

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ
ΧΗΜΕΙΑΣ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΥΛΙΚΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΧΗΜΕΙΑΣ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ - ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Καλλίτσης Ιωάννης, Καθηγητής
Μπόκιας Γεώργιος, Καθηγητής
Ντεϊμεντέ Χρυσοβαλάντω, Αναπλ. Καθηγήτρια

Ευχαριστίες

Ευχαριστούμε θερμά τόσο για την βοήθεια όσο και την επιμέλεια του εργαστηριακού φυλλαδίου τις κ.κ. Δρ. Ε. Κουλούρη, Δρ. Γ. Λαϊνιώτη και Δρ. Χ. Ιατρίδη.

Περιεχόμενα

ΑΣΚΗΣΗ 1: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΘΕΡΜΟΜΟΝΙΜΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	6
ΑΣΚΗΣΗ 2: ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΑΡΑΙΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ	13
ΑΣΚΗΣΗ 3: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ ..	17
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ.....	17
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ.....	22
ΑΣΚΗΣΗ 4: ΑΛΥΣΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ.....	29
ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ.....	33
ΑΣΚΗΣΗ 5: ΔΟΚΙΜΗ ΤΑΣΗΣ - ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ.....	39
ΑΣΚΗΣΗ 6α: ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ.....	44
ΑΣΚΗΣΗ 6β: ΜΕΣΟΦΑΣΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ.....	50
ΑΣΚΗΣΗ 7: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	56
ΑΣΚΗΣΗ 8: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ.....	63
ΑΣΚΗΣΗ 9: ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΟΥΣΗ.....	71
ΑΣΚΗΣΗ 10: ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	74
ΑΣΚΗΣΗ 11: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	90
ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (D.S.C.).....	90
ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (T.G.A.).....	93

Προσοχή!

Η ασφαλής εργασία στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας έχει προτεραιότητα. Στο παρόν κείμενο περιέχεται ο γενικός κανονισμός τον οποίο υποχρεούμαστε όλοι να εφαρμόζουμε από τη στιγμή που θα εισέλθουμε στο χώρο του εργαστηρίου για οποιαδήποτε άσκηση. Επιπλέον, σε κάθε άσκηση επισημαίνονται:

- συγκεκριμένα σημεία με ιδιαίτερη επικινδυνότητα
- σαφείς οδηγίες χειρισμών για ασφαλή εκτέλεση των πειραμάτων

Εγγραφή και εξάσκηση στο εργαστήριο σημαίνει την πλήρη αποδοχή και την αυστηρή εφαρμογή των κανόνων. Η μη τήρηση οποιουδήποτε κανόνα συνεπάγεται την άμεση απομάκρυνση από τον χώρο του εργαστηρίου!

1. Γενικοί Κανόνες για Ασφαλή Εργασία σε Εργαστηριακούς Χώρους

A. ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΕΙΣΟΔΟ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

Το εργαστήριο είναι ένας χώρος εκπαίδευσης ο οποίος όμως ενέχει κινδύνους τραυματισμού. **Η ασφάλεια σε ένα εργαστήριο ξεκινά πριν μπει κανείς μέσα σε αυτό.**

Για τους λόγους αυτούς:

1. Έχουμε διαβάσει και κατανοήσει τους γενικούς κανόνες ασφαλούς εργασίας όπως περιγράφονται στο παρόν.
2. **Στην αρχή κάθε άσκησης επισημαίνονται οι πιθανοί κίνδυνοι.** Έχουμε διαβάσει και κατανοήσει αυτούς τους κινδύνους καθώς και τα μέτρα ασφαλούς εργασίας.
3. Έχουμε διαβάσει και κατανοήσει τα βήματα της εργαστηριακής άσκησης την οποία θα εκτελέσουμε και ιδιαίτερα εκείνα τα σημεία τα οποία έχουν αυξημένη επικινδυνότητα. Σε περίπτωση αμφιβολίας απευθυνόμαστε στους υπευθύνους.
4. Προσερχόμαστε στο εργαστήριο με κατάλληλα ρούχα. Φοράμε ρούχα που να μην αφήνουν ακάλυπτο μεγάλο μέρος του σώματός μας. Προτιμώνται μακριά παντελόνια και κλειστά παπούτσια από δέρμα. Ανοιχτά και πάνινα παπούτσια, σανδάλια ή σαγιονάρες δεν προσφέρουν καμιά προστασία από πιτσιλίσματα χημικών ουσιών και απαγορεύονται. Ψηλά τακούνια δεν προσφέρουν σταθερότητα στο βάδισμα και απαγορεύονται. Κασκόλ και φουλάρια δεν επιτρέπονται. Τα μακριά μαλλιά πρέπει να τα δένουμε, κατά προτίμηση σε κότσο, για να μη μπορούν να έρθουν σε επαφή με αναμμένους λύχνους ή με χημικά αντιδραστήρια. Τα χέρια μας πρέπει να είναι καθαρά. Κοσμήματα πρέπει να αποφεύγονται γιατί είναι δυνατόν να μπλεχτούν σε σκεύη ή εργαστηριακές συσκευές (αλυσίδες) ή να συγκρατήσουν χημικές ουσίες πάνω στο χέρι (δαχτυλίδια). Οι φακοί επαφής πρέπει να αποφεύγονται διότι μπορεί να συγκρατούν ατμούς χημικών ουσιών στα μάτια μας επικίνδυνες ουσίες.
5. Πριν εισέλθουμε στο εργαστήριο, αφήνουμε στα ειδικά ντουλάπια τα προσωπικά μας αντικείμενα εκτός από το τετράδιο μας, τον παρόντα εργαστηριακό οδηγό, το πορτοφόλι και το κινητό τηλέφωνο, το οποίο όμως πρέπει να είναι απενεργοποιημένο. Η χρήση κινητού τηλεφώνου κατά τη διάρκεια της άσκησης απαγορεύεται.
5. **Πριν εισέλθουμε στο εργαστήριο, φοράμε φοράμε πάντα μπλουζα εργαστηρίου και προστατευτικά γυαλιά που μας δίδονται από τον υπεύθυνο της άσκησης.**

B. ΜΕΣΑ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ

1. Στο Εργαστήριο εκτελούμε μόνο το πείραμα ή την άσκηση που έχει καθοριστεί από τους υπευθύνους. Ερχόμαστε πάντα προετοιμασμένοι για το πείραμα που θα εκτελέσουμε. Διαβάζουμε προσεκτικά την θεωρία του πειράματος, ώστε να γνωρίζουμε πολύ καλά τι προβλέπει η άσκηση που θέλουμε να διεκπεραιώσουμε και ποια είναι ακριβώς η πορεία της εργασίας. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομούμε χρόνο και αποφεύγουμε ανεπιθύμητα λάθη ή ατυχήματα. Επίσης, τηρούμε πιστά τις οδηγίες που δίνονται στον Εργαστηριακό Οδηγό και

συμβουλευόμαστε τους υπευθύνους για τυχόν απορίες. **Δεν επιχειρούμε πειράματα που δεν περιλαμβάνονται στην καθορισμένη εργασία της ημέρας.**

3. Δεν επιτρέπεται να καταναλώνουμε τρόφιμα, αναψυκτικά κτλ. στο χώρο του εργαστηρίου, ούτε να βάζουμε στο στόμα μας μολύβια, στυλό, χαρτιά κ.λ.π. Στο εργαστήριο υπάρχουν τοξικές και επικίνδυνες ουσίες, με τις οποίες θα μπορούσαν αυτά να έχουν έρθει σε επαφή. Απαγορεύεται το κάπνισμα στους διαδρόμους και το να μασάμε τσίχλα καθώς έτσι μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό μας αέριες τοξικές και επικίνδυνες ουσίες.

4. Χειριζόμαστε με ιδιαίτερη προσοχή τα γυάλινα σκεύη του εργαστηρίου. Δεν ασκούμε πίεση επάνω τους, επειδή είναι πιθανό να σπάσουν και να μας τραυματίσουν. Να είστε πολύ προσεκτικοί όταν βάζετε θερμομέτρα ή σωλήνες σε λαστιχένια πώματα ή πώματα φελλού.

5. Δεν μεταφέρουμε έξω από το εργαστήριο όργανα, σκεύη και υλικά, χωρίς την έγκριση του υπευθύνου.

6. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων:

α) Χειριζόμαστε με μεγάλη προσοχή τις συσκευές, τα όργανα και τα σκεύη και εφόσον είμαστε απόλυτα σίγουροι ότι έχουμε καταλάβει τον τρόπο χρήσης τους. Αν κάτι από τα όργανα ή τις συσκευές είναι φθαρμένο και μπορεί να προκληθεί ατύχημα, ενημερώνουμε αμέσως τους υπευθύνους.

β) Διατηρούμε τον πάγκο καθαρό και χωρίς περιττά σκεύη ή αντιδραστήρια.

γ) Συνεργαζόμαστε μόνο με τα μέλη της ομάδας μας και δεν ενοχλούμε τις άλλες ομάδες.

δ) Δε ζητούμε υλικά από άλλες ομάδες, αλλά μόνο από τους υπευθύνους.

ε) Δεν τοποθετούμε σκεύη και αντιδραστήρια στην άκρη του πάγκου.

στ) Προτού ενεργοποιήσουμε τις συσκευές, καλούμε τους υπευθύνους να τις ελέγξουν και να διαπιστώσουν αν η συναρμολόγηση της πειραματικής διάταξης είναι σωστή.

ζ) Πιάνουμε πάντοτε με ειδική λαβίδα ή με αντιθερμικά γάντια τη λαβή οποιουδήποτε γυάλινου ή μεταλλικού δοχείου μέσα στο οποίο έχουμε θερμάνει κάτι.

η) Απαγορεύεται η άμεση θέρμανση με γυμνή φλόγα εύφλεκτων ουσιών (π.χ. της αιθανόλης, ακετόνης κ.α.), καθώς και το πλησίασμά τους σε αναμμένο λύχνο.

θ) Δεν πλησιάζουμε το πρόσωπο ή τα μαλλιά ή τα ρούχα σε αναμμένο λύχνο ή συσκευή υγραερίου. Προσέχουμε κατά τη στιγμή που ανάβουμε τον λύχνο διότι έχουμε την τάση να πλησιάζουμε το πρόσωπό μας πάνω απ' αυτόν.

ι) Η θέρμανση των αντιδράσεων (διαλύματα) γίνεται με τη χρήση σφαιρικών φιαλών που βυθίζονται σε ελαιόλουτρα τα οποία είναι τοποθετημένα σε θερμοαντικές πλάκες που βρίσκονται σε απαγωγούς.

ια) Προσοχή, η επαφή με τις θερμαντικές πλάκες μπορεί να προκαλέσει σοβαρά εγκαύματα.

ιβ) Δεν βραχυκυκλώνουμε τροφοδοτικά, μπαταρίες, συσσωρευτές ή άλλες ηλεκτρικές συσκευές. Μπορεί να αναπτυχθεί μεγάλη θερμοκρασία στα καλώδια σύνδεσης και να προκληθούν σοβαρά εγκαύματα. Επίσης θα καταστραφούν οι ηλεκτρικές πηγές.

ιγ) Αν χυθούν στον εργαστηριακό πάγκο ή στο πάτωμα υγρά, ειδοποιούμε τους υπευθύνους και φροντίζουμε να τα καθαρίσουμε για να μη προκληθεί ατύχημα.

7. Για οποιοδήποτε ζήτημα προκύψει (ατύχημα, τραυματισμός ακόμη και ο μικρότερος, ζημιά, λάθος χειρισμός, κάτι που μπορεί να είναι αίτιο ατυχήματος ειδοποιούμε αμέσως τους υπευθύνους που βρίσκονται στο εργαστήριο.

8. Στο τέλος της άσκησης:

α) Καθαρίζουμε τα σκεύη μας. Ο καθαρισμός των γυάλινων σκευών γίνεται με διάλυμα απορρυπαντικού και με βούρτσα-ψήκτρα. Ακολουθεί καλό ξέπλυμα με νερό βρύσης και τέλος μια-δυο φορές με απιονισμένο νερό. Καθαρίζουμε τους πάγκους του εργαστηρίου ή το πάτωμα από αναλώσιμα ή από υγρά που έχουν πέσει ή από υπολείμματα οργάνων που έσπασαν. **Ρωτάμε τους υπευθύνους για το που θα πεταχτούν ή θα αποθηκευτούν τα άχρηστα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος.** Συνήθως πετάμε τα υγρά απόβλητα στην αποχέτευση, αφήνοντας τη βρύση να τρέχει. Τα στερεά απορρίμματα ή τα σπασμένα γυαλιά τα τοποθετούμε σε σακούλες απορριμμάτων.

β) Αποσυνδέουμε από το ηλεκτρικό ρεύμα όλα τα όργανα και τις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν, αποσυναρμολογούμε με προσοχή τις πειραματικές διατάξεις και τοποθετούμε ότι χρησιμοποιήσαμε στη θέση τους. Κάνουμε σχολαστικό έλεγχο στους διακόπτες παροχής ηλεκτρικού ρεύματος, υγραερίου και νερού.

γ) Μετά το πείραμα πλένουμε τα χέρια μας.

δ) Πριν αποχωρήσουμε από το εργαστήριο, βεβαιωνόμαστε ότι αφήσαμε τη θέση εργασίας καθαρή και χωρίς ξένα προς την εργασία αντικείμενα.

ΚΑΝΟΝΕΣ ΧΡΗΣΗΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ

α) Σε κάθε άσκηση αναφέρονται όλες οι χημικές ουσίες οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν και δίνονται τα εικονογράμματα επικινδυνότητας, οι δηλώσεις κινδύνων και οι προληπτικές δηλώσεις, όπως αναφέρονται στα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας (ΔΔΑ, Safety Data Sheet - SDS). **Πριν τη χρήση μιας χημικής ουσίας έχουμε διαβάσει προσεκτικά και γνωρίζουμε αυτές τις πληροφορίες.**

β) Χρησιμοποιούμε μόνο όσα αντιδραστήρια έχουν σχέση με το πείραμα που θα πραγματοποιήσουμε και διαθέτουν ετικέτα με το περιεχόμενο στη συσκευασία τους, την οποία και διαβάζουμε προσεκτικά δύο φορές πριν τη χρήση της ουσίας.

γ) Δεν δοκιμάζουμε και δεν μυρίζουμε τα αντιδραστήρια. Όταν θέλουμε να μυρίσουμε ένα αντιδραστήριο, δεν το πλησιάζουμε στη μύτη μας, αλλά με τη βοήθεια της παλάμης μας δημιουργούμε ρεύμα αέρα.

δ) Η αναρρόφηση με οποιονδήποτε τύπο σιφώνιου, γίνεται πάντοτε με τη βοήθεια ελαστικού αναρροφητήρα (πουάρ) και ποτέ με το στόμα.

ε) Ποτέ δεν κάνουμε αντιδράσεις μέσα στον ογκομετρικό κύλινδρο.

στ) Ποτέ δεν ανακατεύουμε δύο αντιδραστήρια στην τύχη.

ζ) Ποτέ δεν πιάνουμε στερεό αντιδραστήριο με το χέρι. Χρησιμοποιούμε πάντοτε σπάτουλα (ή λαβίδα).

η) Κατά τις αραιώσεις των πυκνών οξέων, ιδιαίτερα του θειικού οξέος **ποτέ δεν προστίθεται το νερό στο οξύ αλλά το οξύ προστίθεται σιγά – σιγά στο νερό.**

θ) Ποτέ δεν θερμαίνουμε ογκομετρικούς κυλίνδρους και φιάλες αντιδραστηρίων, γιατί υπάρχει κίνδυνος να σπάσουν και να προκληθούν ατυχήματα.

ι) Τα πολύ θερμά δοχεία (ποτήρια, φιάλες, δοκιμαστικοί σωλήνες κ.λ.π.), για να ψυχθούν τοποθετούνται σε επιφάνειες που δεν καίγονται (π.χ. κεραμικό πλέγμα).

κ) Δεν επιστρέφουμε κάποιο αντιδραστήριο που μας περίσσεψε στο δοχείο από όπου αρχικά το πήραμε.

κα) Δεν εισάγουμε στις φιάλες αντιδραστηρίων σταγονόμετρα, γυάλινα ραβδάκια ή οτιδήποτε άλλο ούτε ακάθαρτα κουτάλια ή σπάτουλες στα δοχεία με τα στερεά αντιδραστήρια για παραλαβή κάποιας ποσότητας (κίνδυνος μόλυνσής τους).

κβ) Μετά τη χρήση κάθε αντιδραστηρίου η συσκευασία του πωματίζεται αμέσως με το πώμα της. Μην αλλάζετε πώματα (κίνδυνος μόλυνσής τους) καθώς και μη χρησιμοποιείτε τα πώματα των φιαλών αντιδραστηρίων για τη μεταφορά ποσότητάς τους.

κγ) Δεν παίρνουμε υγρό με σιφώνιο βάζοντας το σιφώνιο μέσα στο δοχείο, αλλά πρώτα βάζουμε το υγρό σε ποτήρι ζέσεως και μετά με το σιφώνιο γίνεται η μεταφορά.

κδ) Δεν σπαταλάμε το απιονισμένο νερό ή τα αντιδραστήρια.

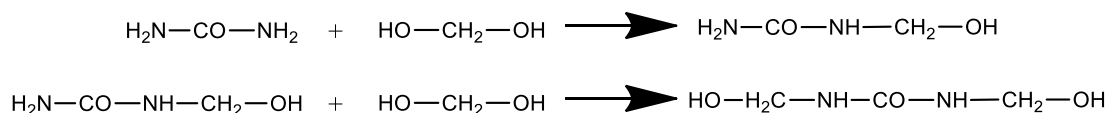
ΑΣΚΗΣΗ 1: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΘΕΡΜΟΜΟΝΙΜΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

ΡΗΤΙΝΕΣ ΟΥΡΙΑΣ - ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΛΗΣ-ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ

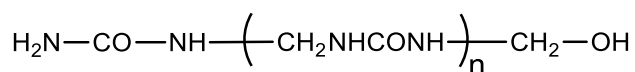
Τα άμορφα γραμμικά πολυμερή είναι συνήθως θερμοπλαστικά δηλαδή παρουσιάζουν αύξηση της πλαστικότητάς τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όταν ένα γραμμικό πολυμερές υποστεί διασύνδεση των αλύσων του, αποκτά μία δομή δικτύου σε τρεις διαστάσεις, η οποία περιορίζει την ελευθερία κινήσεως των αλύσων, με αποτέλεσμα την λήψη ενός υλικού, το οποίο δεν μπορεί να διαμορφωθεί με θέρμανση. Τα πολυμερή αυτά καλούνται θερμομόνιμα (thermosetting) πολυμερή. Τα θερμομόνιμα πολυμερή είναι αδιάλυτα, άτηκτα και συνήθως αδρανή σε χημικές επιδράσεις.

Από τις σπουδαιότερες ομάδες θερμομονίμων ρητινών είναι οι ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης (UF), οι ρητίνες μελαμίνης-φορμαλδεΐδης (MF) και οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης. Το κύριο χαρακτηριστικό των ρητινών αυτών και η διάφορά από τις άλλες ρητίνες επικάλυψης (coating) και εκμαγείου (molding) είναι ότι είναι οπτικά καθαρές και δεν κιτρινίζουν στις συνήθεις συνθήκες κατεργασίας.

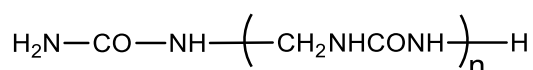
Η ουρία αντιδρά με τη φορμαλδεΐδη κάτω από ουδέτερες ή ελαφρά αλκαλικές συνθήκες και σχηματίζει τη μονομεθυλολουρία ή την διμεθυλολουρία, ανάλογα της χρησιμοποιούμενης στοιχειομετρίας.



Εάν η αντίδραση ουρίας-φορμαλδεΐδης γίνει σε όξινες συνθήκες, τότε σχηματίζονται γραμμικά και διακλαδισμένα πολυμερή συμπύκνωσης με μοριακά βάρη 200-500 της δομής:



ή σε pH 1 της δομής:



Η βασική αντίδραση που γίνεται σε όξινες συνθήκες είναι:

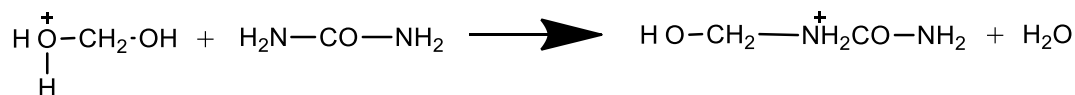
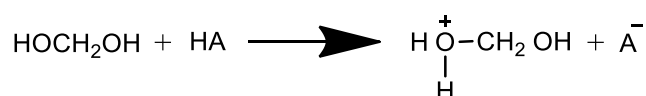


Η αντίδραση ουρίας-φορμαλδεΐδης είναι πολύ ευαίσθητη στο pH του μέσου της αντίδρασης και βρέθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης υδρογονοκατιόντων μεταξύ pH 3 έως pH 5.

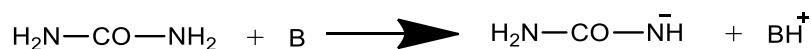
Υπό αλκαλικές συνθήκες γίνεται επίσης συμπύκνωση μεταξύ υδροξυμεθυλομάδων.



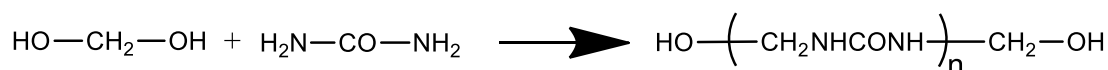
Οι μηχανισμοί των καταλυόμενων συμπυκνώσεων της ουρίας και φορμαλδεΐδης μπορούν να παρασταθούν ως εξής:



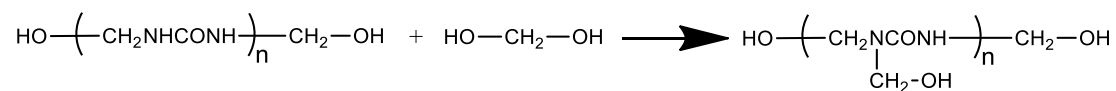
και



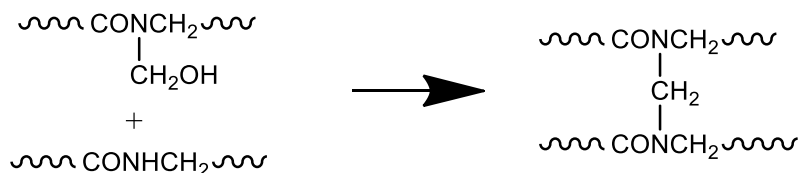
Από τις θεωρίες, που διατυπώθηκαν για την εξήγηση των διάφορων παρατηρήσεων που έγιναν στον σχηματισμό της ρητίνης ουρίας-φορμαλδεΐδης, ο μηχανισμός των Vale και Taylor παρουσιάζεται ως ο επικρατέστερος. Κατά την θέρμανση ουρίας και φορμαλδεΐδης το προϊόν, που σχηματίζεται στην αρχή της αντίδρασης, καθιζάνει με την ψύξη.



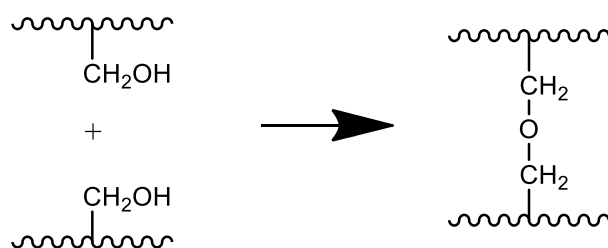
Με την πρόοδο της αντίδρασης όμως το προϊόν γίνεται ευδιάλυτο στο νερό.



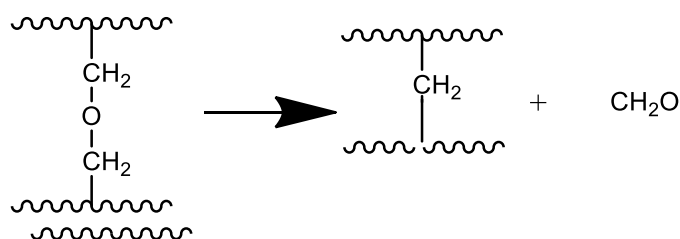
Η περαιτέρω αντίδραση ελαττώνει την διαλυτότητα στο νερό και σχηματίζεται πήγμα λόγω των αντιδράσεων διασύνδεσης:



και



Ο διαμιδο-αιθερικός δεσμός είναι ευπαθέστερος στην θέρμανση παρά ο διαμιδο-μεθυλενικός δεσμός και στην διάσπασή του οφείλεται η έκλυση φορμαλδεΐδης, όταν ένα πηγματώδες πολυμερές UF υποστεί περαιτέρω θέρμανση.

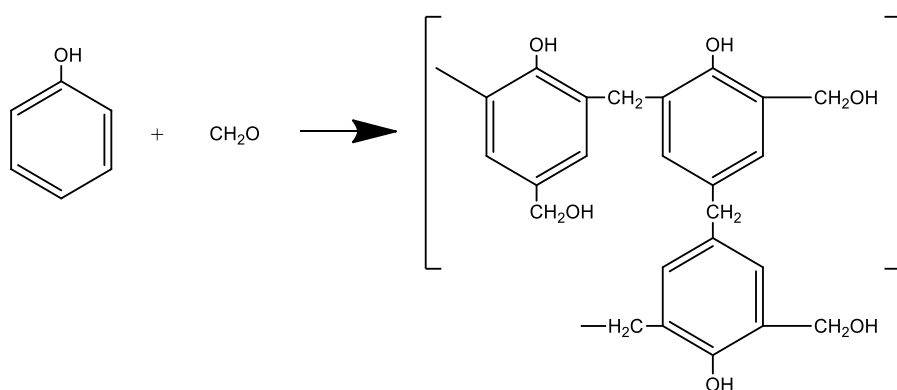


Η φαινόλη αντιδρά εύκολα με την φορμαλδεΐδη κυρίως στην ορθό και πάρα θέση για να δώσει διασυνδεδεμένα πολυμερή που αποτελούνται από αρωματικούς πυρήνες συνδεδεμένους με μεθυλενικές ή οξυδιμεθυλενικές ομάδες. Η αντίδραση γίνεται συνήθως μέχρι του σημείου που λαμβάνεται ένα ενδιάμεσο που διαλύεται και τήκεται. Η μετατροπή

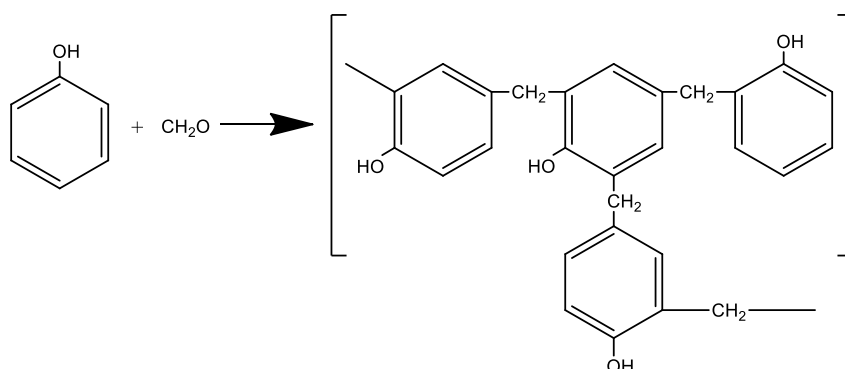
του στο αδιάλυτο και άτηκτο τελικό προϊόν γίνεται με κατεργασία, συνήθως με την χρήση επιπρόσθετου καταλύτη ή φορμαλδεΐδης.

Τα ενδιάμεσα προϊόντα συμπύκνωσης έχουν μικρό ή μέσο μοριακό βάρος και είναι κυρίως δύο τύπων.

Το πρώτο καλείται "Resol" και σχηματίζεται από αντίδραση περίσσειας φορμαλδεΐδης με φαινόλη σε αναλογία 1,5:1 παρουσία μιας βάσης. Περιέχει υδροξυμεθυλομάδες που μπορούν να συμπυκνωθούν με περαιτέρω θέρμανση.



Ο δεύτερος τύπος ενδιάμεσου ονομάζεται "Novolak". Λαμβάνεται από αντίδραση της φαινόλης με μικρότερη από την στοιχειομετρική ποσότητα φορμαλδεΐδης περίπου 0,8:1 παρουσία όξινης κατάλυσης. Πρακτικά δεν υπάρχουν υδροξυμεθυλομάδες ελεύθερες για συμπύκνωση και μπορεί να παρασταθεί από τον τύπο:







Τα "novalaks" μπορούν να έχουν μοριακά βάρη μέχρι 1200-1500 ενώ οι "resols" σημαντικά μικρότερα στην περιοχή 300-700. Τα "novolaks" δεν μπορούν να συμπυκνωθούν περαιτέρω χωρίς προσθήκη ενός καταλύτη ή περίσσειας φορμαλδεΐδης.

Τα πολυμερή ουρίας-φορμαλδεΐδης και φαινόλης-φορμαλδεΐδης μπορούν να ξηρανθούν και να χρησιμοποιηθούν ως σκόνη προς διαμόρφωση εκμαγείων υπό πίεση και θέρμανση ή ως πυκνό σιρόπι, δια κατεργασίας και στις δύο περιπτώσεις με όξινους καταλύτες προς σκλήρυνση. Μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως κολλητικά υλικά (adhesives). Μπορεί να μετατραπούν σε υδατοδιαλυτά υλικά με την εισαγωγή κατιονικών ή ανιονικών υποκαταστατών και βρίσκουν εφαρμογές στην επικάλυψη χαρτιού.

Πειραματικό Μέρος





Αντιδραστήρια: φαινόλη, υδατικό δ/μα 37% φορμαλδεΐδης, οξαλικό οξύ

1. ΦΑΙΝΟΛΗ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008				
	τοξικό	Σοβαρές βλάβες για την υγεία	διαβρωτικό	Επιβλαβές για το περιβάλλον
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος			
Δήλωση Κινδύνων	<p>H301 + H311 + H331. Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης, σε επαφή με το δέρμα ή σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>H314. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες.</p> <p>H341. Ύποπτο για πρόκληση γενετικών ελαττωμάτων.</p> <p>H373 Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα όργανα ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση.</p> <p>H411 Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.</p>			
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P260. Μην αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/εκνεφώματα.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P301 + P330 + P331 + P310. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Ξεπλύνετε το στόμα. ΜΗΝ προκαλέσετε εμετό. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/ γιατρό.</p>			



	<p>P303 + P361 + P353 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΟ ΔΕΡΜΑ (ή με τα μαλλιά): Βγάλτε αμέσως όλα τα μολυσμένα ρούχα. Ξεπλύντε την επιδερμίδα με νερό/στο ντους.</p> <p>P305 + P351 + P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.</p>
--	--

2. ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ 37% ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

<p>Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008</p>	 εύφλεκτο	 διαβρωτικό	 τοξικό	 Σοβαρές βλάβες για την υγεία
<p>Προειδοποιητική λέξη</p>	<p>Κίνδυνος</p>			
<p>Δήλωση Κινδύνων</p>	<p>H226. Υγρό και ατμοί εύφλεκτα.</p> <p>H301 + H311 + H331. Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης, σε επαφή με το δέρμα ή σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>H314. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες.</p> <p>H317. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση.</p> <p>H335 Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού.</p> <p>H341 Ύποπτο για πρόκληση γενετικών ελαττωμάτων.</p> <p>H350 Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο.</p> <p>H370 Προκαλεί βλάβες στα όργανα.</p>			
<p>Προληπτικές Δηλώσεις</p>	<p>P201 Εφοδιαστείτε με τις ειδικές οδηγίες πριν από τη χρήση.</p> <p>P210 Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε.</p> <p>P260. Μην αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/εκνεφώματα.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P301 + P310 + P330 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό. Ξεπλύνετε το στόμα.</p> <p>P303 + P361 + P353 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΟ ΔΕΡΜΑ (ή με τα μαλλιά): Βγάλτε αμέσως όλα τα μολυσμένα ρούχα. Ξεπλύντε την επιδερμίδα με νερό/στο ντους.</p> <p>P304 + P340 + P310 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΙΣΠΝΟΗΣ: Μεταφέρατε τον παθόντα στον καθαρό αέρα και αφήστε τον να ξεκουραστεί σε στάση που διευκολύνει την αναπνοή. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό.</p> <p>P305 + P351 + P338 + P310 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί</p>			

	<p>επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό.</p> <p>P308 + P311 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ έκθεσης ή πιθανής έκθεσης: Καλέστε το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/ γιατρό.</p> <p>P370 + P378 Σε περίπτωση πυρκαγιάς: Χρησιμοποιήστε ξηρή άμμο, ξηρό χημικό ή ανθεκτικό σε αλκοόλη αφρό για να κατασβήσετε.</p> <p>P403 + P233 Αποθηκεύεται σε καλά αεριζόμενο χώρο. Ο περιέκτης διατηρείται ερμητικά κλειστός.</p>
--	--

3. ΟΞΑΛΙΚΟ ΟΞΥ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008	 διαβρωτικό	 Επιβλαβές για την υγεία
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος	
Δήλωση Κινδύνων	H302 + H312. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης ή σε επαφή με το δέρμα. H318. Προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη.	
Προληπτικές Δηλώσεις	P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο. P305 + P351 + P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.	

* Τα ΔΔΑ (SDS) ελήφθησαν από την Sigma-Aldrich

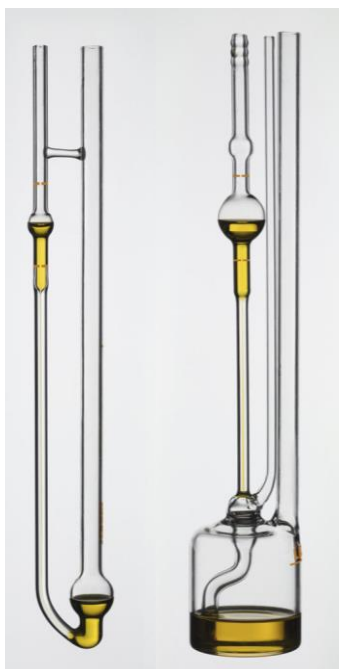
Πειραματική Πορεία

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml τοποθετούνται 39g (0.414 mol) φαινόλης, 27.6 g διαλύματος 37% φορμαλδεΐδης (0.339 mol), 4.5 g H₂O και 0.6 g διϋδρίτη οξαλικού οξέος και το μίγμα βράζεται για 1.5h. Προστίθενται 90 ml H₂O και μετά από σύντομη ανάδευση αφήνεται να ψυχθεί. Απομακρύνεται η υδατική στοιβάδα και το νερό που μένει απομακρύνεται με βραδεία αύξηση της θερμοκρασίας στους 150°C υπό κενό υδραντλίας. Η θερμοκρασία παραμένει στους 150°C για περίπου 1h και τέλος το προϊόν αποχύνεται σε βαρκίδιο αλουμινίου.

ΑΣΚΗΣΗ 2: ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΞΩΔΟΥΣ ΑΡΑΙΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

Ένα από τα πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι η ικανότητα να αυξάνουν το ιξώδες του ρευστού στο οποίο διαλύονται, ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Η αύξηση του ιξώδους εξαρτάται κυρίως από το μέγεθος του πολυμερούς. Όσο πιο εκτεταμένη διαμόρφωση προσλαμβάνει το πολυμερές, τόσο πιο σημαντική είναι αυτή η εξάρτηση. Η ιξώδης συμπεριφορά των πολυμερών σε αραιά διαλύματα και στη γραμμική ροή δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη διαμόρφωση τους στο διάλυμα, ενώ επιτρέπει και τον προσδιορισμό του μοριακού τους βάρους.

Το ιξώδες αραιών διαλυμάτων πολυμερών προσδιορίζεται συγκρίνοντας το χρόνο ροής t διαλύματος δοθέντος όγκου διαμέσου ενός τριχοειδούς με το χρόνο ροής, t_0 ίσου όγκου καθαρού διαλύτη. Οι πιο γνωστοί τύποι ιξωδομέτρων που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ιξώδους είναι τα τριχοειδή ιξωδόμετρα τύπου Ubbelohde και Ostwald. Το ιξωδόμετρο Ostwald χαρακτηρίζεται από σταθερό όγκο, ενώ το ιξωδόμετρο Ubbelohde έχει το πλεονέκτημα ότι λειτουργεί ανεξάρτητα από τον όγκο του υπάρχοντος διαλύματος. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται οι δύο βασικοί τύποι τριχοειδών ιξωδομέτρων.



Τριχοειδή ιξωδόμετρα Ostwald και Ubbelohde.

Με τα όργανα αυτά εξασφαλίζονται συνθήκες στρωτής ροής, οπότε ισχύει η εξίσωση Hagen-Poiseuille,

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta l} = \frac{\pi r^4 \rho g}{8 \eta} \quad (1)$$

Όπου V/t είναι η ογκομετρική παροχή, η το ιξώδες του διαλύματος, r και l η ακτίνα και το μήκος του σωλήνα, αντίστοιχα και ΔP η διαφορά πίεσης στα άκρα του ιξωδομέτρου.

Αν συμβολίσουμε με η το ιξώδες του διαλύματος και με η_0 το ιξώδες του καθαρού διαλύτη, τότε ο λόγος $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t\rho - t_0\rho_0}{t_0\rho_0}$ λέγεται **ειδικό ιξώδες** (η_{sp}). Για αραιά διαλύματα, η πυκνότητα του διαλύματος είναι πρακτικά ίση με την πυκνότητα του διαλύτη και το ειδικό ιξώδες μπορεί να δοθεί από το λόγο $\frac{t - t_0}{t_0}$. Έτσι το ειδικό ιξώδες η_{sp} για αραιά διαλύματα δίνεται από την εξίσωση:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2)$$

Η παραπάνω σχέση (2) ισχύει με μεγάλη ακρίβεια όταν οι χρόνοι εκροής t , t_0 (διαλύματος και διαλύτη, αντίστοιχα) είναι της τάξης των 100 sec. Διαιρώντας το ειδικό ιξώδες με τη συγκέντρωση c , εκφρασμένη σε g/ml, παίρνουμε το **ανηγμένο ιξώδες** η_{red} , σε ml/g:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (3)$$

Συνήθως, το ανηγμένο ιξώδες για αραιά διαλύματα είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης. Η γραμμική εξάρτηση του ανηγμένου ιξώδους με τη συγκέντρωση για πολυμερή σε οργανικούς διαλύτες ή για μη ιοντικά πολυμερή σε νερό, περιγράφεται από την εξίσωση Huggins:

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K_H[\eta]^2c \quad (4)$$

όπου K_H είναι η **σταθερά του Huggins** και $[\eta]$ είναι το **εσωτερικό ιξώδες** ή **αληθές ιξώδες** του πολυμερούς. Η σταθερά K_H λαμβάνει τιμές 0,3 σε καλούς διαλύτες και 0,8 σε μέτριους διαλύτες ή διαλύτες Θ , ενώ θεωρείται πως εκφράζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων και των μορίων του διαλύτη. Σε καλούς διαλύτες ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων και των μορίων του διαλύτη. Αποτέλεσμα αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι η διόγκωση και επέκταση των αλυσίδων. Σε μέτριους διαλύτες ευνοούνται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων, γεγονός που οδηγεί στη συρρίκνωση των αλυσίδων. Σε κακούς διαλύτες, η αλληλεπίδραση μεταξύ των τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων οδηγεί στην καθίζηση του πολυμερούς.

Το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, είναι το όριο του ανηγμένου ιξώδους (η_{sp} / c) σε άπειρη αραιώση, δηλαδή όταν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων. Το εσωτερικό ιξώδες αποτελεί μέτρο του υδροδυναμικού όγκου των απομονωμένων αλυσίδων.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / c) \quad (5)$$

Η εξίσωση των **Mark-Houwink-Sakurada** συνδέει το εσωτερικό ιξώδες με την **μοριακή μάζα** του πολυμερούς, **M** :

$$[\eta] = K M^\alpha \quad (6)$$

όπου **K** και **α** είναι χαρακτηριστικές παράμετροι σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η σχέση αυτή βοηθά στον υπολογισμό της μοριακής μάζας του πολυμερούς

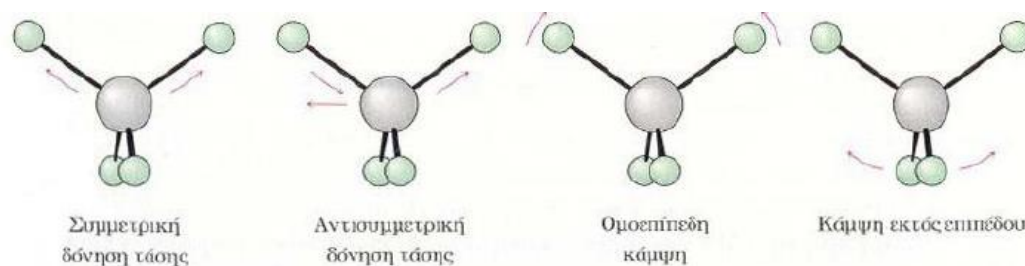
1. Για ακριβείς μετρήσεις απαιτείται προσεκτικός καθαρισμός των οργάνων και γυάλινων δοχείων που θα χρησιμοποιηθούν.
2. Για τη διεξαγωγή του πειράματος απαιτείται σταθερή θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο πρέπει το λουτρό σταθερής θερμοκρασίας να ελεγχθεί για τη σωστή λειτουργία του. Μετά τον έλεγχό του, τοποθετείστε το καθαρό ιξωδόμετρο κάθετα στο θερμοστατούμενο λουτρό.
3. Παρασκευάστε 0,5% περίπου διάλυμα πολυμερούς, ζυγίζοντας 0,5 g περίπου σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL. Η ζύγιση και η προσθήκη του διαλύτη πρέπει να πραγματοποιηθεί μία μέρα πριν.
4. Οι μετρήσεις αρχίζουν με τα πυκνότερο διάλυμα. Η αραιώση μπορεί να γίνει μέσα στο ιξωδόμετρο με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύτη ώστε να προκύψει το 1/2, 1/3, 1/4 κλπ. της αρχικής συγκέντρωσης. Μετά την προσθήκη του διαλύματος αφήνεται αυτό για περίοδο 5 min για την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας.
5. Ο χρόνος εκροής t του όγκου μεταξύ των δυο χαραγών μετράται μέσω ενός αυτόματου συστήματος εξοπλισμένου με φωτοκύτταρο. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται 3-4 φορές.
6. Με την ίδια προσοχή γίνεται και η μέτρηση του χρόνου ροής του διαλύτη t_0 .
7. Με τη χρήση της εξίσωσης 5, υπολογίστε το $[\eta]$ και στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης 6, υπολογίστε το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

ΑΣΚΗΣΗ 3: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ

Εισαγωγή

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπερύθρου (μήκη κύματος από 1 έως 100 μm) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντωτικές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις, Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων παρουσιάζονται παρακάτω.



Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δεν μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη. Δηλαδή, ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Αν και συνήθως αναφερόμαστε στα μήκη δεσμών σαν να ήταν σταθερά, οι αριθμοί που αναφέρονται αποτελούν μέσους όρους. Στην πραγματικότητα, οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξάνεται και να μειώνεται. Έτσι, ένας τυπικός δεσμός C-H, με μέσο μήκος 1,10 Å, στην πραγματικότητα πάλλεται με ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται, σαν να συνέδεε τα δύο άτομα ένα ελατήριο. Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο δονητικών συχνοτήτων. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα οργανικό μόριο απορροφά κάποια

μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR και άλλα όχι. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με άλλα λόγια, το “ελατήριο” που συνδέει τα δύο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούμε να διαπιστώσουμε τις κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούμε να συμπεράνουμε τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο.

Η φασματική περιοχή του υπέρυθρου διακρίνεται σε τρεις υποπεριοχές:

Στο εγγύς-υπέρυθρο, στο εύρος $12500-4000\text{cm}^{-1}$ παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και μεγαλύτερης τάξης σκεδάσεις

Στο μέσο-υπέρυθρο, στο εύρος $4000-400\text{cm}^{-1}$, στο οποίο διεγείρονται θεμελιώδεις ταλαντώσεις

Στο μακρινό υπέρυθρο στο φασματικό εύρος από $400-5\text{cm}^{-1}$, το οποίο καλύπτει τις συχνότητες ταλάντωσης της δομής των μεγάλων μορίων.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βρίσκει πολλές εφαρμογές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι η αναγνώριση ουσιών σε ένα δείγμα, ο ποιοτικός έλεγχος της παραγωγής της βιομηχανίας αλλά και η ανάλυση εγκληματολογικών στοιχείων.

Ερμηνεία φασμάτων IR

Συνήθως, στα φάσματα απορρόφησης ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το μήκος κύματος και ο κατακόρυφος την ένταση των διαφόρων απορροφήσεων ενέργειας ως εκατοστιαία διαπερατότητα (transmittance). Η γραμμή βάσης, που αντιστοιχεί σε απορρόφηση 0% (ή διαπερατότητα 100%), βρίσκεται στην άνω πλευρά του γραφήματος. Έτσι, η δημιουργία μιας κορυφής προς τα κάτω σημαίνει ότι σ' αυτό το μήκος κύματος έλαβε χώρα απορρόφηση ενέργειας. Η πλήρης ερμηνεία ενός φάσματος IR είναι δύσκολη, επειδή τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε εμφανίζουν δεκάδες μορφές επιμήκυνσης και κάμψης. Έτσι ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης.

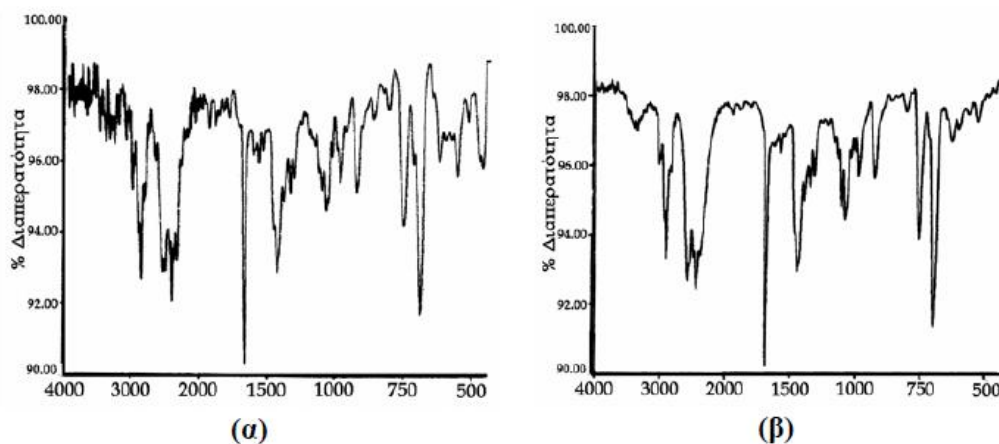
Αυτή η περιπλοκότητα είναι εξαιρετικά χρήσιμη, επειδή ένα φάσμα IR μπορεί να λειτουργήσει σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος για μία συγκεκριμένη ένωση. Για τον λόγο αυτό, η περιοχή του φάσματος IR μεταξύ 1500 cm^{-1} και 400 cm^{-1} περίπου αποκαλείται

περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Εάν δύο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε είμαστε σχεδόν βέβαιοι ότι είναι όμοιες. Ευτυχώς, δεν είναι απαραίτητο να ερμηνεύσουμε πλήρως ένα φάσμα IR, προκειμένου να αποκτήσουμε χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή του μορίου. Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες διαθέτουν συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, που δεν διαφέρουν από ένωση σε ένωση. Μαθαίνοντας που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων λειτουργικών ομάδων, είμαστε σε θέση να αποκτούμε δομικές πληροφορίες από τα φάσματα IR.

Φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, F.T.-IR).

Η φασματοσκοπία IR χρησιμοποιείται κυρίως στην περιοχή $4000-650\text{ cm}^{-1}$, ωστόσο αρκετά χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή πολλών οργανικών ενώσεων μπορούμε να παρατηρήσουμε και στην περιοχή $400-10\text{ cm}^{-1}$, που καλείται άπω υπέρυθρη (far infra-red). Η άπω υπέρυθρη περιοχή είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπου απορροφούν το δευτέριο, το τρίτιο, οι παραμορφώσεις του σκελετού οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις στρέβλωσης του κορμού διαφόρων οργανικών ενώσεων, οι δονήσεις διαφόρων μοριακών δομών, οι δεσμοί υδρογόνου ($200-50\text{ cm}^{-1}$) κ.λπ.

Στην περιοχή όμως αυτή η ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου IR είναι περιορισμένη και οι εντάσεις των απορροφήσεων πολύ μικρές, με αποτέλεσμα ο "θόρυβος" να σκεπάζει τις ταινίες απορρόφησης. Η αδυναμία των κοινών φασματοφωτομέτρων IR υπερνικήθηκε με τη φασματοσκοπία IR με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform IR Spectroscopy, F.T.-IR). Η ανάλυση κατά Fourier ή μετασχηματισμός Fourier είναι η ανάλυση μιας μαθηματικής συνάρτησης ή μιας πειραματικά λαμβανομένης καμπύλης με τη μορφή μιας τριγωνομετρικής σειράς. Χρησιμοποιείται ως μέθοδος προσδιορισμού των αρμονικών συστατικών ενός πολύπλοκου περιοδικού κύματος. Η μέθοδος βασίζεται στην καταγραφή του φάσματος με συμβολομετρικές μετρήσεις (interferometric measurements) που υπερτερούν των κοινών μηχανισμών σάρωσης του φάσματος.



FT-IR φασματοσκοπία: (α) φάσμα υδροχλωρικής μεθαδόνης με μία σάρωση, (β) σάρωση της ίδιας ουσίας 32 φορές (FT-IR) με αντίστοιχη μείωση του θορύβου,

Παρασκευή δειγμάτων για φάσματα IR

Τα φάσματα υγρών χημικών ουσιών λαμβάνονται με δύο τρόπους. Ο απλούστερος είναι να εναποτεθούν 1-2 σταγόνες του υγρού (απολύτως ξηρού) πάνω σε ένα πλακίδιο ορυκτού NaCl και να το συμπιεσθεί με ένα άλλο ώστε να δημιουργηθεί ένα λεπτό φιλμ του υγρού μεταξύ τους. Για παχύρρευστα υγρά χρησιμοποιείται διάλυμα Nujol ή άλλος διαλύτης (πρέπει όμως να αφαιρεθούν τις απορροφήσεις τους από το τελικό φάσμα). Τα πλακίδια NaCl καθαρίζονται με ξηρούς διαλύτες και φυλάσσονται σε ξηραντήρες με αρκετή ποσότητα Silica gel. Για δείγματα που περιέχουν μικρές ποσότητες νερού χρησιμοποιούνται πλακίδια CaF₂.

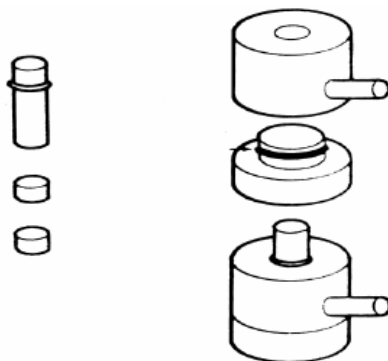
Για τις στερεές ουσίες υπάρχουν τρεις τεχνικές:

(α) Τα δισκία KBr παρασκευάζονται αναμιγνύοντας ποσότητα της ουσίας με KBr. Συνήθως αναμιγνύονται 10-20 mg ουσίας με 200 mg KBr και ανακατεύονται πολύ καλά με τη βοήθεια μικρού γουδιού και γουδοχέρι από αχάτη. Το μίγμα πιέζεται σε 10-14 tonnes με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού για την παραλαβή ιχνών υγρασίας. Το δισκίο έχει διάμετρο ~13 mm και πάχος ~0.3 mm.

(β) Η ουσία διασκορπίζεται (διάλυμα) σε Nujol (υγρή παραφίνη) ανακατεύοντας την σε ένα μικρό γουδί. Το παρασκεύασμα τοποθετείται μεταξύ πλακιδίων ορυκτού NaCl και συμπιέζεται σε λεπτό φιλμ. Το Nujol απορροφά σε ορισμένες γνωστές συχνότητες που αφαιρούνται από το φάσμα. Συνήθως οι απορροφήσεις του σκεπάζουν τις περιοχές

απορρόφησης των ομάδων C–H (δονήσεις τάσης $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) και C–H (δονήσεις κάμψης $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$). Στην περίπτωση που δεν θέλουμε οι απορροφήσεις αυτές να σκεπάσουν τις απορροφήσεις της ουσίας μας χρησιμοποιούμε εξαχλωροβουταδιένιο ή φθοριομένους υδρογονάνθρακες. Το Nujol χρησιμοποιείται γιατί διαλύει μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων.

(γ) Παρασκευάζεται λεπτό φιλμ της ουσίας



Προετοιμασία πλακιδίου KBr για στερεές ουσίες (ανάμιξη 1:100 ουσίας με KBr και συμπίεση μεταξύ μεταλλικών πλακιδίων)

Πειραματική διαδικασία

1. Λήψη ATR-FT-IR φασμάτων πολυμερικών υλικών.
2. Τα υλικά που θα χαρακτηριστούν θα καθοριστούν από τον Υπεύθυνο της άσκησης.
3. Με τη βοήθεια των φασμάτων γνωστών πολυμερών θα γίνει απόδοση των κορυφών και ταυτοποίηση των άγνωστων δειγμάτων.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

Βασικές αρχές

Το φαινόμενο του συντονισμού

Οι περισσότεροι ατομικοί πυρήνες έχουν γωνιακή επιτάχυνση p (πυρηνική στροφορμή) και έτσι και μαγνητική ροπή $\mu = \gamma p$. Ο γυρομαγνητικός λόγος γ είναι χαρακτηριστική σταθερά για κάθε διαφορετικό πυρήνα. Από τη κβαντική θεωρία έχουμε:

$$p = \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \text{ και}$$

$$\mu = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

I είναι ο αριθμός πυρηνικής αυτοστροφής του κάθε πυρήνα και μπορεί να έχει ακέραιες ή ημιακέραιες τιμές.

$$I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2, \dots$$

Σε ένα ομογενές, στατικό μαγνητικό πεδίο B_0 το p μπορεί να σχηματίσει επιλεγμένες γωνίες ως προς το άνυσμα του B_0 (κβαντισμός στις διευθύνσεις). Σε αυτές τις θέσεις η συνιστώσα του p στην διεύθυνση του πεδίου δίνεται από τη σχέση:

$$p_B = m \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Για τον μαγνητικό κβαντικό αριθμό ή αριθμό προσανατολισμού m οι επιτρεπόμενες τιμές είναι:

$$m = +I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$$

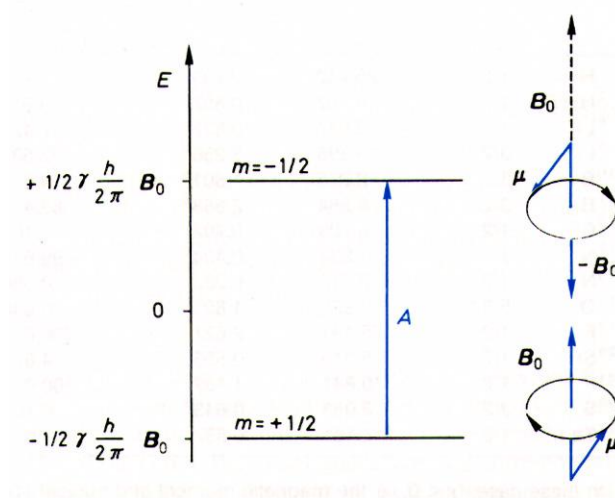
Ο ολικός αριθμός $2I+1$ των διαφορετικών καταστάσεων έχουν διαφορετικές ενέργειες που δίνονται από τον τύπο:

$$E_m = -\mu_B \cdot B_o = -\gamma \cdot p_B \cdot B_o = -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_o$$

$$m = +l, \dots, -l$$

Για το πρωτόνιο $l=1/2$ και $m=\pm 1/2$

Οι ενεργειακές καταστάσεις φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Ενεργειακά επίπεδα των πρωτονίων που βρίσκονται σε μαγνητικό πεδίο B_o .

Σε θερμική ισορροπία οι πυρήνες ^1H ακολουθούν την κατανομή Boltzmann. Καθώς η ενεργειακή διαφορά

$$\Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_o$$

είναι πολύ μικρή συγκρινόμενη με τη μέση θερμική ενέργεια, η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση είναι ελαφρά περισσότερο κατειλημμένη.

Η σχέση μεταξύ των πληθυσμών των δύο των δύο ενεργειακών καταστάσεων είναι:

$$\frac{N_{(m=-1/2)}}{N_{(m=+1/2)}} = e^{-\frac{\Delta E}{KT}}$$

Ακτινοβολήση με κβάντα ενεργείας ΔE επάγει την αναστροφή του spin. Λόγω της διαφοράς των πληθυσμών η απορρόφηση Α επικρατεί.

Οι συνθήκες συντονισμού ορίζονται από τη σχέση:

$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_o$$

Για ένα πεδίο ισχύος 1,4 T, η συχνότητα συντονισμού των πρωτονίων είναι περίπου 60 MHz, που αντιστοιχεί σε ραδιοκύματα με $\lambda=5m$. καθώς εκπληρούνται οι συνθήκες συντονισμού η απορρόφηση είναι πολύ γρήγορη και εξαλείφει την διαφορά πληθυσμών στις δύο καταστάσεις. Έτσι το σύστημα περιγράφεται σαν κορεσμένο εκτός και η αντίστροφη πορεία, η χαλάρωση, μπορεί να γίνει σε σημαντική έκταση.

Χημική μετατόπιση

Η ακριβής συχνότητα συντονισμού για κάθε πυρήνα εξαρτάται με χαρακτηριστικό τρόπο από το περιβάλλον του πυρήνα. Η αποτελεσματική ένταση του πεδίου στον πυρήνα διαφέρει από το B_o κατά το επαγόμενο πεδίο.

$$B_{eff} = B_o - \sigma \cdot B_o$$

όπου η αδιάστατη σταθερά θωράκισης σ οδηγεί στην συχνότητα συντονισμού

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_o \cdot (1 - \sigma)$$

Όσο ισχυρότερα θωρακισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλο σ) τόσο μικρότερο γίνεται το πραγματικό πεδίο B_{eff} , που σημαίνει ότι για σταθερή συχνότητα, το εφαρμοζόμενο πεδίο B_o πρέπει να είναι ισχυρότερο ώστε να φέρει τον πυρήνα σε συντονισμό. Παρόμοια θεώρηση δείχνει ότι σε σταθερό B_o η συχνότητα μειώνεται καθώς ο θωρακισμός αυξάνεται.

Η εμφάνιση διαφορετικών συντονισμών για τον παρατηρούμενο πυρήνα (σε ένα δεδομένο μόριο) οφείλεται στις διαφορές της θωράκισης, η οποία τροποποιείται από την ηλεκτρονιοελκτική ή ηλεκτρονιοαπωστική συμπεριφορά των γειτονικών ομάδων.

Η απόλυτη τιμή του πραγματικού μαγνητικού πεδίου δεν μπορεί να καθοριστεί, και έτσι για να έχουμε ένα σημείο αναφοράς χρησιμοποιούμε μία πρότυπη ουσία σαν εσωτερική αναφορά. Για την φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C χρησιμοποιούμε σαν πρότυπη ουσία το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Για να συγκρίνουμε το H_{eff} ενός πρωτονίου σε ένα συγκεκριμένο χημικό περιβάλλον με το H_{eff} (TMS) χρησιμοποιούμε έναν αδιάστατο αριθμό δ που ορίζεται σαν μέτρο της χημικής μετατόπισης:

$$\delta = (\sigma_{TMS} - \sigma_{sample}) \times 10^6$$

$$\delta = 10^6 \cdot \frac{\Delta\nu}{\nu} \quad \text{με} \quad \delta_{(TMS)} = 0$$

$$\Delta\nu = \nu_{sample} - \nu_{TMS} = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot \Delta B$$

$$\Delta B = B_{sample} - B_{TMS}$$

Οι τιμές του δ για το ^1H NMR είναι από 0-10 ppm ενώ για τον ^{13}C από 0-200 ppm.

Αν ένας πυρήνας είναι περισσότερος θωρακισμένος από έναν άλλον το σήμα του μετατοπίζεται σε χαμηλότερη συχνότητα ή μεγαλύτερο πεδίο.

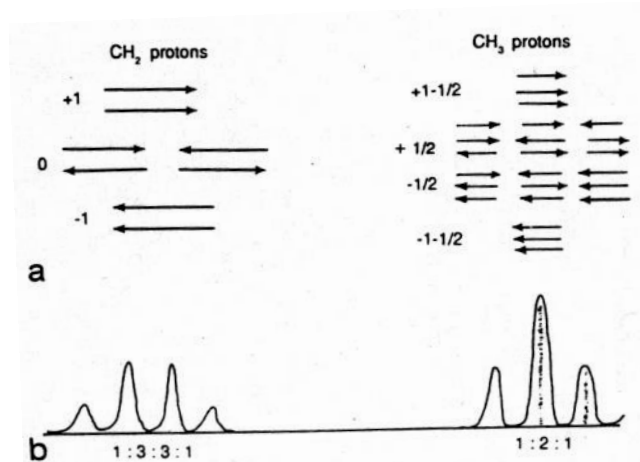
Η χρησιμότητα της χημικής μετατόπισης έγκειται στο ότι οι πυρήνες έχουν καθορισμένους συντονισμούς που εξαρτώνται από το χημικό τους περιβάλλον. Όπως οι χαρακτηριστικές συχνότητες των διαφόρων ομάδων στην φασματοσκοπία FTIR και RAMAN έτσι και οι όμοιες ομάδες έχουν παρόμοιες χημικές μετατοπίσεις. Μετρήσεις των χημικών μετατοπίσεων έχουν δημιουργήσει καταλόγους που συσχετίζουν την χημική φύση του συντονιζόμενου πυρήνα και της χημικής του μετατόπισης. Η μέθοδος του καθορισμού της χημικής δομής χρησιμοποιώντας ^1H , ^{19}F , ^{29}Si και ^{13}C NMR φασματοσκοπία χρησιμοποιείται ευρέως για τον καθορισμό της χημικής δομής μικρών οργανικών μορίων και πολυμερών.

Σύζευξη πυρήνων (*spin-spin coupling*)

Το σήμα που παρατηρούμε στα φάσματα NMR δείχνει συχνά διαχωρισμό των φασματικών γραμμών σε δύο ή περισσότερες συνιστώσες. Ανάλογα με τον αριθμό των συνιστωσών (γραμμών) που αντιστοιχούν σε κάθε κορυφή καλούνται απλές, διπλές, τριπλές, κλπ. ή γενικά πολλαπλές. Ο λόγος αυτού του διαχωρισμού των κορυφών είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών πυρήνων που έχουν μαγνητική ροπή. Η σύζευξη αυτοστροφών συμβαίνει μεταξύ πυρήνων του ίδιου τύπου (ομοπυρηνική) αλλά και μεταξύ πυρήνων διαφορετικού τύπου (ετεροπυρηνική) και σημαίνει ότι ο προσανατολισμός του spin ενός πυρήνα A επηρεάζει το τοπικό πεδίο του συζευγμένου πυρήνα X και αντίστροφα.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές συμβαίνουν όταν τα αλληλοεπιδρώντα πρωτόνια είναι χημικά και μαγνητικά διαφοροποιημένα. Υπάρχουν όμως αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου εξαρτώμενες από τον προσανατολισμό και οι οποίες συμβαίνουν μέσω του χώρου μεταξύ πυρήνων οι οποίοι είτε συνδέονται με δεσμό είτε όχι. Όταν συμβαίνουν γρήγορες κινήσεις όπως στα υγρά και στα διαλύματα, ο μέσος όρος αυτών των διπολικών πυρηνικών αλληλεπιδράσεων μέσω του χώρου είναι ίσος με το μηδέν.

Όταν δύο μαγνητικά και χημικά ισοδύναμοι πυρήνες (A_2) αλληλεπιδρούν με έναν πυρήνα X οι ακόλουθοι συνδιασμοί spin μπορούν να συμβούν $(+1/2, +1/2)$, $(+1/2, -1/2)$, $(-1/2, +1/2)$ και $(-1/2, -1/2)$. Το καθαρό ενεργειακό αποτέλεσμα των δύο ενδιάμεσων συνδιασμών είναι το ίδιο. Έτσι ο συντονισμός του γειτονικού πυρήνα διαχωρίζεται σε τρεις ισοδύναμα απέχουσες κορυφές με μια απόσταση J_{AX} και εντάσεις 1:2:1.



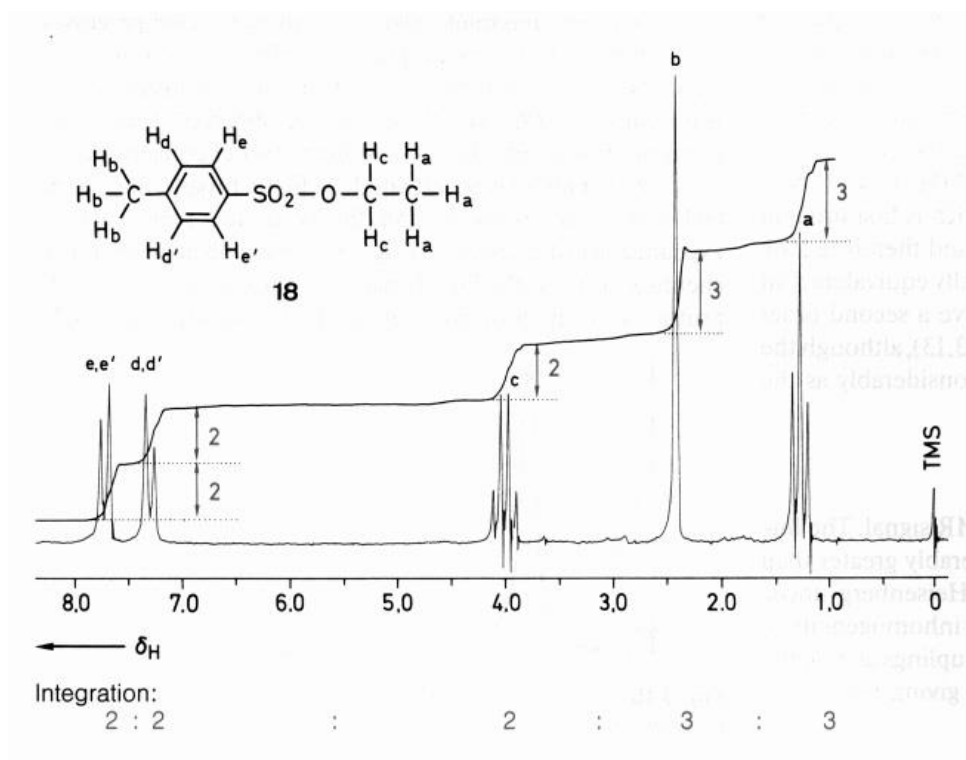
Καθώς ο αριθμός των αλληλεπιδρώντων πυρήνων αυξάνει, αυξάνει και ο αριθμός των κορυφών. Γενικά ο κανόνας πολλαπλότητας είναι $2N \cdot I_s + 1$ όπου N είναι ο αριθμός των μαγνητικά ισοδυνάμων πυρήνων με spin I_s .

Ένταση κορυφών

Η επιφάνεια κάτω από την κορυφή απορρόφησης στο φάσμα του NMR είναι ένα μέτρο της έντασης της μετάβασης. Η ολοκλήρωση γίνεται από το όργανο και δίνει το ισοδύναμο ύψος. Στο ^1H NMR η ένταση που μετράται σαν ύψος του βήματος είναι ανάλογη του αριθμού των πυρήνων ^1H στο μόριο στους οποίους οφείλεται η κορυφή. Στην ποσοτική ανάλυση μιγμάτων ο αριθμός των χημικά ισοδυνάμων πρωτονίων στα οποία οφείλεται κάθε κορυφή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση της περιεκτικότητας. Έτσι, αν το εμβαδόν F_A αντιστοιχεί στα n_A πρωτόνια μιας ουσίας A και η περιοχή F_B στα πρωτόνια n_B της ουσίας B, οι μοριακές συγκεντρώσεις C στο διάλυμα μπορούν να υπολογιστούν ως εξής:

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{F_A \cdot n_A}{F_B \cdot n_B}$$

Στα συνήθη ^{13}C NMR φάσματα δεν μπορούν να ληφθούν ποσοτικές πληροφορίες από τις κορυφές. Η ένταση της κορυφής είναι ανάλογη με την αποτελεσματική διαφορά στους πληθυσμούς μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων και έτσι εξαρτάται καθοριστικά από τους χρόνους χαλάρωσης. Οι χρόνοι χαλάρωσης T_1 για τον ^{13}C εντοπίζονται στην περιοχή 10^{-1} έως 3×10^2 sec. Όταν είναι πρωτόνια συνδεδεμένα με ^{13}C έχουμε σαν αποτέλεσμα μείωση του T_1 . Τεταρτοταγή άτομα ^{13}C δείχνουν τους μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης και κατά συνέπεια το σήμα τους είναι ασθενέστερο.



¹H NMR φάσμα του ethyl-p-toluenesulfonate (60MHz, CCl₄)

Πειραματική διαδικασία

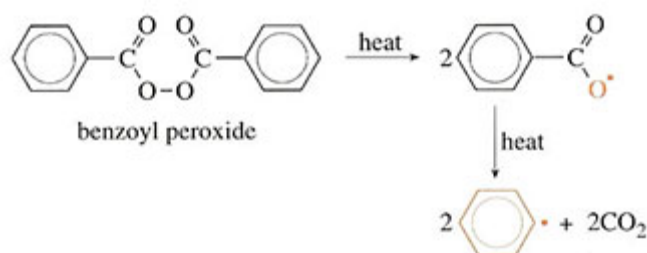
1. Προετοιμασία πολυμερικού δείγματος για λήψη ¹HNMR φάσματος.
2. Το πολυμερικό δείγμα που θα χαρακτηριστεί θα καθοριστεί από τον Υπεύθυνο της άσκησης.
3. Με τη βοήθεια των ¹HNMR φασμάτων γνωστών πολυμερών θα γίνει απόδοση των κορυφών και ταυτοποίηση της χημικής δομής του άγνωστων δείγματος.

ΑΣΚΗΣΗ 4: ΑΛΥΣΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ

Τα περισσότερα συνθετικά, πλαστικά, ελαστομερή και μερικές συνθετικές ίνες παράγονται μέσω πολυμερισμού ελευθέρων ριζών γεγονός που καθιστά την συγκεκριμένη μέθοδο πολύ σημαντική από βιομηχανική άποψη. Ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών είναι μια γρήγορη αντίδραση και αποτελείται από τρία στάδια: έναρξη (initiation), διάδοση (propagation) και τερματισμό (termination).

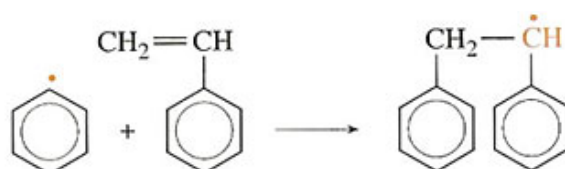
Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται με τη βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων, που με θερμοκρασία ή ακτινοβολία δίνουν εύκολα ελεύθερη ρίζα η οποία προσβάλλει τον διπλό δεσμό του μονομερούς. Οι ουσίες αυτές καλούνται εκκινητές, ή απαρχητές (initiators) και είναι διάφορα υπεροξειδία, αζωενώσεις ή υπερθειικά άλατα.

Ο πολυμερισμός στυρενίου χρησιμοποιώντας σαν εκκινητή το βενζοϋλουπεροξείδιο αποτελεί τυπικό παράδειγμα πολυμερισμού μέσω ελευθέρων ριζών. Η διάσπαση του εκκινητή γίνεται με θέρμανση όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



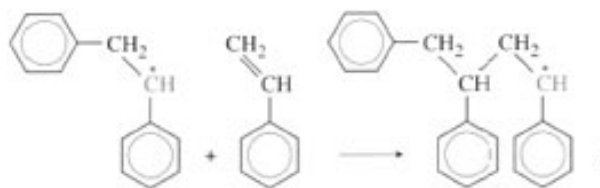
Διάσπαση εκκινητή

Οι ελεύθερες ρίζες που προκύπτουν είναι πολύ δραστικές και θα επιτεθούν στα μόρια του μονομερούς όταν εισαχθούν στην φιάλη πολυμερισμού. Έτσι, όταν το βενζοϋλουπεροξείδιο προστίθεται στο στυρένιο, διασπάται προς σχηματισμό ελευθέρων ριζών ($R\bullet$), οι οποίες αντιδρούν όπως φαίνεται παρακάτω.



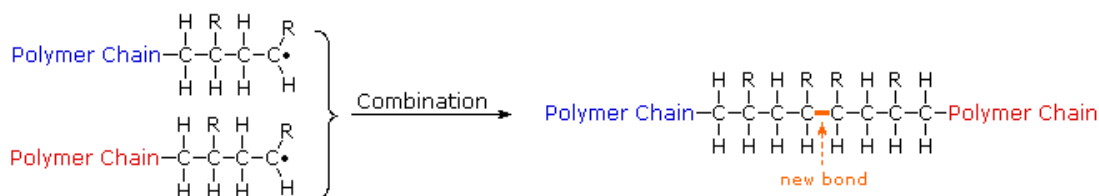
Έναρξη Πολυμερισμού

Η διάδοση είναι μια διμοριακή αντίδραση η οποία γίνεται με την προσθήκη μιας νέας ελεύθερης ρίζας (RM•) σε ένα άλλο μόριο μονομερούς.

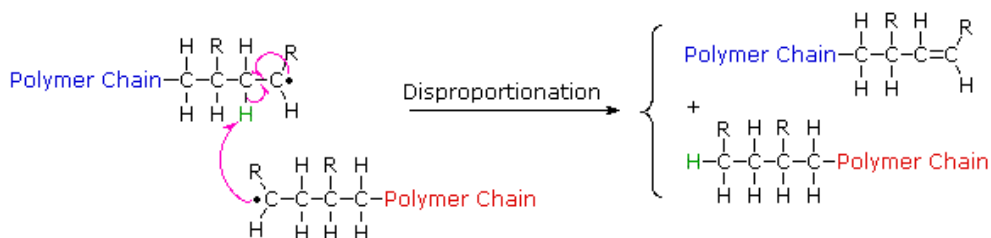


Διάδοση Πολυμερισμού

Ο τερματισμός του πολυμερισμού μπορεί να επιτευχθεί είτε με συνένωση (combination) δύο μακροριζών, οπότε ο βαθμός πολυμερισμού είναι διπλάσιος του κινητικού μήκους της αλυσίδας, είτε με δυσανάλογη ανακατανομή (disproportionation) με μεταφορά υδρογόνου από μακρορίζα σε άλλη μακρορίζα, οπότε ο βαθμός πολυμερισμού είναι ίσος με το κινητικό μήκος της αλυσίδας.



Τερματισμός με Συνένωση



Τερματισμός με Δυσανάλογη Ανακατανομή

Τεχνικές Πολυμερισμού

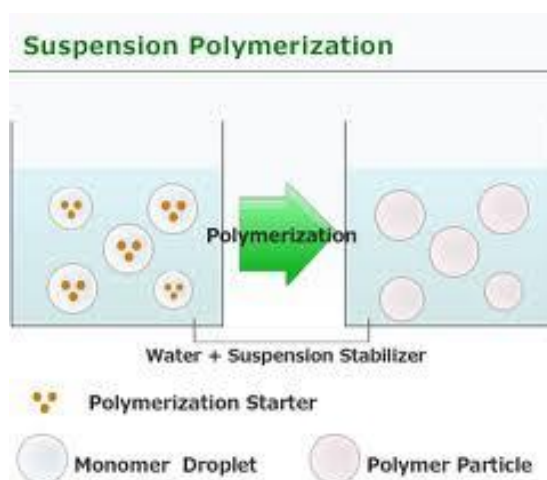
Πολλά μονομερή όπως το στυρόλιο, το ακρυλονιτρίλιο και το βινυλοχλωρίδιο είναι τοξικά και οι αντιδράσεις πολυμερισμού τους είναι εξώθερμες. Για τον λόγο αυτό πρέπει να ληφθούν προφυλάξεις ώστε να ελαττωθεί η έκθεση σε αυτές τις ενώσεις και να ελεγχθεί η θερμοκρασία της αντίδρασης πολυμερισμού. Οι κύριες μέθοδοι πολυμερισμού για την περίπτωση πολυμερισμού ελευθέρων ριζών είναι οι εξής:

1. Πολυμερισμός μάζας
2. Πολυμερισμός διαλύματος
3. Πολυμερισμός αιωρήματος
4. Πολυμερισμός γαλακτώματος

Στη συνέχεια θα αναπτυχθούν οι τεχνικές πολυμερισμού αιωρήματος και γαλακτώματος.

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ

Ο πολυμερισμός αιωρήματος ορίζεται σαν η διεργασία κατά την οποία, μονομερή σχετικά αδιάλυτα στο νερό διασπείρονται σαν υγρά σταγονίδια με έντονη ανάδευση, που παραμένει κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, για να παράγει πολυμερή με την μορφή σφαιρικών σωματιδίων. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται σαν εκκινητές είναι διαλυτές στην φάση του υγρού μονομερούς. Ο κύριος σκοπός στον πολυμερισμό αιωρήματος είναι ο σχηματισμός μιας κατά το δυνατόν ομοιόμορφης διασποράς των σταγονιδίων του μονομερούς στην υδατική φάση και η προστασία της συγκόλλησης των σταγονιδίων κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Ο ρυθμός της ανάδευσης και η σχεδίαση του συστήματος αναδευτήρας/αντιδραστήρα καθορίζουν την διασπορά των σταγονιδίων του μονομερούς, με τυπικές διαμέτρους στην περιοχή 10μm μέχρι 5mm. Απαιτείται επίσης η παρουσία ουσιών γνωστών ως προστατευτικά κolloειδή, σταθεροποιητών του αιωρήματος ή αντιδραστηρίων αιώρησης.



Πολυμερισμός αιωρήματος

Αυτές οι ουσίες παρεμποδίζουν τη συνένωση των σταγονιδίων του μονομερούς και τη συγκόλληση των μερικά πολυμερισμένων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και έτσι τα στερεά σφαιρίδια που παράγονται έχουν το ίδιο σχήμα με τα σταγονίδια του μονομερούς.

Φάση του μονομερούς

Τα μονομερή που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε έναν πολυμερισμό αιωρήματος πρέπει να είναι επαρκώς αδιάλυτα στο νερό για να μπορεί να σχηματιστεί η διεσπαρμένη φάση. Ο εκκινητής πρέπει να προστεθεί στη φάση του μονομερούς ακριβώς πριν από την διασπορά του στο νερό. Επειδή ο εκκινητής είναι συνήθως ο ίδιος στους πολυμερισμούς μάζας, διαλύματος και αιωρήματος, για ένα δεδομένο μονομερές αναμένεται ότι οι κινητικές του πολυμερισμού σ' αυτές τις τρεις διεργασίες είναι πολύ όμοιες. Ο πολυμερισμός σε κάθε σταγονίδιο του αιωρήματος μπορεί να θεωρηθεί σαν ένας πολυμερισμός μάζας σε μικρογραφία.

Φάση του υδατικού αιωρήματος

Όταν ένα μονομερές αναδεύεται σε νερό με μια τυπική κατά βάρος αναλογία μονομερές/νερό από 50/50 έως 25/75 σχηματίζεται μια ασταθής διασπορά. Αν σταματήσει η ανάδευση, το μονομερές και το νερό διαχωρίζονται στις αντίστοιχες φάσεις. Κατά την διάρκεια της διεργασίας του πολυμερισμού τα σταγονίδια του μονομερούς τείνουν να παραμείνουν σε σταθερή διασπορά μέχρις ότου ο πολυμερισμός προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό όπου τα σταγονίδια γίνονται κολλώδη (περίπου 30% μετατροπή) και συσσωματώνονται. Η διασπορά των μερικά πολυμερισμένων σταγονιδίων μπορεί να διατηρηθεί με την προσθήκη ενός σταθεροποιητή του αιωρήματος που αποτρέπει την συγκόλληση και την συσσωμάτωση. Τα αντιδραστήρια αιώρησης που προστατεύουν την συγκόλληση μπορούν να είναι υδατοδιαλυτά πολυμερή ή λεπτά διαμερισμένες ανόργανες ενώσεις. Ο πιθανός μηχανισμός δράσης των παραπάνω ενώσεων είναι είτε η αύξηση του ιξώδους της συνεχούς υδατικής φάσης είτε το γεγονός ότι ο σταθεροποιητής του αιωρήματος σχηματίζει ένα φιλμ ή ένα δέρμα γύρω από την επιφάνεια σταγόνας/σωματιδίου και αποτρέπει τη συγκόλληση των μερικά πολυμερισμένων σωματιδίων. Σαν υδατοδιαλυτά πολυμερή (προστατευτικά κολλοειδή) χρησιμοποιούνται τα εξής: ζελατίνη, πολυσακχαρίδια ή τροποποιημένα πολυμερή υδατανθράκων καθώς και συνθετικά πολυμερή, όπως η μερικά υδρολυμένη πολυβινυλική αλκοόλη.

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ

Ο πολυμερισμός γαλακτώματος είναι ένα ετερογενές σύστημα πολυμερισμού το οποίο παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με τον πολυμερισμό αιωρήματος. Οι διαφορές εντοπίζονται στον μηχανισμό και το μέγεθος των διεσπαρμένων σωματιδίων, που στην περιοχή του γαλακτώματος κυμαίνονται από 0,05-5nm. Οι διαφορές στον μηχανισμό οφείλονται στις διαφορετικές φάσεις που υπάρχουν στον πολυμερισμό γαλακτώματος όπως επίσης και στη θέση του εκκινητή, ο οποίος σε αυτήν την περίπτωση εντοπίζεται στην υδατική φάση.

Βασικά συστατικά:

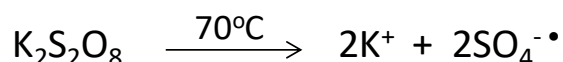
Μονομερές

Υδατοδιαλυτός εκκινητής (υπερθεϊικά άλατα, κλπ)

Γαλακτωματοποιητής (δωδεκυλσουλφονικό νάτριο - SDS)

Νερό

Σαν εκκινητής μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπερθεϊκό κάλιο για εκκίνηση σε υψηλές θερμοκρασίες που διασπάται κατά το σχήμα:



Απαραίτητο συστατικό για την δημιουργία κάθε γαλακτώματος είναι μία επιφανειοδραστική ουσία (surfactant) ή όπως πιο συχνά αναφέρεται λόγω της χρήσης της, γαλακτωματοποιητής (emulsifier). Ουσιαστικά, πρόκειται για ένα αμφίφιλο μόριο που διαθέτει ξεχωριστές περιοχές με αντίθετες συγγένειες προς συγκεκριμένο διαλύτη (πχ. υδρόφιλο και υδρόφοβο τμήμα όταν αναφερόμαστε στο νερό ως διαλύτη). Όταν αυτές οι ουσίες βρεθούν σε υδατικό διάλυμα, ξεπερνώντας μια δεδομένη συγκέντρωση σχηματίζουν συνήθως υπομοριακές σφαιρικές δομές που ονομάζονται μικκύλια.

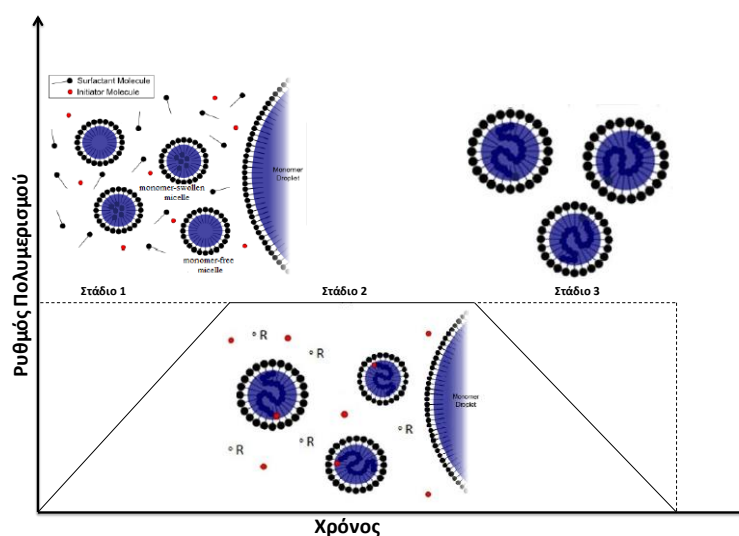
Με την επίδραση του χρόνου, σε έναν πολυμερισμό γαλακτώματος μπορούμε να διακρίνουμε τα ακόλουθα στάδια:

Στάδιο 1: Το μεγάλο μέρος της αμφίφιλης ένωσης σχηματίζει μικκύλια σφαιρικά ή με μορφή στρώσεων. Με τη συνεχή ανάδευση, και λόγω διαχύσεως, μόρια του μονομερούς

μεταφέρονται μέσα στα μικκύλια (το μονομερές είναι αδιάλυτο στο υδρόφοβο ή οργανικό τμήμα των μικκυλίων), τα οποία διογκώνονται και παίρνουν σφαιρική κυρίως δομή. Το μέγεθος των μικκυλίων δεν υπερβαίνει σε διάμετρο τα 50 nm λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των ηλεκτρικά φορτισμένων τμημάτων της αμφίφιλης ενώσεως (υδρόφιλο τμήμα).

Στάδιο 2: Ο εκκινητής δίνει ελεύθερες ρίζες, οι οποίες αρχίζουν τον πολυμερισμό στην επιφάνεια των μικκυλίων, και ο οποίος κατόπιν συνεχίζεται στο εσωτερικό των μικκυλίων, όπου συναντώνται ο εκκινητής (υδατοδιαλυτός) και το μη υδατοδιαλυτό μονομερές. Τα μικκύλια είναι εστίες πολυμερισμού λόγω μεγάλης συγκέντρωσης και πολύ μεγάλης επιφάνειας σε σχέση με τις σταγόνες μονομερούς.

Στάδιο 3: Με την πρόοδο του πολυμερισμού, το μονομερές καταναλώνεται, τα σταγονίδια του μονομερούς εξαφανίζονται και το απομένον μονομερές περιορίζεται στα μικκύλια. Σε αυτήν την φάση η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται με τον χρόνο.






Μηχανισμός Πολυμερισμού Γαλακτώματος

Τα μονομερή μπορούν να συμπολυμεριστούν μαζί με διάφορα άλλα μονομερή που παρέχουν ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού υλικού. Χρησιμοποιώντας ως συμπολυμερές το διβινυλοβενζόλιο (DVB) προκαλείται ο σχηματισμός δεσμών διασταύρωσης ανάμεσα στις αλυσίδες του πολυμερούς με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα πιο σταθερό πολυμερικό δίκτυο.

Πειραματικό Μέρος

Αντιδραστήρια: στυρόλιο, διβινυλοβενζόλιο, δωδεκυλοθειικό νάτριο, όξινο ανθρακικό νάτριο, υπερθειικό κάλιο, εξαδεκάνιο.

1. ΣΤΥΡΟΛΙΟ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)




Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008	 Σοβαρές βλάβες για την υγεία	 Επιβλαβές για την υγεία	 εύφλεκτο
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος		
Δήλωση Κινδύνων	<p>H226. Υγρό και ατμοί εύφλεκτα.</p> <p>H315. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος.</p> <p>H319. Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό.</p> <p>H332. Επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής.</p> <p>H361d. Ύποπτο για πρόκληση βλάβης στο έμβρυο.</p> <p>H372. Προκαλεί βλάβες στα όργανα ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση.</p>		
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P201. Εφοδιαστείτε με τις ειδικές οδηγίες πριν από τη χρήση.</p> <p>P210. Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε.</p> <p>P261. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/ εκνεφώματα.</p> <p>P280. Να φοράτε μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P304 + P340 + P312. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΙΣΠΝΟΗΣ: Μεταφέρατε τον παθόντα στον καθαρό αέρα και αφήστε τον να ξεκουραστεί σε στάση που διευκολύνει την αναπνοή. Καλέστε το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ ή ένα γιατρό εάν αισθανθείτε αδιαθεσία.</p> <p>P308+P313. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ έκθεσης ή πιθανότητας έκθεσης: Συμβουλευθείτε/ Επισκεφθείτε γιατρό.</p>		

2. ΔΙΒΙΝΥΛΟΒΕΝΖΟΛΙΟ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008	 διαβρωτικό	 Επιβλαβές για την υγεία
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος	




Δήλωση Κινδύνων	<p>H302. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>H315. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος.</p> <p>H317. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση.</p> <p>H318. Προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη. H335 Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού.</p> <p>H412. Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.</p>
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P280. Να φοράτε μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια.</p> <p>P301 + P312 + P330. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Καλέστε το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό εάν αισθανθείτε αδιαθεσία. Ξεπλύνετε το στόμα.</p> <p>P305+P351+P338+P310. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό.</p>

3. ΔΩΔΕΚΥΛΟΘΕΙΙΚΟ ΝΑΤΡΙΟ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)


Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008	 διαβρωτικό	 Επιβλαβές για την υγεία	 εύφλεκτο
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος		
Δήλωση Κινδύνων	<p>H228. Εύφλεκτο στερεό.</p> <p>H302 + H332. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης ή σε περίπτωση εισπνοής.</p> <p>H315. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος.</p> <p>H318. Προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη.</p> <p>H335. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού.</p> <p>H412. Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.</p>		
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P210. Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε.</p> <p>P261. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/ εκνεφώματα.</p> <p>P280. Να φοράτε μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P301 + P312 + P330. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Καλέστε το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό εάν αισθανθείτε αδιαθεσία. Ξεπλύνετε το στόμα.</p> <p>P305 + P351 + P338 + P310. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί</p>		

	<p>επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό.</p> <p>P370 + P378. Σε περίπτωση πυρκαγιάς: Χρησιμοποιήστε ξηρή σκόνη ή ξηρή άμμο για να κατασβήσετε.</p>
--	--

4. ΥΠΕΡΘΕΙΙΚΟ ΚΑΛΙΟ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

<p>Εικονόγραμμα</p> <p>Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008</p>	 <p>Επιβλαβές για την υγεία</p>	 <p>Σοβαρές βλάβες για την υγεία</p>	 <p>οξειδωτικό</p>
<p>Προειδοποιητική λέξη</p>	<p>Κίνδυνος</p>		
<p>Δήλωση Κινδύνων</p>	<p>H272. Μπορεί να αναζωπυρώσει την πυρκαγιά; οξειδωτικό.</p> <p>H302. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης.</p> <p>H315. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος.</p> <p>H317. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση.</p> <p>H319. Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό.</p> <p>H334. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργία ή συμπτώματα άσθματος ή δύσπνοια σε περίπτωση εισπνοής.</p> <p>H335. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού.</p>		
<p>Προληπτικές Δηλώσεις</p>	<p>P220. Διατηρείται/Φυλάσσεται μακριά από ενδύματα/καύσιμα υλικά.</p> <p>P261. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια.</p> <p>P305 + P351 + P338. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.</p> <p>P342 + P311. Εάν παρουσιάζονται αναπνευστικά συμπτώματα: Καλέστε το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/ γιατρό.</p>		

5. ΕΞΑΔΕΚΑΝΙΟ (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

<p>Εικονόγραμμα</p> <p>Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008</p>	 <p>Σοβαρές βλάβες για την υγεία</p>
<p>Προειδοποιητική λέξη</p>	<p>Κίνδυνος</p>
<p>Δήλωση Κινδύνων</p>	<p>H304. Μπορεί να προκαλέσει θάνατο σε περίπτωση κατάποσης και διείσδυσης στις αναπνευστικές οδούς.</p>

Προληπτικές Δηλώσεις	P301 + P310. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ ή ένα γιατρό. P331. ΜΗΝ προκαλέσετε εμετό.
-------------------------	---

Πειραματική Πορεία

Σε τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL εφοδιασμένη με αναδευτήρα, ψυκτήρα, θερμομέτρο και είσοδο αζώτου τοποθετείται η υδατική φάση του γαλακτώματος και συγκεκριμένα, 50 mL νερού, 0,143 g δωδεκυλοθειικό νάτριο-SDS (γαλακτωματοποιητής) και 0,0028 g όξινου ανθρακικού νατρίου- NaHCO_3 (ρυθμιστής pH) για 30 min στους 40°C. Μια μικρή ποσότητα νερού φυλάσσεται για να προστεθεί αργότερα με διαλυμένο τον εκκινητή. Η φιάλη τοποθετείται μέσα σε ελαιόλουτρο το οποίο με τη σειρά του βρίσκεται πάνω σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα. Η ελαιώδης φάση παράγεται με την ανάμειξη (υπό μαγνητική ανάδευση) 14 mL του οξικού βινυλεστέρα (μονομερές), 5,4 mL διβινυλοβενζολίου-DVB (παραγοντας δικτύωσης) και 0,9 mL εξαδεκανίου (συν-γαλακτωματοποιητής). Στην συνέχεια η ελαιώδης φάση μεταφέρεται στην υδατική και αμέσως εφαρμόζονται υπέρηχοι στο γαλάκτωμα για 10 min που προκαλούν την διάσπαση των σταγόνων μονομερούς στο μικρότερο δυνατό μέγεθος. Η τρίλαιμη φιάλη που περιέχει το γαλάκτωμα μεταφέρεται ξανά σε ελαιόλουτρο όπου παραμένει υπό μαγνητική ανάδευση και θερμαίνεται μέχρι τους 80°C. Τέλος, προστίθενται 0,06 g υπερθειικού καλίου-KPS (εκκινητής), διαλυμένο σε μικρή ποσότητα νερού, ο οποίος ξεκινά την αντίδραση πολυμερισμού. Οι παραπάνω συνθήκες διατηρούνται καθ' όλη την διάρκεια της νύχτας (για περίπου 24 ώρες) προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση.

ΑΣΚΗΣΗ 5: ΔΟΚΙΜΗ ΤΑΣΗΣ - ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

Θεωρία

Η δοκιμή αυτή είναι η συνηθέστερη μεταξύ των δοκιμών που χαρακτηρίζουν τη μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού (ή πολυμερούς) σε στατικές συνθήκες φόρτισης. Λόγω της ιξωδοελαστικότητας ενός πολυμερούς, ο πλήρης χαρακτηρισμός της μηχανικής του συμπεριφοράς προϋποθέτει μετρήσεις σε διάφορες θερμοκρασίες και με διαφορετικές ταχύτητες.

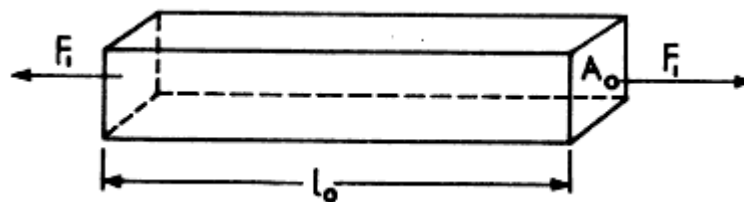
Κατά τη δοκιμή αυτή η εφαρμοζόμενη δύναμη F_1 στη σταθερή διατομή A_0 του δοκιμίου δημιουργεί τάση εφελκυσμού $\sigma_1 = F_1/A_0$. βλέπε παρακάτω. Αν η τάση αυτή προκαλέσει μεταβολή του αρχικού μήκους από l_0 σε τελικό l_1 , η σχετική επιμήκυνση ε_1 ορίζεται σαν

$$\varepsilon_1 = \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1)$$

Επειδή σε ορισμένα πολυμερή η σχετική επιμήκυνση είναι μικρή, εκφράζεται και σε εκατοστιαία βάση, δηλ. $\varepsilon_1 \times 100\%$. Όταν η δοκιμή οδηγεί στην καταστροφή του δοκιμίου, τότε μετράται η μέγιστη (απώτατη) τάση εφελκυσμού σ_u και η μέγιστη (απώτατη) επιμήκυνση ε_u . Με βάση την εξίσωση (1) η σ_u δίνεται από την σχέση,

$$\sigma_u = \frac{F}{A} \quad (2)$$

όπου F είναι η μέγιστη δύναμη και A το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου κατά τη θραύση του. Το μέγεθος σ_u είναι γνωστό και ως αντοχή υλικού.



Δοκίμιο σε δοκιμή τάσης - εφελκυσμού

Κατά την επιμήκυνση του δοκιμίου το εμβαδόν της διατομής κάθετα στη διεύθυνση εφαρμογής της δύναμης μειώνεται. Έτσι η πραγματική τάση είναι μεγαλύτερη της ονομαστικής δεδομένου ότι $A < A_0$. Συνήθως για απλούστευση της πειραματικής μέτρησης η αντοχή αναφέρεται στην αρχική διατομή A_0 . Η ονομαστική αυτή τάση ονομάζεται μηχανολογική τάση.

Η “αληθινή” τάση είναι αυτή που υπολογίζεται με βάση την πραγματική διατομή του δοκιμίου σε κάθε επιμήκυνση, (ή σε κάθε χρονική στιγμή), κατά τη διάρκεια της μέτρησης.

Για τα ελαστικά πολυμερή, ή όταν ο λόγος Poisson είναι περίπου 0.5, επειδή το πολυμερές θεωρείται ασυμπίεστο, (δηλ. ο όγκος του σταθερός), ισχύει η σχέση,

$$A_0 \cdot l_0 = A \cdot l \quad (3)$$

συνεπώς

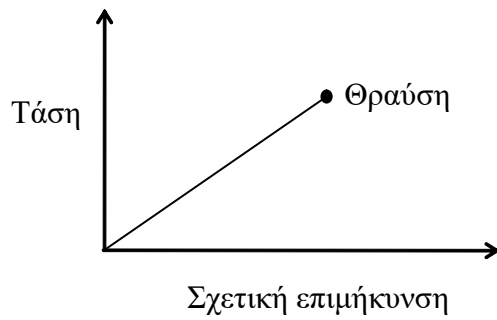
$$A = A_0 \frac{l_0}{l} = A_0 \frac{1}{\lambda} \quad (3\alpha)$$

όπου λ είναι ο λόγος επιμήκυνσης. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί η πραγματική διατομή.

Εξ άλλου, η σχετική επιμήκυνση ϵ_1 αντικαθίσταται συχνά από την “αληθινή” σχετική επιμήκυνση ϵ όταν οι παραμορφώσεις είναι μεγάλες, $\epsilon \geq 100\%$. Η ϵ ορίζεται από τη σχέση

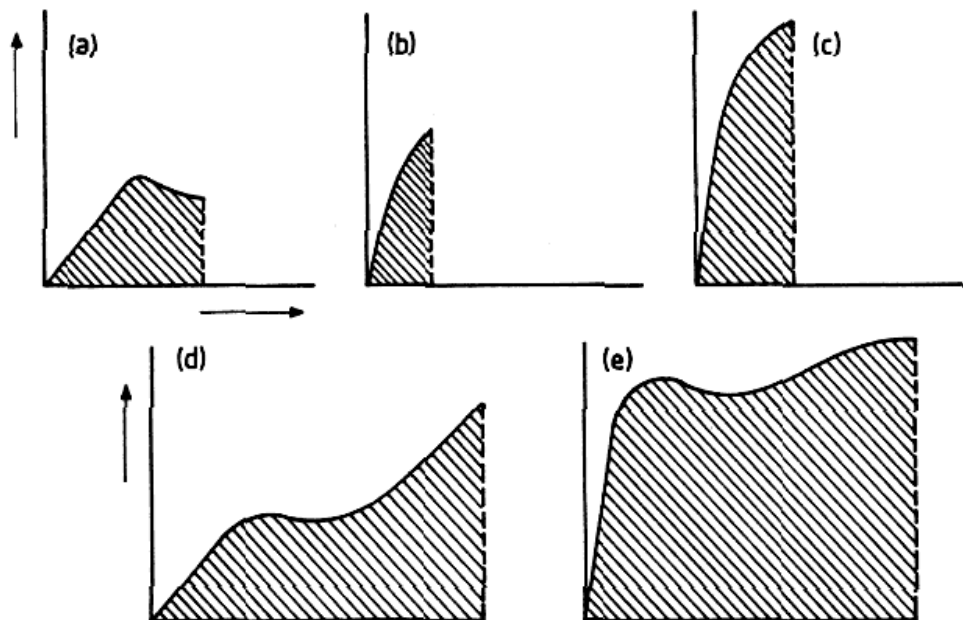
$$\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (4)$$

Σύμφωνα με το νόμο του Hooke σε ένα ιδανικό ελαστικό στερεό η τάση είναι ανάλογη της επιμήκυνσης· βλέπε ακόλουθο σχήμα.



Συμπεριφορά στερεού κατά Hooke.

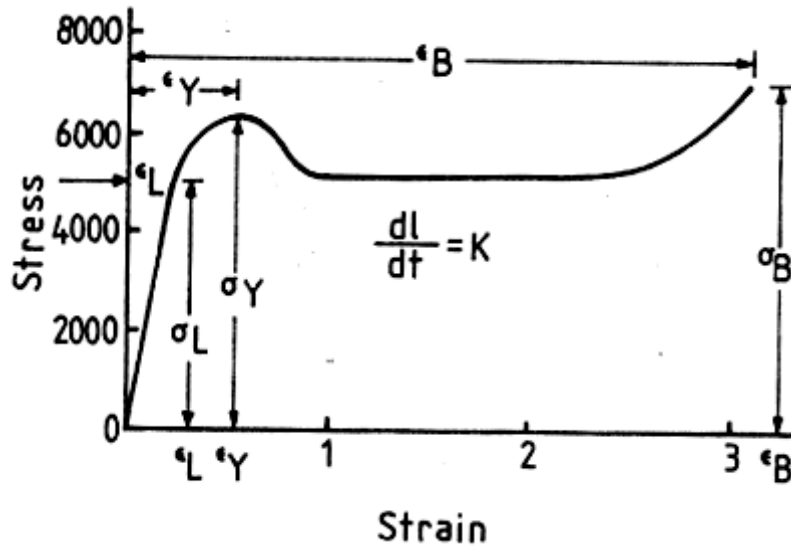
Τα πολυμερικά υλικά παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα συμπεριφοράς λόγω της διαφορετικής χημικής δομής τους. Το *σχήμα που ακολουθεί* δείχνει διάφορες μορφές που λαμβάνουν οι καμπύλες σ - ϵ σε αντιπροσωπευτικές κατηγορίες πολυμερικών υλικών.



Η καμπύλη τάση - επιμήκυνση σε διάφορους τύπους πολυμερών

(a) μαλακό, ασθενές, (b) σκληρό, εύθραυστο, (c) σκληρό, ισχυρό (d) μαλακό, ανθεκτικό, (e) σκληρό, ανθεκτικό

Μια γενικευμένη καμπύλη τάσης - σχετικής επιμήκυνσης δίνεται στη συνέχεια.



Τυπική καμπύλη σ - ϵ πολυμερούς

σ_Y =τάση διαρροής

ϵ_Y =σχετική επιμήκυνση διαρροής

σ_B =αντοχή σε εφελκυσμό

ϵ_B =σχετική επιμήκυνση στη θραύση

$\kappa = dl/dt$ ταχύτητα επιμήκυνσης στο δυναμόμετρο

σ_L και ϵ_L = τάση και αντίστοιχη σχετική επιμήκυνση στο ανώτατο όριο της περιοχής Hooke

Σε ένα τελείως ελαστικό στερεό, ο σταθερός λόγος σ/ϵ ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας του Young, E. Σε ένα πολυμερές η παραπάνω έννοια ισχύει σε μικρές παραμορφώσεις, όπου $E = \sigma_L/\epsilon_L$.

Η παραπάνω συμπεριφορά γίνεται περισσότερο σύνθετη λόγω ιξωδοελαστικότητας. Έτσι οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την ταχύτητα παραμόρφωσης. Π.χ., αν η δοκιμή γίνει κάτω της T_g , ένα υλικό συμπεριφέρεται σαν σκληρό υλικό, ενώ πάνω από την T_g η καμπύλη σ - ϵ είναι εκείνη ενός μαλακού υλικού. (Βλέπε Κεφάλαιο 6 βιβλίου N. Καλφόγλου “Δομή και Ιδιότητες Μακρομορίων”).

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι για τον ακριβή χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων πολυμερούς πρέπει να καθοριστούν επακριβώς οι συνθήκες δοκιμής (π.χ. θερμοκρασία, ταχύτητα εφελκυσμού, διαστάσεις δοκιμίου, κ.α.).

Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις τάσης εφελκυσμού - επιμήκυνσης, πραγματοποιούνται με τη χρήση δυναμόμετρου (J. J. Tensile Tester type T5001) και σύμφωνα με τις οδηγίες ASTM D882, σε θερμοκρασία δωματίου ($\sim 23^{\circ}\text{C}$) και ταχύτητα εφελκυσμού 10 cm min^{-1} .

Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε ειδικό Plotter ο οποίος είναι συνδεδεμένος με τη συσκευή κι έτσι υπάρχει δυνατότητα καταγραφής της καμπύλης δύναμης (F) - σχετικού μήκους (Δl). Πριν αρχίσει η πειραματική διαδικασία τάσης - εφελκυσμού μετράται το πάχος των δοκιμίων με το παχύμετρο, ενώ τα υπόλοιπα μεγέθη είναι σταθερά, δηλ. το αρχικό τους μήκος είναι $l_0=3\text{ cm}$ και το πλάτος τους 0.65 cm .

Κατασκευάζεται πίνακας στον οποίο καταγράφεται η δύναμη κατά τη διαρροή (F_y), η δύναμη κατά τη θραύση (F_b) και το τελικό μήκος του δοκιμίου.

F_y (Nt)	F_b (Nt)	l (mm)
...

Υπολογισμοί

Υπολογίσετε την μέγιστη επιμήκυνση κατά τη θραύση ($\epsilon_b\%$) και την μέγιστη τάση κατά τη διαρροή (σ_y MPa) και κατά τη θραύση (σ_b MPa), καθώς και τα σφάλματα για τα αντίστοιχα μεγέθη.

Κάνετε γράφημα της καμπύλης (σ - ϵ) που προκύπτει από τις μέσες τιμές. Σχολιάστε τη μορφή της καμπύλης. Υπολογίσετε την ενέργεια θραύσης ($E_b\text{ J/cm}^3$) από το εμβαδό της καμπύλης (σ - ϵ).

ΑΣΚΗΣΗ 6α: ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ

Η βιομηχανία των ενισχυμένων πλαστικών χρησιμοποιεί κυρίως δύο τάξεις θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών, τις πολυεστερικές και τις εποξειδικές ρητίνες. Από αυτές οι πολυεστέρες αποτελούν περίπου το 75% του συνόλου των χρησιμοποιούμενων γενικώς θερμοσκληρυνόμενων ρητινών στην βιομηχανία. Το 90% των ρητινών αυτών χρησιμοποιείται στην βιομηχανία των ενισχυμένων πλαστικών (reinforced plastics). Ειδικά, τα ενισχυμένα πλαστικά παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα:

1. Είναι εύκολη η κατασκευή, η επισκευή αντικειμένων μεγάλου ή/και πολύπλοκου σχήματος
2. Με χρήση αυτοματοποιημένων μεθόδων, είναι δυνατόν να παραχθούν φυλλώδη προϊόντα με αναπαραγώγιμες φυσικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
3. Παρουσιάζουν υψηλή τιμή σχέσης (αντοχής/βάρους) σε σύγκριση προς τα άλλα συνήθη υλικά (μέταλλα, μπετόν, κ.λ.π)
4. Είναι ανθεκτικά στη θραύση και δεν παραμορφώνονται κατά την πρόσκρουση όπως τα μέταλλα
5. Είναι ανθεκτικά στην διάβρωση λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών, στην βακτηριδιακή σήψη (μούχλα) και σε πολλά χημικά αντιδραστήρια
6. Παρουσιάζουν βελτιωμένες θερμικές και ηλεκτρικές μονωτικές ιδιότητες

Επίσης, παρουσιάζουν και ορισμένα μειονεκτήματα, τα κυριότερα των οποίων είναι:

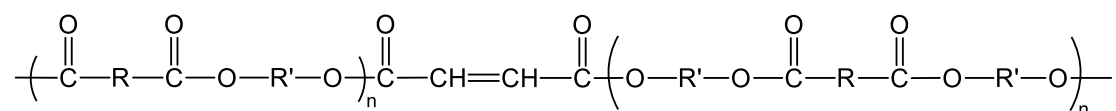
- Δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνήθως πάνω από τους 200°C
- Οι ιδιότητες των φυλλωδών προϊόντων δεν είναι αναπαραγώγιμες εάν δεν παραχθούν με αυτοματοποιημένες μεθόδους
- Το κόστος των πρώτων υλών είναι σχετικά υψηλό. Σε πολλές όμως περιπτώσεις, αυτό αντισταθμίζεται από το χαμηλότερο κόστος εγκατάστασης του τελικού προϊόντος, ή και τη χρήση λιγότερου εκπαιδευμένου προσωπικού ή μηχανημάτων
- Ο όγκος της παραγωγής δεν μπορεί να υπερβαίνει τις 50.000 μονάδες

Σαν παραδείγματα προϊόντων παραγόμενων από ενισχυμένους πολυεστέρες αναφέρουμε, έπιπλα, βάρκες ή και σχετικά μικρού μεγέθους πλοία, δεξαμενές, δοχεία κ.λ.π.

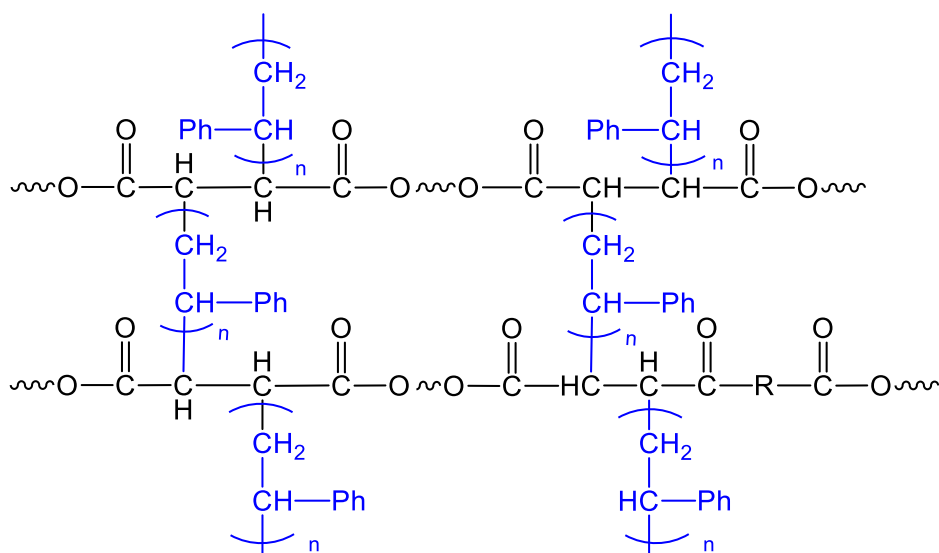


Τα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τέτοιων αντικειμένων είναι κυρίως γραμμικοί μικτοί πολυεστέρες διολών με κορεσμένα και ακόρεστα διοξέα. Τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα οξέα (και οι ανυδρίτες αυτών) είναι τα φθαλικά οξέα, το αδιπικό, το φουμαρικό και το ηλεκτρικό. Τα δύο τελευταία οξέα προσφέρουν τους διπλούς τους δεσμούς για διασύνδεση. Οι συνηθέστερες χρησιμοποιούμενες διόλες είναι η αιθυλενογλυκόλη και η προπυλενογλυκόλη.

Οι πολυεστέρες αναμιγνύονται με μονομερή απαραίτητα για τη διασύνδεση και την ταπείνωση του ιξώδους τους (κυρίως 2 μέρη πολυεστέρα και ένα μέρος στυρενίου), και παρεμποδιστές. Οι πολυεστέρες φέρονται στο εμπόριο σαν ρητίνες ιξώδους 800-2300CP. Στις ρητίνες αυτές, όταν πρόκειται να μορφοποιηθούν με διάφορες μεθόδους, προστίθενται καταλύτες (πηγές ελευθέρων ριζών, εκκινητές) και επιταχυντές οι οποίοι είναι άλατα βαρέων μετάλλων (π.χ. ναφθενικό δισθενές κοβάλτιο). Οι επιταχυντές επάγουν την διάσπαση των εκκινητών προς ελεύθερες ρίζες σε θερμοκρασία δωματίου. Μια δομή ενός προπολυμερούς μπορεί να παρουσιασθεί ως εξής:



π.χ. σε προπολυμερές που προέρχεται από συμπύκνωση αιθυλενογλυκόλης και μηλεϊνικού οξέος, έχουμε $\text{R}=\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{R}'=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Το προϊόν διασύνδεσης παρουσία στυρολίου μπορεί να πάρει τη μορφή:



Η διαδικασία διασύνδεσης (curing) μπορεί να γίνει

1. Στους 100°C. Σε αυτή τη θερμοκρασία χρησιμοποιείται ως εκκινητής βενζοϋλοπεροξείδιο σε συγκεντρώσεις 0.5-1%, οπότε η διασύνδεση επιτυγχάνεται συντομότερα των 5 λεπτών.
2. Σε θερμοκρασία δωματίου, όπου χρησιμοποιούνται ως εκκινητές το κυκλοεξανοϋπεροξείδιο (CHP) ή το υπεροξείδιο της μεθυλαιθυλοκετόνης (MEKP), σε διάλυμα σε διμεθυλοφθαλικό εστέρα ή σε πάστα, και ως επιταχυντές συνήθως ναφθενικό δισθενές κοβάλτιο (επάγει εκκίνηση σε θερμοκρασία δωματίου). Σπανιότερα χρησιμοποιούνται διμεθυλανιλίνη, διαιθυλανιλίνη, κ.λ.π. για εκκίνηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι ιδιότητες του διασυνδεδεμένου συμπολυμερούς εξαρτώνται από την αναλογία κορεσμένων προς ακόρεστα διβασικά οξέα κατά την παρασκευή της ρητίνης. Εάν η συγκέντρωση των ακόρεστων οξέων είναι μικρή, τότε η διασύνδεση είναι αργή και περιορισμένη, τα λαμβανόμενα προϊόντα είναι περισσότερα εύκαμπτα, η παραμόρφωση με θέρμανση είναι μεγαλύτερη όπως και η αντοχή τους σε χημική προσβολή. Οι μηχανικές ιδιότητες των διασυνδεδεμένων συμπολυμερών εξαρτώνται επίσης από τον αριθμό των διασυνδέσεων μεταξύ των πολυεστερικών αλυσίδων και από το μήκος τους. Αυτοί οι παράγοντες εξαρτώνται από το χρησιμοποιούμενο μονομερές και από την συμπεριφορά συμπολυμερισμού του πολυεστέρα και του μονομερούς.

Για την μηχανική ενίσχυση αυτών των προϊόντων κατά την διασύνδεση προστίθενται ινώδεις ενισχυτές διαφόρων ειδών συνήθως υαλοβάμβακας ή και φυσικές ή συνθετικές ίνες όπως nylon, Dacron, dynel, orlon, Kevlar.




Πειραματικό Μέρος

Αντιδραστήρια: πολυεστερική ρητίνη NEOTEX PE-6/TC, καταλύτης (σκληρυντής) για NEOTEX PE-6/TC

1. Πολυεστερική ρητίνη NEOTEX PE-6/TC (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008	 Σοβαρές βλαβές για την υγεία	 Επιβλαβές για την υγεία	 εύφλεκτο
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος		
Δήλωση Κινδύνων	<p>H226. Υγρό και ατμοί εύφλεκτα.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>H319. Προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό</p> <p>H315. Προκαλεί ερεθισμό του δέρματος.</p> <p>H332. Επιβλαβές σε περίπτωση εισπνοής</p> <p>H335. Μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού.</p> <p>H373. Μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα όργανα, ύστερα από παρατεταμένη επανειλημμένη έκθεση.</p> <p>H412. Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.</p>		
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P210. Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε.</p> <p>P260. Μην αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/εκνεφώματα.</p> <p>P271. Να χρησιμοποιείται σε ανοικτό ή καλά αεριζόμενο χώρο.</p> <p>P305 + P351 + P338 ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.</p> <p>P405. Φυλάσσεται κλειδωμένο.</p>		

2. Καταλύτης (ΔΔΑ*, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS)

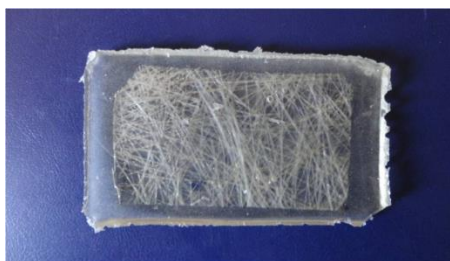
Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕC) αριθ 1272/2008	 εύφλεκτο	 διαβρωτικό	 Επιβλαβές για την υγεία
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος		
Δήλωση Κινδύνων	<p>H302 + H332. επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης ή σε περίπτωση εισπνοής</p> <p>H314. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες</p> <p>.H242. Η θέρμανση μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιά</p>		
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P210 Μακριά από θερμότητα, θερμές επιφάνειες, σπινθήρες, γυμνή φλόγα και άλλες πηγές ανάφλεξης. Μην καπνίζετε.</p> <p>P220. Διατηρείται/φυλάσσεται μακριά από ενδύματα/καύσιμα υλικά</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P301 + P330 +P331. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Ξεπλύνετε το στόμα. Μην προκαλέσετε εμετό.</p> <p>P303 + P361 + P353. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΟ ΔΕΡΜΑ (ή με τα μαλλιά): Βγάλτε αμέσως όλα τα μολυσμένα ρούχα. Ξεπλύντε την επιδερμίδα με νερό/στο ντους.</p> <p>P304 + P340. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΙΣΠΝΟΗΣ: Μεταφέρατε τον παθόντα στον καθαρό αέρα και αφήστε τον να ξεκουραστεί σε στάση που διευκολύνει την αναπνοή.</p> <p>P305 + P351 + P338. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε</p> <p>P501. Διάθεση του περιεχομένου και/ή των περιεκτών σύμφωνα ,ε τον κανονισμό για τα επικίνδυνα απόβλητα ή συσκευασίες και συσκευασίες αποβλήτων αντιστοίχως.</p>		

* Τα ΔΔΑ (SDS) ελήφθησαν από την εταιρεία NEOTEX

Πειραματική πορεία

Σε βαρκίδιο από αλουμίνιο προστίθενται 25 g διατιθέμενης πολυεστερικής ρητίνης, και 0.25-0.5g ΜΕΚΡ. Το μίγμα αναδεύεται καλά και αποχύνεται σε ένα άλλο βαρκίδιο από αλουμίνιο στο οποίο έχει ήδη προστεθεί ένα «στρώμα» υαλοβάμβακα, όπου παρατηρείται η διασύνδεση και ο σχηματισμός του πηγματος.

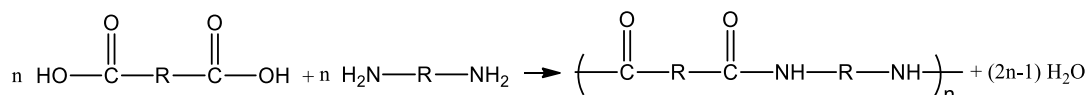
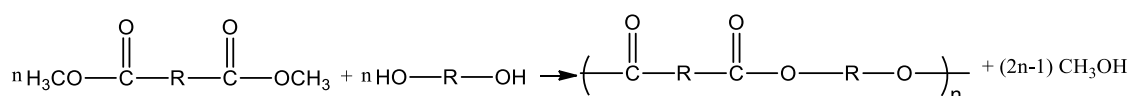
Σημείωση. Χειρισθείτε με μεγάλη προσοχή των υαλοβάμβακα. Απαραίτητη η χρήση λαβίδας και γαντιών.



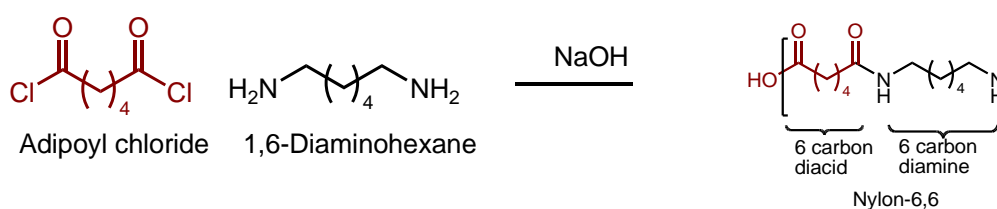
ΑΣΚΗΣΗ 6β: ΜΕΣΟΦΑΣΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Οι διάφορες μέθοδοι παραγωγής πολυμερών συμπύκνωσης μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες:

1. Σε αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης που γίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, από τα οποία τυπικά παραδείγματα είναι η σύνθεση πολυεστέρων ή πολυαμιδίων με συμπύκνωση διοξέων ή παραγώγων τους με διόλες ή διαμίνες, αντίστοιχα.



2. Σε αντιδράσεις συμπύκνωσης που λαμβάνουν χώρα σε συνήθεις θερμοκρασίες, κατά τις οποίες χρησιμοποιούνται αντιδράσεις ταχύτερες των προηγούμενων, οι οποίες επιτρέπουν την παραγωγή των πολυμερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τυπικά παραδείγματα αντιδράσεων της δεύτερης κατηγορίας είναι οι αντιδράσεις διακυλοχλωριδίων με διόλες ή διαμίνες για την παραγωγή πολυεστέρων ή πολυαμιδίων αντίστοιχα.



Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει και ο **μεσοφασικός πολυμερισμός**. Η τεχνική αυτή συνίσταται στον πολυμερισμό δύο ενώσεων στην διεπιφάνεια δύο υγρών φάσεων, που η κάθε μια περιέχει μια αντιδρώσα ένωση. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η σύνθεση ενός πολυαμιδίου που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου στην διεπιφάνεια μεταξύ μιας οργανικής φάσης που περιέχει το διάκυλο χλωρίδιο και μιας υδατικής φάσης που περιέχει την διαμίνη και συνήθως μια ανόργανη βάση (π.χ. NaOH) για την εξουδετέρωση του παραπροϊόντος υδροχλωρίου.

Τα μονομερή διαχέονται προς την διεπιφάνεια των δύο υγρών φάσεων όπου και αντιδρούν, το δε αποχωριζόμενο πολυμερές αποσύρεται συνεχώς υπό την μορφή μεμβράνης ή ίνας. Η ταχύτητα του πολυμερισμού εξαρτάται από την ταχύτητα διάχυσης των αντιδρώντων προς την διεπιφάνεια. Ο μηχανισμός του μεσοφασικού πολυμερισμού είναι διαφορετικός από τον μηχανισμό ενός σταδιακού πολυμερισμού. Τα διαχεόμενα προς την διεπιφάνεια μόρια των μονομερών αντιδρούν κυρίως με τα άκρα των ήδη υπό ανάπτυξη αλυσίδων, γιατί οι ταχύτητες αντίδρασης τους είναι αρκετά μεγάλες ώστε τα μονομερή δεν προλαβαίνουν να διαχυθούν μέσω της μεμβράνης του πολυμερούς και να αρχίσουν τη δημιουργία νέων μακρομορίων.



Το σχηματιζόμενο πολυμερές αποσύρεται συνεχώς υπό την μορφή μεμβράνης ή ίνας.

Έτσι, κατά τον μεσοφασικό πολυμερισμό λαμβάνονται πολυμερή υψηλότερου μοριακού βάρους, παρά κατά τους συνηθεις σταδιακούς πολυμερισμούς.

Το διάκυλο χλωρίδιο μπορεί να υποστεί υδρόλυση σε οξύ που είναι λιγότερο δραστικό. Αυτό μπορεί να γίνει σε μεγάλες συγκεντρώσεις ανόργανης βάσης ή σε περιπτώσεις μικρών ταχυτήτων πολυμερισμού. Κατά τις συνηθισμένες συνθήκες, η διαλυτότητα των χλωριδίων στο νερό είναι μικρή και οι ταχύτητες πολυμερισμού αρκετά μεγάλες, ώστε να αποφεύγεται το παραπάνω πρόβλημα. Η εκλογή του οργανικού διαλύτη είναι ένας βασικός συντελεστής για την επίτευξη του επιθυμητού μοριακού βάρους, άρα μάλλον ο πολυμερισμός γίνεται στην οργανική πλευρά της μεσεπιφάνειας. Απαιτείται διαλύτης στον οποίο η διαλυτότητα των μακρομορίων υψηλού μοριακού βάρους να είναι

μικρή ενώ εκείνη των μικρού μοριακού βάρους μακρομορίων μεγάλη, ώστε να αποφεύγεται η πρόωρη καταβύθιση των μικρού μοριακού βάρους μακρομορίων και η επίτευξη όσο το δυνατόν μεγαλύτερων μοριακών βαρών. π.χ. εάν κατά την μεσοφασική σύνθεση πολυ(εξαμεθυλοσεβακικού εστέρα) χρησιμοποιηθεί ξυλόλιο ή τετραχλωράνθρακας, λαμβάνονται πολυμερή μικρού μοριακού βάρους, ενώ αν χρησιμοποιηθεί χλωροφόρμιο λαμβάνονται πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, και αυτό γιατί στους δύο πρώτους διαλύτες καταβυθίζονται αδιακρίτως πολυαμίδια μεγάλου και μικρού μοριακού βάρους, ενώ στο χλωροφόρμιο μόνο τα υψηλού μοριακού βάρους μακρομόρια. Οι λαμβανόμενες κατανομές των μοριακών βαρών εξαρτώνται επίσης από τον διαλύτη.

Ο μεσοφασικός πολυμερισμός παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα, τα οποία αναφέρονται στη συνέχεια.



- Δεν απαιτείται υψηλή καθαρότητα των μονομερών, όπως στους πολυμερισμούς υψηλής θερμοκρασίας, γιατί οι ανεπιθύμητες παράλληλες αντιδράσεις λόγω των προσμίξεων δεν παρουσιάζουν σημαντικά προβλήματα στις χαμηλές θερμοκρασίες.
- Δεν απαιτείται αυστηρά ορισμένη στοιχειομετρία των αντιδρώντων στις δύο φάσεις, γιατί η επιθυμητή στοιχειομετρία αυτομάτως καθορίζεται στην μεσεπιφάνεια, εφ' όσον υπάρχουν αντιδρώντα σε κάθε μια από τις φάσεις.
- Λαμβάνονται πολυμερή μεγάλων μοριακών βαρών ανεξάρτητα του ποσοστού αντίδρασης, υπολογιζόμενου επί τη βάση των συνολικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στις δύο φάσεις.
- Με ανάδευση μπορεί να αυξηθεί η μεσεπιφάνεια των δύο φάσεων και το ποσοστό πολυμερισμού σε ορισμένο χρόνο.

Ο μεσοφασικός πολυμερισμός έχει εφαρμοσθεί με επιτυχία για την σύνθεση πολυαμιδίων, πολυεστέρων, πολυουρεθάνων, πολυσουλφοναμιδίων, πολυεστέρων του ανθρακικού οξέος, πολυουριών, πολυφωσφοναμιδίων και άλλων πολυμερών. Είναι δυνατή η σύνθεση πολυμερών ασταθών στις υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για συνήθεις σταδιακούς πολυμερισμούς, όπως επίσης και ο απ' ευθείας πολυμερισμός για παραγωγή τελικών προϊόντων σε μορφή φιλμ, υλικών επικάλυψης και ινών. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των χλωριδίων και η ανάγκη χρησιμοποίησης μεγάλων όγκων διαλυτών, η δαπάνη ανάκτησης των οποίων επιβαρύνει το κόστος παραγωγής των προϊόντων, είναι τα σπουδαιότερα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου πολυμερισμού τα οποία και περιορίζουν την ευρύτερη εφαρμογή της στην βιομηχανία.





Πειραματικό Μέρος

Αντιδραστήρια: CCl₄, υδ. δ/μα 20% H₂NCH₂CH₂NH₂, ισοφθαλουοδιχλωρίδιο



1. CCl₄ (ΔΔΑ, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS*)

<p>Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008</p>	 Τοξικό	 Σοβαρές βλαβές για την υγεία
<p>Προειδοποιητική λέξη</p>	<p>Κίνδυνος</p>	
<p>Δήλωση Κινδύνων</p>	<p>H301 + H311 + H331. Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης, σε επαφή με το δέρμα ή σε περίπτωση κατάποσης. H317. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση. H351. Ύποπτο για πρόκληση καρκίνου. H372. Προκαλεί βλάβες στα όργανα ύστερα από παρατεταμένη ή επανειλημμένη έκθεση. H412. Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις. H420. Βλάπτει τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον καταστρέφοντας το όζον στην ανώτερη ατμόσφαιρα.</p>	
<p>Προληπτικές Δηλώσεις</p>	<p>P261. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη/ αναθυμιάσεις/ αέρια/ σταγονίδια/ ατμούς/ εκνεφώματα. P273. Να αποφεύγεται η ελευθέρωση στο περιβάλλον. P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο. P301 + P310 + P330. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΚΑΤΑΠΟΣΗΣ: Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό. Ξεπλύνετε το στόμα. P403 + P233. Αποθηκεύεται σε καλά αεριζόμενο χώρο. Ο περιέκτης διατηρείται ερμητικά κλειστός. P502. Ζητήστε πληροφορίες από τον παραγωγό/ προμηθευτή για ανάκτηση/ ανακύκλωση.</p>	

2. H₂NCH₂CH₂NH₂ (ΔΔΑ, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS*)

Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008				
	Εύφλεκτο	Διαβρωτικό	Τοξικό	Σοβαρές βλαβές για την υγεία
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος			
Δήλωση Κινδύνων	<p>H226. Υγρό και ατμοί εύφλεκτα.</p> <p>H302 + H332. Επιβλαβές σε περίπτωση κατάποσης ή σε περίπτωση εισπνοής.</p> <p>H311. Τοξικό σε επαφή με το δέρμα.</p> <p>H314. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες.</p> <p>H317. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση.</p> <p>H334. Μπορεί να προκαλέσει αλλεργία ή συμπτώματα άσθματος ή δύσπνοια σε περίπτωση εισπνοής.</p> <p>H412. Επιβλαβές για τους υδρόβιους οργανισμούς, με μακροχρόνιες επιπτώσεις.</p>			
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P261. Αποφεύγετε να αναπνέετε ατμούς.</p> <p>P273. Να αποφεύγεται η ελευθέρωση στο περιβάλλον.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p> <p>P305 + P351 + P338. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.</p> <p>P310. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό.</p>			

2. Ισοφθαλουλοδιχλωρίδιο (ΔΔΑ, Δελτίο Δεδομένων Ασφαλείας, SDS*)

Εικονόγραμμα Σήμανση σύμφωνα με τον κανονισμό (EC) αριθ 1272/2008		
	Διαβρωτικό	Τοξικό
Προειδοποιητική λέξη	Κίνδυνος	
Δήλωση Κινδύνων	<p>H312. Επιβλαβές σε επαφή με το δέρμα.</p> <p>H314. Προκαλεί σοβαρά δερματικά εγκαύματα και οφθαλμικές βλάβες.</p> <p>H331. Τοξικό σε περίπτωση εισπνοής.</p>	
Προληπτικές Δηλώσεις	<p>P261. Αποφεύγετε να αναπνέετε σκόνη.</p> <p>P280. Να φοράτε προστατευτικά γάντια/ προστατευτικά ενδύματα/ μέσα ατομικής προστασίας για τα μάτια/ πρόσωπο.</p>	

	<p>P305 + P351 + P338. ΣΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΕΠΑΦΗΣ ΜΕ ΤΑ ΜΑΤΙΑ: Ξεπλύνετε προσεκτικά με νερό για αρκετά λεπτά. Εάν υπάρχουν φακοί επαφής, αφαιρέστε τους, εφόσον είναι εύκολο. Συνεχίστε να ξεπλένετε.</p> <p>P310. Καλέστε αμέσως το ΚΕΝΤΡΟ ΔΗΛΗΤΗΡΙΑΣΕΩΝ/γιατρό.</p>
--	--

* Τα ΔΔΑ (SDS) ελήφθησαν από την Sigma-Aldrich

Πειραματικό Μέρος

Διαλύετε 1gr ισοφθαλοϋλοδιχλωριδίου σε 30 ml τετραχλωράνθρακα και μετά από την πλήρη κατά το δυνατόν διάλυση του, διηθείτε με πτυχωτό ηθμό το διάλυμα σε κωνική φιάλη (λόγω της υδρόλυσης του διάκυλοχλωριδίου από την υγρασία του περιβάλλοντος, η διήθηση και η χρησιμοποίηση του διαλύματος πρέπει να γίνουν γρήγορα).

Μεταφέρετε 20 ml του διαυγούς διαλύματος σε ποτήρι των 50 ml και επιστοιβάξετε προσεκτικά, με τη βοήθεια ράβδου, 20 ml υδατικού διαλύματος 25% κ.ο. αιθυλενοδιαμίνης $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

Αμέσως μόλις σχηματισθεί στην διαχωριστική επιφάνεια η μεμβράνη του πολυμερούς (πολυαιθυλενοισοφθαλαμιδίου), βγάλτε με μεγάλη προσοχή και αργά το μέσο τμήμα της μεμβράνης του πολυμερούς και προσαρμόστε το στο άκρο της οριζόντιας ράβδου του αναδευτήρα. Πιέστε προσεκτικά το άκρο του πολυμερούς γύρω από τη ράβδο και στρίψτε την ώστε να στερεωθεί. Αρχίστε τη λειτουργία του αναδευτήρα και ρυθμίστε την ταχύτητα περιστροφής ώστε να είναι όσο το δυνατό μικρότερη.

ΑΣΚΗΣΗ 7: ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

1. Εισαγωγή

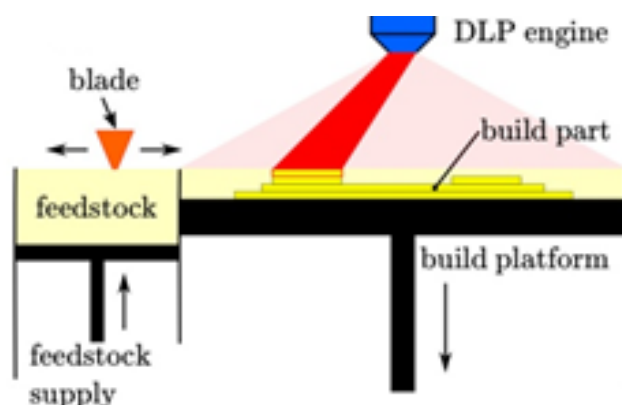
Η τρισδιάστατη εκτύπωση βασίζεται στην προσθετική παραγωγή (Additive Manufacturing) κατά την οποία σχηματίζονται αντικείμενα με την προσθήκη διάστρωσης layer by layer. Αυτή η τεχνική προσέλκυσε μεγάλο ενδιαφέρον σε διάφορους τεχνολογικούς τομείς με εφαρμογές στη αεροδιαστημική, αυτοκινητοβιομηχανία και ιατρική περίθαλψη.

Με την τεχνολογία της τρισδιάστατης εκτύπωσης υπάρχουν οικονομικά οφέλη, δεν δημιουργούνται απόβλητα, υπάρχει εξοικονόμηση ενέργειας και φτιάχνονται μοντέλα υψηλής ακρίβειας σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας αναπτύχθηκαν διαφορετικές τεχνικές παρασκευής υλικών όπου η καθεμία διαφέρει στον τρόπο εναπόθεσης του υλικού, στην ένωση μεταξύ των στρωμάτων και με ποια υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση του τελικού προϊόντος.

Είδη 3D εκτύπωσης

➤ Στερεολιθογραφία (SLA)

Η αρχή λειτουργίας είναι ο φωτοπολυμερισμός όπου το υγρό υλικό μετατρέπεται σε στερεό. Με αυτή την τεχνική κατασκευάζονται τρισδιάστατά μοντέλα από υγρά φωτοευαίσθητα πολυμερή, τα οποία στερεοποιούνται όταν εκτεθούν σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το μοντέλο κατασκευάζεται πάνω σε μία βάση όπου με τη σειρά του βυθίζεται σε ακρυλική ρητίνη.



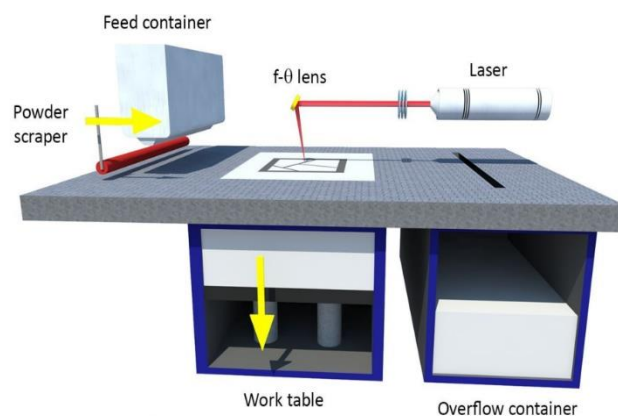
Εικόνα 1: Stereolithography (SLA), Copyright (2020), with permission from MDPI [3]

➤ Εκτύπωση με ψεκασμό (Inkjet Printing)

Η μέθοδος εκτύπωσης με ψεκασμό μελανιού χρησιμοποιείται για την εκτύπωση εύκαμπτων υποστρωμάτων στη βιομηχανία. Η διαδικασία εκτύπωσης ξεκινά με την κύλιση ενός λεπτού στρώματος σκόνης στη φόρμα κατασκευής. Το στρώμα αυτό της σκόνης εκτίθεται επιλεκτικά σε ένα συνδότη υγρό σύμφωνα με τη επιθυμητή γεωμετρία του. Το συνδετικό υγρό δεσμεύει τη σκόνη για να σχηματιστούν τα στερεά συστατικά του στρώματος και τα αδέσμευτα σωματίδια σκόνης λειτουργούν ως υλικά υποστήριξης για τα επόμενα στρώματα.

➤ Συγκόλληση επαλλήλων φύλλων (LOM)

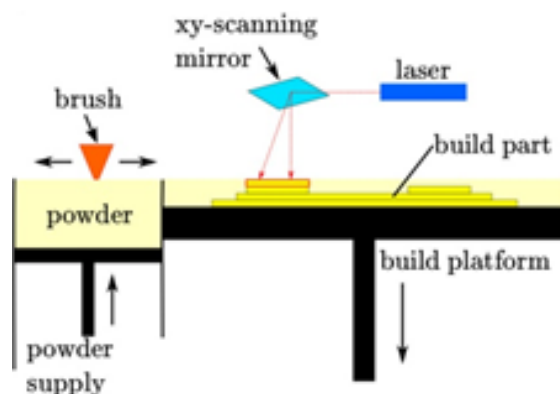
Στη μέθοδο LOM (Laminated Object Manufacturing) ένα φύλλο προσκολλάται σε ένα υπόστρωμα με ένα θερμαινόμενο κύλινδρο, όπου ένα λέιζερ σχεδιάζει τις επιθυμητές διαστάσεις του αντικειμένου. Στη συνέχεια, η πλατφόρμα με το ολοκληρωμένο στρώμα κατέρχεται έτσι ώστε το επόμενο φύλλο να επιστρωθεί και να περαστεί από τον θερμαινόμενο κύλινδρο. Η διαδικασία ολοκληρώνεται όταν το λέιζερ ξανά διαχωρίζει το αντικείμενο στις διαστάσεις του και έχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα.



Εικόνα 2: *Laminated Object Manufacturing (LOM), Copyright (2020), with permission from MDPI [4]*

➤ Σύντηξη υλικού με λέιζερ (SLS)

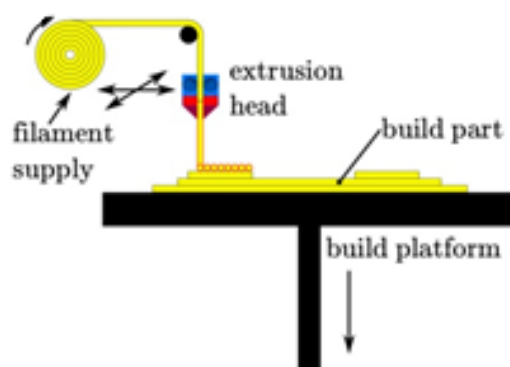
Η μέθοδος εκτύπωσης με σύντηξη του υλικού με λέιζερ SLS (Selective Laser Sintering) εκτυπώνει αντικείμενα που είναι φτιαγμένα από υλικά σε μορφή σκόνης όπου με τη βοήθεια ενός κυλίνδρου απλώνεται σε μία λεπτή στρώση στο επίπεδο της πλατφόρμας.



Εικόνα 3: Selective Laser Sintering (SLS), Copyright (2020), with permission from MDPI [3]

➤ Κατασκευή συντηγμένου νήματος (FFF)

Στην μέθοδο FFF ένα συνεχές νήμα από θερμοπλαστικό πολυμερές χρησιμοποιείται για την εκτύπωση τρισδιάστατων στρωματικών υλικών. Το νήμα θερμαίνεται στο ακροφύσιο και στη συνέχεια εξωθείται πάνω σε εκτυπωμένη βάση, καθώς η πλατφόρμα στο οποίο το ακροφύσιο κινείται στο επίπεδο x-y ενώ είναι συνεχώς θερμαινόμενη για να διατηρείται η θερμοκρασία του θερμοπλαστικού για να λιώνει το υλικό. Το νήμα αποτίθεται πάνω σε μία πλάκα θερμαινόμενη, ψύχεται και στερεοποιείται έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα στρώμα του τελικού αντικειμένου. Η πλάκα κινείται προς τα κάτω μέχρι να ξεκινήσει η δημιουργία ενός νέου στρώματος, η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι την ολοκλήρωση του αντικειμένου.



Εικόνα 4: Fused Deposition Modeling/Fused Filament Fabrication (FDM/FFF), Copyright (2020), with permission from MDPI [3]

2. Διαδικασία Εκτύπωσης

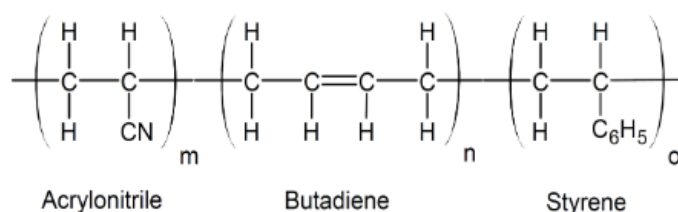
Η τρισδιάστατη εκτύπωση βασίζεται στη μέθοδο της ταχείας πρωτοτυποποίησης το οποίο μειώνει δραστικά τον χρόνο κατασκευής διάφορων αντικειμένων. Αρχικός παράγοντας για την λειτουργία της ταχείας πρωτοτυποποίησης είναι ο ψηφιακός σχεδιασμός του αντικειμένου, σε αυτή τη περίπτωση χρησιμοποιείται ένα σύστημα μοντελοποίησης CAD (**Computer Aided Design**) με το οποίο σχεδιάζεται λεπτομερώς το εκτυπωμένο αντικείμενο.

Στη συνέχεια το αρχείο σε μορφή CAD μετατρέπεται σε αρχείο τύπου .stl το οποίο αναπαριστά τη γεωμετρική περιγραφή χρησιμοποιώντας ψηφιακά μαθηματικά μοντέλα. Μετά το αρχείο .stl επεξεργάζεται από ειδικό λογισμικό που εξαρτάται από τη μηχανή η οποία καθορίζει την κίνηση για τη κατάλληλη μορφοποίηση του μοντέλου. Ταυτόχρονα ρυθμίζονται βασικοί παράμετροι εκτύπωσης έτσι ώστε με το πέρας των ρυθμίσεων να εξάγεται ένα αρχείο με εντολές κατανοητές από το λογισμικό του υπολογιστή. Δίνονται πληροφορίες οι οποίες ορίζουν τις διαδρομές όπου το σύστημα θα εναποθέσει το υλικό. Ακολουθεί η διαδικασία της τρισδιάστατης εκτύπωσης, το υλικό εναποτίθεται σε διαδοχικά επίπεδα προκειμένου το υλικό να κατασκευαστεί από κάτω προς τα πάνω layer by layer. Τέλος το υλικό αφαιρείται από τη βάση εκτύπωσης, καθαρίζεται και επεξεργάζεται αναλόγως με ποιες ιδιότητες χρειάζεται για κάθε ανάλογη χρήση [2].

3. Υλικά τρισδιάστατης εκτύπωσης

Στυρένιο ακρυλονιτριλίου βουταδιενίου (ABS)

Το ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές. Είναι άμορφο και αποτελείται από 3 μονομερή : το στυρένιο, το ακρυλονιτρίλιο και το βουταδιένιο.



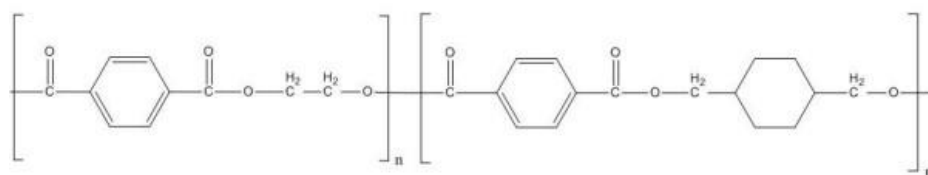
Εικόνα 5: Χημικός τύπος ABS [1]

Το ABS έχει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες , είναι στιβαρό, έχει χαμηλό κόστος και πολύ καλή κατεργασιμότητα. Το ABS έχει θερμοκρασία θέρμανσης στους 110 °C, το οποίο

θερμαίνεται πριν ξεκινήσει η διαδικασία της εκτύπωσης έχοντας προσκολλημένο στη βάση εκτύπωσης το αντικείμενο.

Τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο με γλυκόλη (PETG)

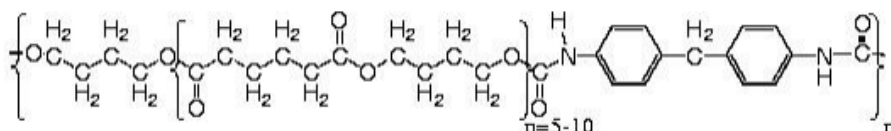
Το PETG (Polyethylene Terephlate Glycol) είναι ένα συμπολυμερές το οποίο περιέχει το PET στο οποίο έχει προσδεθεί μία ομάδα γλυκόλης. Η σύνθεση του γίνεται αντικαθιστώντας τις μονάδες αιθυλενογλυκόλης από το PET με 1,4-κυκλοεξανοδιμεθανόλη γνωστό και ως CHDM. Οι μηχανικές ιδιότητες του PETG ταιριάζουν με του PET με διαφορά πως το πρώτο προσδίδει καλύτερη θερμική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, έχοντας επίσης καλή εφελκυστική παραμόρφωση, ευκαμψία και υψηλή χημική αντίσταση.



Εικόνα 7: Χημική Δομή PETG [1]

Θερμοπλαστική πολυουρεθάνη (TPU)

Η θερμοπλαστική ουρεθάνη TPU ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών ελαστομερών και συνδυάζει τις ιδιότητες θερμοπλαστικών και ελαστομερών. Είναι ένα συμπολυμερές το οποίο αποτελείται από εναλλασσόμενες αλληλουχίες αλειφατικών ισοκυανικών και προϊόντων αντίδρασης πολυόλης.

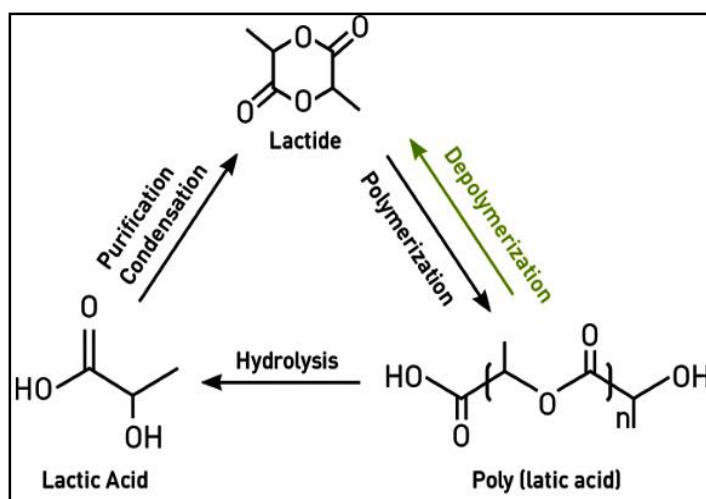


Εικόνα 8: Χημική Δομή θερμοπλαστικής πολυουρεθάνης (TPU) [1]

Σχετικά με τις ιδιότητες του διαθέτει ελαστικότητα τύπου καουτσούκ, υψηλή αντοχή στη τριβή και θερμική σταθερότητα. Είναι ένα υλικό μεσαίας αντοχής με πολύ υψηλή ευελιξία ενώ αντέχει σε συνθήκες συμπίεσης και εφελκυσμού. Τα τρισδιάστατα εκτυπωμένα εξαρτήματα του είναι ανθεκτικά και αντέχουν σε θερμοκρασίες 25-80 ° C.

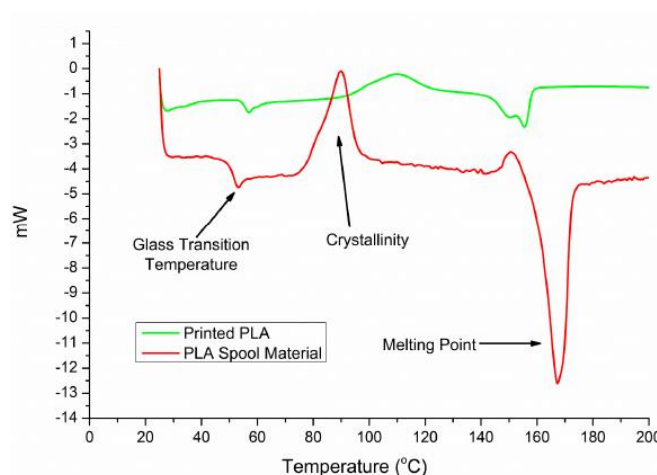
Πολυγαλακτικό οξύ (PLA)

Το πολυγαλακτικό οξύ (Poly-lactic Acid) ανήκει στα θερμοπλαστικά πολυμερή στα οποία η πολυμερική αλυσίδα τους μπορεί να διασπαστεί υδρολυτικά, δηλαδή είναι ένα βιοδιασπώμενο πολυμερές. Η παραγωγή του γίνεται με ελεγχόμενη ζύμωση της γλυκόζης ή σακχαρόζης από άμυλο καλαμποκιού και άλλων σακχάρων από διάφορους μικροοργανισμούς. Το πολυγαλακτικό οξύ επιλέγεται ως υλικό τρισδιάστατης εκτύπωσης λόγω της ευκαμψίας του που διευκολύνει την διαδικασία της εκτύπωσης.



Εικόνα 6: Η αντίδραση πολυμερισμού για την δημιουργία PLA [1]

Το PLA έχει χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g = 60-65\text{ }^\circ\text{C}$) και θερμοκρασία τήξης ($T_m = 173-178\text{ }^\circ\text{C}$), καθιστώντας το πολύ χρήσιμο για τρισδιάστατη εκτύπωση. Παρακάτω απεικονίζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα DSC για το υλικό PLA και για το τυπωμένο PLA.



Εικόνα 7:

Συγκριτικό
διάγραμμα DSC για το υλικό PLA και για το τυπωμένο PLA [5].

Πειραματικό Μέρος

- a. Σχεδίαση του αντικειμένου με πρόγραμμα σχεδίασης (CAD). Για το σκοπό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν επαγγελματικά λογισμικά, ωστόσο υπάρχουν και δωρεάν λογισμικά στο διαδίκτυο όπως το TinkerCad, το Blender, το SketchUp κ.α.
- b. Εξαγωγή του σχεδίου σε αρχείο μορφής .stl. Το .stl υποδεικνύει τη λέξη στερεολιθογραφία, αλλά πλέον χρησιμοποιείται ευρέως σαν μορφή αρχείου για όλες τις τεχνικές τρισδιάστατης εκτύπωσης.
- c. Εισαγωγή του αρχείου .stl σε πρόγραμμα διαχείρισης εκτύπωσης (slicer). Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε το FlashPrint που αποτελεί πρόγραμμα ανοικτού κώδικα. Το πρόγραμμα παρέχει την επιλογή των βασικών παραμέτρων εκτύπωσης όπως είναι το ύψος του υποστρώματος, η ταχύτητα σάρωσης, το μοτίβο γεμίσματος κ.α.
- d. Δημιουργία του τελικού σχεδίου σε αρχείο τύπου .gx από το πρόγραμμα FlashPrint και μεταφορά του μέσω USB Stick στον εκτυπωτή.
- e. Η εκκίνηση της εκτύπωσης πραγματοποιείται αφού βαθμονομηθεί η βάση του εκτυπωτή.
- f. Το νήμα προθερμαίνεται και ξεκινά η διαδικασία της 3D εκτύπωσης.

Βιβλιογραφία

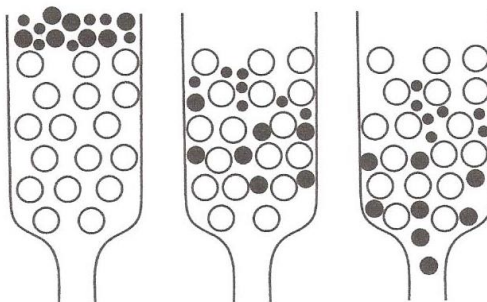
1. Κίαρης, Κ. (2023). Τρισδιάσταση εκτύπωση μέσω της τεχνολογίας FFF (Fused Filament Fabrication): Χαρακτηρισμός υλικών και αντικείμενων εκτύπωσης. (Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών)
2. Ρώσσου, Κ.(2022). Τρισδιάστατη εκτύπωση (3D Printing) και χαρακτηρισμός σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO). (Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών)
3. Huber, C., Mitteramskogler, G., Goertler, M., Teliban, I., Groenefeld, M., & Suess, D. (2020). Additive manufactured polymer-bonded isotropic NdFeB magnets by stereolithography and their comparison to fused filament fabricated and selective laser sintered magnets. *Materials*, 13(8), 1916.
4. Dobrzański, L. A., & Dobrzański, L. B. (2020). Dentistry 4.0 concept in the design and manufacturing of prosthetic dental restorations. *Processes*, 8(5), 525.
5. Cuiffo, M. A., Snyder, J., Elliott, A. M., Romero, N., Kannan, S., & Halada, G. P. (2017). Impact of the fused deposition (FDM) printing process on polylactic acid (PLA) chemistry and structure. *Applied Sciences*, 7(6), 579.

ΑΣΚΗΣΗ 8: ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ

Η χρωματογραφία SEC είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους καθορισμού του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Ο προσδιορισμός μέσω της SEC της κατανομής του μοριακού βάρους είναι πολύ σημαντικός μιας και αυτή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές, όπως η ελαστική αντοχή, η ευθραυστότητα, η σκληρότητα, η αντοχή στην κρούση και το ιξώδες πολυμερικού μίγματος. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες είναι πολύ ευαίσθητες στις λεπτές διαφορές της κατανομής του μοριακού βάρους, γι' αυτό και οποιαδήποτε μεταβολή μπορεί να επιφέρει αξιοσημείωτες διαφορές στην τελική χρήση και συμπεριφορά των πολυμερών.

Κατά τη διάρκεια της χρωματογραφίας SEC, τα μακρομόρια διαχωρίζονται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, δηλαδή σύμφωνα με τον όγκο που καταλαμβάνει το μόριο τους μέσα στο συγκεκριμένο διαλύτη. Η διαδικασία βασίζεται στο γεγονός ότι ένα αραιό πολυμερικό διάλυμα, το οποίο μπορεί να περιέχει μια πλατειά κατανομή MW πολυμερικών αλυσίδων, ολιγομερών ή ακόμα και μονομερών, τα οποία δεν πολυμερίστηκαν, αφήνεται να περάσει μέσα από μια στήλη η οποία έχει πληρωθεί με στερεά πορώδη σωματίδια πολύ μικρής διαμέτρου. Τα σωματίδια αυτά μπορεί να είναι είτε γυάλινα μικροπορώδη σφαιρίδια ή διογκωμένα σφαιρικά πολυμερικά πλέγματα. Το styragel που συνήθως χρησιμοποιείται στη SEC σαν υλικό πληρώσεως είναι υλικό από διασταυρούμενο στυρόλιο-διβινυλοβενζόλιο. Είναι υλικό υδρόφοβο και μπορεί να καλύψει μοριακά βάρη από 1.000 έως περίπου 50.000.000. Διατίθενται επίσης και άλλα υλικά πληρώσεως με βάση τον πολυ(οξικό βινυλεστέρα), το πολυακρυλαμίδιο, τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα, το άμυλο και τις δεξτράνες.

Τα μικρά μόρια μπορούν να διεισδύσουν βαθύτερα μέσα στους πόρους του πληρωτικού υλικού της στήλης με αποτέλεσμα να καθυστερήσουν να εξέλθουν της στήλης, ενώ τα μεγάλα μόρια, επειδή δεν μπορούν να εισχωρήσουν μέσα στους μικρότερους πόρους, εκλούνται πρώτα. Ο τρόπος με τον οποίο διαχωρίζονται τα μόρια αναλόγως του μεγέθους τους φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού ενός αραιού πολυμερικού διαλύματος με χρήση της χρωματογραφίας SEC.

Όταν τα μόρια εξέλθουν της στήλης κατευθύνονται στον αναλυτή, ο οποίος μετρά τη συγκέντρωση του πολυμερούς σαν συνάρτηση του χρόνου ή του όγκου έκλουσης (V_e). Ο όγκος έκλουσης δίνεται από τις εξισώσεις 1 και 2. Για πολύ μεγάλα μόρια, τα οποία δεν εισέρχονται καθόλου στο εσωτερικό του πληρωτικού υλικού της στήλης, ισχύει η εξίσωση 1:

$$V_e = V_o \quad (1)$$

όπου V_o είναι ο λεγόμενος αποκλειόμενος όγκος, ο οποίος είναι ο συνολικός όγκος των διάκενων μεταξύ των σφαιρικών σωματιδίων.

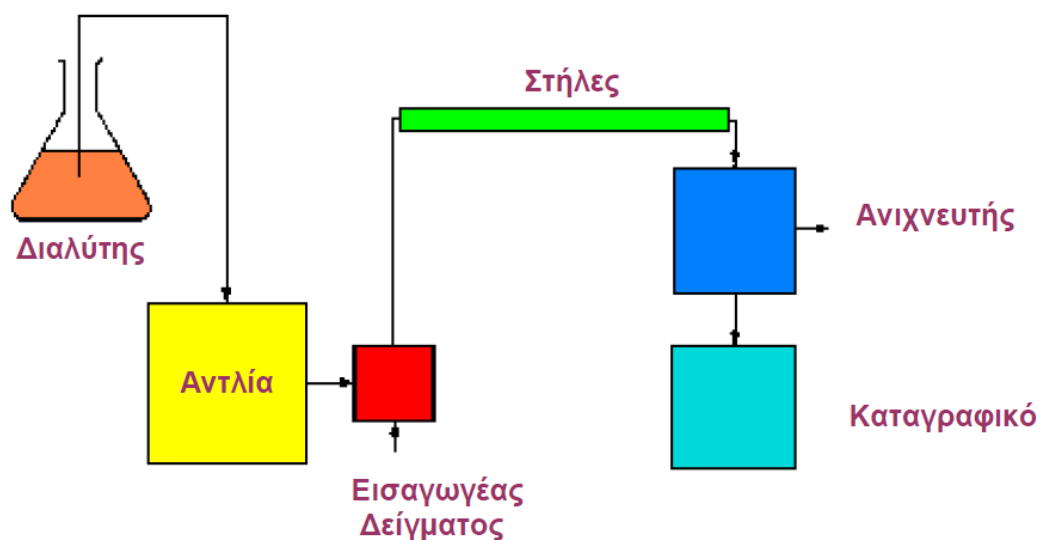
Για μικρότερα μόρια, τα οποία εισχωρούν στους πόρους του πληρωτικού υλικού της στήλης, ισχύει η εξίσωση 2:

$$V_e = V_o + k_{SEC} V_i \quad (2)$$

όπου V_i είναι ο συνολικός όγκος των πόρων και k_{SEC} είναι ο συντελεστής κατανομής του δείγματος μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού των πόρων (δηλαδή του όγκου των διάκενων μεταξύ των σωματιδίων).

Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται σχηματική αναπαράσταση του συστήματος χρωματογραφίας SEC. Η αντλία (σύστημα παραλαβής του διαλύτη) τραβάει το διαλύτη από το δοχείο του διαλύτη και τον σπρώχνει προς το σύστημα έγχυσης δια του οποίου γίνεται η εισαγωγή του δείγματος στο σύστημα. Από τον εισαγωγέα του δείγματος το ρεύμα του διαλύτη που μεταφέρει το δείγμα περνάει μέσα από τη στήλη και τον ανιχνευτή. Το

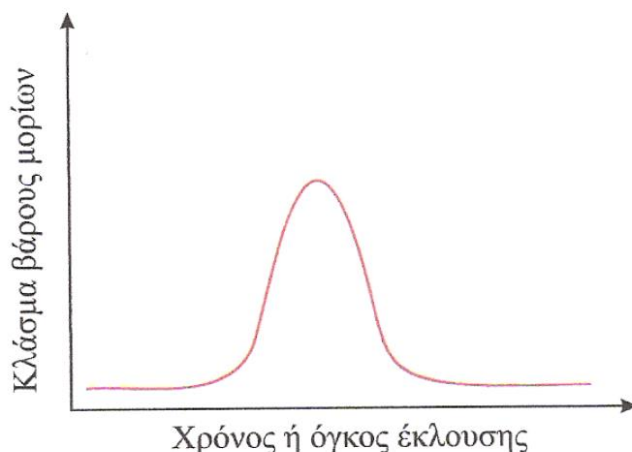
ηλεκτρικό σήμα του ανιχνευτή παραλαμβάνεται από ένα καταγραφικό το οποίο γράφει το χαρακτηριστικό χρωματογράφημα. Το δείγμα αφού περάσει από τον ανιχνευτή απορρίπτεται ή συλλέγεται.



Σχηματική αναπαράσταση συσκευής SEC.

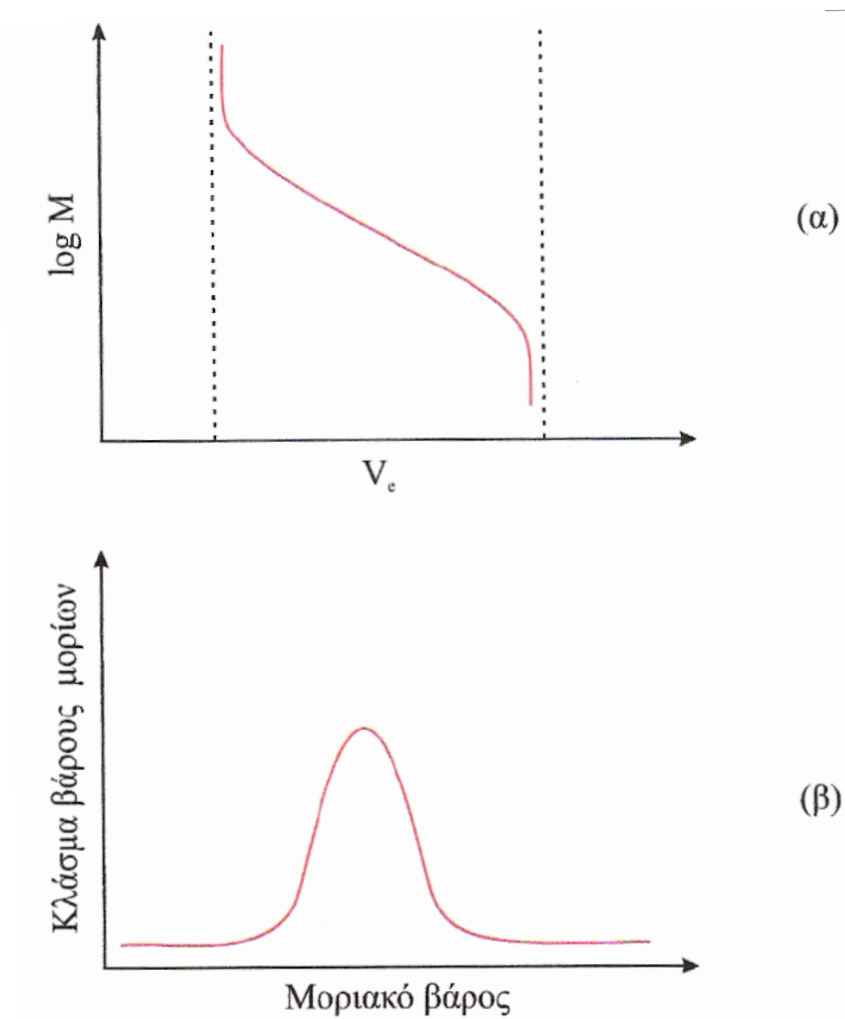
Οι πιο κοινί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στη SEC είναι το διαφορικό διαθλασίμετρο (Differential Refractometer, DRI) και/ή ο ανιχνευτής υπεριώδους-ορατού (UV-Vis). Με τον πρώτο ανιχνευτή καταγράφεται η διαφορά του δείκτη διάθλασης μεταξύ του καθαρού διαλύτη, ο οποίος αποτελεί την κινητή φάση, και του πολυμερικού διαλύματος, το οποίο εξέρχεται της στήλης. Η διαφορά αυτή είναι ανάλογη της μαζικής (και όχι της γραμμομοριακής) συγκέντρωσης των πολυμερικών αλυσίδων στο διάλυμα. Για να χρησιμοποιηθεί ανιχνευτής UV-Vis το πολυμερές πρέπει κατ' αρχήν να φέρει τουλάχιστον μια επαναλαμβανόμενη μονάδα, η οποία να είναι ενεργή στο UV. Στη συνέχεια, ανάλογα με την ενεργή ομάδα του πολυμερούς, το φασματοφωτόμετρο ρυθμίζεται στο κατάλληλο μήκος κύματος, ούτως ώστε το λαμβανόμενο σήμα να βελτιστοποιείται.

Καμπύλη βαθμονόμησης. Η χρωματογραφία SEC είναι μια σχετική μέθοδος προσδιορισμού MB διότι απαιτεί βαθμονόμηση για μετατροπή της κατανομής όγκων έκλουσης σε κατανομή MB.



Κατανομή του κλάσματος μάζας των μορίων του πολυμερικού δείγματος ως προς τον όγκο ή το χρόνο έκλουσης στη χρωματογραφία SEC.

Η βαθμονόμηση ($\log M = f(V_e)$) γίνεται με πρότυπα, μονοδιάσπαρτα πολυμερή, των οποίων τα MB είναι γνωστά, γιατί έχουν χαρακτηριστεί με απόλυτες μεθόδους, όπως η στατική σκέδαση φωτός και η οσμομετρία. Με τον τρόπο αυτό γίνεται γνωστός ο χρόνος κατακράτησης στη στήλη μορίων συγκεκριμένου MB και με βάση αυτά μπορούν να μετατραπούν οι χρόνοι κατακράτησης αγνώστων δειγμάτων σε ισοδύναμα MB, με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες διεξαγωγής της βαθμονόμησης και ανάλυσης ενός αγνώστου MB δείγματος παραμένουν οι ίδιες (π.χ. η στήλη, ο φέρων διαλύτης, η ροή του διαλύτη και η πίεση). Ένα πρόβλημα που υπάρχει είναι ότι στην αγορά διατίθεται περιορισμένος αριθμός τύπων ομοπολυμερών στενής κατανομής MB για βαθμονόμηση της SEC. Τα πιο συνηθισμένα είναι τα πρότυπα του πολυστυρενίου, πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και του πολυαιθυλενοξειδίου. Έτσι η βαθμονόμηση γίνεται συνήθως όχι με βάση τη μοριακή μάζα αλλά με βάση τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς στο διάλυμα. Ο υδροδυναμικός όγκος εξαρτάται από την αρχιτεκτονική του πολυμερούς, τη φύση του πολυμερούς, τη θερμοκρασία και τη φύση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη.



Σχηματική αναπαράσταση (α) καμπύλης βαθμονόμησης SEC με χρήση της οποίας λαμβάνεται η κατανομή του κλάσματος μάζας των μορίων του πολυμερούς ως προς τα MB, που φαίνεται στο (β).

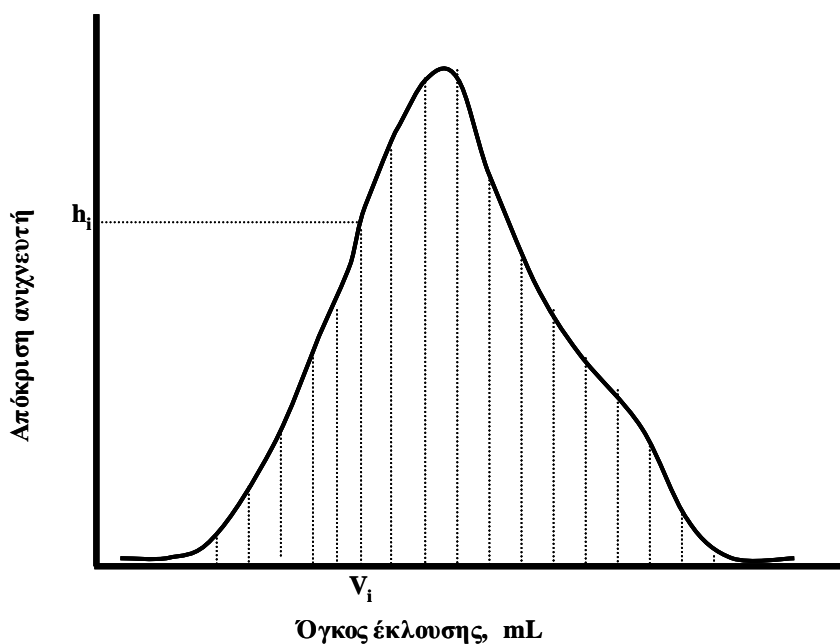
Επεξεργασία χρωματογραφημάτων. Στα σύγχρονα όργανα που περιλαμβάνουν και ηλεκτρονικό υπολογιστή, η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων γίνεται με τη βοήθεια ειδικών υπολογιστικών πακέτων, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους διάφορες διορθώσεις προκειμένου να βελτιωθεί η ακρίβεια της ανάλυσης. Ωστόσο, η ανάλυση μπορεί να γίνει και από το χρωματογράφημα με απλούς υπολογισμούς σχετικά εύκολα με σημαντική αξιοπιστία. Ο τρόπος αυτός θα αναπτυχθεί στη συνέχεια.

Ξεκινώντας από το χρωματογράφημα του άγνωστου δείγματος, όπως π.χ. αυτό που παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα, η γραμμή βάσης υποδιαιρείται σε μικρά ισομήκη τμήματα ΔV και καταγράφεται το ύψος h_i της καμπύλης που αντιστοιχεί σε κάθε

υποδιαίρεση και, προφανώς, είναι ανάλογο της έντασης του σήματος του ανιχνευτή για το συγκεκριμένο κλάσμα πολυμερούς που εκλύεται σε όγκο έκλουσης V_i . Εφόσον χρησιμοποιούμε κάποιον ανιχνευτή συγκέντρωσης και τα αναλυόμενα διαλύματα είναι πολύ αραιά, η ένταση του σήματος συνήθως είναι ανάλογη της κατά μάζα προς όγκο συγκέντρωσης του κλάσματος του δείγματος που εκλύεται σε όγκο έκλουσης V_i . επομένως, η σχετική κατά μάζα προς όγκο συγκέντρωση, c_i , του κλάσματος του δείγματος που εκλύεται σε όγκο έκλουσης V_i θα είναι

$$(\text{σχετική συγκέντρωση})_i = \frac{h_i}{\sum_1^n h_i} \quad (3)$$

όπου n είναι ο συνολικός αριθμός των υποδιαιρέσεων, αφού η συνολική συγκέντρωση του δείγματος είναι $c = \sum_1^n h_i$.



Μέθοδος επεξεργασίας ενός χρωματογραφήματος SEC.

Εξάλλου, από την καμπύλη βαθμολόγησης μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος M_i του κλάσματος με όγκο έκλουσης V_i . Με καταγραφή σε διάγραμμα των δεδομένων

c_i και V_i για τα διάφορα κλάσματα του δείγματος προκύπτει η κατανομή μοριακών βαρών του αγνώστου δείγματος.

Εάν οι υποδιαίρεσεις είναι αρκετά μικρές, ώστε η καλυπτόμενη από την καμπύλη επιφάνεια για κάθε υποδιαίρεση να μπορεί να προσομοιαστεί με τετράγωνο χωρίς να προκύπτει σημαντικό σφάλμα στους υπολογισμούς, τότε η μάζα w_i του κλάσματος i του δείγματος με όγκο έκλουσης V_i είναι

$$w_i \sim h_i \Delta V \quad (4)$$

και η συνολική μάζα του δείγματος είναι

$$w \sim \Delta V \sum_1^n h_i \quad (5)$$

Εξάλλου, ο αριθμός n_i των mole του κλάσματος με μοριακό βάρος M_i θα είναι

$$n_i = \frac{w_i}{M_i} \sim \frac{h_i \Delta V}{M_i} \quad (6)$$

Οι παραπάνω σχέσεις, σε συνδυασμό με τους ορισμούς που δόθηκαν για τα διάφορα μέσα μοριακά βάρη, οδηγούν στις ακόλουθες σχέσεις για τον πειραματικό προσδιορισμό των $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_1^n h_i}{\sum_1^n (h_i/M_i)} \quad (7)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_1^n (h_i M_i)}{\sum_1^n h_i} \quad (8)$$

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_1^n (h_i M_i^2)}{\sum_1^n h_i M_i} \quad (9)$$

Τέλος ο συντελεστής διασποράς υπολογίζεται ως:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (10)$$

Ο I μπορεί να πάρει τιμές από 1 μέχρι ∞ . Εάν I=1 τότε όλα τα μόρια του πολυμερούς έχουν το ίδιο MB και το πολυμερές λέγεται ότι είναι μονοδιάσπαρτο.

Πειραματικό Μέρος

1. Για την ανάλυση με τη συσκευή SEC δίνονται δείγματα πολυστυρολίου γνωστού μοριακού βάρους. Τα διαλύματα έχουν γίνει σε διαλύτη χλωροφόρμιο (CHCl_3) σε συγκέντρωση $\sim 0,05\%$.
2. Ελέγχουμε το όργανο για να βεβαιωθούμε πως η ταχύτητα ροής του διαλύτη είναι 1mL/min και η γραμμή βάσεως είναι σταθερή.
3. Ξεπλένουμε τη σύριγγα με λίγα mL διαλύματος και λαμβάνουμε $\sim 100\mu\text{L}$ του ίδιου διαλύματος στη σύριγγα. Βγάζουμε τον αέρα από τη σύριγγα και εγχύουμε το διάλυμα στη βαλβίδα φορτώσεως του δείγματος. Κατόπιν στρέφουμε το μοχλό σε θέση INJECT και αφού περάσουν $\sim 5\text{mL}$ διαλύτη τον επαναφέρουμε στη θέση LOAD, σε αναμονή για την επόμενη φόρτωση. Η σύριγγα θα πρέπει να ξεπλυθεί καλά με το διαλύτη.
4. Να χρησιμοποιήσετε τα δεδομένα των χρωματογραφημάτων για να προσδιορίσετε τα M_w , M_n και το βαθμό διασποράς I κάθε δείγματος.

ΑΣΚΗΣΗ 9: ΔΟΚΙΜΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΟΥΣΗ

Θεωρία

Εκτός των δοκιμών εφελκυσμού, η ενέργεια θραύσης των πολυμερών μπορεί να μετρηθεί και απευθείας μέσω της συσκευής δοκιμών πρόσκρουσης (impact tester). Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στο ότι η κινητική ενέργεια μιας σφύρας που αιωρείται σαν εκκρεμές, χρησιμοποιείται για τη θραύση δοκιμίου σε συνθήκες κάμψης. Η διαφορά της δυναμικής ενέργειας πριν και μετά τη θραύση, δίνει την ενέργεια θραύσης.

Ανάλογα με τον τρόπο που τοποθετείται το δείγμα προκειμένου να πραγματοποιηθεί η θραύση του, διακρίνουμε δύο είδη δοκιμών αντοχής στην πρόσκρουση: στο πρώτο είδος που ονομάζονται δοκιμές Izod, το δείγμα τοποθετείται κάθετα στη βάση στήριξής του, σε αντίθεση με τις δοκιμές Charpy όπου το δοκίμιο τοποθετείται παράλληλα.

Επιπλέον πολλές φορές στο δοκίμιο δημιουργείται μία εγκοπή (notch) ορισμένων διαστάσεων, στο μέσο του μήκους του και προς την πλευρά (δοκιμή Izod) ή μη (δοκιμή Charpy) της πρόσκρουσης. Ο λόγος για τη χρησιμοποίηση της εγκοπής είναι ότι στην πράξη, η θραύση των διαφόρων υλικών συμβαίνει στο πιο αδύνατο σημείο τους, όπως π.χ. σε μία μικροσχισμή.

Η αντοχή στην κρούση δοκιμών με εγκοπή (notched specimens) είναι μικρότερη από τα αντίστοιχα δείγματα χωρίς εγκοπή (unnotched specimens) κι αυτό γιατί στις εγκοπές αυτές παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση τάσεων, ιδίως όταν αυτές είναι αρκετά αιχμηρές με μικρή ακτίνα καμπυλότητας. Επιπλέον, η παραμόρφωση των δειγμάτων χωρίς εγκοπή λαμβάνει χώρα κατά μήκος όλου του δοκιμίου, σε αντίθεση με τα εγκοπέντα δείγματα όπου η παραμόρφωση πραγματοποιείται με μεγάλη ταχύτητα μόνο σε περιοχή γειτονική της εγκοπής. Σε τέτοιες υψηλές ταχύτητες παραμόρφωσης είναι δυνατή η μετατροπή του πολυμερούς από όλκιμο σε εύθραστο υλικό με χαμηλή ανθεκτικότητα στην πρόσκρουση. Συνεπώς, η διαφορά της αντοχής σε κρούση μεταξύ δοκιμών με και χωρίς εγκοπή είναι μεγαλύτερη για τα όλκιμα παρά για τα εύθραυστα υλικά.

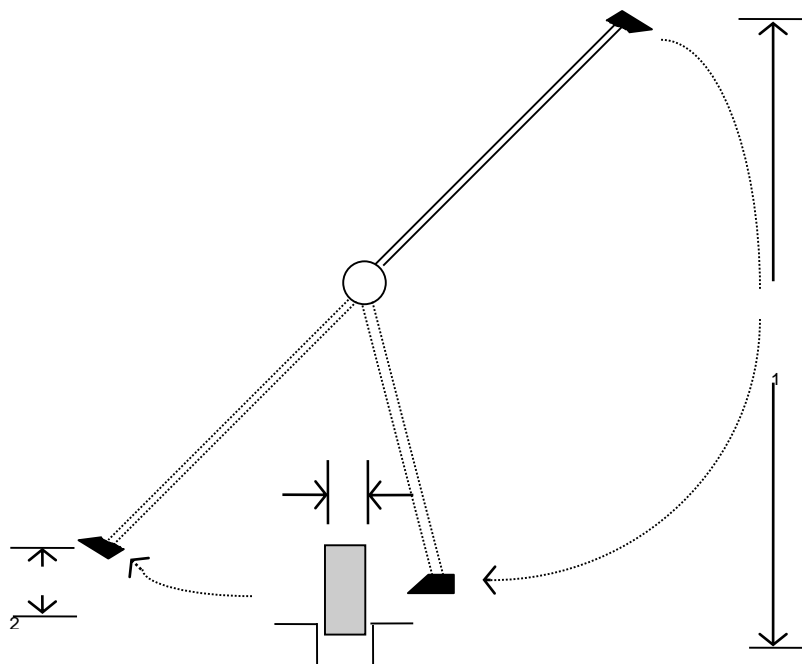
Πολλές φορές, όταν είναι αδύνατη η εκτέλεση πειραμάτων κρούσης, η ανθεκτικότητα ενός πολυμερούς στην κρούση μπορεί να συσχετιστεί με την ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του σε εφελκυσμό (E_b), με την προϋπόθεση ότι τα πειράματα εφελκυσμού εκτελούνται σε υψηλές ταχύτητες.

Τέλος, όπως στην περίπτωση των δοκιμών σε εφελκυσμό έτσι και εδώ, η αντοχή των πολυμερών στην κρούση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τη θερμοκρασία, τον προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων, το μοριακό βάρος και την κρυσταλλικότητα των δοκιμών.

Η αρχή της μεθόδου δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Η κινητική ενέργεια μιας σφύρας, που μπορεί να αιωρείται σαν εκκρεμές, χρησιμοποιείται για τη θραύση δοκιμίου σε συνθήκες κάμψης. Η διαφορά της δυναμικής ενέργειας προ και μετά τη θραύση, δίνει την ενέργεια θραύσεως. Δηλ.,

$$(Ενέργεια \ θραύσεως) \equiv (Ενέργεια \ θραύσεως \ δοκιμίου \ ανά \ μονάδα \ πάχους) = (h_1 - h_2) \frac{W \ (ft)(lbf)}{d \ in} \quad (1)$$

όπου, το ύψος εκφράζεται σε πόδια (ft), το βάρος της σφύρας σε (lbf) και το πάχος του δοκιμίου σε (in). Στο σύστημα SI, η ενέργεια θραύσης εκφράζεται σε kJ/m. Η αντιστοιχία με τις προηγούμενες μονάδες είναι, $1 \text{ kJ/m} = 18,73 \frac{(ft)(lbf)}{in}$.



Δοκιμή αντοχής θραύσεως

Συνήθως στις μετρήσεις αντί του h_1 στην εξίσωση 1, χρησιμοποιούμε το h_0 , δηλ., το ύψος της σφύρας χωρίς το δείγμα, για να ληφθεί υπόψη η απώλεια ενέργειας λόγω των τριβών.

Πειραματική διαδικασία

Οι δοκιμές αντοχής στην κρούση πραγματοποιούνται με κρουσίμετρο (Zwick pendulum impact tester Model 5101) και σύμφωνα με τις κατά Charpy οδηγίες (DIN 53453). Από τον Υπεύθυνο της Άσκησης δίνεται το βάρος της σφύρας και το είδος του πολυμερικού δοκιμίου καθώς και το πάχος του.

Υπολογισμοί

Να βρεθεί η ενέργεια θραύσης των δοκιμίων και οι τιμές να αποδοθούν γραφικά σε ιστόγραμμα. Επίσης να υπολογιστεί το σχετικό σφάλμα.

ΑΣΚΗΣΗ 10: ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή σύμφωνα με τη μηχανική ανταπόκριση σε υψηλές θερμοκρασίες διακρίνονται σε τρεις σημαντικές κατηγορίες τεράστιας σημασίας για την κατασκευαστική βιομηχανία: **θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics)**, **θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά (thermosettings)** και **ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers, rubbers)**.

Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics): Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά εξαιτίας της ευχέρειας ολίσθησης των μακρομορίων, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό. Η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεά μορφή, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης. Βασικά θερμοπλαστικά και εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές
Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας, φύλλα, μπουκάλια
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Δάπεδα, μεμβράνες σωλήνες
Πολυπροπυλένιο (PP)	Φύλλα, σωλήνες, καλύμματα
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά
Θερμοπλαστικός πολυεστέρας (PET, Dacron, Mylar)	Μαγνητικές ταινίες, ίνες, μεμβράνες
Ακρυλικά (PMMA, Lucite)	Παράθυρα, φακοί επαφής
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, γρανάζια, κ.λπ.
Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS)	Βαλίτσες, τηλεφωνικές συσκευές
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon)	Υλικά στεγανοποίησης, έδρανα, φλάντζες

Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά (thermosettings): Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή αποτέλεσμα της δημιουργίας ισχυρών δεσμών διασταύρωσης μεταξύ των μακρομορίων και

της δημιουργίας δικτύου μετατρέποντάς τα σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης. Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα και εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές
Πολυουρεθάνη	Φύλλα, σωλήνες, αφρώδη υλικά, ίνες
Φαινολικά (π.χ. βακελίτης)	Ηλεκτρολογικός / ηλεκτρονικός εξοπλισμός
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεΐδης	Πιάτα, ελάσματα
Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις
Εποξικές ρητίνες	Κόλλες (π.χ. Araldite), σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις

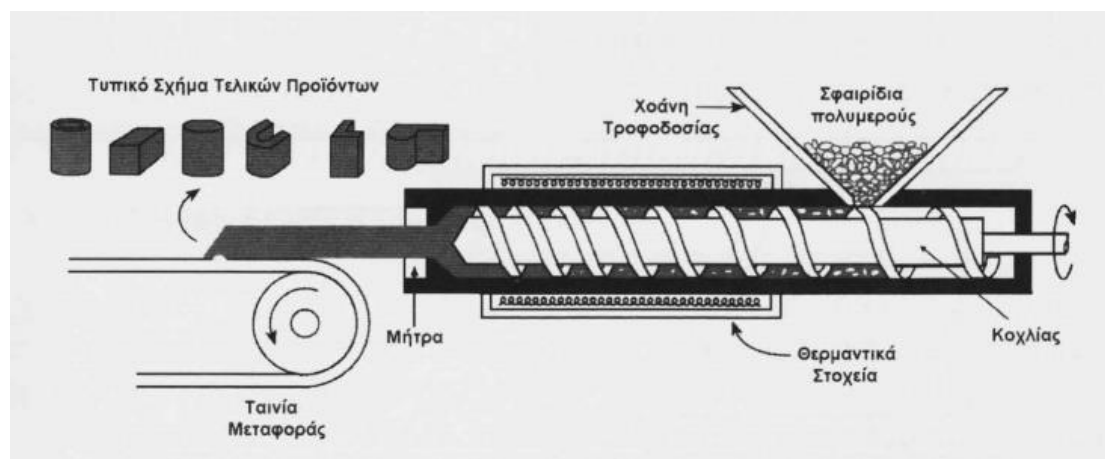
Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers, rubbers): Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας, δηλ. κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος. Μερικά βασικά ελαστομερή και εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πολυμερές	Τυπικές Εφαρμογές
Πολυβουταδιένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων
Πολυισοπρένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων, έδρανα, φλάντζες
Πολυχλωροπρένιο	Έδρανα, πυράντοχα αφρώδη υλικά, μεταφορικές ταινίες
Σιλικόνη	Κόλλες, φλάντζες

Οι κύριες μέθοδοι μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση των θερμοπλαστικών πολυμερών αναλύονται στη συνέχεια:

1. ΕΚΒΟΛΗ (extrusion)

Η μέθοδος της εκβολής εφαρμόζεται κυρίως για την κατασκευή κυλινδρικής γεωμετρίας και επιπέδων προϊόντων από θερμοπλαστικό πολυμερές. Σφαιρίδια του πολυμερούς τροφοδοτούνται μέσω μιας χοάνης, στο σύστημα εκβολής, όπου με θέρμανση, πραγματοποιείται ιξώδης ροή του πολυμερούς το οποίο, με χρήση δοσιμετρικού κοχλία, βγαίνει από τη μήτρα πλήρως διαμορφωμένο (σχήμα 1).

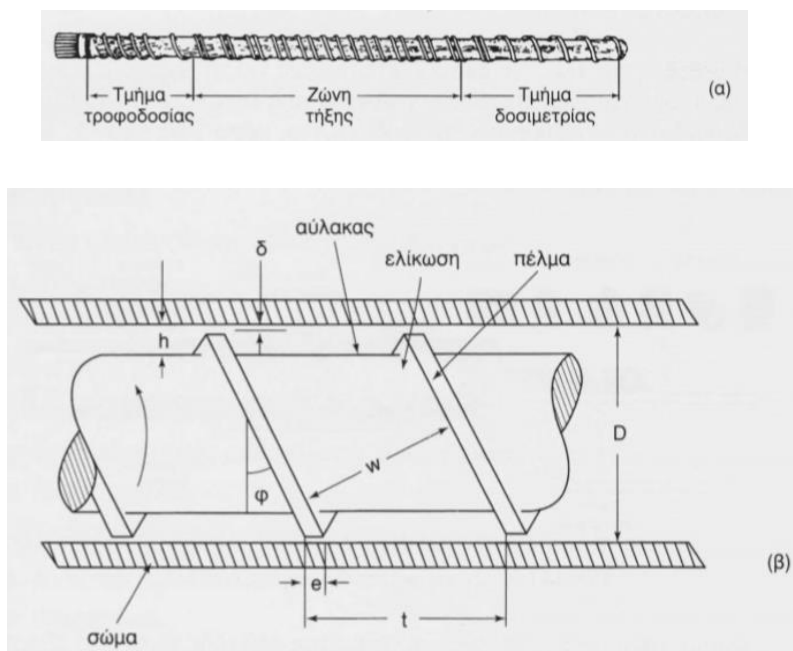


Σχήμα 1. Σχηματική παράσταση της εκβολής.

Ο δοσιμετρικός κοχλίας ενός συστήματος εκβολής είναι ένα εξάρτημα του οποίου ο σχεδιασμός παίζει σπουδαίο ρόλο στην όλη διαδικασία. Τα βασικά τμήματα του κοχλίου είναι τρία: τμήμα τροφοδοσίας, ζώνη τήξης και τμήμα δοσιμετρίας (σχήμα 2-α).

Η τροφοδοσία του καθαρού στερεού ρυθμίζεται μόνον από τις πρώτες ελικώσεις του κοχλίου. Μετά από κάποιο μήκος του κοχλίου, που αντιστοιχεί στο τμήμα τροφοδοσίας, αρχίζει η τήξη του υλικού. Στο σχήμα 2-β φαίνεται λεπτομέρεια του κοχλίου εκβολής. Η τριβή ανάμεσα στον κοχλία και στους κόκκους του πολυμερούς βοηθά την ταχεία προώθησή τους, ο δε συντελεστής τριβής μπορεί να ρυθμιστεί από τη γωνία ελίκωσης (ϕ). Η βέλτιστη γωνία ελίκωσης κυμαίνεται μεταξύ 15-20°. Όταν το πολυμερές φθάνει στο τέλος του τμήματος τήξης, η τήξη έχει ολοκληρωθεί και το πολυμερές είναι ένα ομοιογενές τήγμα. Στο τμήμα της δοσιμετρίας, το βάθος της αύλακος του κοχλίου (δ) είναι το μικρότερο από κάθε άλλο τμήμα. Για το λόγο αυτό το τμήμα δοσιμετρίας καθορίζει τη συμπεριφορά ολόκληρου του κοχλίου και ελέγχει το ρυθμό εξώθησης του υλικού.

Με αυτή τη μέθοδο παράγονται φύλλα και σωλήνες πολυμερούς με ιδιαίτερα έντονο προσανατολισμό δομής.

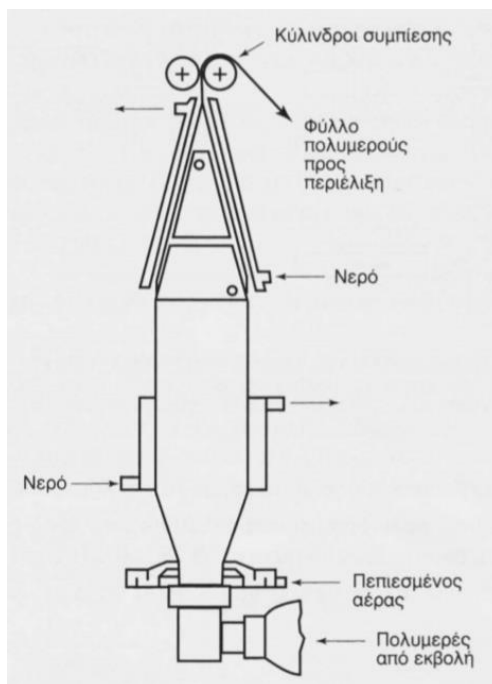


Σχήμα 2. (α) Κοχλίας εκβολής. (β) Χαρακτηριστικά μεγέθη τμήματος του κοχλία εκβολής:

D : διάμετρος, φ : γωνία ελίκωσης, t : βήμα ελίκωσης, δ : βάθος αύλακος, e : πλάτος πέλματος, w : πλάτος αύλακος και h : διάκενο αύλακος-σώματος.

Μετά την εκβολή ακολουθούν κατεργασίες περαιτέρω μορφοποίησης, όπως **εξέλαση ή ελκυσμός** (drawing) ή/και **έλαση** (rolling), με αποτέλεσμα τη δημιουργία έντονου προσανατολισμού δομής και την κρυστάλλωση των άμορφων περιοχών των θερμοπλαστικών πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, για την κατασκευή φύλλων χρησιμοποιείται η διάταξη του σχήματος 3.

Η αγορά των προϊόντων εκβολής είναι πολύ μεγάλη. Φύλλα πολυμερών με μεγάλο εύρος διατομών (προφίλ) χρησιμοποιούνται σε οικοδομικές εφαρμογές, αλλά και στην τεχνολογία οχημάτων και την κατασκευή μονωτικών επενδύσεων για σύρματα και καλώδια.

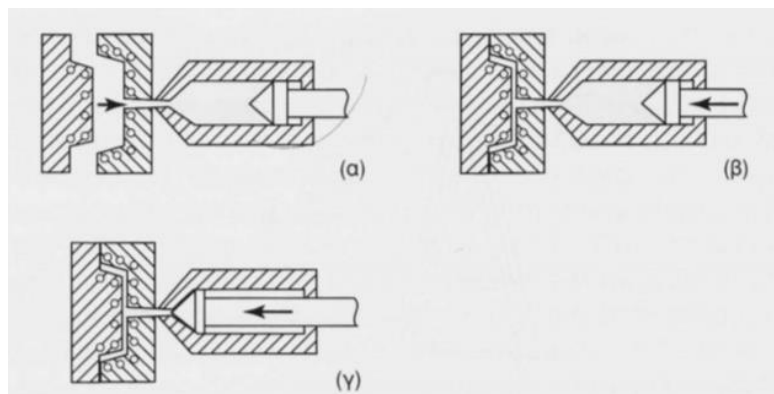


Σχήμα 3. Κατασκευή πολυμερούς φύλλου. Το φύλλο μετά την εκβολή του διαχωρίζεται με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και οδηγείται σε σύστημα τυμπάνων, όπου και ελάσσεται.

2. ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕ ΕΓΧΥΣΗ (injection molding)

Η χύτευση με έγχυση είναι ίσως η πιο διαδεδομένη κατεργασία μορφοποίησης για τα θερμοπλαστικά πολυμερή και προσφάτως και για ορισμένα θερμοσκληρυνόμενα, όπως π.χ. ρητίνες.

Με τη μέθοδο αυτή, κόκκοι πολυμερούς που τροφοδοτούνται από μια **χοάνη** (hopper), συμπιέζονται από ένα **έμβολο** (ram) ή έναν **κοχλία** (screw) και θερμαίνονται μέχρι να τακούν (σχήμα 4). Το τήγμα αυτό στη συνέχεια ψεκάζεται υπό πίεση (έγχυση) στα ψυχρά τοιχώματα ενός καλουπιού. Εκεί, το πολυμερές αποψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), η μήτρα ανοίγει και λαμβάνεται το προϊόν.



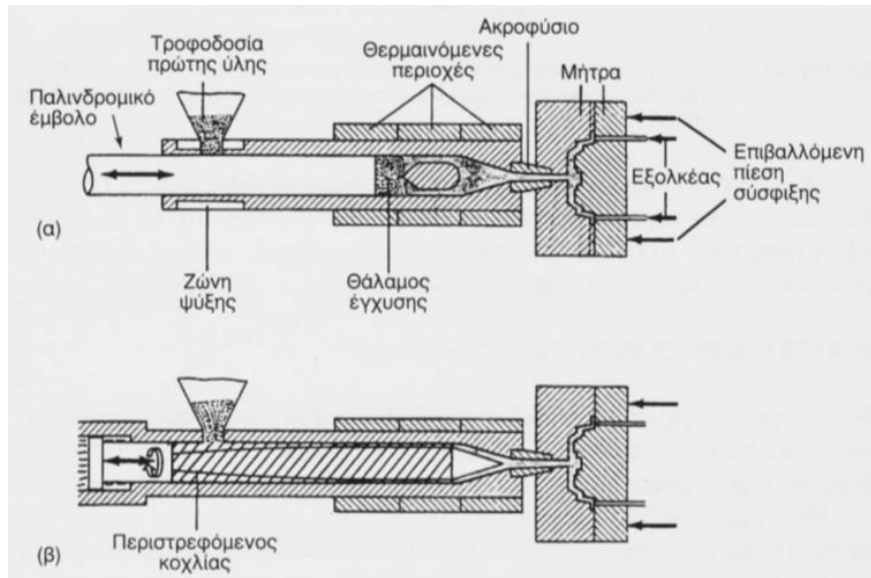
Σχήμα 4. Σχηματική παράσταση των τριών σταδίων μορφοποίησης με τη μέθοδο της χύτευσης με έγχυση: (α) Τροφοδοσία του τήγματος στη διάταξη μορφοποίησης, (β) Έγχυση του τήγματος στη διαιρετή μήτρα με τη χρήση εμβόλου, (γ) Απόψυξη του μορφοποιημένου θερμοπλαστικού.

Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι μεταφοράς του πολυμερούς στη μήτρα:

- Με τη βοήθεια **παλινδρομικού εμβόλου** (reciprocating plunger), μέσω του οποίου αναπτύσσονται πιέσεις 70-180 MPa (σχήμα 5-α).
- Με τη βοήθεια **περιστρεφόμενου κοχλία** (rotating screw), σχήμα 5-β.

Τα μακρομόρια προσανατολίζονται κατά τη διεύθυνση της ροής του υλικού, προσδίδοντας κατ' αυτήν τη διεύθυνση καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά, γενικά, ανισοτροπία ιδιοτήτων. Η κατεργασία αυτή δίνει χυτά διαστασιακής ακρίβειας, διότι η πίεση εξακολουθεί να ασκείται στο πολυμερές ενόσω ψύχεται.

Βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σημαντικός χρόνος του κύκλου της κατεργασίας (1-5 λεπτά) και το υψηλό κόστος των καλουπιών. Οι τυπικές θερμοκρασίες χύτευσης για τα θερμοπλαστικά κυμαίνονται μεταξύ 150 και 350°C (1,3-1,6T_g), ενώ οι απαιτούμενες πιέσεις είναι υψηλές, της τάξης των 120 MPa.

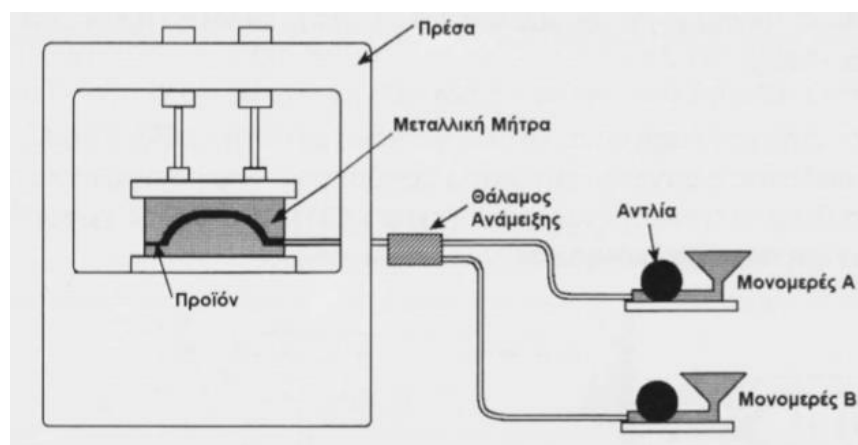


Σχήμα 5. (α) Έγχυση με χρήση παλινδρομικού εμβόλου. (β) Έγχυση με χρήση περιστρεφόμενου κοχλίας.

3. ΧΥΤΕΥΣΗ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ & ΕΓΧΥΣΗ (reaction injection molding)

Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή της προηγούμενης μεθόδου.

Κατά τη χύτευση με έγχυση και αντίδραση (RIM), ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται μείγμα δύο μονομερών, τα οποία θερμαίνονται, αναμειγνύονται και αντιδρούν καθώς εισέρχονται στη μήτρα, κάτω από μεγάλη πίεση (σχήμα 6).



Σχήμα 6. Σχηματική παράσταση της μεθόδου χύτευσης με αντίδραση και έγχυση.

Η κύρια εφαρμογή της μεθόδου αφορά στη μορφοποίηση πολυουρεθάνης, Νylon και ορισμένων εποξειδικών ρητινών. Μέσα στη μήτρα, η πίεση είναι αρκετά χαμηλή (300-700 kPa), με αποτέλεσμα ο σχεδιασμός της μήτρας να είναι απλός και το κόστος κατασκευής χαμηλό.

Εφόσον η διεργασία του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα μέσα στη μήτρα, οι αναπτυσσόμενες εσωτερικές τάσεις ελαχιστοποιούνται και, συνεπώς, η κατεργασία αυτή είναι κατάλληλη για εξαρτήματα μεγάλου μεγέθους και πολύπλοκης γεωμετρίας.

4. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΕΜΦΥΣΗ (blow forming)

Με τη μέθοδο αυτή, τεμάχιο πολυμερούς σε σχήμα σωλήνα τοποθετείται θερμό σε διαιρετή μήτρα και, με τη βοήθεια θερμού πεπιεσμένου αέρα, διογκώνεται μέχρι να έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα της μήτρας. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζονται πλαστικές φιάλες και άλλα προϊόντα με κοιλότητες.

Η μέθοδος της μορφοποίησης με εμφύσηση εμφανίζεται σε τρεις βασικές παραλλαγές:

- Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από έγχυση (injection blow molding)

Είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατασκευή γυάλινων φιαλών με λαιμό. Το προμορφοποιημένο με έγχυση πολυμερές (parison ή preform) μεταφέρεται στη μήτρα εμφύσησης, όπου γίνεται η τελική μορφοποίηση και εξαγωγή του αντικειμένου. Πολλά μπουκάλια από PVC, PET και PP διαφόρων μεγεθών και σχημάτων κατασκευάζονται με αυτήν τη μέθοδο.

- Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από εκβολή (extrusion blow molding)

Είναι συνεχής διεργασία, κατά την οποία, μετά την εκβολή του, ο πλαστικός σωλήνας εισάγεται στη μήτρα εμφύσησης, όπου διογκώνεται με τη βοήθεια θερμού πεπιεσμένου αέρα (σχήμα 7). Η μέθοδος εμφανίζει τη μεγαλύτερη παραγωγικότητα από τις υπόλοιπες.



Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση της μορφοποίησης με εμφύσηση μετά από εκβολή.

- Διαξονική μορφοποίηση με εμφύσηση (stretch blow molding)

Ο όρος χρησιμοποιείται στην περίπτωση της ταυτόχρονης αξονικής, με τη χρήση μηχανικών μέσων, και ακτινικής διόγκωσης, λόγω του εμφυσούμενου αέρα, πολυμερούς προμορφοποιημένου με εκβολή ή με έγχυση. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται προσανατολισμένο φιλμ πολυμερούς.

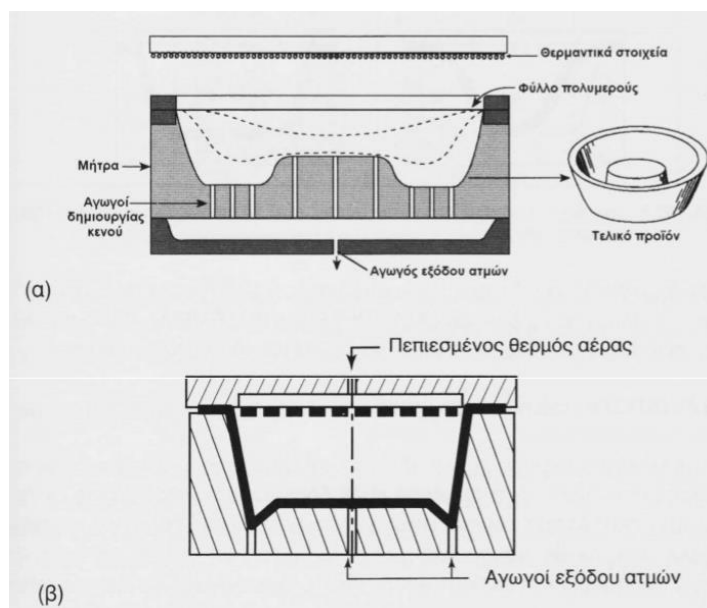
Με τη διαξονική μορφοποίηση με εμφύσηση, πολλές ιδιότητες του υλικού μεταβάλλονται ευνοϊκά: βελτιώνεται η αντοχή του σε κρούση και ερπυσμό, η διαύγειά του, καθώς και η διαπερατότητά του σε αέρια και υδρατμούς. Και αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για την κατασκευή φιαλών από PVC, PET, PP, κ.λπ.

5. ΘΕΡΜΟΜΟΡΦΩΣΗ (thermoforming)

Η θερμομόρφωση αποτελεί μέθοδο μορφοποίησης λεπτών πλαστικών φύλλων σε προϊόντα πολύπλοκων σχημάτων.

Η γενική διαδικασία θερμομόρφωσης περιλαμβάνει τη συγκράτηση του πολυμερούς στη μήτρα, με τη βοήθεια δακτυλίου σύσφιξης, και την εν συνεχεία θέρμανσή του πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ακολουθεί υποχώρηση του πολυμερούς μέσα στη μήτρα, τα τοιχώματα της οποίας ψύχονται, με αποτέλεσμα την επακόλουθη ψύξη και σκλήρυνση του πολυμερούς. Η υποχώρηση του πολυμερούς πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή κενού (σχήμα 8-α), είτε με τη διοχέτευση θερμού αέρα υπό πίεση (σχήμα 8-β). Αντίστοιχα, οι δύο βασικές παραλλαγές της μεθόδου είναι η **θερμομόρφωση υπό κενό**

(vacuum forming) και η **θερμομόρφωση υπό πίεση** (hot air pressure forming).



Σχήμα 8: Θερμομόρφωση θερμοπλαστικών υπό κενό (α) και υπό πίεση (β).

Κατά τη θερμομόρφωση, η επιφάνεια του αρχικού φύλλου πολυμερούς αυξάνεται με ταυτόχρονη μείωση του πάχους του (σχήμα 9). Το προϊόν παρουσιάζει διαφορετικό πάχος σε διάφορες χαρακτηριστικές περιοχές του:

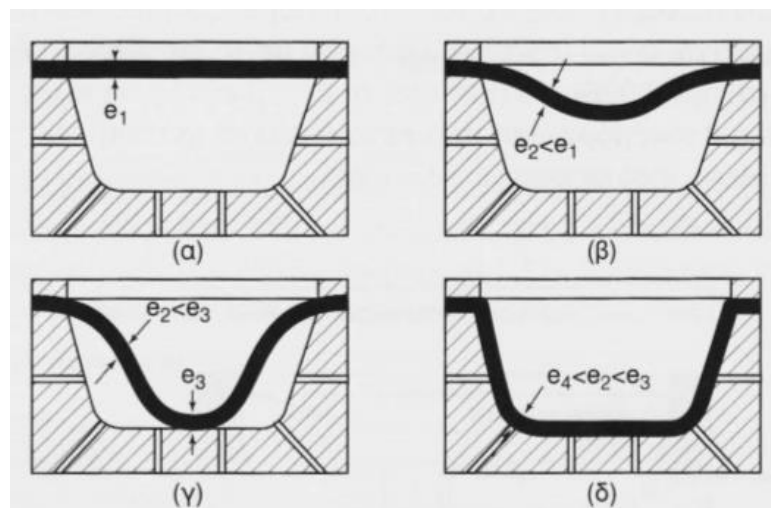
(α) Τα ψυχρά μέρη του φύλλου, στα σημεία συγκράτησής του, διατηρούν το αρχικό πάχος τους (e_1).

(β) Ο πυθμένας παρουσιάζει μέγιστο πάχος στο κέντρο του (e_3).

(γ) Στις γωνίες το πάχος των τοιχωμάτων του προϊόντος γίνεται ελάχιστο (e_4).

(δ) Το πάχος των τοιχωμάτων (e_2) παίρνει ενδιάμεσες τιμές ($e_4 < e_2 < e_3$) και μεταβάλλεται καθ' ύψος.

Η σχέση μεταξύ του μέγιστου και του ελάχιστου εμφανιζόμενου πάχους εξαρτάται από την ακτίνα καμπυλότητας του αντικειμένου.

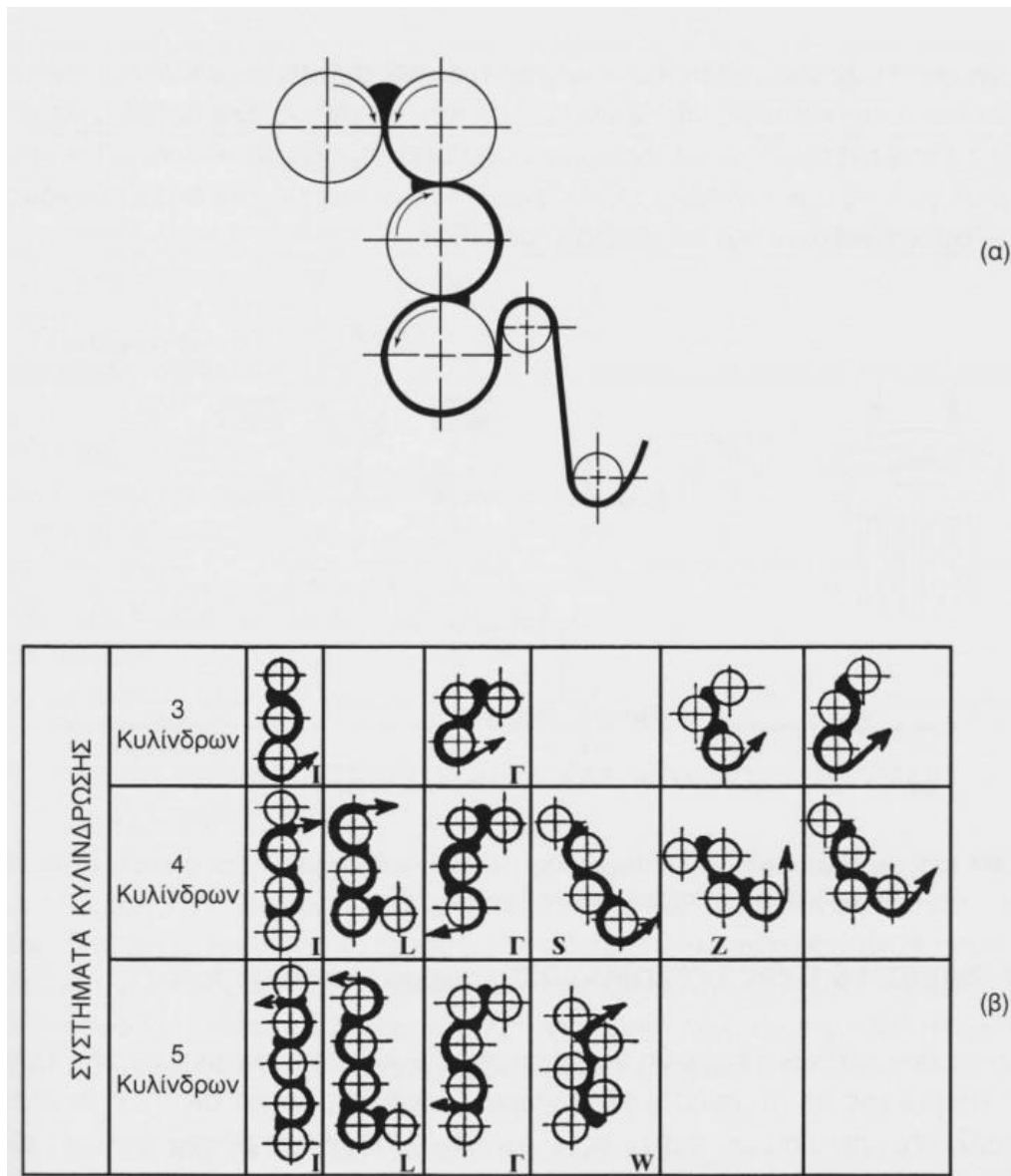


Σχήμα 9: Μεταβολή του πάχους του αντικειμένου κατά τη διάρκεια κατεργασίας θερμομορφώσεώς του.

Με τη μέθοδο της θερμομόρφωσης κατασκευάζονται πολλά προϊόντα από θερμοπλαστικά πολυμερή (ABS, PP, PS, PVC, PMMA), όπως είναι τα πάνελ οικοδομών, οι σωλήνες μπάνιου και τα προϊόντα συσκευασίας.

6. ΚΥΛΙΝΔΡΩΣΗ (calendering)

Κατά τη μορφοποίηση με τη μέθοδο της κυλίνδρωσης, μάζα τήγματος πολυμερούς περνά από ένα σύστημα κυλίνδρων μικρού ανοίγματος (σχήμα 10-α), με αποτέλεσμα την παραγωγή λεπτών φύλλων, τα οποία συνήθως υποβάλλονται σε θερμομόρφωση. Η κυλίνδρωση μπορεί να γίνει με σύστημα 2, 3 ή και περισσότερων κυλίνδρων διαφόρων διατάξεων (σχήμα 10-β). Η κυλίνδρωση θεωρείται διεργασία υψηλού ρυθμού παραγωγής (100 m/min) και χρησιμοποιείται κυρίως για τη μορφοποίηση PVC και ABS. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται πλακίδια πατώματος, κουρτίνες μπάνιου, κ.λπ.

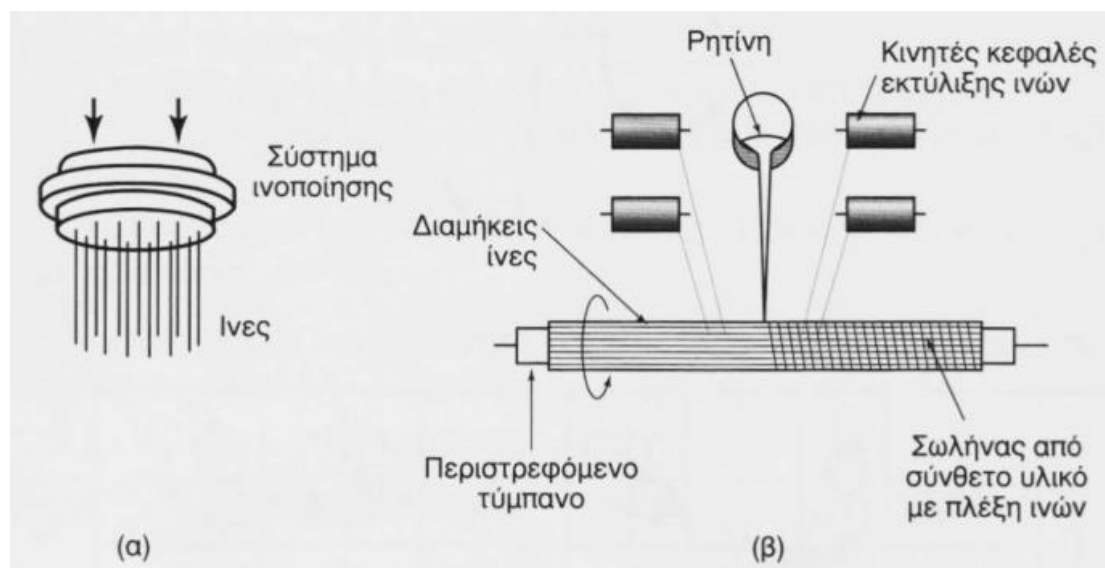


Σχήμα 10: (α) Σύστημα κυλίνδρων μορφοποίησης πολυμερούς, (β) Διατάξεις 3, 4 και 5 κυλίνδρων μορφοποίησης πολυμερούς.

7. ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ (fiber manufacturing ή spinning)

Ίνες παράγονται με την εξαναγκασμένη διέλευση τήγματος ή διαλύματος του πολυμερούς διαμέσου συστήματος το οποίο φέρει ακροφύσια μικρής διαμέτρου (σχήμα 11-α). Οι ίνες, μετά τη διαμόρφωσή τους, τυλίγονται σε καρούλια προκειμένου, εν συνεχεία, να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ειδικών προϊόντων (σχήμα 11-β). Για μερικά πολυμερή (π.χ. Νylon) - περιτύλιξη γίνεται υπό τάση, κατά τρόπο ώστε οι αλυσίδες να προσανατολίζονται κατά μήκος του άξονα της ίνας, με αποτέλεσμα την αύξηση της μηχανικής τους αντοχής. Η διάμετρος των παραγόμενων ινών είναι πολύ μικρή και κυμαίνεται μεταξύ 2 και

40 μm και, συνήθως, εκφράζεται σε μονάδες denier (βάρος, σε g, ίνας μήκους 9000 m) και σε μονάδες tex (βάρος, σε g, ίνας μήκους 1000 m). Η αντοχή των ινών σε εφελκυσμό ονομάζεται συνεκτικότητα και εκφράζεται σε N/tex.



Σχήμα 11: (α) Παραγωγή ινών πολυμερούς. (β) Περιτύλιξη νήματος πολυμερούς με σκοπό την κατασκευή ενισχυμένων σωλήνων.

8. ΣΥΜΠΙΕΣΗ & ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ (compaction και sintering)

Σκόνες πολυμερών μπορούν να μορφοποιηθούν στη γεωμετρία του τελικού προϊόντος με συμπίεση, με ή χωρίς θέρμανση, όπως ακριβώς πολλές μεταλλικές και κεραμικές σκόνες. Για το σχηματισμό ράβδου, η σκόνη του πολυμερούς αρχικά συμπιέζεται εν ψυχρώ, με εφαρμογή πίεσης της τάξης των 350 MPa. Εν συνεχεία, υφίσταται έψηση σε θερμοκρασία 360-380°C, οπότε λαμβάνει χώρα επίτηξη στα όρια των κόκκων, ιξώδης ροή του πολυμερούς και, συνεπώς, εξάλειψη μεγάλου μέρους του πορώδους του. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη μορφοποίηση Teflon (PTFE) και πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE).

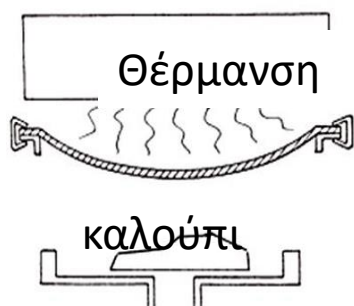
Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι μέθοδοι μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται για τα κυριότερα θερμοπλαστικά πολυμερή.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Κατεργασίες μορφοποίησης για τα κυριότερα θερμοπλαστικά.

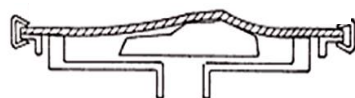
	Εκβολή	Χύτευση με έγχυση	Χύτευση με εμφύσηση	Θερμο- μόρφωση	Χύτευση με συμπίεση	Χύτευση μετα- φοράς
Ακρυλικά	X	X	X	X		
ABS	X	X	X	X		
Οξική κυτταρίνη	X	X		X	X	
Nylon	X	X	X			
Πολυανθρακικά	X	X	X	X		
Πολυαιθυλένιο	X	X	X	X		
Πολυπροπυλένιο	X	X	X	X		
Πολυστυρένιο	X	X	X	X		
Teflon (PTFE)	X					
Πολυουρεθάνη	X	X				
PVC	X	X	X	X	X	X

Εργαστηριακή άσκηση: Θερμομόρφωση υπό κενό (vacuum forming) φύλλου πολυστυρενίου

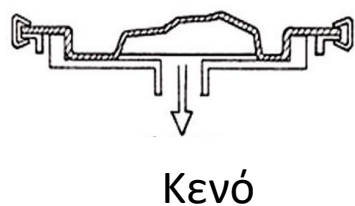
Κατά τη διαμόρφωση υπό κενό αρχικά το φύλλο πολυστυρενίου τοποθετείται στο τελάρο και ασφαλίζεται. Στη συνέχεια το σύστημα (φύλλο, καλούπι κλπ.) θερμαίνεται τοποθετώντας τον διακόπτη στη αντίστοιχη θέση (heat). Με τη βοήθεια του μοχλού το κοίλο μεταλλικό καλούπι ανυψώνεται και εφαρμόζεται πάνω στο καυτό εύκαμπτο φύλλο που αναγκάζεται να πάρει την μορφή του καλουπιού. Όταν το φύλλο φαίνεται να έχει πάρει ικανοποιητικά το σχήμα του καλουπιού τότε εφαρμόζεται κενό τοποθετώντας τον διακόπτη στη θέση vacuum ανοίγοντας παράλληλα το κάλυμμα ώστε να αρχίσει η ψύξη. Μετά από 1 λεπτό παύουμε το κενό και περιμένουμε να κρυώσει το τελικό προϊόν προκειμένου να το παραλάβουμε.



α] Θέρμανση
πλαστικού
φύλλου



β] Εκκένωση αέρα
μεταξύ καλουπιού
και φύλλου



γ]
Μορφοποίηση
πλαστικού
φύλλου

Εργαστηριακή άσκηση: Χύτευση με Έγχυση (Injection Molding)

Η χύτευση με έγχυση είναι ίσως η πιο διαδεδομένη κατεργασία μορφοποίησης για τα θερμοπλαστικά πολυμερή και προσφάτως και για ορισμένα θερμοσκληρυνόμενα. Με τη μέθοδο αυτή, κόκκοι πολυμερούς που τροφοδοτούνται από μια χοάνη (hopper), συμπιέζονται από ένα έμβολο (ram) ή έναν κοχλία (screw) και θερμαίνονται μέχρι την τήξη τους. Το τήγμα αυτό στη συνέχεια ψεκάζεται υπό πίεση (έγχυση) στα ψυχρά τοιχώματα ενός καλούπιου και αφού το τήγμα πληρώσει το καλούπι τερματίζεται η διαδικασία. Στη συνέχεια το πολυμερές αποψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεώς του (T_g), το καλούπι – μήτρα ανοίγεται και λαμβάνεται το προϊόν.

Ψεκασμός υπό πίεση
(έγχυση)

Απόψυξη κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους
μεταπτώσεως του πολυμερούς (T_g)

Άνοιγμα καλούπιου-
μήτρας

Παραλαβή προϊόντος



ΑΣΚΗΣΗ 11: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

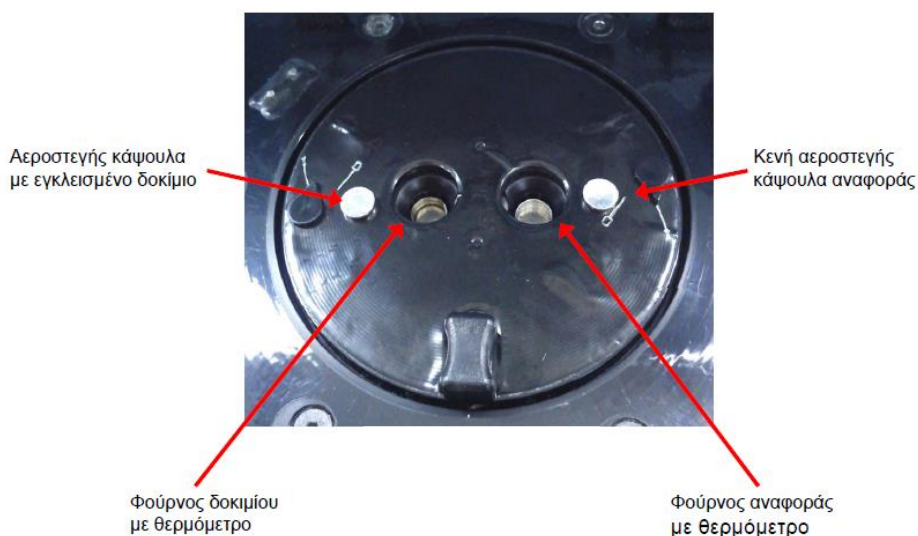
Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των μεταβολών των θερμικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Οι βασικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι:

- Διαφορική Θερμική Ανάλυση (Differential Thermal Analysis - D.T.A)
- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - D.S.C)
- Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric Analysis -T.G.A.) και
- Θερμομηχανική Ανάλυση (Thermomechanical Analysis - T.M.A.)

Στην παρούσα άσκηση θα χρησιμοποιηθεί η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης και η Θερμοσταθμική Ανάλυση.

ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (D.S.C.)

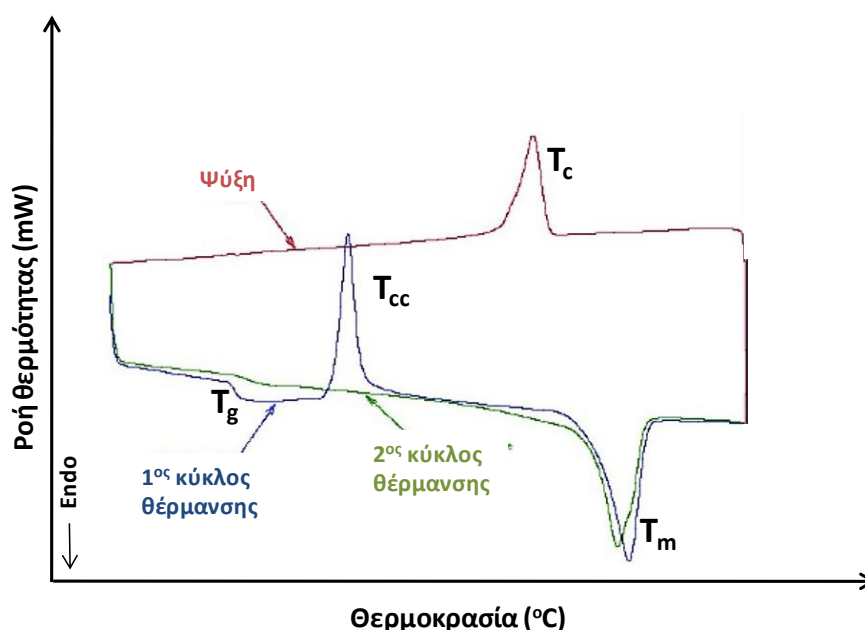
Με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης μετράται το ποσό της θερμότητας ανά μονάδα χρόνου που προσφέρεται ή απορροφάται από το δείγμα σε μια μεταβολή κατάστασης έτσι ώστε να διατηρεί την ίδια θερμοκρασία με την ουσία αναφοράς.



Χωροταξία οργάνου D.S.C.

Μέσω της τεχνικής αυτής, συνήθως προσδιορίζεται η θερμοκρασία μετάβασης υάλου T_g , η θερμοκρασία τήξης T_m και η ενθαλπία τήξης των κρυστάλλων, πολυμερών. Από το τελευταίο μέγεθος μπορεί να προσδιοριστεί και η κρυσταλλικότητά τους.

Ένα τυπικό θερμογράφημα D.S.C. ημικρυσταλλικού πολυμερούς δίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Η πρώτη μετάβαση που συναντάται είναι η T_g , η οποία ανιχνεύεται σαν αλλαγή της γραμμής βάσης του θερμογραφήματος.



Τυπικό θερμογράφημα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης D.S.C.

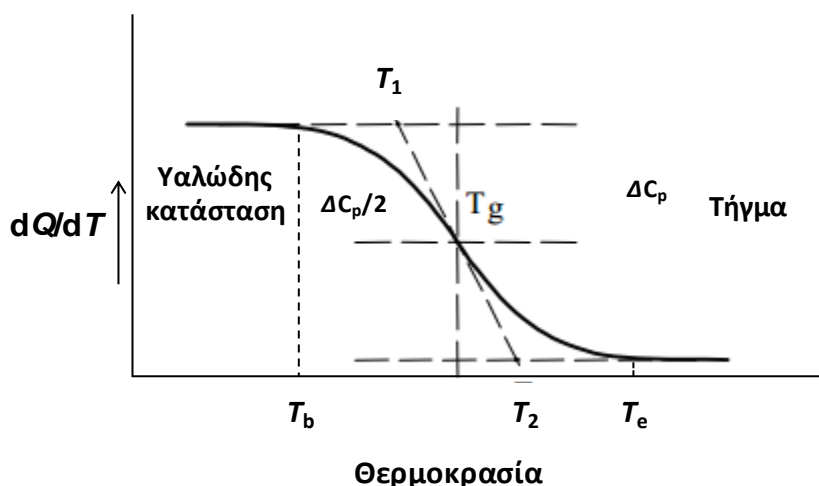
Η τήξη των κρυστάλλων του πολυμερούς ανιχνεύεται με μία ενδόθερμη κορυφή (απορρόφηση θερμότητας από το δείγμα) σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το μέγιστο της κορυφής αντιστοιχεί στην T_m , ενώ από το εμβαδόν της μπορεί να βρεθεί η μεταβολή της ενθαλπίας του δείγματος ΔH_{melt} , η οποία υπολογίζεται με βαθμονόμηση με πρότυπα υλικά που δίνουν μία γνωστή ΔH , όπως π.χ. το μεταλλικό ΐνδιο. Γνωρίζοντας την ΔH του πολυμερούς, η κρυσταλλικότητά του μπορεί να υπολογιστεί μέσω της σχέσης:

$$x = \frac{\Delta H}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

όπου ΔH_f^0 είναι η ενθαλπία τήξης τέλειων κρυστάλλων του πολυμερούς.

Κατά την ψύξη του τήγματος, η εξώθερμη κορυφή περιγράφει τη θερμότητα που αποδίδεται από το δείγμα κατά την κρυστάλλωση του ημικρυσταλλικού πολυμερούς σε θερμοκρασίες υψηλότερες της T_g και χαμηλότερες της T_m . Σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρείται κρυστάλλωση (cold crystallization) κατά τη θέρμανση του δείγματος.

Στο ακόλουθο σχήμα δίνεται μόνο η περιοχή της υαλώδους μετάβασης. Οι θερμοκρασίες T_b και T_e είναι οι θερμοκρασίες έναρξης και περάτωσης της μετάβασης ενώ οι θερμοκρασίες T_1 και T_2 είναι οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στην τομή της εφαπτομένης στην T_g με τις θερμοχωρητικότητες της υαλώδους και ιξωδοελαστικής κατάστασης αντίστοιχα. Η αλλαγή στη γραμμή βάσης οφείλεται στην αλλαγή της θερμοχωρητικότητας ΔC_p , η οποία αποτελεί ένα μέτρο στο να γνωρίζεις κανείς την ποσότητα του πολυμερούς που μετέχει στη μετάβαση. Αυτή η πληροφορία είναι σημαντική διότι μπορεί να συμπεράνει κανείς αν το υλικό είναι μονοφασικό ή όχι και ιδιαίτερα στα πολυμίγματα.



Χαρακτηριστική μετάβαση υάλου όπως προκύπτει από το D.S.C.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής D.S.C. είναι ότι χρειάζεται μικρή ποσότητα δείγματος, είναι γρήγορη και ελέγχεται η θερμική προϊστορία του δείγματος. Μειονεκτεί όμως στο ότι δεν έχει μεγάλη ευαισθησία στον εντοπισμό της T_g των πολυμερών καθώς και ότι έχει σχετικά μικρή ικανότητα ανίχνευσης μεταβάσεων των συστατικών πολυμίγματος που βρίσκονται σε γειτονικές θερμοκρασίες, έναντι άλλων τεχνικών, π.χ. D.M.A.

Πειραματική διαδικασία

Οι θερμικές μεταβάσεις T_g και T_m καθώς και η κρυσταλλικότητα των πολυμιγμάτων θα προσδιοριστούν με το διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης SP+ (Rheometric Scientific Ltd.), εξοπλισμένο με αυτόματο σύστημα ελεγχόμενης ψύξης και θέρμανσης (AutoCool Accessory). Οι συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας καθορίζονται κάθε φορά από τον Υπεύθυνο της Άσκησης και πρέπει να σημειώνονται. Επίσης τα δοκίμια προετοιμάζονται μαζί με τον Υπεύθυνο της Άσκησης.

Υπολογισμοί

1. Να βρείτε τη θερμοκρασία τήξης του υλικού (T_m) και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g)
2. Να υπολογιστεί η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (T.G.A.)

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μια μέθοδος με την οποία καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή της μάζας του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο).



Όργανο TGA

Ένα εμπορικό όργανο για Θερμοσταθμική Ανάλυση αποτελείται από τα εξής:

(1) ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό

(2) φούρνο

(3) σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή μερικές φορές δραστική) ατμόσφαιρα

(4) μικροϋπολογιστή/μικροεπεξεργαστή για τον έλεγχο του οργάνου και την συλλογή και την παρουσίαση των δεδομένων

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μία εξαιρετικά χρήσιμη μέθοδος στην μελέτη πολυμερών. Συγκεκριμένα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τις παρακάτω εφαρμογές:

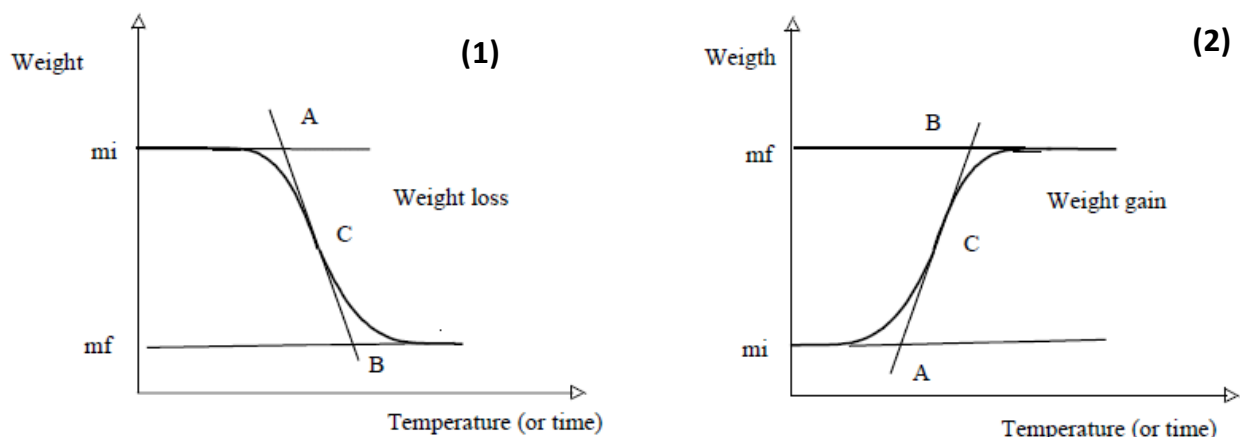
- Μέτρηση της θερμικής σταθερότητας και της αποσύνθεσης των πολυμερών
- Προσδιορισμός της καθαρότητας του πολυμερούς από ανόργανες προσμίξεις
- Προσδιορισμός του ποσοστού υγρασίας και διαλυτών εντός του πολυμερούς
- Προσδιορισμός της οργανικής μάζας στο πολυμερές
- Εκτίμηση του ποσοστού κάθε πολυμερούς επί της μάζας πολυμερικών μιγμάτων ή συμπολυμερών
- Μελέτη της εξάχνωσης πολυμερών και της εξάτμισης πολυμερικών τμημάτων
- Ταυτοποίηση πολυμερούς

Οι καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) αποτυπώνονται σαν την αλλαγή της μάζας εκφραζόμενη σε ποσοστό επί τοις εκατό στον κατακόρυφο άξονα y συναρτήσει της θερμοκρασίας στον οριζόντιο άξονα x . Η σχηματική αναπαράσταση μιας διεργασίας ενός σταδίου δίνεται στο Σχήμα 1. Σε μία καμπύλη TG είναι δυνατό να παρατηρηθούν δύο διαφορετικοί τύποι μεταβολής της μάζας:

Απώλεια μάζας, η οποία σχετίζεται με διεργασίες αφυδάτωσης, αφυδροξυλίωσης, πυρόλυσης, αποσύνθεσης και καύσης.

Αύξηση μάζας, η οποία σχετίζεται με διεργασίες οξείδωσης, διάβρωσης και γενικά προσρόφησης.

Όπως φαίνεται και από το ακόλουθο σχήμα, η διεργασία χαρακτηρίζεται από τα σημεία A, B και C.

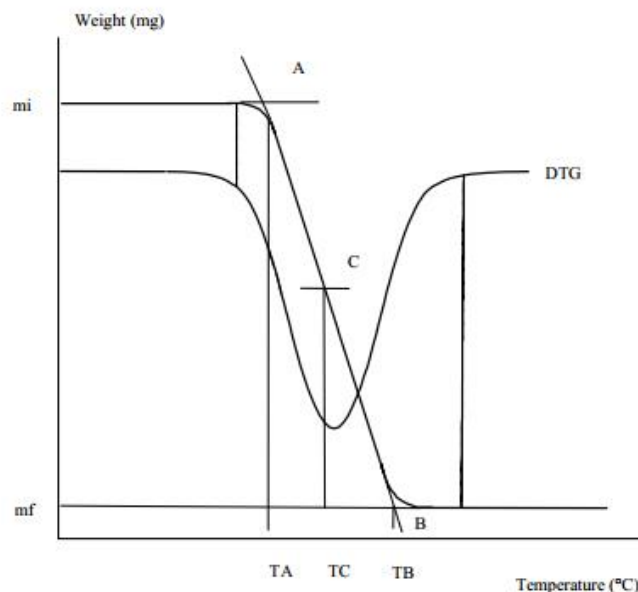


Διαγράμματα TG (1) Απώλειας μάζας και (2) Αύξησης μάζας

- Το σημείο A απεικονίζει την έναρξη της μεταβολής του βάρους και λαμβάνεται από το σημείο τομής της αρχικής γραμμής βάσης και της εφαπτομένης στην καμπύλη TG κατά τη διάρκεια της μεταβολής του βάρους. Η θερμοκρασία στο σημείο αυτό, T_A , αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία είναι δυνατό να ανιχνευθεί η απαρχή της μεταβολής της μάζας για δεδομένες πειραματικές συνθήκες και ονομάζεται αρχική θερμοκρασία αποικοδόμησης.

- Το σημείο B απεικονίζει την λήξη της μεταβολής του βάρους και λαμβάνεται από το σημείο τομής της τελικής γραμμής βάσης και της εφαπτομένης στην καμπύλη TG κατά τη διάρκεια της μεταβολής του βάρους. Η θερμοκρασία στο σημείο αυτό, T_B , αντιπροσωπεύει τη χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία έχει ολοκληρωθεί η διεργασία που ευθύνεται για τη μεταβολή της μάζας και ονομάζεται τελική θερμοκρασία αποικοδόμησης.

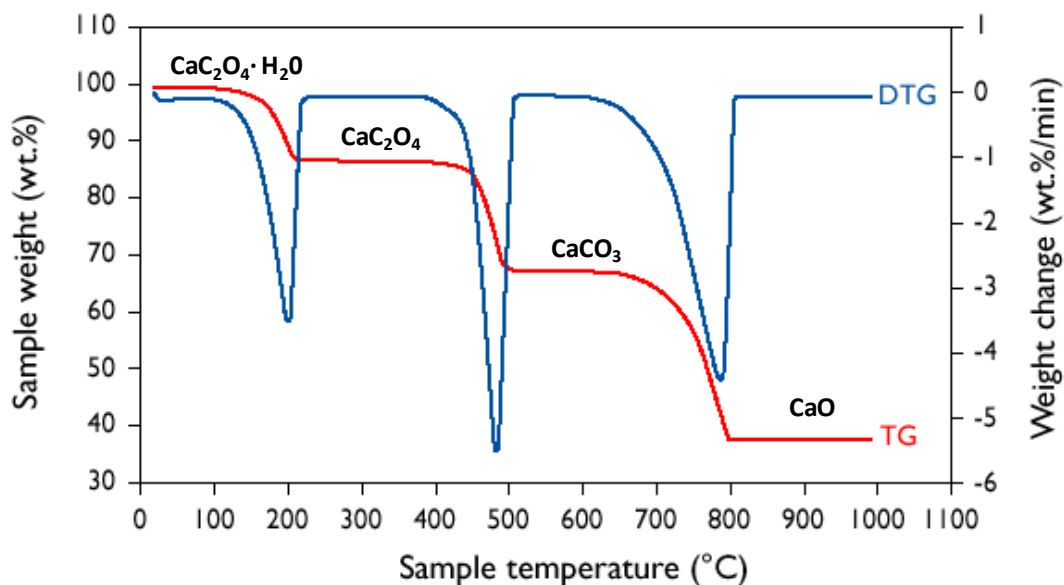
- Το σημείο C είναι το ενδιάμεσο σημείο της μεταβολής του βάρους και λαμβάνεται από το σημείο τομής της εφαπτομένης στην καμπύλη TG και μιας παράλληλης γραμμής στην τετμημένη στο σημείο αυτό. Η θερμοκρασία στο σημείο C, T_C , μπορεί να προσδιοριστεί από την παράγωγο dm/dT , όπως φαίνεται ακολούθως.



Τυπικό γράφημα TG/DTG

Η καμπύλη της διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης, DTG, που ισοδυναμεί με την παράγωγο dm/dT , αντιπροσωπεύει άμεσα τον ρυθμό μετασχηματισμού και χρησιμοποιείται για μελέτες κινητικής. Η κορυφή της καμπύλης DTG επιτρέπει την εύρεση του σημείου C και άρα τον ακριβή προσδιορισμό της θερμοκρασίας στην οποία ο μετασχηματισμός αρχίζει πραγματικά. Για τα πολυμερή η θερμοκρασία αυτή αναφέρεται σαν αρχική θερμοκρασία διάσπασης (Initial decomposition temperature, I.D.T.).

Οι καμπύλες DTG είναι πολύ χρήσιμες στην περίπτωση που παρατηρούνται πολλαπλές μεταβολές, όπως στην περίπτωση του δυϊδρικού οξαλικού ασβεστίου ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), όπου παρατηρούνται διαφορετικές θερμοκρασίες διάσπασης, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο σχήμα:



Γράφημα TG/DTG πολλαπλών διασπάσεων

Πειραματική διαδικασία

Στην συγκεκριμένη άσκηση θα μελετηθούν οι καμπύλες θερμοσταθμικής ανάλυσης (TG) και διαφορικής θερμοσταθμικής ανάλυσης (DTG) ενός πολυμερούς. Οι μετρήσεις θα πραγματοποιηθούν με το όργανο Labsys™ TG της εταιρίας Setaram. Οι συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας καθορίζονται κάθε φορά από τον Υπεύθυνο της Άσκησης και πρέπει να σημειώνονται. Επίσης τα δοκίμια προετοιμάζονται μαζί με τον Υπεύθυνο της Άσκησης.

Υπολογισμοί

1. Να βρείτε την απώλεια μάζας του υλικού στην θερμοκρασία κατά την οποία ολοκληρώνεται η μεταβολή του βάρους (T_B).
2. Να υπολογιστεί η αρχική θερμοκρασία διάσπασης του πολυμερούς.