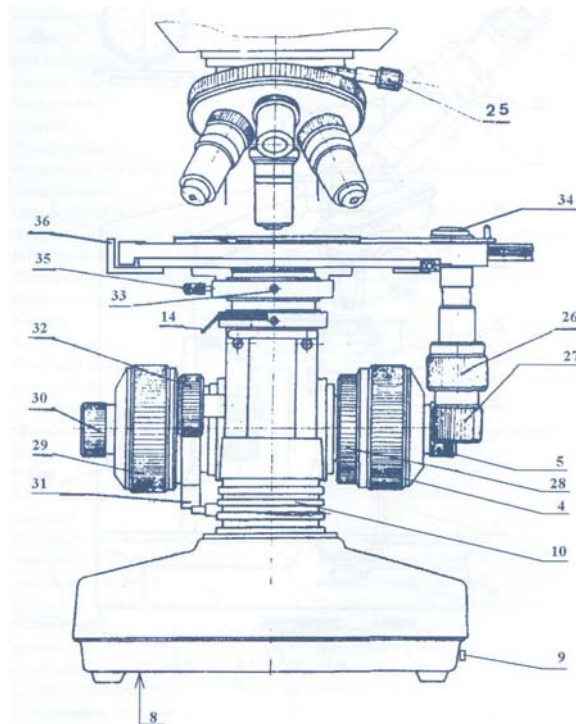
Υλικά

Δείγματα Πολυμερών: πολυστερένιο, πολυστερένιο πολυμερισμού γαλακτώματος, κολλοειδή σωματίδια

Διαδικασία

Οπτική Μικροσκοπία

Στη συγκεκριμένη εργασία θα χρησιμοποιηθεί ένα οπτικό μικροσκόπιο της εταιρείας Krüss (Σχήμα 8) για την παρατήρηση κολλοειδών σφαιρών πολυστερενίου και τη μέτρηση του μεγέθους τους.

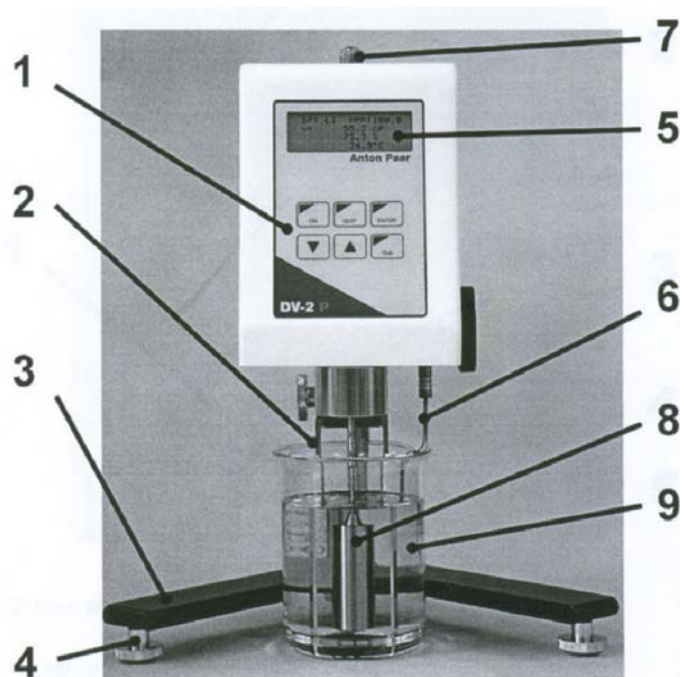


Σχήμα 8: Οπτικό μικροσκόπιο της εταιρείας Krüss.

Το μικροσκόπιο ανοίγεται από τον κεντρικό διακόπτη. Δείγμα κολλοειδούς εναποτίθεται στο ειδικό γιάλινο πλακίδιο, το οποίο στη συνέχεια τοποθετείται στην ειδική εξέδρα του μικροσκοπίου. Οι φακοί εστιάζονται και ρυθμίζεται το μέγεθος του διαφράγματος για καλύτερο φωτισμό σε ένα επιθυμητό επίπεδο. Παρατηρούνται τα κολλοειδή σωματίδια και η τυχαία κίνηση Brown που ακολουθούν μέσα στη συνεχή φάση εξαιτίας των θερμικών διακυμάνσεων. Γίνεται προσεγγιστικός προσδιορισμός του μεγέθους των σωματιδίων. Μετρώντας το μέγεθος είκοσι σωματιδίων υπολογίστε τη μέση τιμή της διαμέτρου και την τυπική απόκλιση της μέσης τιμής.

Ιξωδομετρία

Στη συγκεκριμένη άσκηση το ιξώδες των δειγμάτων θα μελετηθεί με τη βοήθεια ενός ψηφιακού ιξωδομέτρου DV-2P της εταιρείας Anton Paar (Σχήμα 9). Το DV-2P είναι ένα περιστροφικό ιξωδόμετρο και μετράει τη ροπή ενός άξονα που περιστρέφεται με συγκεκριμένη ταχύτητα μέσα στο δείγμα. Το δείγμα τοποθετείται σε ειδικό δειγματοφορέα που επιλέγεται ανάλογα με τη διαθέσιμη ποσότητα δείγματος (στη συγκεκριμένη άσκηση επιλέγεται ο δειγματοφορέας μικρού όγκου).



Σχήμα 9: Ιξωδόμετρο DV-2P της εταιρείας Anton Paar.

Έχοντας επιλέξει το μέγεθος του δειγματοφορέα, επιλέγεται στη συνέχεια το σχήμα του περιστρεφόμενου άξονα, από το οποίο εξαρτώνται τόσο ο όγκος του δείγματος που θα τοποθετηθεί, όσο και ο ρυθμός διάτμησης που θα εφαρμόζεται στο υλικό. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα διαθέσιμα είδη αξόνων που συνοδεύουν το ιξωδόμετρο.

Πίνακας 1: Άξονες για το ιξωδόμετρο DV-2PL.

Άξονας	Ρυθμός Διάτμησης [s ⁻¹]*	Όγκος Δείγματος [ml]
TL5	1.32×rpm	8.0
TL6	0.34×rpm	10.0
TL7	0.28×rpm	9.5

*: Ο ρυθμός διάτμησης υπολογίζεται υποθέτοντας χαρακτηριστικά νευτωνικών υγρών.

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι με το συγκεκριμένο ιξωδόμετρο μπορούν να μετρηθούν υλικά με ιξώδες που κυμαίνεται από 1.5 έως 200000 mPa*s (cP).

Το γαλάκτωμα τοποθετείται στο δειγματοφορέα μικρού όγκου με τη χρησιμοποίηση ογκομετρικού κυλίνδρου. Ο δειγματοφορέας μικρού όγκου προσαρμόζεται στο θερμαντικό μανδύα και ασφαρίζεται. Ακολούθως επιλέγεται σαν περιστρεφόμενος άξονας ο TL5 που θα χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση και τοποθετείται μέσα στον δειγματοφορέα. Στη συνέχεια, ο περιστρεφόμενος άξονας συνδέεται στη μαγνητική υποδοχή, ενώ ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε η ποσότητα του δείγματος να είναι επαρκής και να καλύπτει το πάνω μέρος του άξονα. Μετά την τοποθέτηση του δείγματος προσαρμόζεται το κάλυμα του δειγματοφορέα και δίνονται οι παράμετροι της μέτρησης στο λογισμικό του ιξωδομέτρου.

Για κάθε δείγμα που πήρατε κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού γαλακτώματος μετρήστε το ιξώδες για διάφορους ρυθμούς διάτμησης. Κατασκευάστε το διάγραμμα εξάρτησης του ιξώδους από το ρυθμό διάτμησης (για κάθε δείγμα) και συγκρίνετε το με τη θεωρητική καμπύλη ροής.

Μετά το πέρας της μέτρησης, θα πρέπει να δοθεί **ιδιαίτερη προσοχή** στον καθαρισμό του οργάνου. Αρχικά απομακρύνεται το κάλυμα του δειγματοφορέα, απομακρύνεται ο δειγματοφορέας μικρού όγκου από το θερμαντικό μανδύα, και αποχύνεται το δείγμα και ο δειγματοφορέας μικρού όγκου καθαρίζεται διεξοδικά.

Κατασκευάστε το διάγραμμα του ιξώδους σα συνάρτηση του κλάσματος όγκου του γαλακτώματος για ρυθμό διάτμησης 100rpm.

Φτιάξτε δύο διαλύματα συγκέντρωσης 10 και 20 wt% γραμμικού πολυστυρενίου σε τολουόλιο. Μετρήστε το ιξώδες τους για διάφορους ρυθμούς διάτμησης και συγκρίνετε τα αποτελέσματα σας με αυτά που πήρατε από τις μετρήσεις για το πολυστυρένιο γαλακτώματος.

3.4.4 ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

- Χρησιμοποιώντας το μέσο μέγεθος των σωματιδίων στο τελικό δείγμα της αντίδρασης υπολογίστε τον αριθμό των σωματιδίων στο μίγμα της αντίδρασης σας. Σχολιάστε το νούμερο που βρήκατε.
- Με βάση τις μετρήσεις σας για το μέγεθος των σωματιδίων σχεδιάστε την κατανομή μεγεθών τους. Τί μορφή έχει αυτή η κατανομή που βρήκατε;

3. Με βάση τη κρυσταλλική δομή που παρατηρήσατε πως θα χαρακτηρίζατε το πολυαιθυλένιο που σας δόθηκε.
4. Στην περίπτωση που το διάγραμμα του ιξώδους με το ρυθμό διάτμησης αποκλίνει από τη θεωρητική καμπύλη ροής εξηγήστε τους λόγους της απόκλισης αυτής.
5. Περιγράψτε ποιοτικά την επίδραση των: θερμοκρασία, πίεση, μέγεθος των σωματιδίων, κλάσμα όγκου και ρυθμός διάτμησης, στο ιξώδες κολλοειδών διασπορών.

3.4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Anton Paar DV-2P Digital Viscometer, Instruction Handbook.

Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K. F.R.S., *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989.

Goodwin J.W., *Rheology of Colloidal Dispersions in Solid/ Liquid Dispersions*, Ed. Tadros T.F., Academic Press, 1987.

Krüss Optronic, Operating Manual.

Russel W.B., Saville D.A., Schowalter W.R., *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, (1989).

Sandler, S.R., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E.M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.

Schaller E.J., *Latex Rheology in Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, Ed. Lovell P.A., El-Aasser M.S., Wiley-Interscience, 1997.