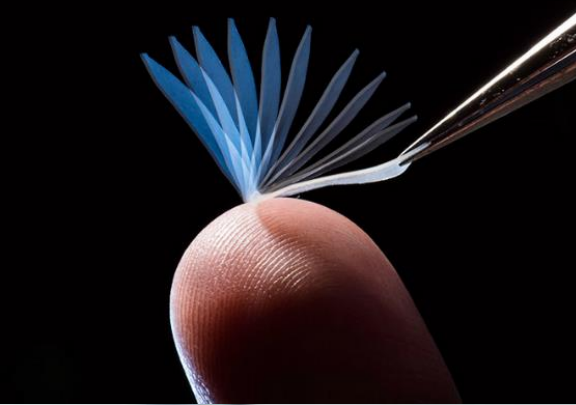
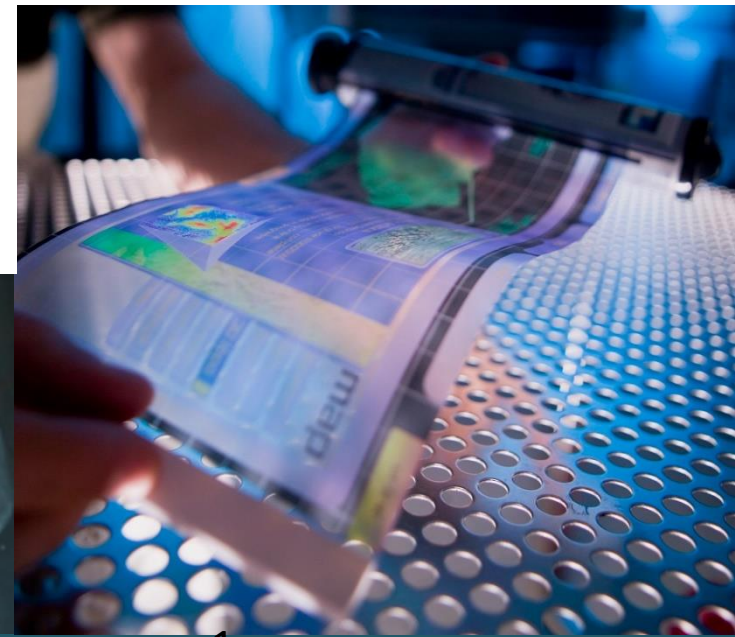
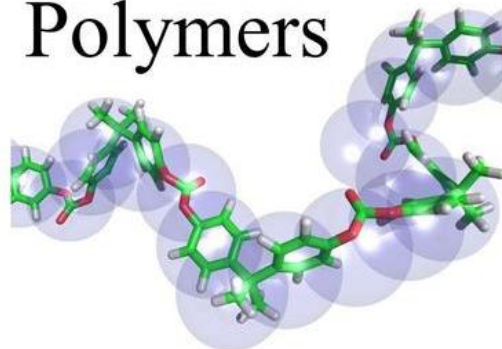


Φυσική των Πολυμερών



Polymers



- Κ. Παναγιώτου, **Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών**, 3^η Έκδοση, Εκδόσεις Πήγασος (2006).
- William D. Callister, Jr, **Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών**, Εκδόσεις Τζιόλα
- M. Rubinstein and R.H. Colby, **Polymer Physics**, OUP Oxford, (2003).
- David I. Bower, **An Introduction to Polymer Physics**, Cambridge University Press (2002).

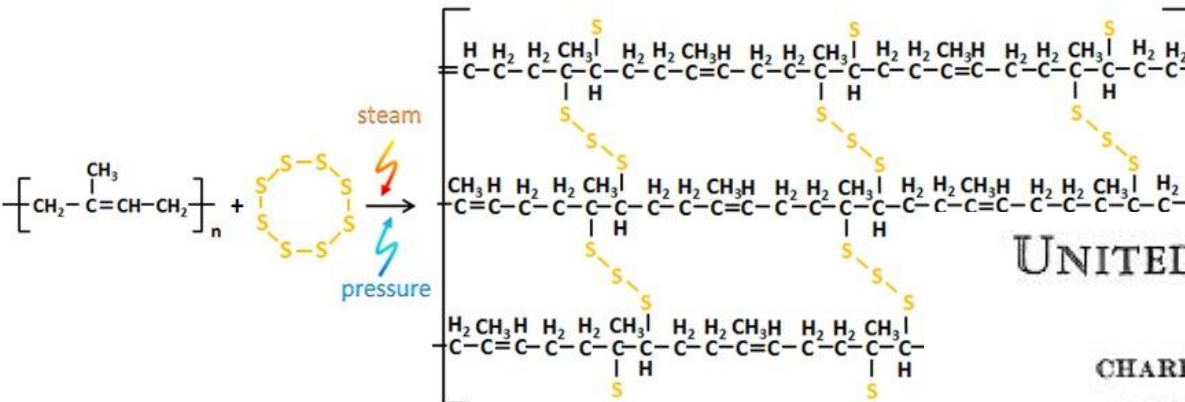
Περιεχόμενα Μαθήματος:

- Εισαγωγή στα πολυμερή
- Κατηγοριοποίηση πολυμερών
- Μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών
- Μέθοδοι πολυμερισμού
- Μοριακή δομή, σχήμα και διαμορφώσεις πολυμερών
- Κρυσταλλικότητα/αμορφότητα πολυμερών
- Φυσικές ιδιότητες: θερμικές μεταβάσεις, μηχανική συμπεριφορά, ηλεκτρικές ιδιότητες
- Μέθοδοι χαρακτηρισμού των πολυμερών
- Σύνθετα πολυμερικής μήτρας

Ιστορική αναδρομή

Οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τα **φυσικά πολυμερή** για πολλούς αιώνες χωρίς να γνωρίζουν καν ότι είχαν να κάνουν με μακρομόρια.

Το 1839 ο Charles Goodyear επιτυγχάνει το βουλκανισμό του φυσικού καουτσούκ μετατρέποντάς το από ένα κολλώδες και ψαθυρό υλικό στο γνωστό μας σήμερα ελαστικό.



UNITED STATES PATENT OFFICE.

CHARLES GOODYEAR, OF NEW YORK, N.Y.

IMPROVEMENT IN INDIA-RUBBER FABRICS.

Specification forming part of Letters Patent No. 3,633, dated June 15, 1844.

To all whom it may concern:

Be it known that I, CHARLES GOODYEAR, of the city of New York, in the State of New York, have invented certain new and useful Improvements in the Manner of Preparing Fabrics of Caoutchouc or India-Rubber; and I do hereby declare that the following is a full and exact description thereof.

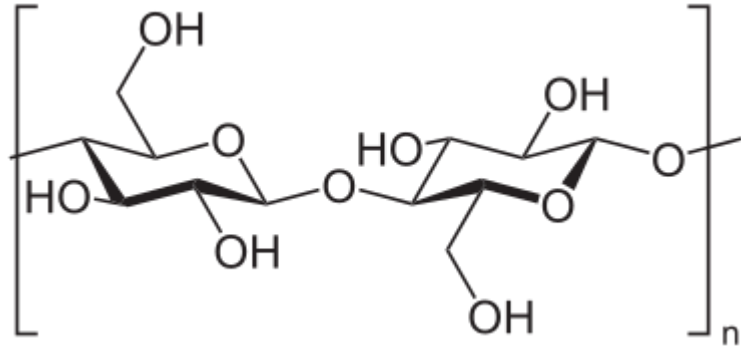
My principal improvement consists in the combining of sulphur and white lead with the india-rubber, and in the submitting of the compound thus formed to the action of heat at a

calender-rollers, by which it may be brought into sheets of any required thickness; or it may be applied so as to adhere to the surface of cloth or of leather of various kinds. This mode of producing and of applying the sheet caoutchouc by means of rollers is well known to manufacturers. To destroy the odor of the sulphur in fabrics thus prepared, I wash the surface with a solution of potash, or with vinegar, or with a small portion of essential oil or other solvent of sulphur.

When the india-rubber is spread upon the

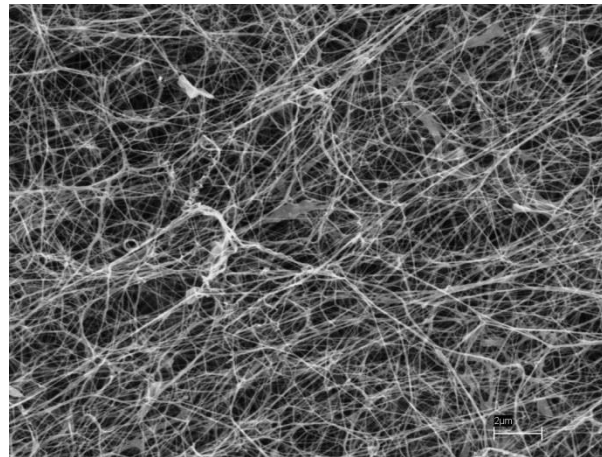
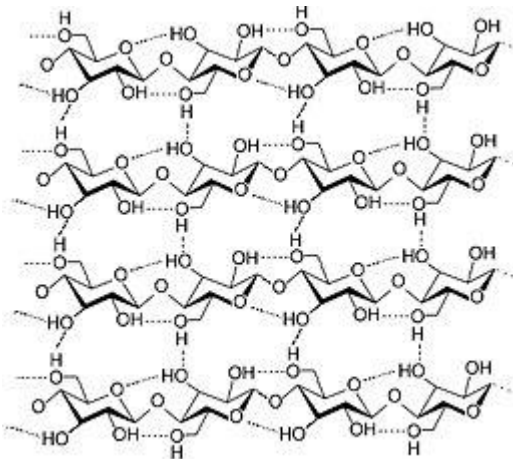


Κυτταρίνη-cellulose



Κυτταρίνη: Δομικός πολυσακχαρίτης των φυτών, αποτελεί το κύριο συστατικό του κυτταρικού τοιχώματος των φυτικών κυττάρων. Αποτελείται από περισσότερα από 10.000 μόρια γλυκόζης.

Celluloids: nitrocellulose + camphor (dyes and other agents). Το πρώτο θερμοπλαστικό. Parkesine (1856), Xylonite (1869), Celluloid (1870). Πρωτοχρησιμοποιήθηκε ως υποκατάστατο του ελεφαντόδοντου. Επικράτησε στην παρασκευή φωτογραφικού φιλμ.



Bakelite, the world's **first fully synthetic plastic**, was invented on Feb 5, 1907

'A MATERIAL OF THOUSAND USES'

Was **invented by** Belgian-born American chemist **Leo Hendrik Baekeland**



It kick-started the **modern plastics industry**

Because it was **durable, lightweight & easily** mouldable it revolutionised the consumer durables industry



It was useful in automotives & electrical industries also



Bakelite's biggest influence was on perhaps the fashion industry—making jewellery attractive & cheap

Το πρώτο συνθετικό πολυμερές παρασκευάστηκε με συμπύκνωση περίσσειας φορμαλδεΐδης με φαινόλη, το 1907, από τον Baekeland. Η ένωση αυτή ονομάστηκε **βακελίτης** προς τιμήν του, αν και ήταν **αμφίβολο** ότι γνώριζε τη **δομή** της ένωσης αυτής ως **μακρομόριο**.

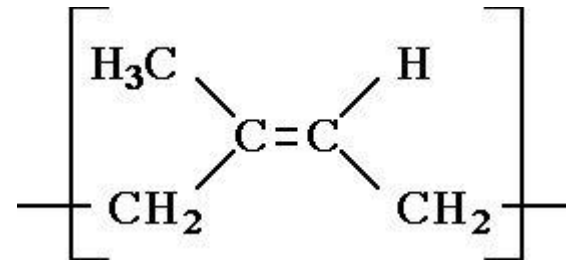
Οι χημικοί συνθέτουν μακρομόρια, αλλά πιστεύουν ότι τα υλικά αυτά είναι κολλοειδή (clusters μικρών μορίων που συνδέονται μεταξύ τους με μη χημικούς (ομοιοπολικούς) δεσμούς. Κατάφεραν επίσης να μετρήσουν για τα υλικά τους μοριακά βάρη της τάξης των 10^4 - 10^5 g mol⁻¹, αλλά απέρριπταν τις ίδιες τους τις μετρήσεις!

Macromolecular Hypothesis



Hermann Staudinger

- Τα πολυμερή είναι **μακρομόρια** υψηλού μοριακού βάρους (μερικών χιλιάδων g mol^{-1}) τα οποία δημιουργούνται από τη σύνδεση, μέσω **ομοιοπολικών δεσμών**, δομικών μονάδων που ονομάζονται **μονομερή**.
- Διατύπωσε την πολυμερική δομή του NR βασιζόμενη στην επαναλαμβανόμενη μονάδα του ισοπρενίου.



- **The Nobel Prize in Chemistry 1953 was awarded to Hermann Staudinger "for his discoveries in the field of macromolecular chemistry".**

Macromolecular Hypothesis



Paul J. Flory

Nobel laureate Paul John Flory is remembered not only for his groundbreaking insights into the behavior of polymers in solution, but also for his humanitarian work defending the rights of scientists working under repressive conditions around the world.

His more than 300 publications cover the breadth of the physical chemistry of polymers, including work in polymerization kinetics and mechanisms, molar mass distribution, solution thermodynamics and hydrodynamics, melt viscosity, glass formation, crystallization, chain conformation, rubberlike elasticity, and liquid crystals.

<https://chemistry.stanford.edu/people/flory>

- ***The Nobel Prize in Chemistry 1974 was awarded to Paul J. Flory "for his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of the macromolecules."***

Η εποχή των πολυμερών...

| Χρονολογία | Πολυμερές | Επιστήμονας |
|------------|-----------------------------------|--------------------|
| 1839 | Βουλκανισμένο καουτσούκ | Goodyear, Hancock |
| 1907 | Βακελίτης | Baekeland |
| 1919 | Οξική κυτταρίνη | Dreyfus |
| 1927 | Αλκυδικές ρητίνες | Kienle |
| 1930 | Πολυστυρένιο | Staudinger |
| 1931 | Ακρυλικά | Rohm |
| 1931 | Πολυβινυλοχλωρίδιο | Klatte, Semon |
| 1939 | Πολυαιθυλένιο | Fawcett, Gibson |
| 1939 | Νάilon-6,6 | Carothers |
| 1941 | Πολυτετραφθοροαιθυλένιο | Plunett |
| 1943 | Πολυουρεθάνες | Bayer |
| 1944 | Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) | Whinfield, Dickson |
| 1947 | Εποξειδικές ρητίνες | Castan, Greenlee |
| 1956 | Γραμμικό πολυαιθυλένιο | Ziegler, Hogan |
| 1957 | Πολυπροπυλένιο | Natta |
| 1959 | Πολυ(ανθρακικοί εστέρες) | Schnell, Fox |
| 1966 | Αραμίδια | Morgan |

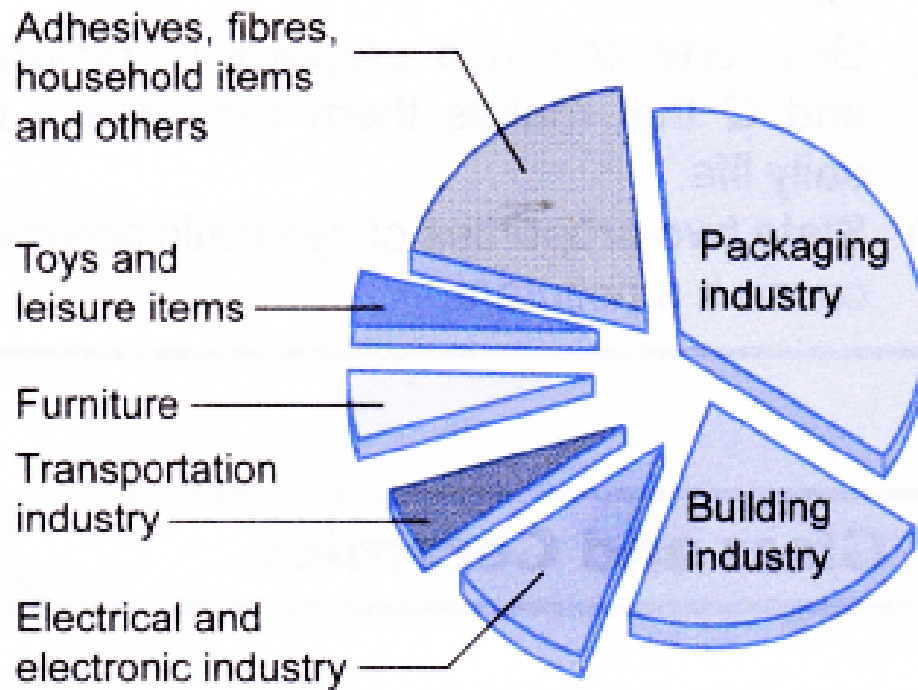
| Επιστήμονας | Χρονιά | Πεδίο | Ερευνητικό αντικείμενο |
|---|--------|---------|---|
| Hermann Staudinger | 1953 | Χημείας | Υπόθεση του Μακρομορίου |
| Karl Ziegler and Giulio Natta | 1963 | Χημείας | Καταλύτες Ziegler-Natta και χρήση τους στην παραγωγή στερεοειδικών πολυμερών, όπως το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο |
| Paul J. Flory | 1974 | Χημείας | Οργάνωση των πολυμερικών αλυσίδων-Χημεία αντιδράσεων πολυμερισμού |
| Pierre G. de Gennes | 1991 | Φυσικής | Ερπυσμός σε πολυμερή και δομές πολυμερών σε διεπιφάνειες |
| A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid & H. Shirakawa | 2000 | Χημείας | Ανακάλυψη και ανάπτυξη αγώγιμων πολυμερών |

Table 1.7 Some natural product polymers

| Name | Source | Application |
|----------------|----------------|------------------------------------|
| Cellulose | Wood, cotton | Paper, clothing, rayon, cellophane |
| Starch | Potatoes, corn | Food, thickener |
| Wool | Sheep | Clothing |
| Silk | Silkworm | Clothing |
| Natural rubber | Rubber tree | Tires |
| Pitch | Oil deposits | Coating, roads |

Βιοπολυμερή: Πρωτεΐνες, DNA

Συνθετικά ή Τεχνητά Πολυμερή



PET Polyethylene Terephthalate

Two-liter beverage bottles, mouthwash bottles, boil-in-bag pouches.



HDPE High Density Polyethylene

Milk jugs, trash bags, detergent bottles.



PVC Polyvinyl Chloride

Cooking oil bottles, packaging around meat.



LDPE Low Density Polyethylene

Grocery bags, produce bags, food wrap, bread bags.



PP Polypropylene

Yogurt containers, shampoo bottles, straws, margarine tubs, diapers.



PS Polystyrene

Hot beverage cups, take-home boxes, egg cartons, meat trays, cd cases.

Πλεονεκτήματα:

- Χαμηλό κόστος
- Ελαφριά
- Εύκολη επεξεργασία
- Ανθεκτικά σε περιβαλλοντικές συνθήκες και στη διάβρωση
- Ευκολία παραγωγής σε βιομηχανική κλίμακα
- Μονωτικά υλικά

Μειονεκτήματα:

- Μη βιοαποικοδομήσιμα στην πληοψηφία τους (ρυπογόνα)
- Χαμηλά σημεία τήξης
- Χαμηλή μηχανική αντοχή
- Εύφλεκτα

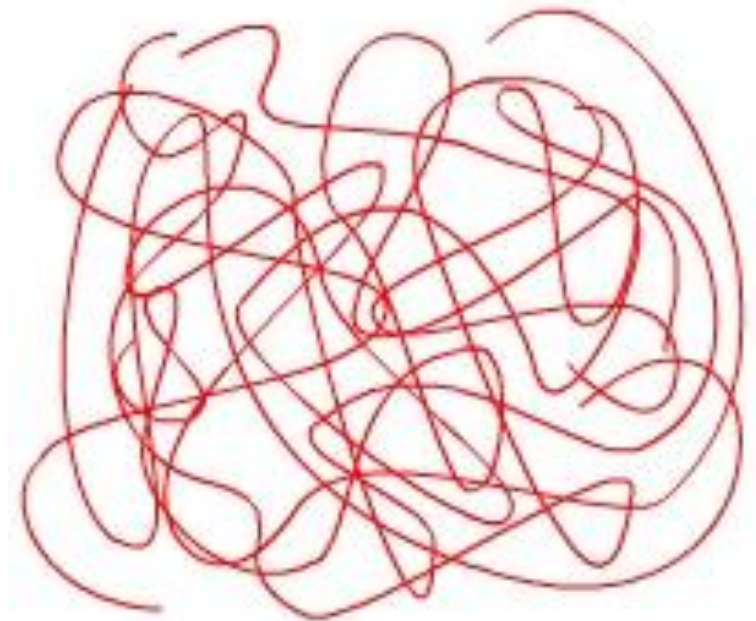
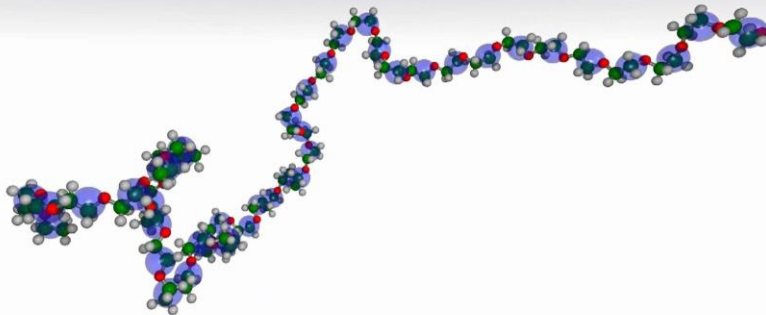
- Ανακυκλώσιμα και επαναχρησιμοποιήσιμα πολυμερή
- Βιοσυμβατά πολυμερή
- Νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας
- Αγωγή και ημιαγωγή πολυμερή

Τί είναι τα πολυμερή

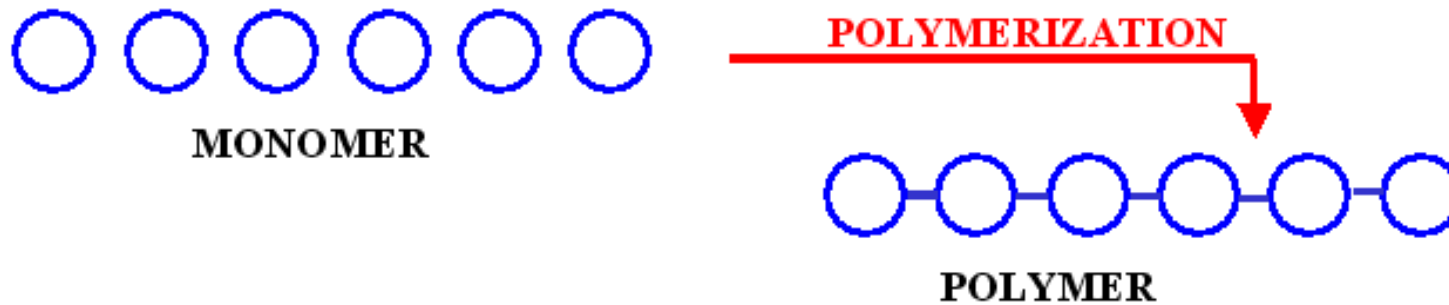
Πολυμερές ή μακρομόριο:



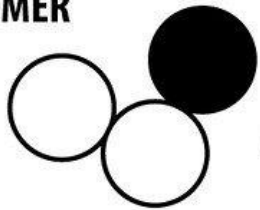
Πολύ μεγάλα μόρια που αποτελούνται από πολλά επαναλαμβανόμενα μέρη (μονομερή)



Πολυμερές έναντι μονομερούς

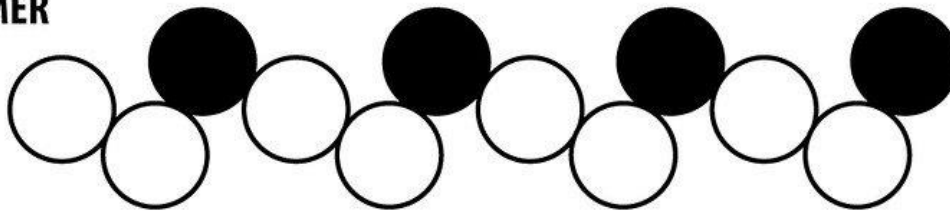


MONOMER



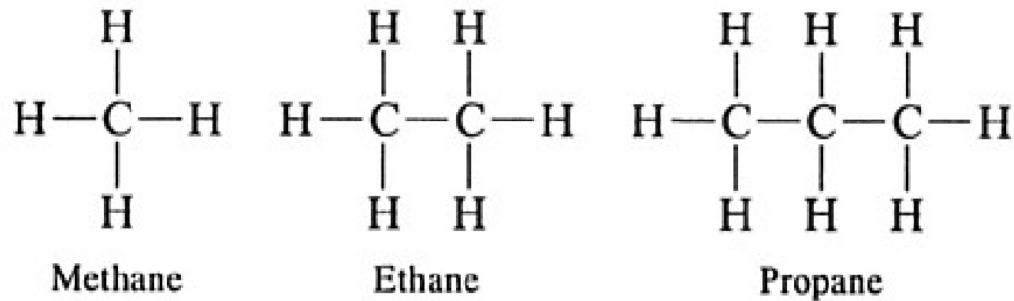
10^3-10^6 μονομερή στην πολυμερική αλυσίδα

POLYMER



Πολυμερές: Κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων, το οποίο δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσοτέρων τέτοιων δομικών μονάδων.

Από τα μικρά μόρια στα μακρομόρια



Υδρογονάνθρακες με τη γενικό τύπο:

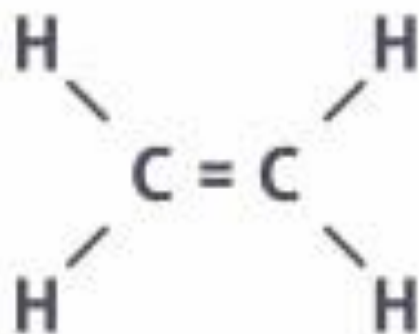


Table 1.1 Properties of the alkane/polyethylene series

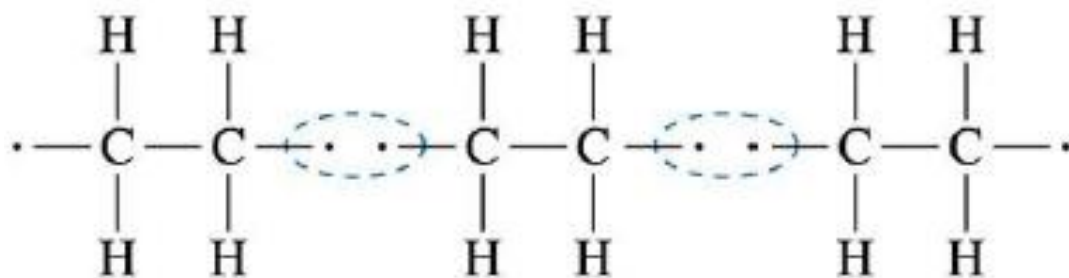
| Number of Carbons in Chain | State and Properties of Material | Applications |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1-4 | Simple gas | Bottled gas for cooking |
| 5-11 | Simple liquid | Gasoline |
| 9-16 | Medium-viscosity liquid | Kerosene |
| 16-25 | High-viscosity liquid | Oil and grease |
| 25-50 | Crystalline solid | Paraffin wax candles |
| 50-1000 | Semicrystalline solid | Milk carton adhesives and coatings |
| 1000-5000 | Tough plastic solid | Polyethylene bottles and containers |
| $3-6 \times 10^5$ | Fibers | Surgical gloves, bullet-proof vests |

Πολυαιθυλένιο

Ethylene



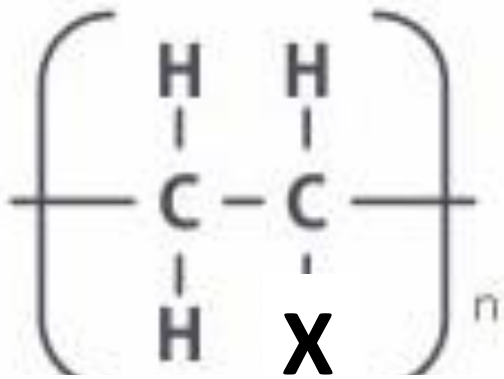
Polyethylene Polymer



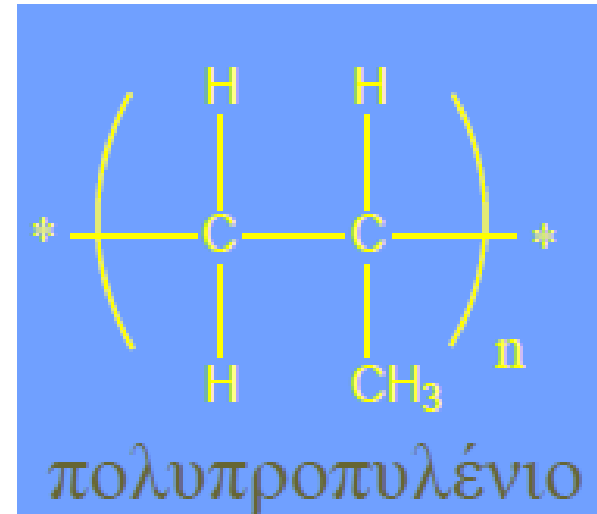
Polyethylene Chain

Carbon
Hydrogen

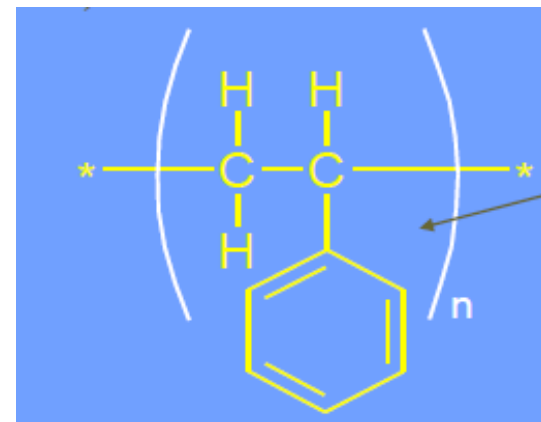
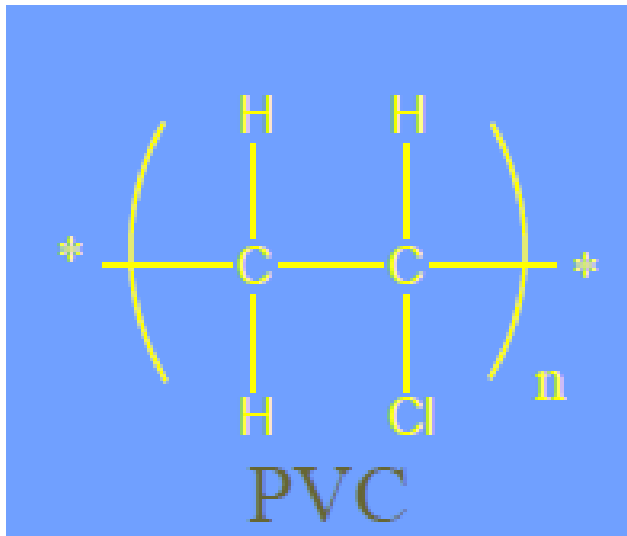
Βινυλικά πολυμερή



$\text{X}=\text{CH}_3$, PP

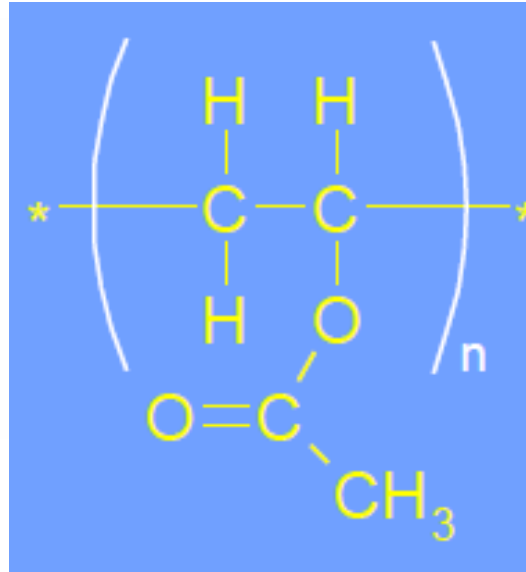
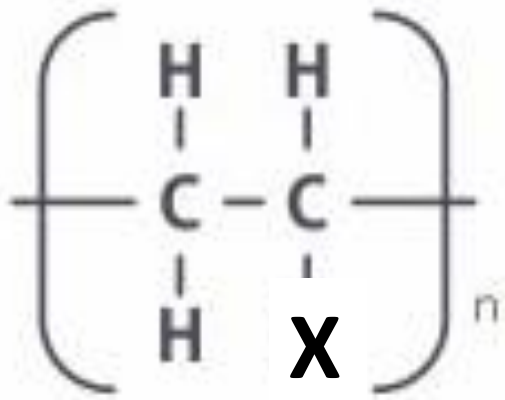


$\text{X}=\text{Cl}$, PVC
(πολυβινυλοχλωρίδιο)

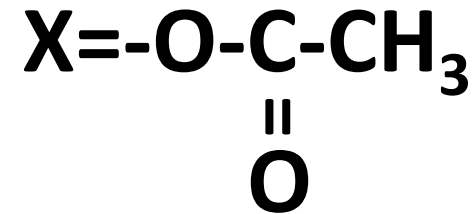


$\text{X}=\text{Αρωματικός δακτύλιος}$, PS
Πολυστυρένιο (φελιζόλ)

Βινυλικά πολυμερή

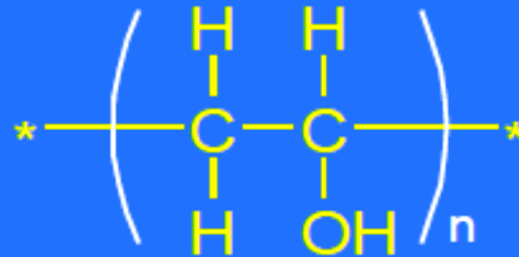


Poly(vinyl acetate)
(γόμες, ελαιοχρώματα)



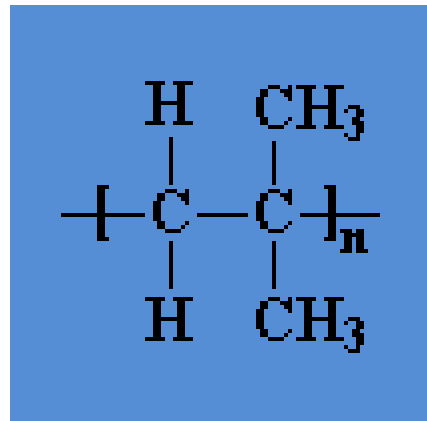
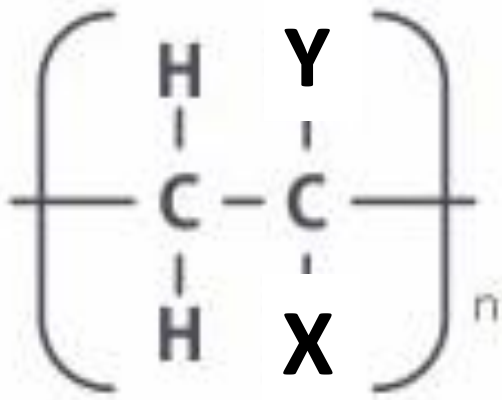
Οξικό πολυβινύλιο

πολυ(βινυλική αλκοόλη)
(γόμες)

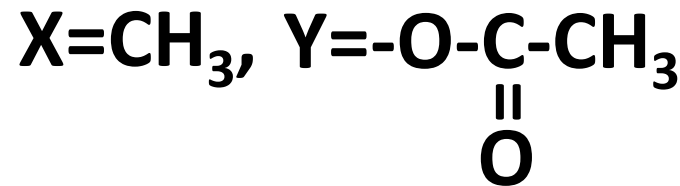


X=OH, polyvinyl alcohol (pva)

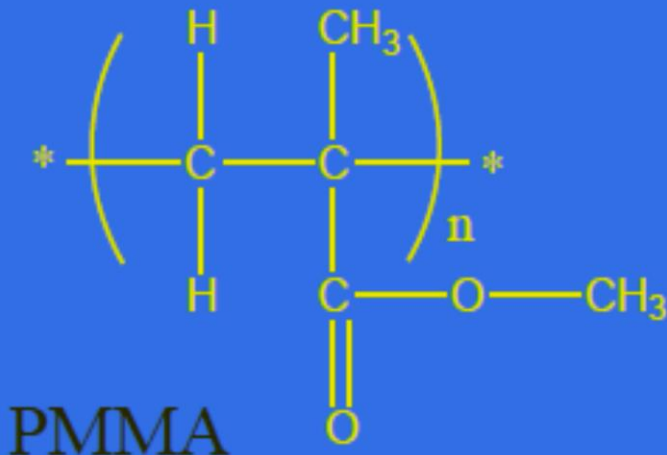
Βινυλικά πολυμερή



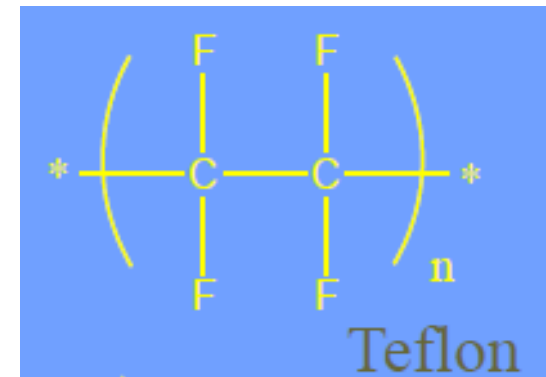
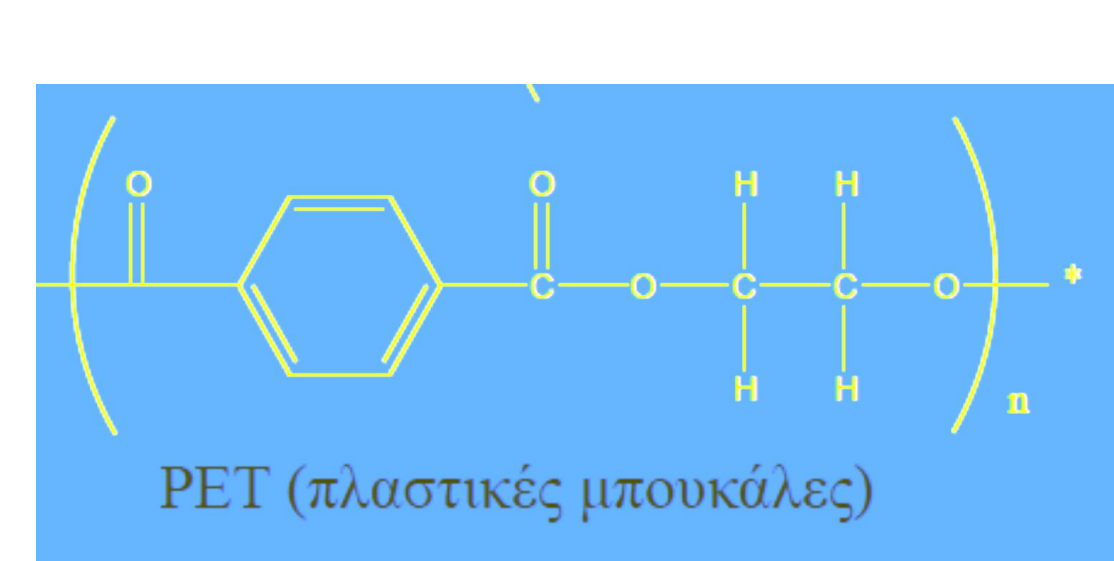
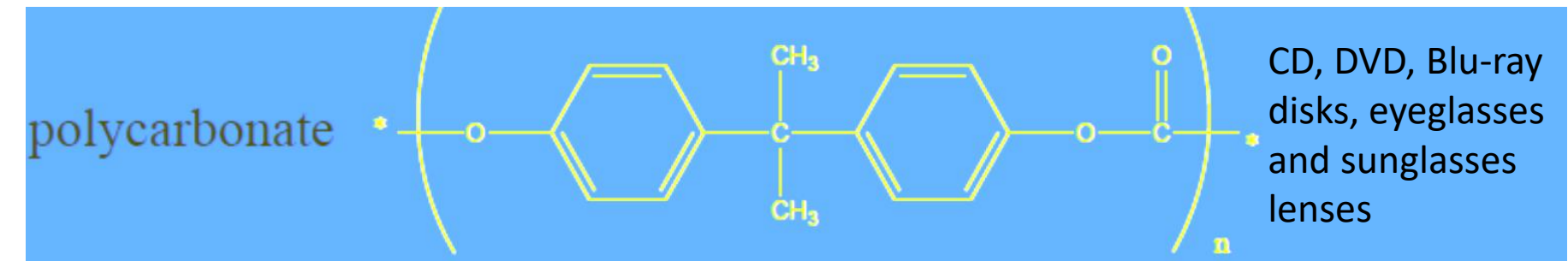
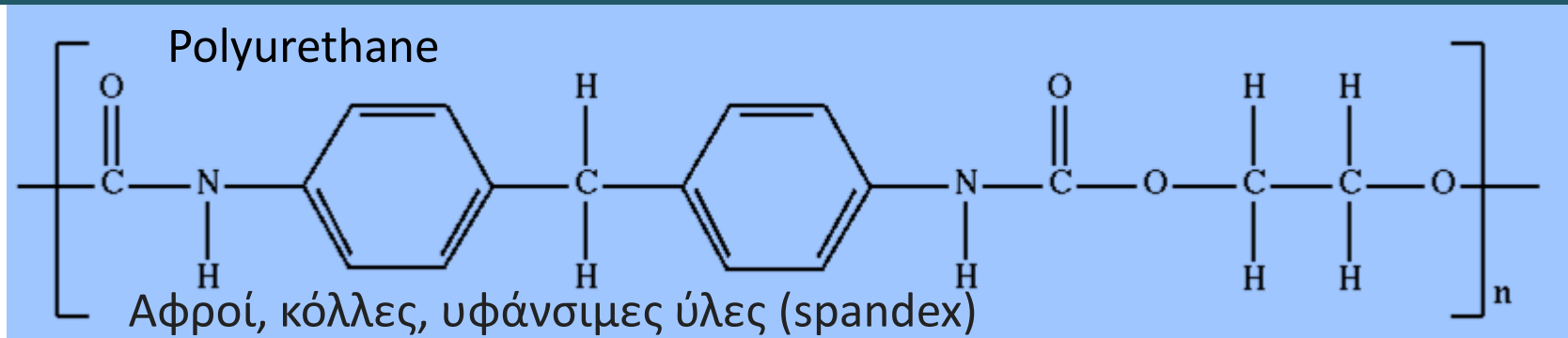
$\text{X}=\text{Y}=\text{CH}_3$,
πολυισοβουτυλένιο
butyl rubber



PMMA,
πολυμεθακρυλικός
μεθυλεστέρας
(Plexiglass)



Άλλα διαδεδομένα πολυμερή



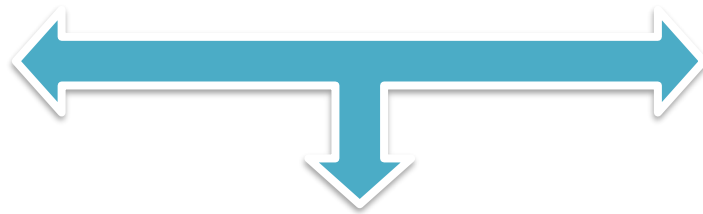
Στεγανωτικό, αντικολλητικό σε μαγειρικά σκεύη, στα ηλεκτρονικά κυκλώματα, τεχνητά μέλη

Κατηγοριοποίηση Πολυμερών

Ανάλογα με την προέλευση και τη χημική σύσταση τους

Φυσικά

Λαμβάνονται απευθείας από τη φύση (μαλλί, μετάξι)



Συνθετικά

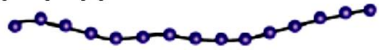
Τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση:
Μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα,
Μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους

Ημισυνθετικά

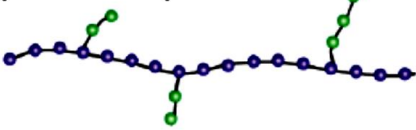
Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων: κυτταρίνη (κελλουλόζη), πρωτεΐνες (καζεΐνη γάλακτος, ζεΐνη αραβοσίτου, πρωτεΐνη σόγιας, κλπ.), παράγωγα σακχάρων, φυσικό ελαστικό φυτικές ρητίνες κλπ

Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας

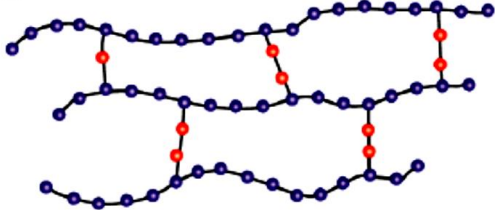
(α) Γραμμικό



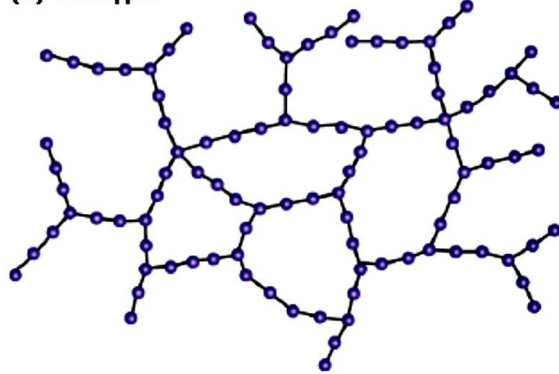
(β) Διακλαδωμένο



(γ) Δικτυωτό



(δ) Πλέγμα



Γραμμικό (linear): Τα μόρια έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).

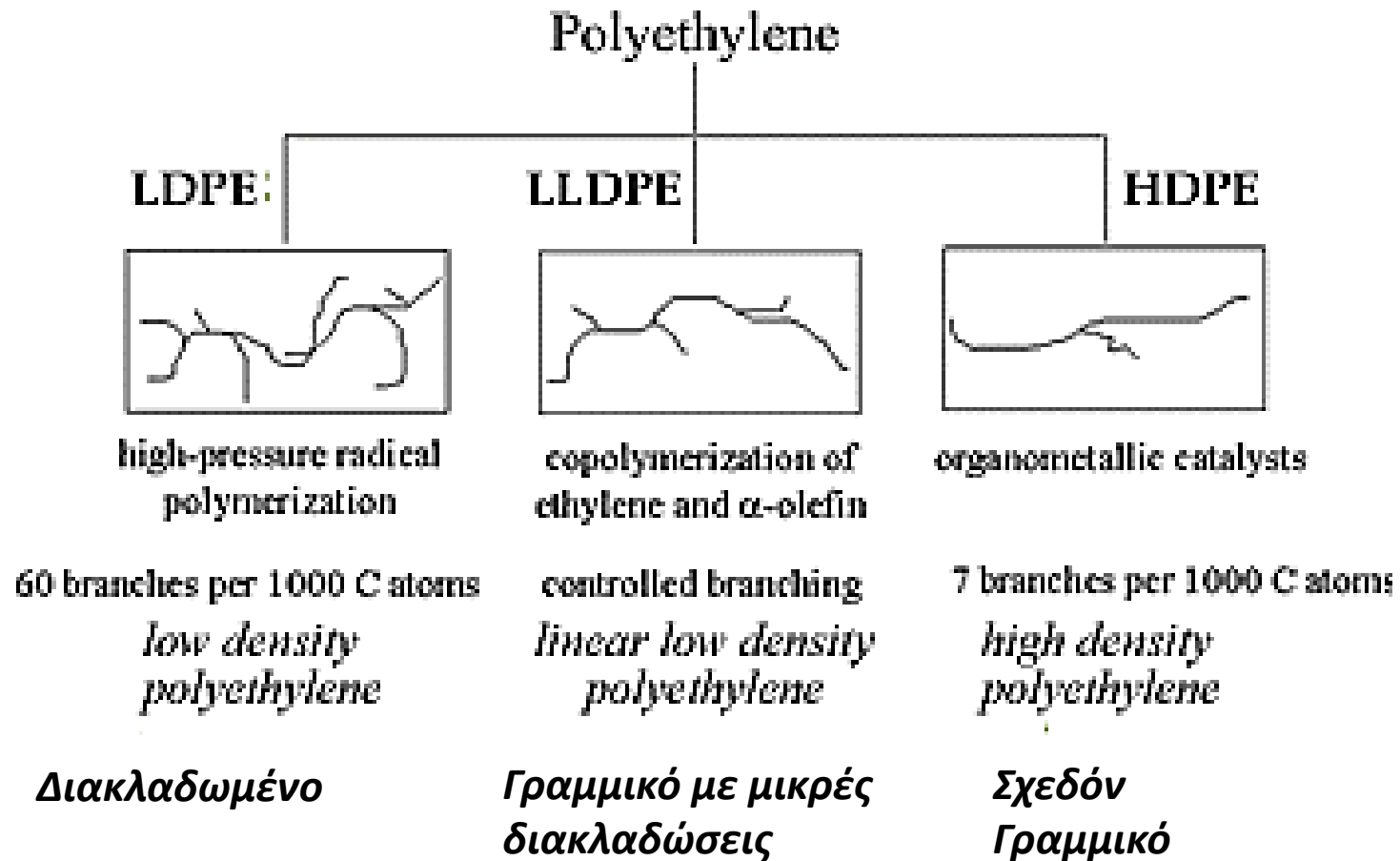
Διακλαδωμένο (branched): Τα μόρια έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου. Αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις, που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς (συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου).

Δικτυωτό ή διασταυρούμενο (crosslinked) ή πλέγμα (network): Τα μόρια αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις (πολυεστέρες, πολουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη).

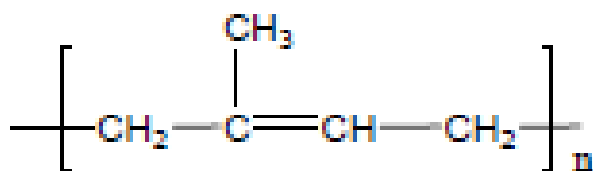
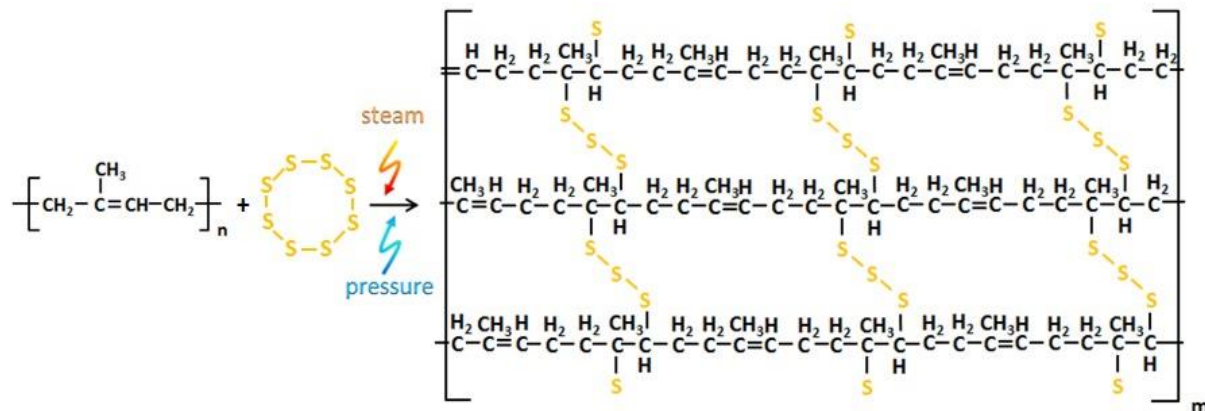
Στο πλέγμα χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων.

Το παράδειγμα του ΡΕ

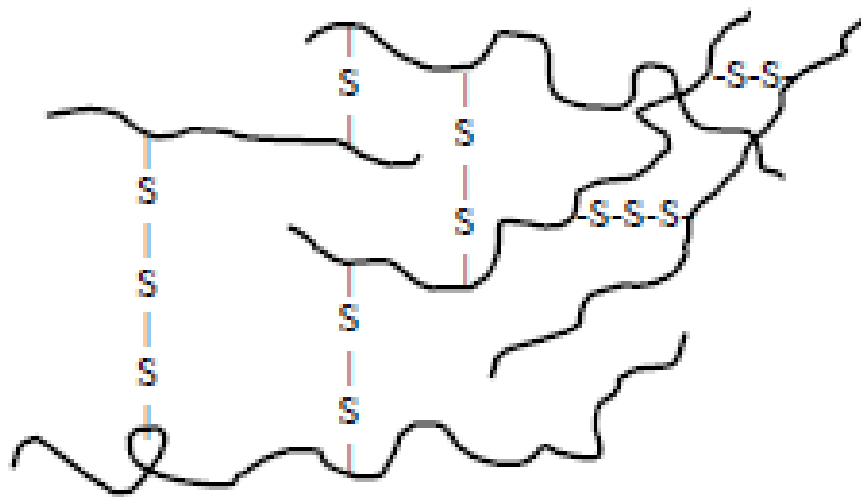
Το ΡΕ ανάλογα με τη διεργασία παρασκευής διακρίνεται σε:



Το παράδειγμα του πολυισοπρενίου (φυσικό ελαστικό)



(α)

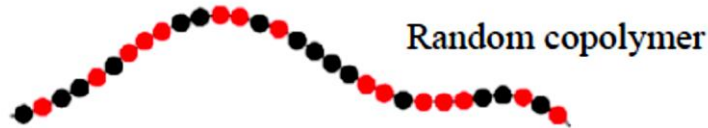


(β)

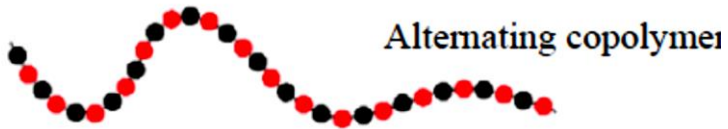
Βουλκανισμός φυσικού ελαστικού με θείο: (α) γραμμικό πολυισοπρένιο (φυσικό ελαστικό), (β) βουλκανισμός με άτομα θείου σε σουλφιδικούς δεσμούς, (διασταυρωμένο μακρομόριο).

Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας

Ομοπολυμερή (homopolymers): Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων



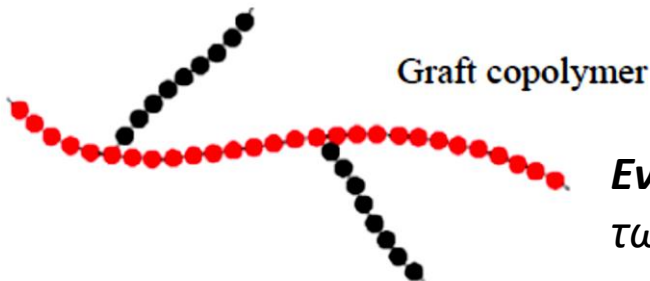
Συμπολυμερή (copolymers): Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων



Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer): μικρά ομοπολυμερή τμήματα



Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer): Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν εναλλασσόμενη διάταξη



Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer): Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει μόριο που αποτελείται από "αδρά" ομοπολυμερή τμήματα

Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer): Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει έναν ομοπολυμερή κορμό, από τον οποίο αναπτύσσονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους

Κατηγοριοποίηση Πολυμερών

Ανάλογα με τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες

Θερμοπλαστικά (*thermoplastics*):

- Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια.
- Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών).
- Μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν.
- Με ψύξη μετατρέπονται σε στερεό υλικό. Η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή.
- Πολυαιθυλένιο (PE), Πολυβίνυλοχλωρίδιο (PVC), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυαμίδια (Nylon), φθοροπολυμερή, κλπ.

Θερμοσκληρυνόμενα (*thermosettings*):

- Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια.
- Με θέρμανση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό.
- Είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία.
- Φαινολικά πολυμερή (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), εποξυδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες, κλπ.

Ελαστομερή ή ελαστικά (*elastomers, rubbers*):

- Συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδι-σμένες αλυσίδες.
- Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας
- Τυπικά ελαστικά: Ελαστικό κόμμι, συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, συνθετικό πολυϊσοπρένιο, ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, πολυχλωροπρένιο, σιλικόνες, κλπ.

Ανάλογα με την κρυσταλλικότητά τους

•Κρυσταλλικά και ημικρυσταλλικά:

Εμφανίζουν κρυσταλλικότητα, συνήθως συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Εμφανίζουν ευρεία περιοχή τήξης και κρυστάλλωσης που κατά κανόνα δεν ταυτίζονται.

•Άμορφα:

Δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, αλλά σημείο υαλώδους μετάβασης. Στην περιοχή υαλώδους μετάπτωσης το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται δραματικά. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ελαστικός χαρακτήρας του υλικού.

Ανάλογα με τη χρήση τους

•Πολυμερή ευρείας χρήσης (commodity polymers): Παράγονται σε πολύ υψηλό ποσοστό, είναι φθηνά και έχουν ποικίλα πεδία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή. Παραδείγματα: πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, PVC, ABS.

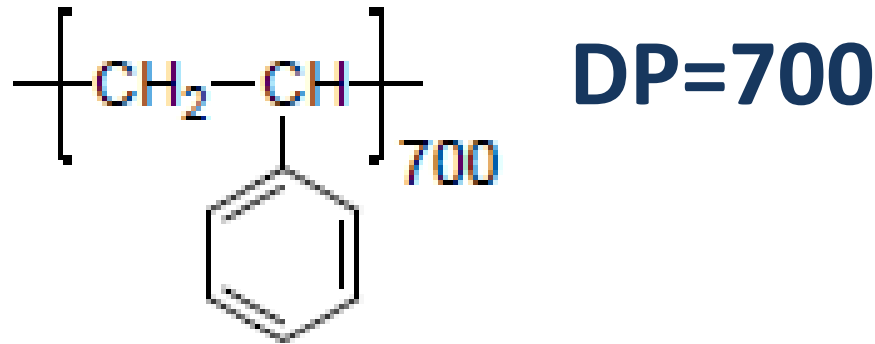
•Τεχνικά πολυμερή (engineering polymers): Με μηχανικές ιδιότητες σημαντικά ανώτερες από εκείνες των πολυμερών ευρείας χρήσης. Παραδείγματα: Πολυαμίδια (nylon), πολυανθρακικά (PC), εποξειδικές ρητίνες, κ.ά.

•Προηγμένα (high performance polymers): Με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές. Παραδείγματα: Πολυϊμίδια, πολυ(αιθερο κετόνη), πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

Βαθμός Πολυμερισμού & Μοριακό Βάρος

Βαθμός Πολυμερισμού,

DP (Degree of Polymerization): Ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων (μονομερών) στην πολυμερική αλυσίδα.



Μοριακό Βάρος (MW_p): Το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το MW_m του μονομερούς.

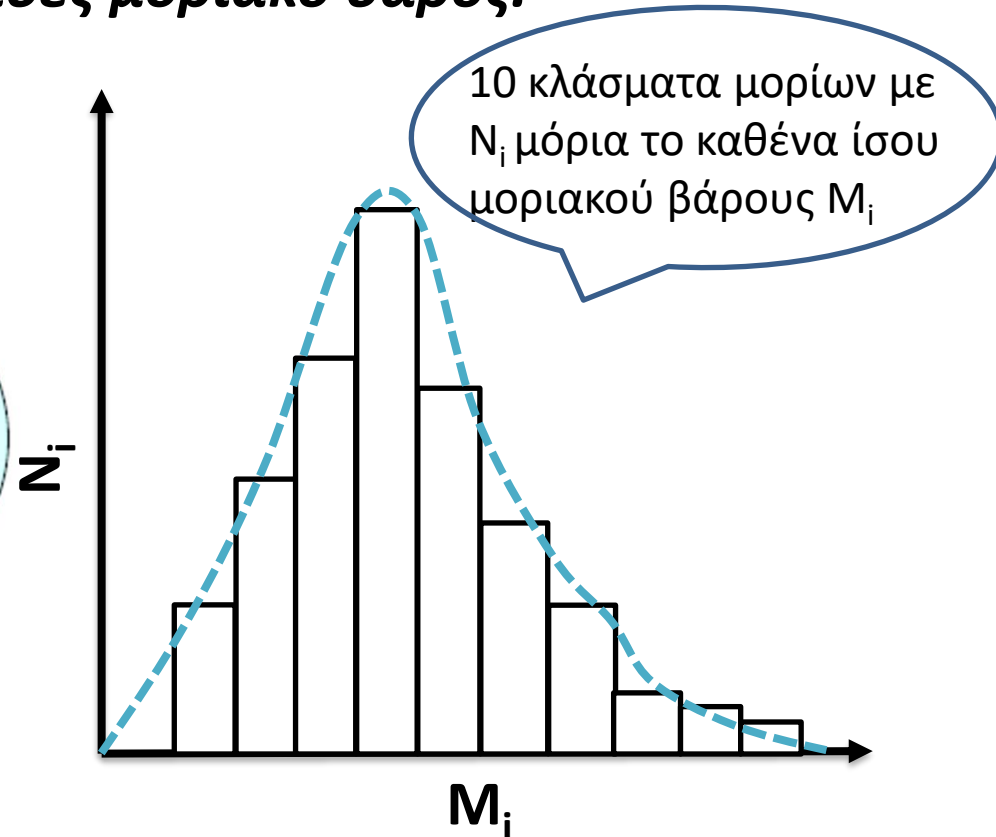
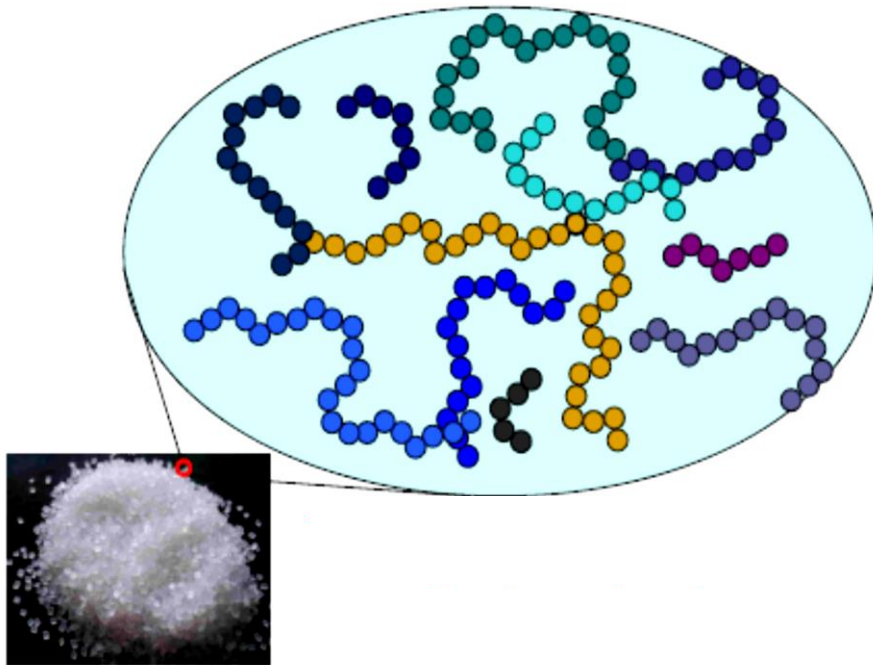
$$MB \text{ CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)=104 \text{ g/mol}$$

$$\text{Στο παραπάνω παράδειγμα } MW_p=700 \times 104=72400 \text{ g/mol}$$

Στην πραγματικότητα αναφέρεται σε μια μοναδική μακροάλυσιο.

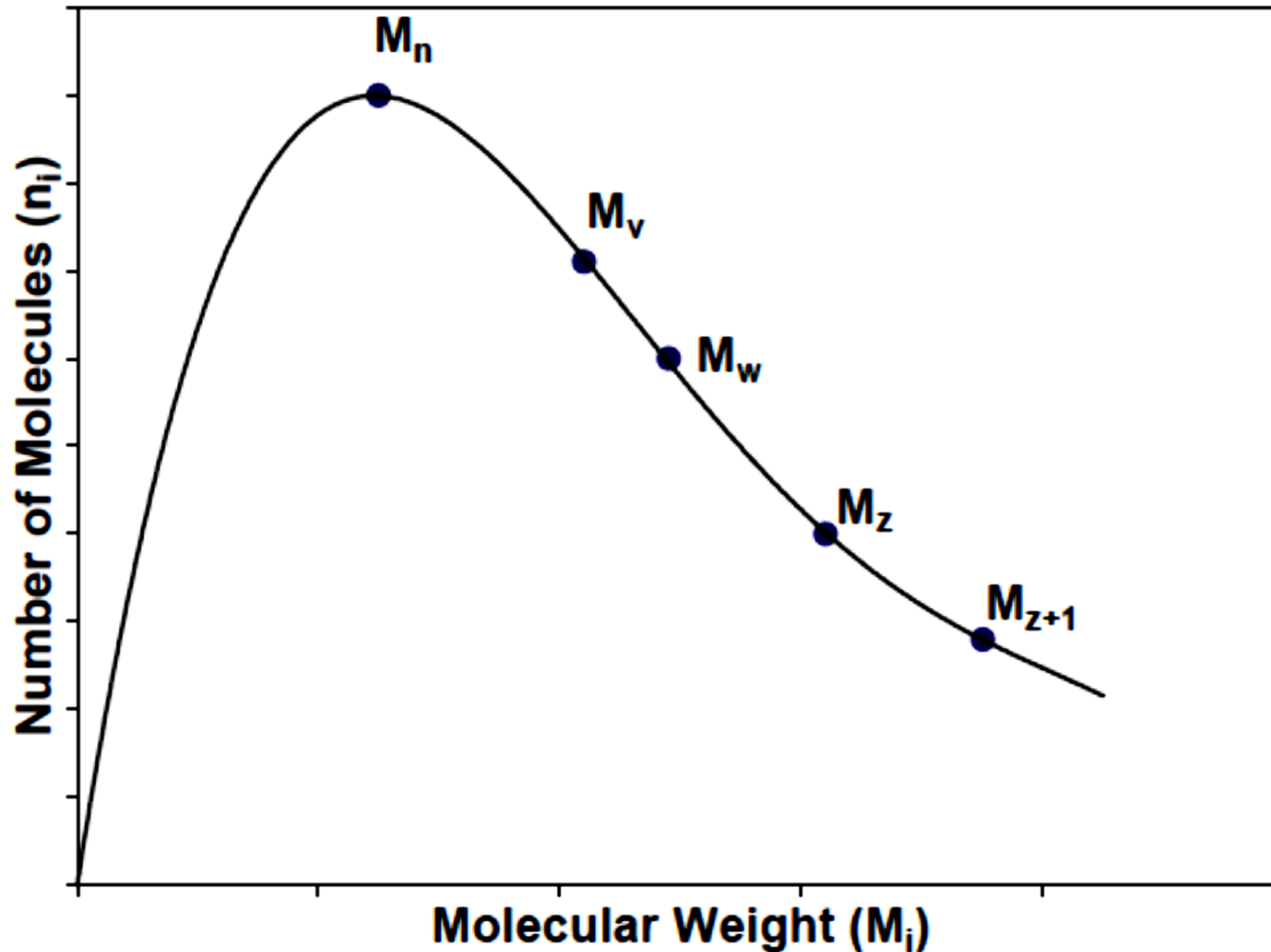
Κατανομή Μοριακών Βαρών

*Στα συνθετικά πολυμερή τα μακρομόρια έχουν διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού και επομένως διαφορετικά μοριακά βάρη.
Αδυναμία να αποδοθεί ένα ακριβές μοριακό βάρος.*



i κλάσματα μορίων με N_i μόρια για κάθε κλάσμα και μοριακό βάρος κλάσματος M_i

Κατανομή Μοριακών Βαρών



*Το δείγμα αποτελείται από μεγάλο αριθμό κλασμάτων N_1, N_2, \dots, N_i
μοριακών βαρών M_1, M_2, \dots, M_i*

Μοριακά Βάρη-Ορισμοί

Μέσο κατ'αριθμό μοριακό βάρος \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i f_i M_i, \quad f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

κατ' αριθμόν συχνότητα ή γραμμομοριακό κλάσμα μορίων βάρους M_i

Κατά βάρος μέσο μοριακό βάρος \overline{M}_w :

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i f_{w,i} M_i, \quad f_{w,i} = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

Κατά βάρος συχνότητα ή κατά βάρος κλάσμα μορίων βάρους M_i

Πολυδιασπορά (Polydispersity, PDI)

Συντελεστής πολυδιασποράς:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}, \quad \text{ή, } I = 1 + \frac{\sigma^2}{\overline{M}_n^2}, \quad I \geq 1$$

Τυπική απόκλιση της κατανομής:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i N_i (M_i - \overline{M}_n)^2}{\sum_i N_i}} \rightarrow \sigma^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} - 2\overline{M}_n \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} + \overline{M}_n^2 = \overline{M}^2 - 2\overline{M}_n^2 + \overline{M}_n^2$$

Μέση τιμή του τετραγώνου των Μοριακών Βαρών

$$\sigma^2 = \overline{M}^2 - \overline{M}_n^2 = \overline{M}_n^2 (I - 1), \quad \text{όπου } \overline{M}^2 = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i} \cdot \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \overline{M}_n \overline{M}_w$$

Άλλα Μοριακά Βάρη

Κατά z και $z+1$ μέσα μοριακά βάρη \overline{M}_z , \overline{M}_{z+1} :

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3}$$

Κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος \overline{M}_v :

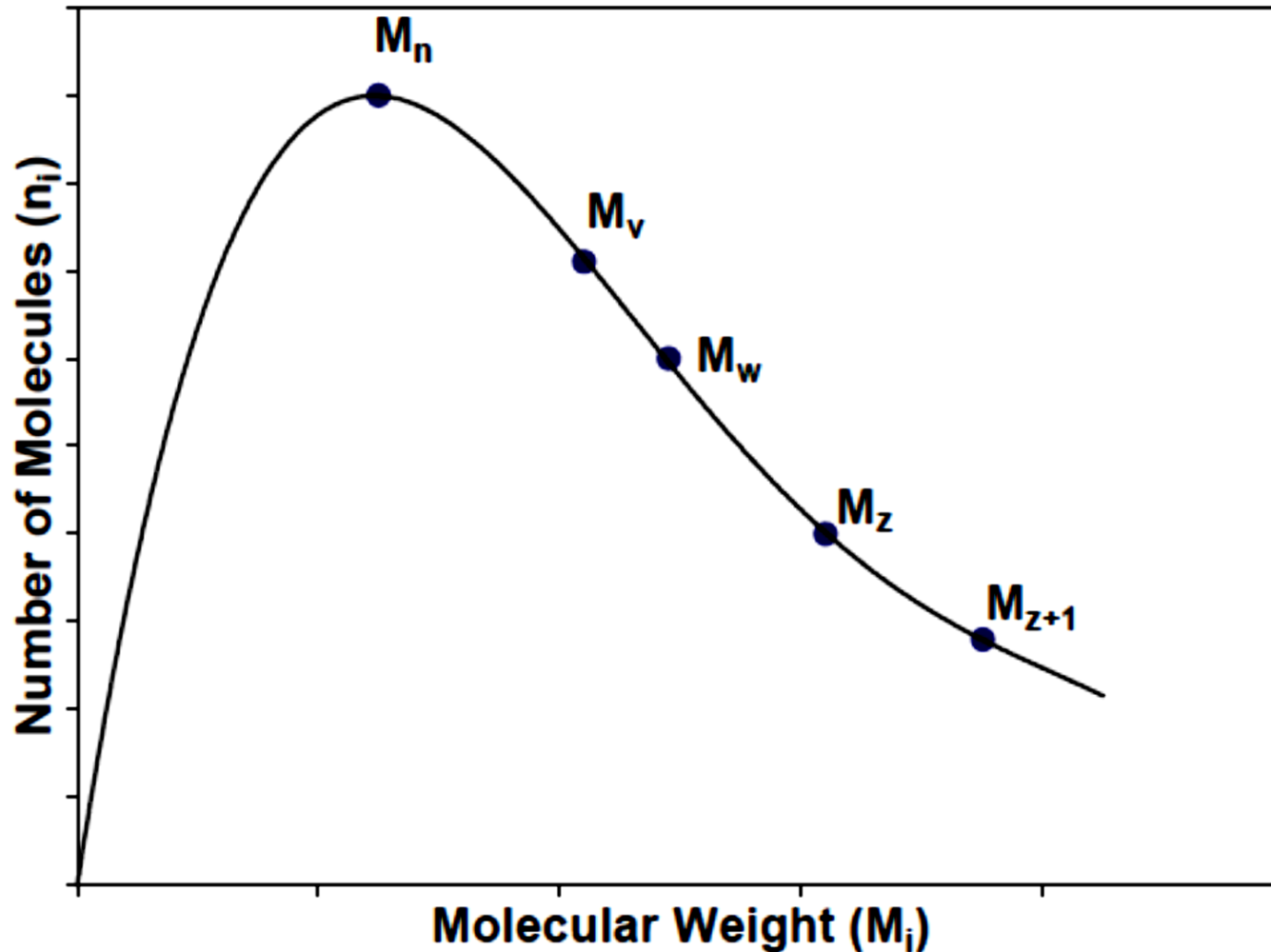
Εξίσωση Mark-Houwink $[\eta] = KM^a$, $K, a =$ σταθερές για δεδομένο διαλύτη και T

$$[\eta] = KM^a, [\eta]_i = KM_i^a \rightarrow [\overline{\eta}] = \sum_i f_{w,i} [\eta]_i = \sum_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} KM_i^a = K \overline{M}_v^a$$

Προσδιορίζεται από
μετρήσεις ιξώδους αραιών
διαλυμάτων του
πολυμερούς

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Κατανομή Μοριακών Βαρών



$$\overline{M}_n \leq \overline{M}_v \leq \overline{M}_w \leq \overline{M}_z \leq \overline{M}_{z+1}$$

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 1^ο

Ποιές είναι οι τιμές των μέσων μοριακών βαρών κατ'αριθμό και κατά βάρος πολυμερούς που προέκυψε από την ανάμιξη (α) ίσου αριθμού μακρομορίων μοριακού βάρους 10000 και 100000 και (β) ίσου βάρους μακρομορίων μοριακού βάρους 10000 και 100000.

Παράδειγμα 2^ο

Αναμιγνύεται ίσος αριθμός μορίων με μοριακά βάρη που δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Να υπολογισθούν τα μέσα μοριακά βάρη κατ'αριθμό και κατά βάρος του πολυμερούς που προκύπτει, καθώς και ο συντελεστής πολυδιασποράς.

| M_1 | M_2 |
|--------|--------|
| 1000 | 100000 |
| 20000 | 100000 |
| 40000 | 100000 |
| 50000 | 100000 |
| 60000 | 100000 |
| 80000 | 100000 |
| 100000 | 100000 |

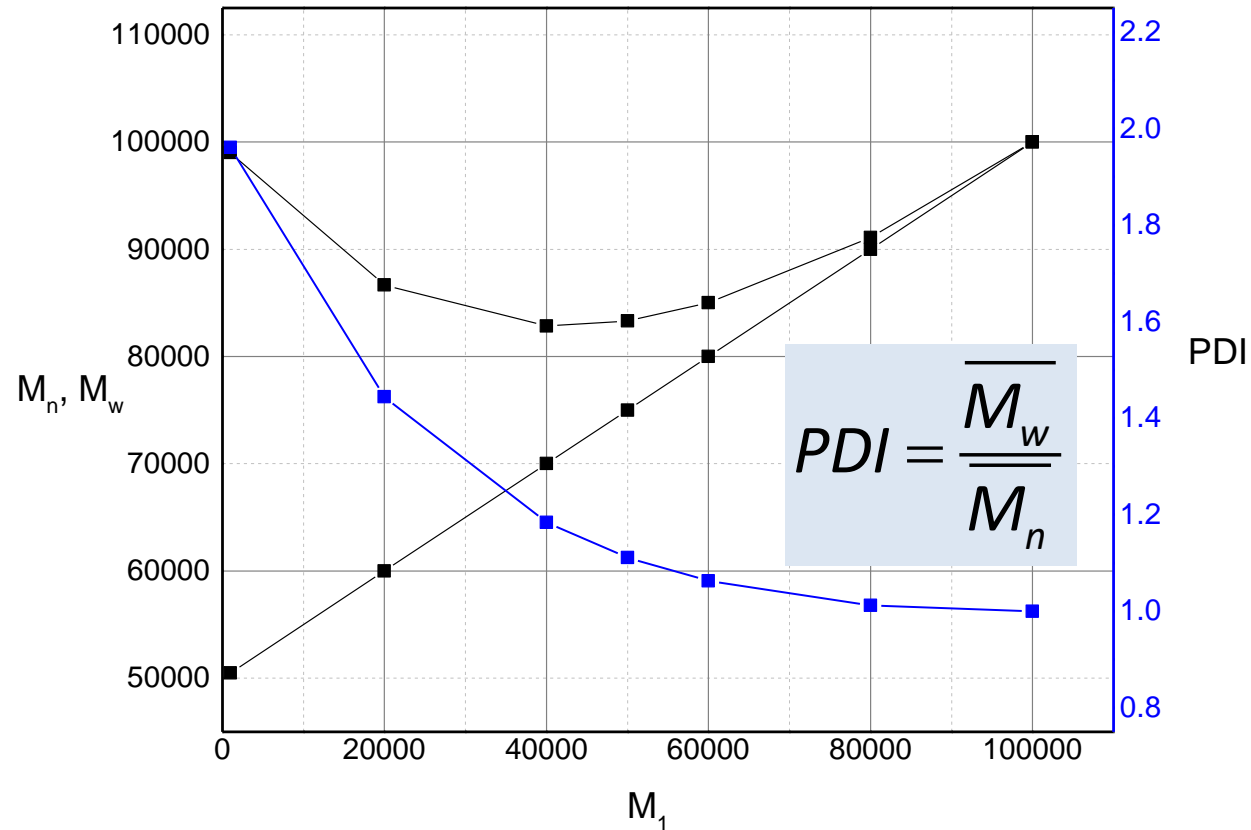
| M_n | M_w | PDI |
|--------|--------|------|
| 50500 | 99020 | 1.96 |
| 60000 | 86667 | 1.44 |
| 70000 | 82857 | 1.18 |
| 75000 | 83333 | 1.11 |
| 80000 | 85000 | 1.06 |
| 90000 | 91111 | 1.01 |
| 100000 | 100000 | 1 |

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 2^ο

$$\overline{M}_n = \frac{M_1 + M_2}{2}$$

$$\overline{M}_w = \frac{M_1^2 + M_2^2}{M_1 + M_2}$$



- Το μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό, που είναι και το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς, αυξάνει συνεχώς καθώς αυξάνει και το μοριακό βάρος του πρώτου πολυμερούς.
- Το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, αρχικά, είναι υψηλό και μειώνεται μέχρι το $M_1=40000$ ενώ στη συνέχεια αυξάνει.
- Η διασπορά της ΚΜΒ ξεκινάει από περίπου 2 και πέφτει συνεχώς μέχρι την τιμή 1

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 3^ο

Σε ένα δείγμα πολυβινυλοχλωριδίου (PVC) μετρήθηκαν οι παρακάτω τιμές

| | | | | | | |
|----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Κλάσμα βάρους, W_i | 0.04 | 0.23 | 0.31 | 0.25 | 0.13 | 0.04 |
| Μοριακό βάρος, M_i | 7000 | 11000 | 16000 | 23000 | 31000 | 39000 |

Υπολογίστε τα μέσα μοριακά βάρη σε αριθμό και κατά βάρος και το συντελεστή πολυδιασποράς της ΚΜΒ.

| W_i | M_i | $W_i M_i$ | W_i / M_i |
|----------|-------|-----------|-----------------------|
| 0.04 | 7000 | 280 | 5.71×10^{-6} |
| 0.23 | 11000 | 2530 | 2.09×10^{-5} |
| 0.31 | 16000 | 4960 | 1.94×10^{-5} |
| 0.25 | 23000 | 5750 | 1.09×10^{-5} |
| 0.13 | 31000 | 4030 | 4.19×10^{-6} |
| 0.04 | 39000 | 1560 | 1.03×10^{-6} |
| Αθροισμα | | 19110 | 6.21×10^{-5} |

$$\bar{M}_w = \frac{19110}{1} = 19110$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} (W_i / M_i)}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1}{6.21 \times 10^{-5}} = 16103$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}$$

Έυρεση Μοριακών Βαρών - Παραδείγματα

Παράδειγμα 4^ο

Θεωρούμε ένα πολυμερές στο οποίο 99% του βάρους του είναι υλικό με $M=20,000$ και 1% με $M=10^9$.

Υπολόγισε τα $\overline{M}_n, \overline{M}_w, \overline{M}_z, \overline{M}_{z+1}$

Παράδειγμα 5^ο

Υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό και κατά βάρος καθώς και το συντελεστή πολυδιασποράς, πολυαιθυλενίου που περιέχει 10 mol μακρομορίων με 500 Επαναλαμβανόμενες Δομικές Μονάδες (ΕΔΜ), 5 mol μακρομορίων με 100 ΕΔΜ και 5 mol μακρομορίων με 800 ΕΔΜ.

Παράδειγμα 6^ο

Δείγμα πολυμερούς πολυστυρενίου αποτελείται από 10 mol μακρομορίων με 400 Επαναλαμβανόμενες Δομικές Μονάδες (ΕΔΜ), 5 mol μακρομορίων με 200 ΕΔΜ και 5 mol μακρομορίων με 500 ΕΔΜ. Να βρεθεί το κατ'αριθμό μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Παράδειγμα 7^ο

Δείγμα πολυμερούς πολυστυρενίου έχει μέσο κατά βάρος μοριακό βάρος M_w και συντελεστή πολυδιασποράς I . Να βρεθεί ο μέσος βαθμός πολυμερισμού κατά βάρος και κατ'αριθμό του πολυμερούς.

Βαθμός Πολυμερισμού & Μοριακό Βάρος

Βαθμός Πολυμερισμού, DP (Degree of Polymerization):

$$DP = X = \frac{M}{M_0}$$

Μέσοι Βαθμοί Πολυμερισμού:

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

Κατ'αριθμό

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

Κατά βάρος

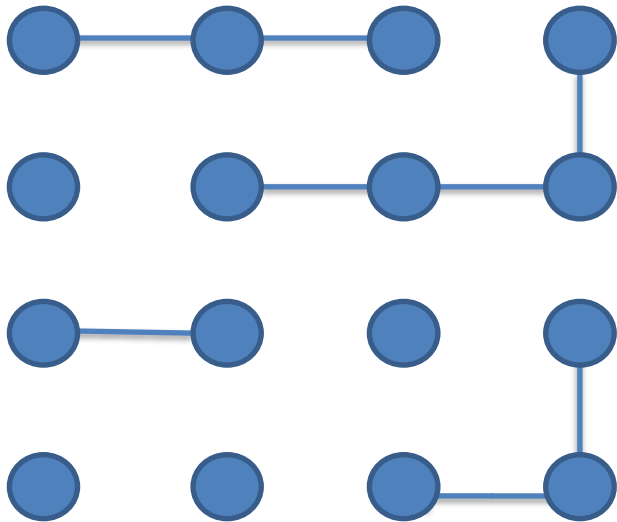
$$\overline{X}_z = \frac{\overline{M}_z}{M_0}$$

Κατά z

Μέσος Βαθμός Πολυμερισμού κατ' αριθμό

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_0}{N}$$

- i : αριθμός μονομερών (επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) ανά αλυσίδα
- N_i : αλυσίδες τύπου i
- N_0 : αρχικός αριθμός μονομερών
- N : Συνολικός αριθμός αλυσίδων



$$\overline{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{16}{8} = 2$$

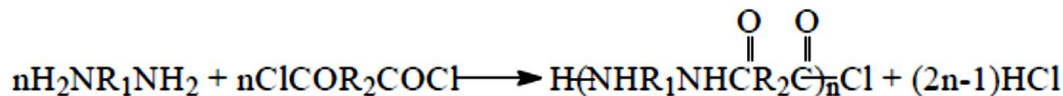
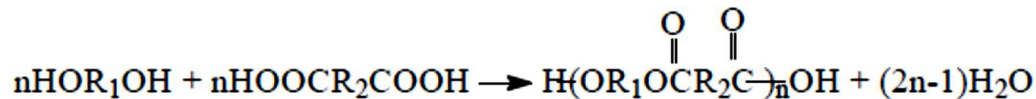
$$\overline{X}_n = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 4 \cdot 1}{4 + 1 + 2 + 1}$$

Μηχανισμοί Πολυμερισμού

Carothers 1929

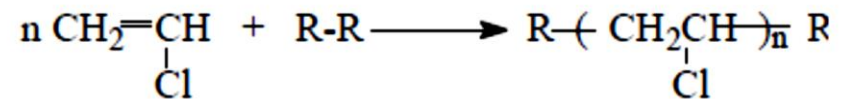
Αντιδράσεις Πολυσυμπύκνωσης

Στις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensation) εκτός από τα πολυμερή σχηματίζονται και ενώσεις μικρού μοριακού βάρους, π.χ. H₂O, NH₃, HCl κλπ.



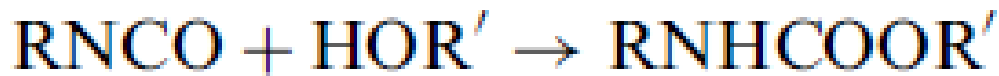
Αντιδράσεις Πολυπροσθήκης

Αντίθετα στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (polyaddition) δεν έχουμε σχηματισμό ενώσεων με μικρό μοριακό βάρος.

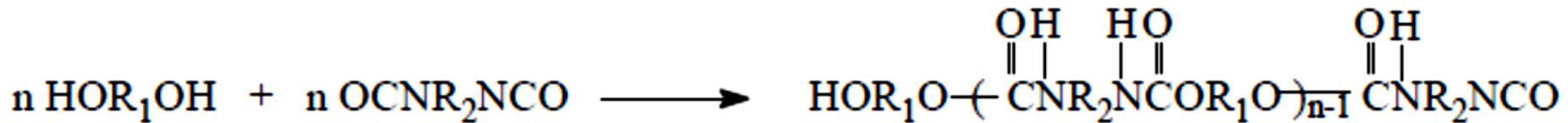
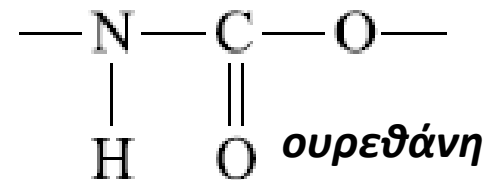


Ταξινόμηση ανάλογα με τα προϊόντα της αντίδρασης

Σχηματισμός πολυουρεθάνης από μια διόλη και ένα ισοκυανικό εστέρα



Χαρακτηριστική ομάδα



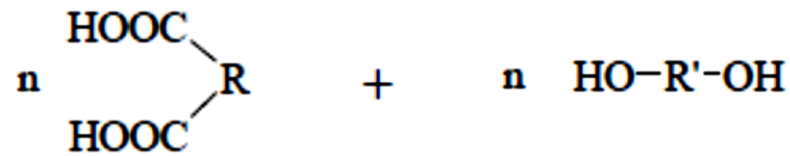
σύμφωνα με τη διαίρεση του Carothers ταξινομείται στις αντιδράσεις πολυπροσθήκης (επειδή δε σχηματίζεται ένωση με μικρό μοριακό βάρος) ενώ είναι μια τυπική αντίδραση πολυσυμπύκνωσης.

Σταδιακός Πολυμερισμός (Step-growth polymerization)

Στις σταδιακές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά από αντιδράσεις δραστικών ομάδων (-COCl, -OH, -NH₂, -COOH, -NCO κλπ)

- Διμερή, Τριμερή, Ολιγομερή
- Γρήγορη εξαφάνιση μονομερούς
- Αργή αύξηση μοριακού βάρους (Άπειρο σε μεγάλους χρόνους)
- Αποβολή H₂O, HCl, NH₃
- Μονομερές διαφορετικό από δομική μονάδα

π.χ.

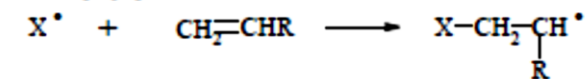


Αλυσωτός Πολυμερισμός (Chain-growth polymerization)

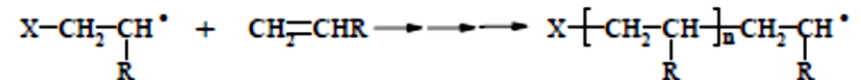
Στις αλυσωτές αλυσίδες το πολυμερές σχηματίζεται πολύ γρήγορα με τη βοήθεια αλυσωτών αντιδράσεων (αντιδράσεις: ελευθέρων ριζών, ανιόντων, κατιόντων).

- Τρία στάδια: Έναρξη, Πρόοδος, Τερματισμός
- Εκκινητής X: ρίζα, κατιόν, ανιόν ή σύμπλοκη ένωση.
- Αύξηση μοριακού βάρους με το χρόνο

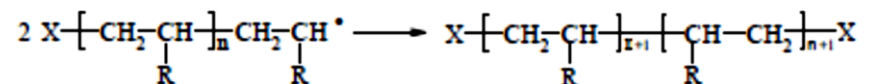
Έναρξη



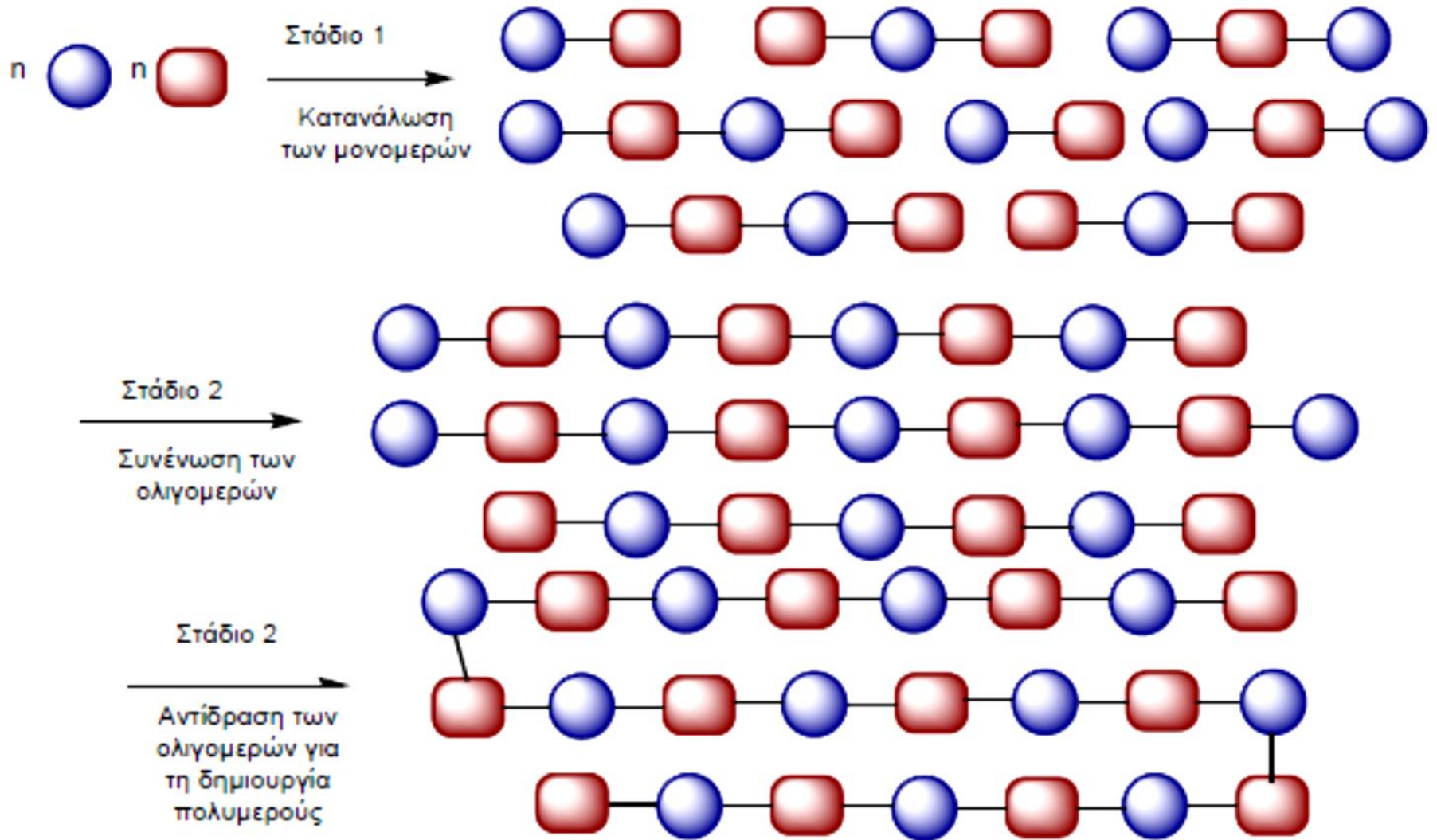
Πρόοδος



Τερματισμός



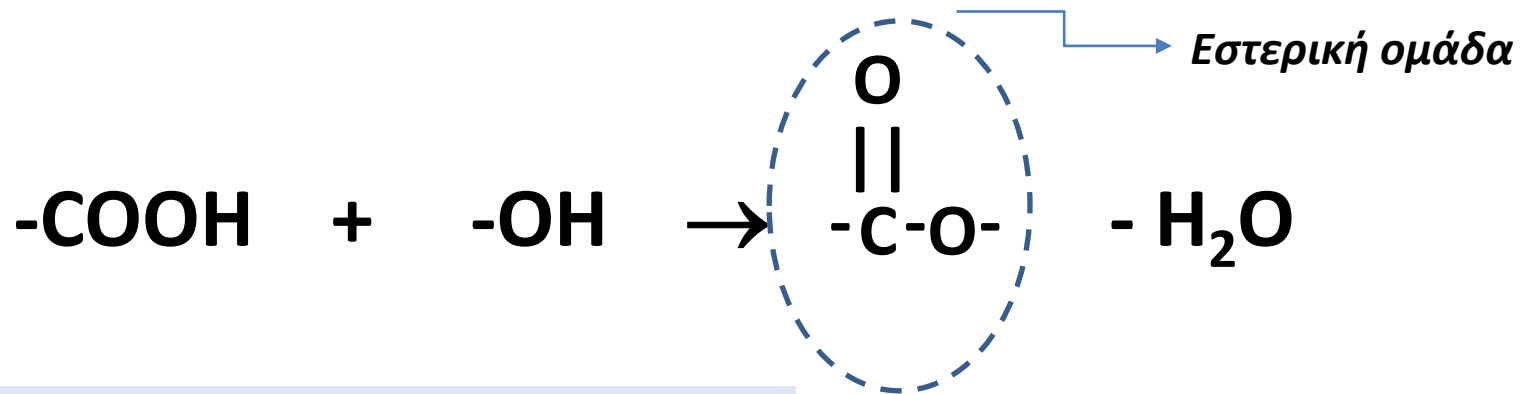
Σταδιακός Πολυμερισμός-Σχηματική αναπαράσταση



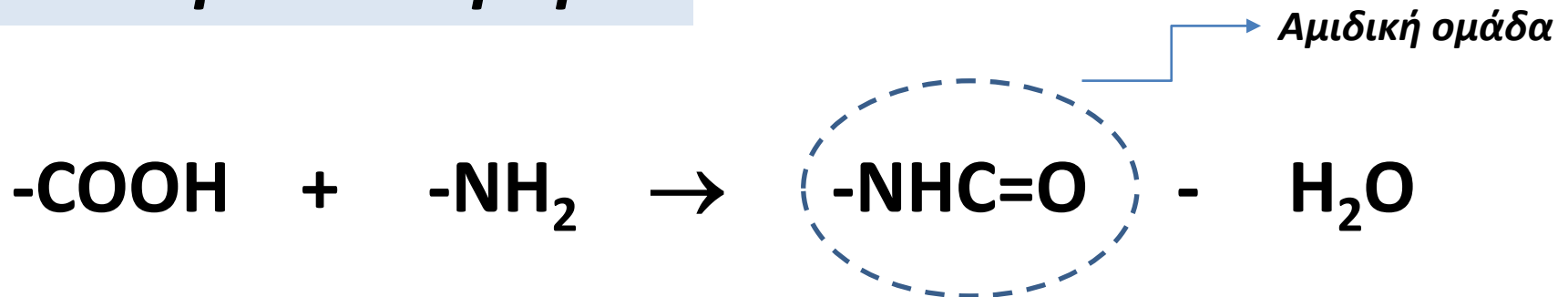
Σταδιακός Πολυμερισμός

Αντίδραση μεταξύ δυο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμός μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή τα μονομερή.

Πολυεστεροποίηση:



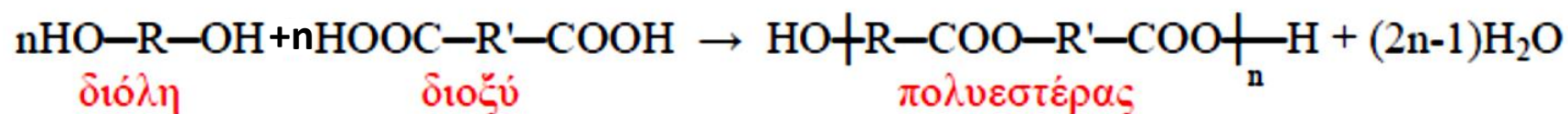
Πολυαμιδοποίηση:



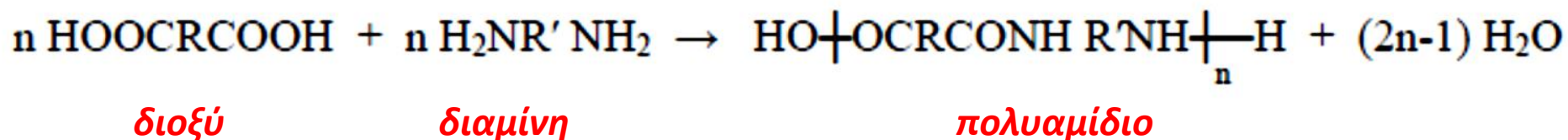
Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

1. Αντιδράσεις στις οποίες λαμβάνουν μέρος δύο μονομερή:

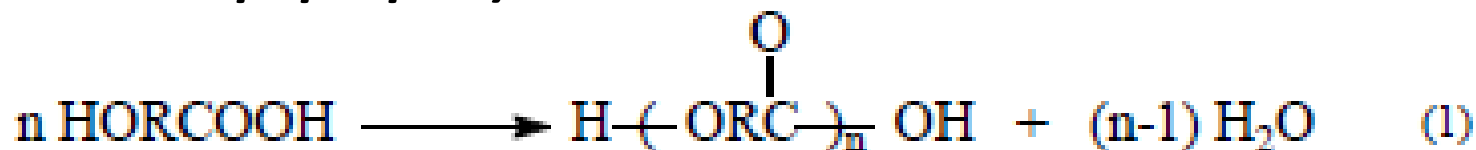
Πολυεστεροποίηση:



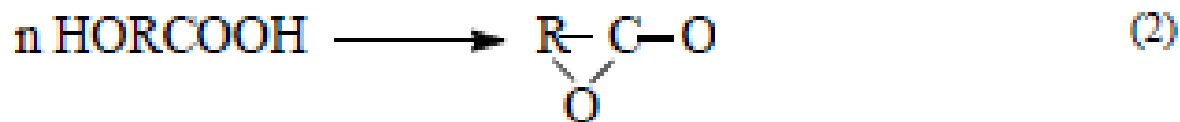
Πολυαμιδοποίηση:



Κατά την αντίδραση πολυεστεροποίησης (ή γενικά τις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού):



είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα και αντιδράσεις σχηματισμού κυκλικών προϊόντων:

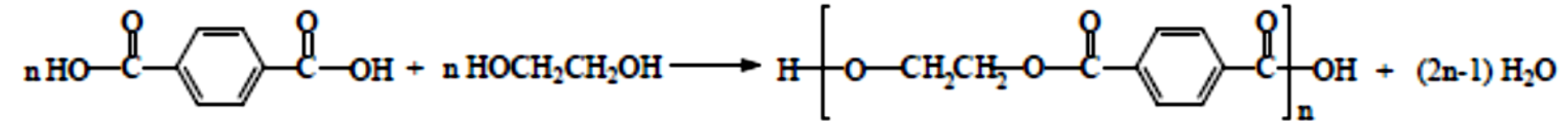


Το αν θα γίνει η αντίδραση (1) ή (2) εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα της ομάδας R.

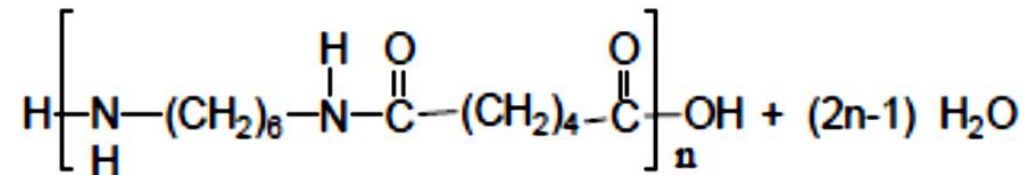
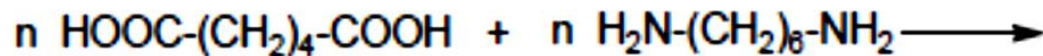
- Για $R=3$: θα γίνει η (2) οδηγεί στο σχηματισμό πενταμελούς δακτυλίου που είναι πολύ σταθερός
- Για $R=4,5$: εξαμελείς και επταμελείς δακτύλιοι (με σχετικά μικρή σταθερότητα)-γίνονται και οι δύο αντιδράσεις
- Για $R<3$ και $R>5$ γίνεται μόνο η αντίδραση πολυμερισμού

Άλλες αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

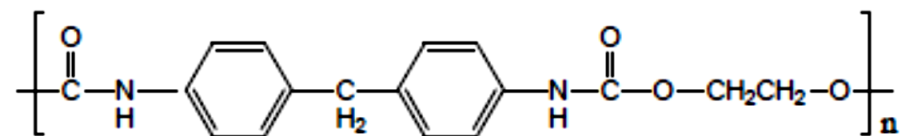
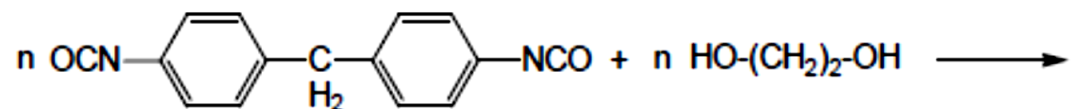
1. Παραγωγή PET από τereφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη:



2. Παραγωγή πολυαμιδίων (Nylon 6,6) από αδιπικό οξύ και εξαμεθυλενοδιαμίνη:



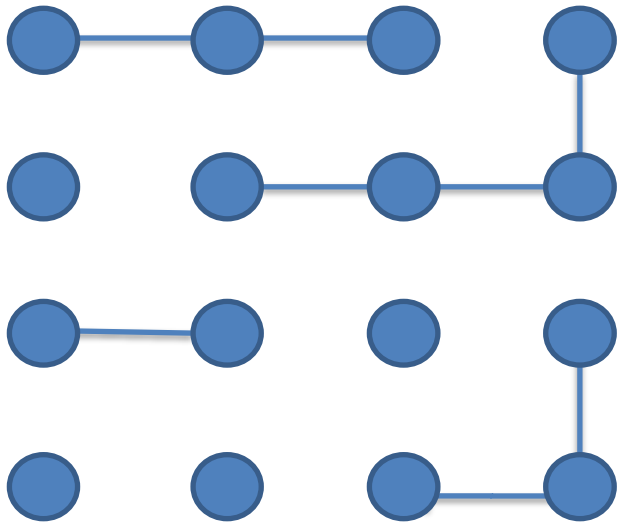
3. Παραγωγή πολουρεθάνης:



Μέσος Βαθμός Πολυμερισμού κατ' αριθμό

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{N_0}{N}$$

- i : αριθμός μονομερών (επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες) ανά αλυσίδα
- N_i : αλυσίδες τύπου i
- N_0 : αρχικός αριθμός μονομερών
- N : Συνολικός αριθμός αλυσίδων



$$\overline{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{16}{8} = 2$$

$$\overline{X}_n = \frac{\sum_i i N_i}{\sum_i N_i} = \frac{1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 + 4 \cdot 1}{4 + 1 + 2 + 1}$$

Βαθμός Πολυμερισμού

Βαθμός πολυμερισμού σε μια αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού:

$$DP_n = \overline{X}_n = \frac{N_0}{N}$$

Όπου N_0 ο αρχικός αριθμός μονομερών ή χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους (A ή B), π.χ. ο αρχικός αριθμός $-COOH$ ή $-OH$ ή μορίων του μονομερούς $HOOC-R-OH$
 N ο αριθμός των μορίων ή των χαρακτηριστικών ομάδων ενός είδους (A ή B) σε κάποιο στάδιο της αντίδρασης, δηλαδή ο αριθμός των $-COOH$ ή $-OH$ που έχουν παραμείνει.

| Στάδιο Αντίδρασης | Παρόντα μοριακά ήδη | DP_n |
|-------------------|-------------------------------|-------------|
| 1 | AB AB AB AB AB AB AB AB AB AB | - |
| 2 | AbaB AbaB AbaB AbaB AB AB | $10/6=1.67$ |
| 3 | AbababaB AbaB AbabaB AB | $10/4=2.5$ |
| 4 | AbababaB AbabababaB AB | $10/3=3.33$ |
| 5 | AbababaB AbababababaB | $10/2=5$ |
| 6 | AbababababababababaB | $10/1=10$ |

Έκταση πολυμερισμού

Έκταση πολυμερισμού: το κλάσμα των αρχικών χαρακτηριστικών ομάδων που αντέδρασαν:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}$$

Σχέση βαθμού και έκτασης πολυμερισμού:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{1}{DP_n}$$

Άρα: $DP_n = \frac{1}{1 - p}$

Στην περίπτωση αντιδράσεων ενός διοξέος και μιας διόλης ή διαμίνης (στοιχειομοτρική αναλογία), η σχέση γίνεται:

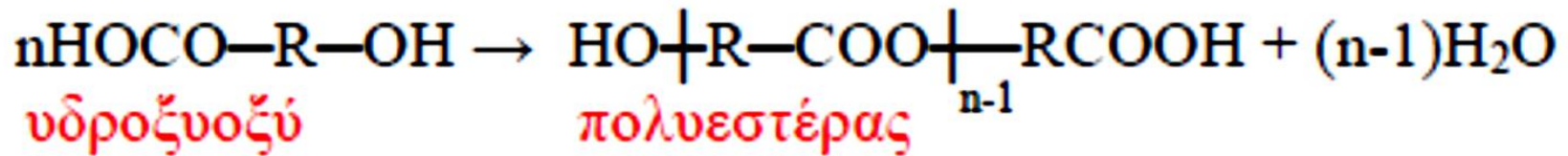
$$DP_n = \frac{1}{2(1 - p)}$$

γιατί το μονομερικό στοιχείο αποτελείται από ένα μόριο διοξέος και ένα μόριο διόλης ή διαμίνης

- 1. Για μια αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού να γίνει διάγραμμα του βαθμού πολυμερισμού έναντι του βαθμού προόδου της αντίδρασης. Τι συμπεράσματα προκύπτουν?**
- 2. Που πρέπει να σταματήσει η αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή Nylon 6,6 ώστε να πετύχουμε μοριακό βάρος 12000-13000.**
- 3. Υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς που προήλθε από το σταδιακό πολυμερισμό στην περίπτωση αντίδρασης του αδιπικού οξέος ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$) με την αιθυλενογλυκόλη ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$) σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 90, 99 και 99.9%.**

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Έστω η αντίδραση Πολυεστεροποίησης:



- Αρχικά: N_0 δραστικές ομάδες $-\text{COOH}$
- Μετά από χρόνο t : N δραστικές ομάδες $-\text{COOH}$
- Δραστικές ομάδες που έχουν αντιδράσει: $N_0 - N$
- Πιθανότητα μια δραστική ομάδα να έχει αντιδράσει: $N_0 - N / N_0 = p$
- Πιθανότητα μια δραστική ομάδα να μην έχει αντιδράσει: $1 - p$
- Πιθανότητα σχηματισμού i -μερούς $Abaababa\dots aB$: $p^{(i-1)}(1-p)$

Το μόριο αυτό περιέχει $i-1$ ομάδες A που έχουν αντιδράσει και μια ομάδα A που δεν έχει αντιδράσει. Η πιθανότητα της συγκεκριμένης κατάστασης είναι:

$$p p p \dots p (1-p) = p^{(i-1)}(1-p)$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Αριθμός i -μερών (N_i) σε αντιδρών μίγμα N μορίων: $N_i = N p^{(i-1)}(1-p)$
(συνολικός αριθμός \times αντίστοιχη πιθανότητα)

Όμως:
$$DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}$$

Άρα:
$$N_i = N_0 p^{i-1} (1-p)^2$$
 Κατανομή μοριακών μεγεθών στο αντιδρών μίγμα ως συνάρτηση της έκτασης της αντίδρασης

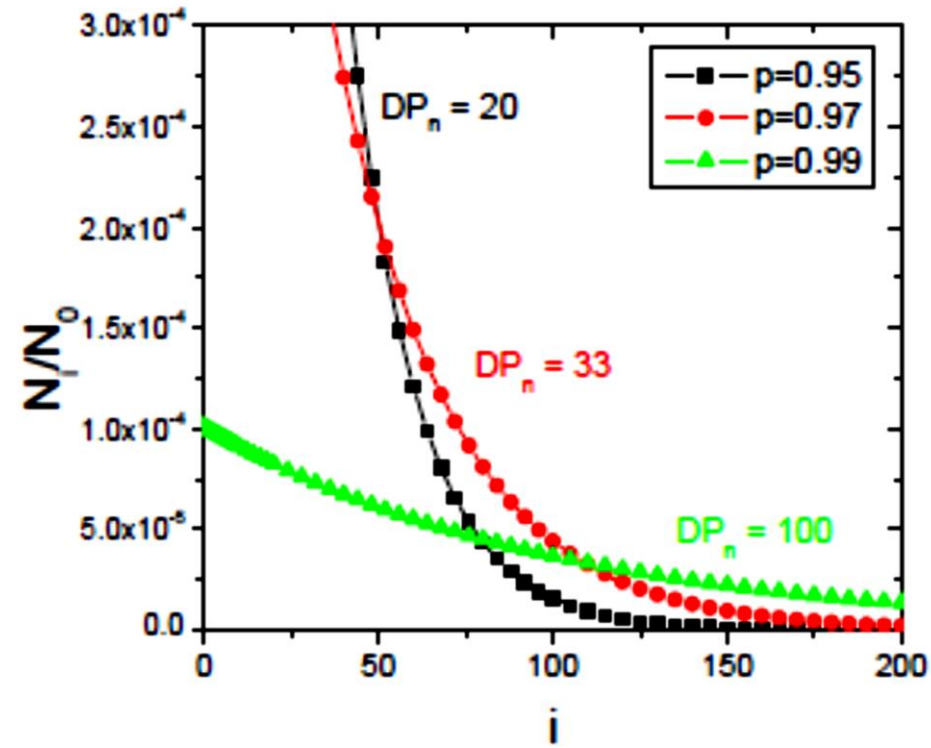
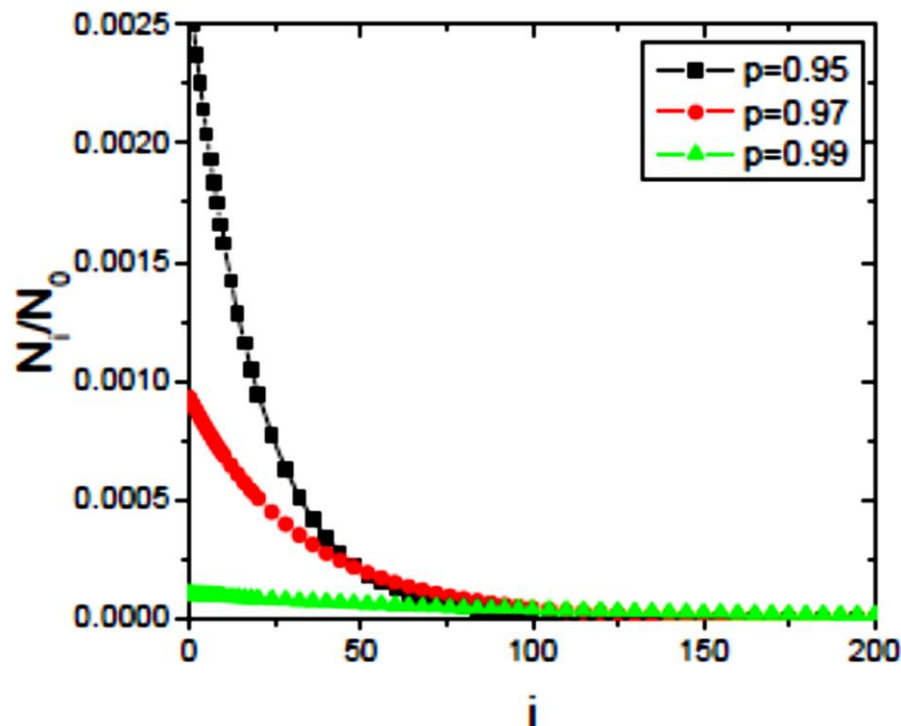
Εξίσωση του Flory (πιθανότητα ένα μόριο να έχει i δομικές μονάδες):

$$n_i = \frac{N_i}{N} = p^{i-1}(1-p) \text{ ή}$$

$$n_i = \frac{N_i}{N_0(1-p)} = p^{i-1}(1-p) \rightarrow n_i = \frac{N_i}{N_0} = p^{i-1}(1-p)^2$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Κατασκευάστε την κατανομή μοριακών μεγεθών με βάση τον αριθμό, για γραμμικό πολυμερές που προέκυψε από αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού σε βαθμούς προόδου της αντίδρασης, 95%, 97% και 99%. Στη συνέχεια, προσδιορίστε το μέσο βαθμό πολυμερισμού του.



Όπως φαίνεται για μικρές τιμές του βαθμού προόδου της αντίδρασης, τα περισσότερα μόρια είναι εντοπισμένα σε μικρές τιμές του i , το πολύ μέχρι 100-μερή. Όσο αυξάνει ο βαθμός μετατροπής, μειώνεται ο αριθμός των μικρών μορίων ενώ παράγονται μόρια και με μεγαλύτερο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (πάνω από 200).

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

$$\overline{X_w} = \frac{\overline{M_w}}{M_0} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{M_0 \sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i i^2 N_i M_0^2}{M_0 \sum_i i N_i M_0} = \frac{\sum_i i^2 N_i}{\sum_i i N_i}$$

Όμως: $N_i = Np^{(i-1)}(1-p)$

Άρα:
$$\overline{X_w} = \frac{\sum_i i^2 Np^{i-1}(1-p)}{\sum_i i Np^{i-1}(1-p)} = \frac{\sum_i i^2 p^{i-1}}{\sum_i ip^{i-1}} = \frac{1 + 4p + 9p^2 + \dots}{1 + 2p + 3p^2 + \dots}$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

$$\text{Ισχύει: } (1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \dots$$

$$\frac{1}{1-p} = (1+(-p))^{-1} = 1 + p + p^2 + p^3$$

$$\text{Άρα: } \frac{1}{(1-p)^2} = (1+(-p))^{-2} = 1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \dots$$

$$\frac{1}{(1-p)^3} = (1+(-p))^{-3} = 1 + 3p + 6p^2 + \dots$$

$$\frac{1}{(1-p)^3} = 1 + 3p + 6p^2 + \dots \rightarrow \frac{1+p}{(1-p)^3} = (1+p)(1 + 3p + 6p^2 + \dots) = 1 + 4p + 9p^2 + \dots$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Άρα:
$$\overline{X_w} = \frac{1 + 4p + 9p^2 + \dots}{1 + 2p + 3p^2 + \dots} = \frac{(1+p)(1-p)^2}{(1-p)^3} = \frac{(1+p)}{(1-p)}$$

και:
$$\overline{M_w} = M_0 \overline{X_w} = \frac{M_0(1+p)}{(1-p)}$$

Συντελεστής Πολυδιασποράς:
$$I = \frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}} = \frac{DP_n}{DP_w} = (1+p) \xrightarrow{p=1} I = 2$$

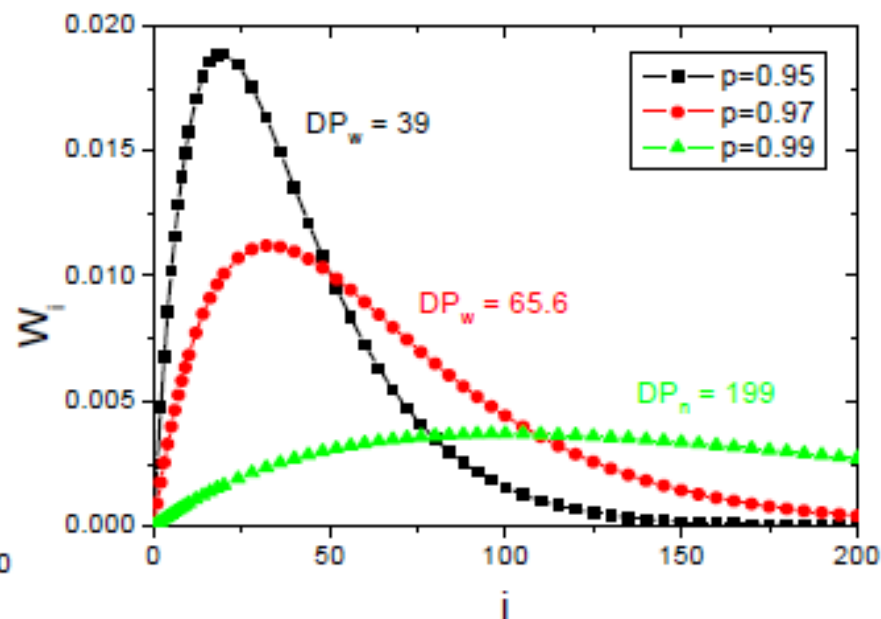
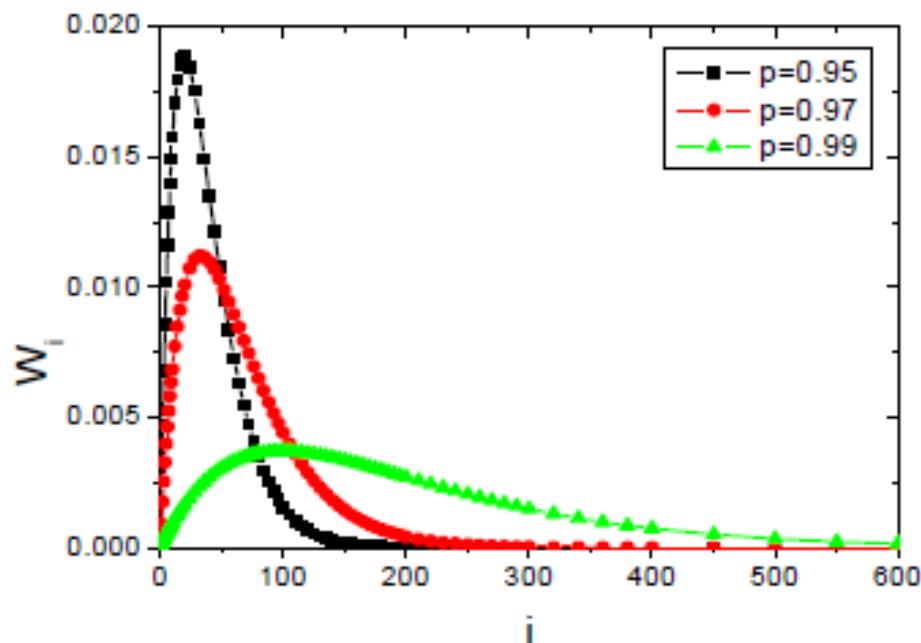
Η κατανομή μοριακών μεγεθών με βάση το κατά βάρος κλάσμα των μακρομορίων W_i με i δομικές μονάδες, είναι:

$$W_i = ip^{i-1}(1-p)^2$$

Απόδειξη!
$$W_i = \frac{\text{βάρος } i\text{-μερών}}{\text{βάρος μονομερών}} = \frac{iN_iM_0}{N_0M_0}$$

Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

Κατασκευάστε την κατά βάρος κατανομή μοριακών μεγεθών, για γραμμικό πολυμερές που προέκυψε από αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού σε βαθμούς προόδου της αντίδρασης, 95%, 97% και 99%. Στη συνέχεια, προσδιορίστε το μέσο κατά βάρος βαθμό πολυμερισμού.



Όπως φαίνεται για μικρές τιμές του βαθμού προόδου της αντίδρασης, τα περισσότερα μόρια είναι εντοπισμένα σε μικρές τιμές του i , το πολύ μέχρι 150. Όσο αυξάνει ο βαθμός μετατροπής, μειώνεται ο αριθμός των μικρών μορίων ενώ παράγονται μόρια και με μεγαλύτερο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (πάνω από 500).

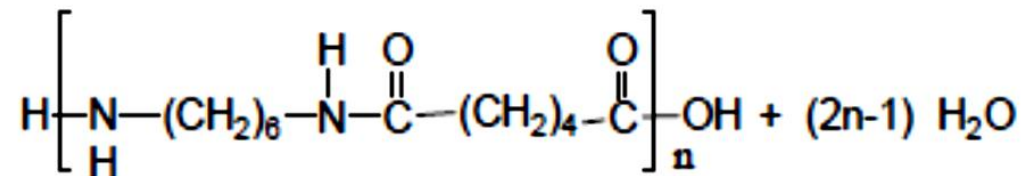
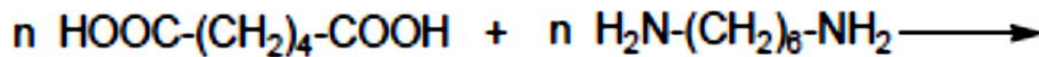
Έκταση και βαθμός πολυμερισμού-Κατανομή ΜΒ

1. Αποδείξτε ότι το μέγιστο της κατά βάρος κατανομής μοριακών μεγεθών ενός πολυμερούς σταδιακού πολυμερισμού ισούται με το μέσο σε αριθμό βαθμό πολυμερισμού του.

$$\ln(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}(x-1)^n}{n}$$

$$= (x-1) - (1/2)(x-1)^2 + (1/3)(x-1)^3 - (1/4)(x-1)^4 + \dots$$

2. Κατά τον πολυμερισμό της εξαμεθυλενοδιαμίνης με το αδιπικό οξύ για την παρασκευή του Νάιλον 6,6, με αρχικές ισομοριακές αναλογίες των δύο μονομερών, υπολογίστε το μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό και κατά βάρος του πολυμερούς, καθώς και τη διασπορά της ΚΜΒ σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 99%.



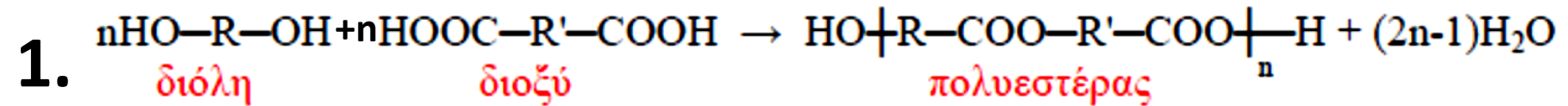
3. Κατά τον πολυμερισμό του $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ για το σχηματισμό του Νάιλον-11, κάποια δεδομένη χρονική στιγμή έχει αντιδράσει το 95% των δραστικών ομάδων. Υπολογίστε (α) το ποσό του μονομερούς (ως κλάσμα βάρους) που έχει παραμείνει στο αντιδρών μίγμα, (β) το κλάσμα βάρους του αντιδρώντος μίγματος που έχει βαθμό πολυμερισμού 100 και (γ) το βαθμό προόδου της αντίδρασης, στον οποίο τα 100-μερή έχουν μέγιστη απόδοση κατά βάρος.

Εξάρτηση ιδιοτήτων πολυμερούς από το MB. Ανάγκη ελέγχου του MB. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση περίσσειας μιας από τις δύο δραστικές ομάδες (π.χ. περισσότερα διοξέα απότι διαμίνες). Ο πολυμερισμός σταματά όταν καταναλωθούν οι σε μικρότερη αναλογία ομάδες (καταναλώνονται οι διαμίνες και παραμένουν τα διοξέα). Διαφορετικά σε ισομοριακές ποσότητες διοξέος και διαμίνης προστίθεται μικρή ποσότητα μονοδραστικού RCOOH.

Περιπτώσεις:

1. Πολυμερισμός Μονομερών τύπου A-A και B-B (μη στοιχειομετρική αναλογία και στοιχειομετρική αναλογία).
2. Πολυμερισμός Μονομερών τύπου A-A και B-B με ποσότητα μονοδραστικού συστατικού.
3. Πολυμερισμός Μονομερών του τύπου A-B με μονοδραστικό συστατικό.

Πολυμερισμός Μονομερών τύπου A-A και B-B



A-A + B-B με B-B σε περίσσεια

Αρχικά: N_A δραστικές ομάδες A και N_B δραστικές ομάδες B με $r = N_A / N_B < 1$

Σε χρόνο t: N_A' δραστικές ομάδες A και N_B' δραστικές ομάδες B

Αντέδρασαν: $N_A - N_A'$ ομάδες A και $N_B - N_B'$ με $N_A - N_A' = N_B - N_B'$

Κλάσμα ομάδων A που αντέδρασαν (Εκταση Αντίδρασης): $p = \frac{N_A - N_A'}{N_A}$

Κλάσμα ομάδων B που αντέδρασαν: $\frac{N_B - N_B'}{N_B} = \frac{N_A - N_A'}{N_A / r} = rp$

Κλάσμα και αριθμός ομάδων A και B που δεν αντέδρασαν (και βρίσκονται στα άκρα των μακροαλυσίδων):

$$\frac{N_A'}{N_A} = 1 - p \rightarrow N_A' = N_A (1 - p)$$

$$\frac{N_B'}{N_B} = 1 - rp \rightarrow N_B' = N_B (1 - rp)$$

Πολυμερισμός Μονομερών τύπου A-A και B-B

Βαθμός Πολυμερισμού (στο χρόνο t): $DP_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_A + N_B}{N'_A + N'_B}$

Όπου: $N_0 = \frac{N_A + N_B}{2}$ και $N = \frac{N'_A + N'_B}{2}$

$$DP_n = \frac{N_A + N_B}{N_A(1-p) + N_B(1-rp)} = \frac{\frac{N_A}{N_B} + 1}{\frac{N_A}{N_B}(1-p) + (1-rp)} = \frac{r+1}{r-rp+1-rp} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Για $p=1$ (πέρας της αντίδρασης):

$$DP_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Για στοιχειομετρική αναλογία ($r=1$):

$$DP_n = \frac{1}{(1-p)}$$

Υψηλοί βαθμοί πολυμερισμού για $p, r \rightarrow 1$. Θέστε $p=0.95$ και προσδιορίστε το DP_n για $r=1, 0.9$ και 0.5

Προσθήκη Μονοδραστικού Συστατικού

2. A – A + B – B και προσθήκη μονοδραστικού συστατικού

Αρχικά: N_A δραστικές ομάδες A και N_B δραστικές ομάδες B και N_X ομάδες τύπου B προερχόμενες από τα μονοδραστικά μονομερή

$$r = \frac{N_A / 2}{N_B / 2 + N_X} = \frac{N_A}{N_B + 2N_X}$$

και

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \xrightarrow{p=1} DP_n = \frac{1+r}{1-r}$$

3. A – B + A – B και προσθήκη μονοδραστικού συστατικού

Αρχικά: N_A μονομερή τύπου A – B και N_X μονομερή με μια δραστική ομάδα B

$$r = \frac{N_A}{N_A + 2N_X}$$

και

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \xrightarrow{p=1} DP_n = \frac{1+r}{1-r}$$

Κατά τον πολυμερισμό της εξαμεθυλενοδιαμίνης με το αδιπικό οξύ για την παρασκευή του Νάιλον 6,6, υπολογίστε την απαραίτητη αρχική αναλογία των δύο μονομερών για να πάρουμε πολυμερές με μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό 10 000 σε βαθμό προόδου της αντίδρασης 99%.

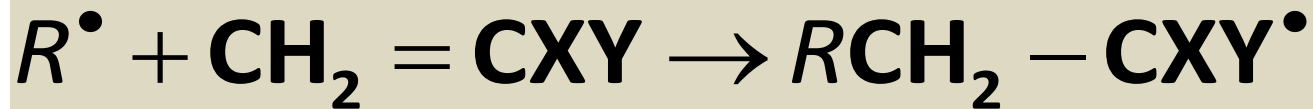
Αλυσωτός Πολυμερισμός

- Σχεδόν με την έναρξη της αντίδρασης σχηματίζονται υψιπολυμερή.
- Προϋποθέτει την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου (ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν).
- Διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθεται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς σχηματισμό υψηλοπολυμερούς σε χρόνο της τάξης του *sec* (και μικρότερος).
- Χρησιμοποιείται κυρίως για την παρασκευή βινυλικών πολυμερών, ξεκινώντας από ένα μονομερές που έχει διπλό δεσμό $\text{CH}_2=\text{CHX}$.
- Η αντίδραση περιλαμβάνει τρία στάδια: την εκκίνηση, την πρόοδο και τον τερματισμό.
- Η αντίδραση ξεκινά με τη θερμική ή φωτοχημική διάσπαση (με ακτινοβολία ή οξειδοαναγωγικό μέσο) ενός εκκινητή I, ο οποίος δίνει τις αρχικές ελεύθερες ρίζες.

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

-Ελεύθερες ρίζες: ενδιάμεσες χημικές οντότητες με περριτό αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο.

- Όταν ο διπλός δεσμός σε ένα μονομερές προσβάλλεται από μια ελεύθερη ρίζα R^\bullet η ίδια η ρίζα ενώνεται με ένα από τα άτομα του διπλού δεσμού και μεταφέρει το μονήρες ηλεκτρόνιό του στο άλλο άτομο του διπλού δεσμού.



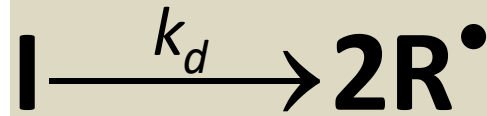
- Έτσι το μονομερές μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα η οποία προσκολλάται, με τον ίδιο τρόπο, σε ένα άλλο μονομερές. Η διαδοχική προσκόλληση των μονομερών οδηγεί στη δημιουργία πολυβινυλίου.



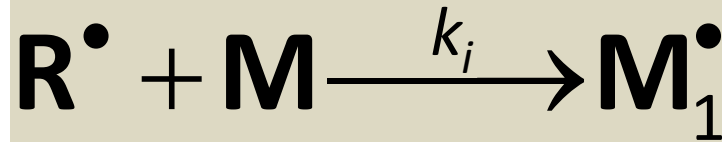
Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

Ο πιο διαδεδομένος τρόπος σύνθεσης πολυμερών μέσω αλυσωτού πολυμερισμού στη βιομηχανία

Έναρξη:

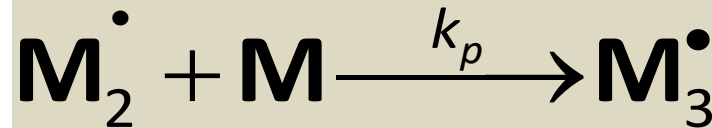
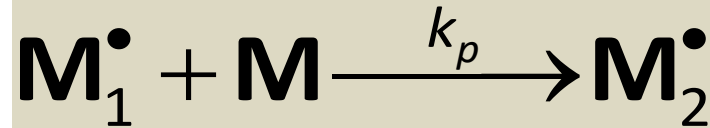


I: εκκινητής

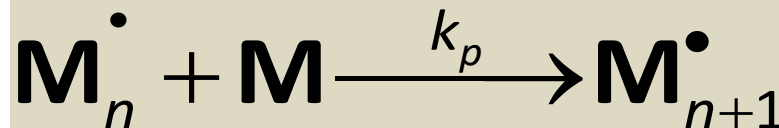


M: μονομερές

Διάδοση:



Ή γενικά:

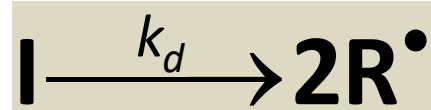


Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Έναρξη

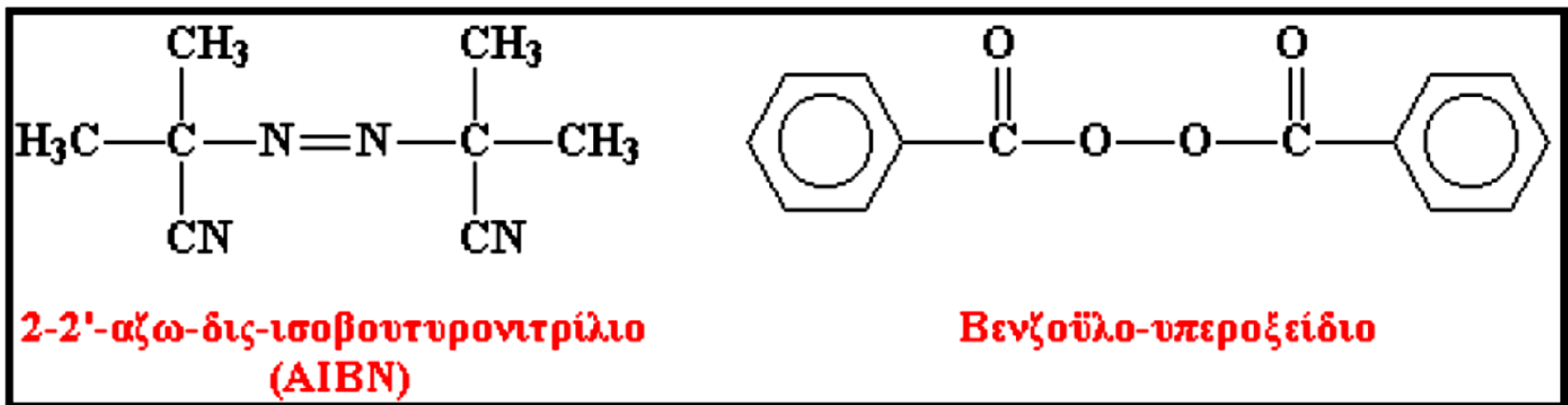
ΕΝΑΡΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Διέγερση και δημιουργία ελεύθερων ριζών.

Η όλη διεργασία εκκινεί από ένα μόριο I που καλείται διεγέρτης (*initiator*) και έχει την ιδιότητα να αυτοδιασπάται (διαλύεται),

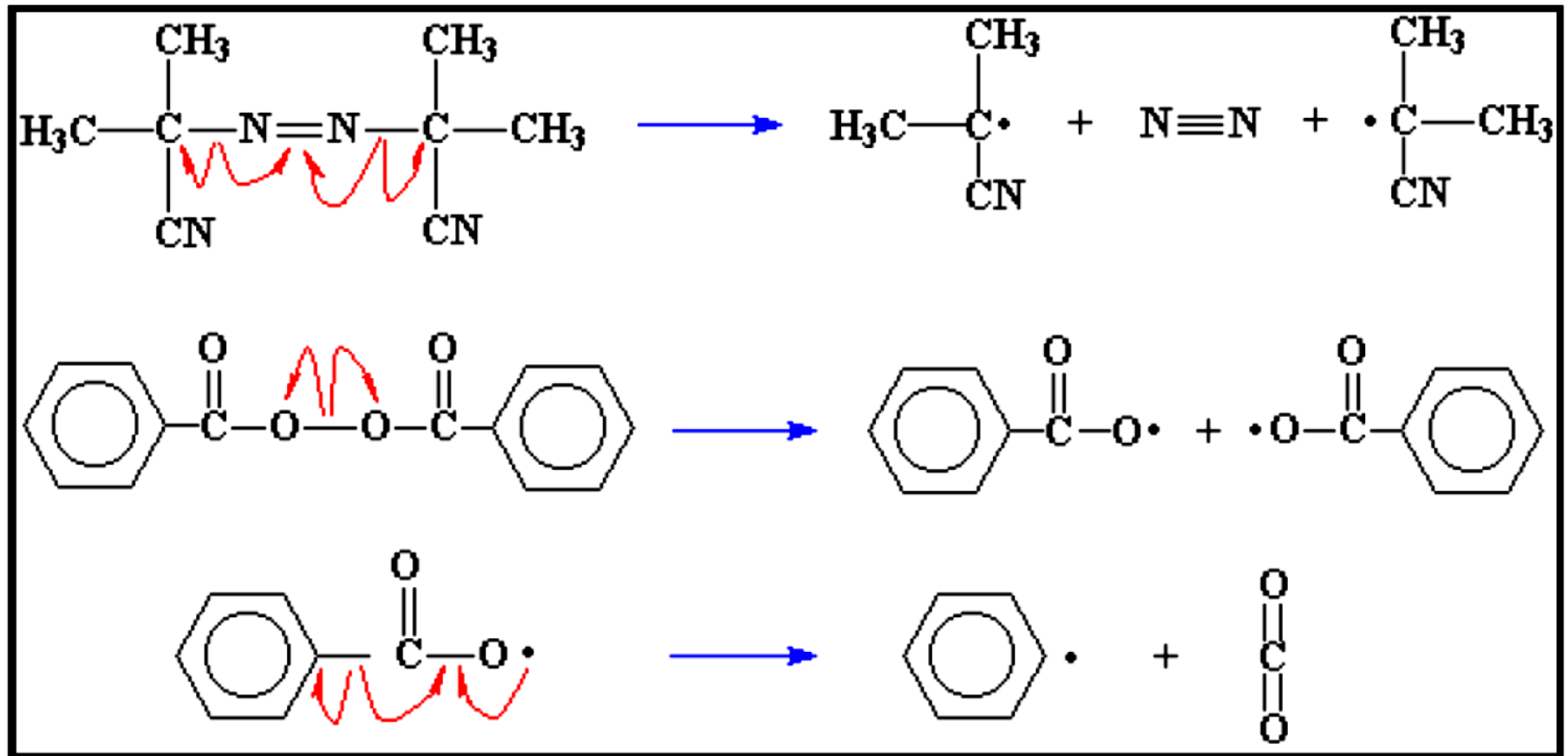


όπου K_d η σταθερά του ρυθμού θερμικής απεικοδόμησης του διεργέτη (σε s^{-1}).

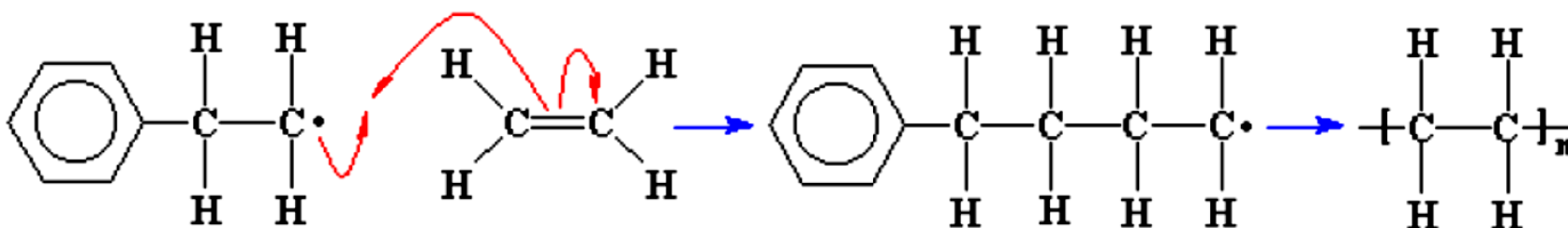
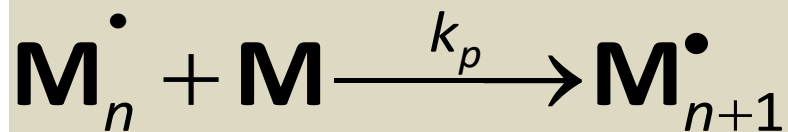
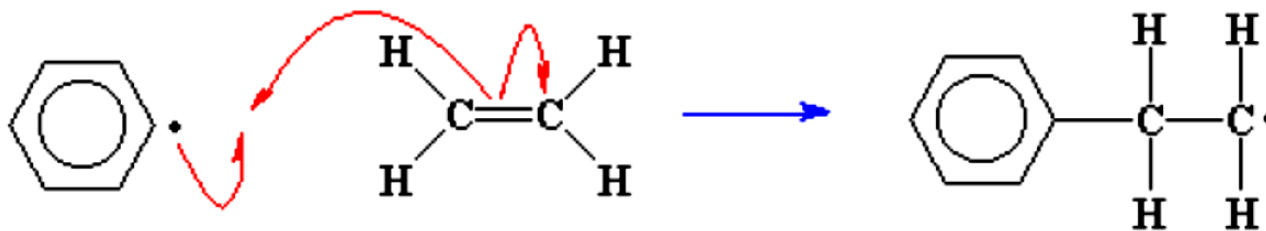
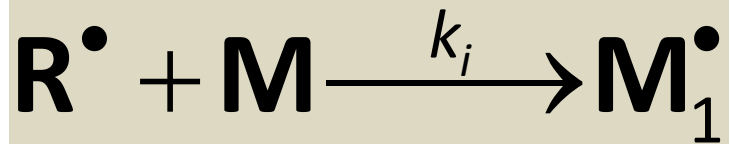


Σχήμα 2: Τυπικοί διεγέρτες

Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Έναρξη

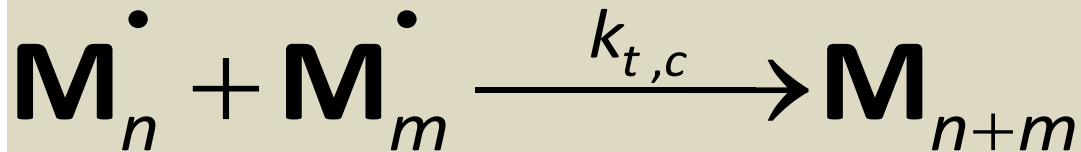


Τυπικός μηχανισμός δημιουργίας ελεύθερων ριζών.

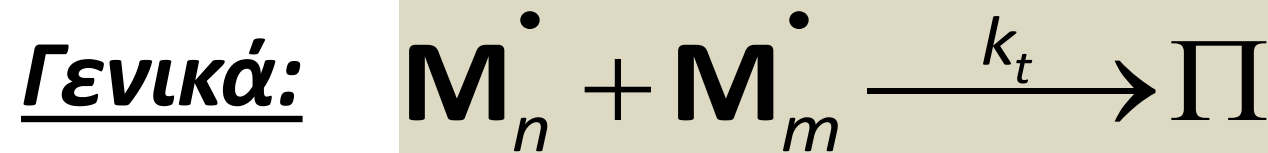
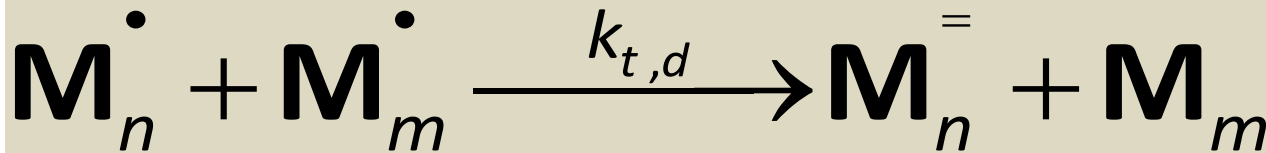


Τερματισμός

(i) Με συνένωση:



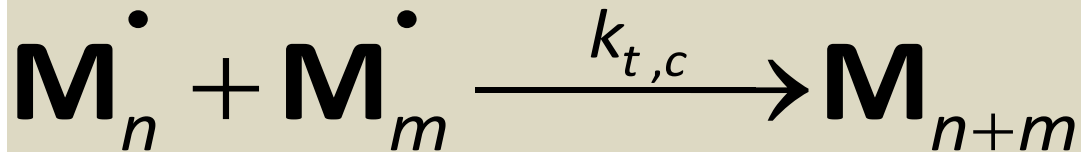
(ii) Με ανακατανομή:



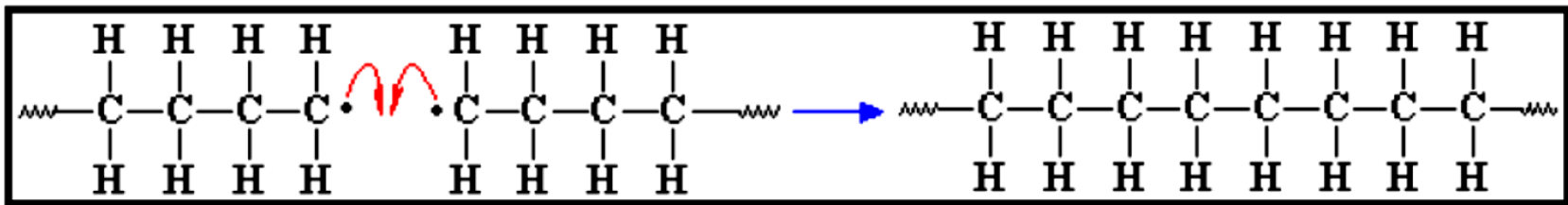
όπου $k_t = k_{t,c} + k_{t,d}$

Τερματισμός

(i) Με συνένωση:



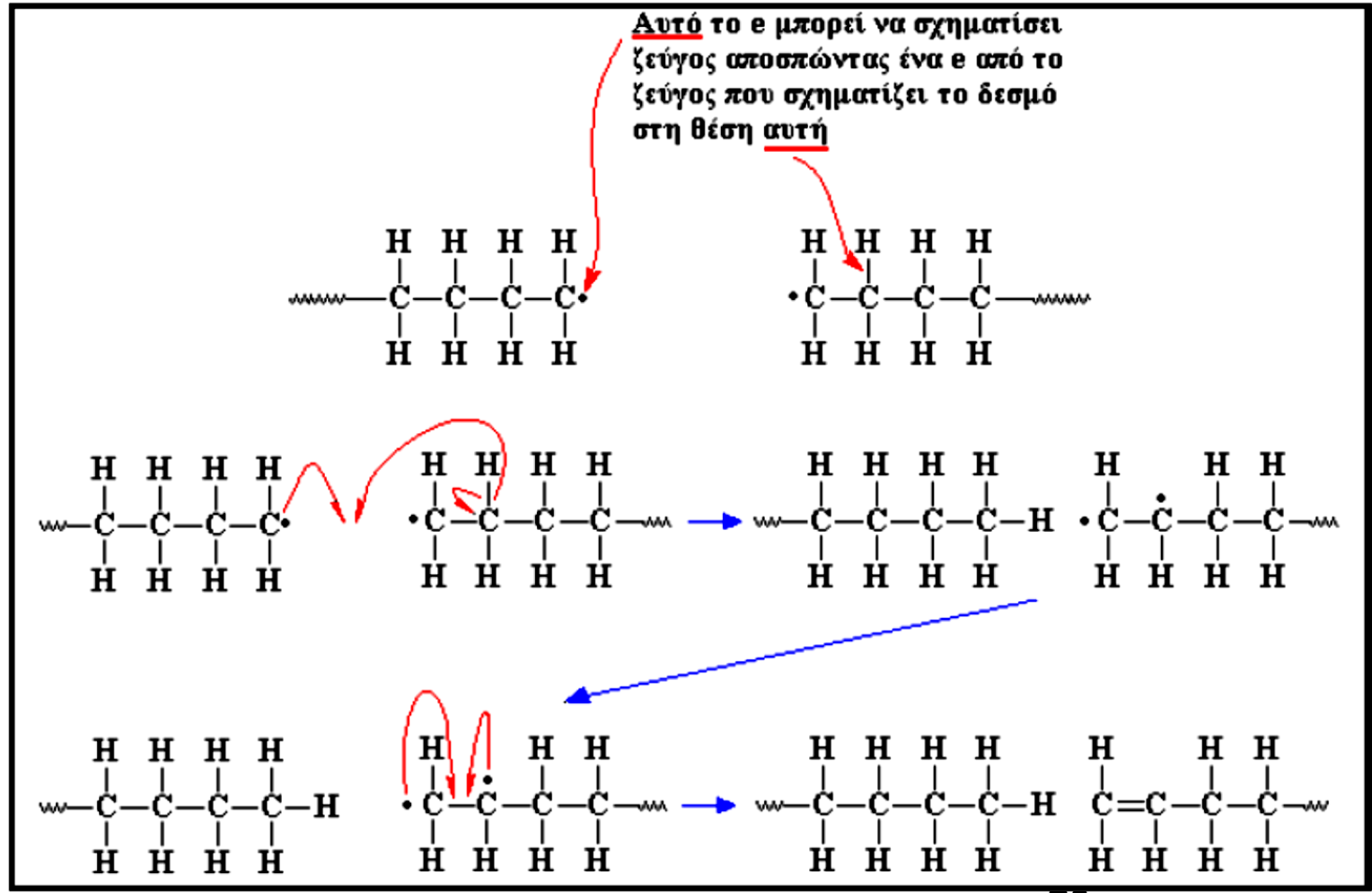
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ αντίδρασης συνδυασμού



Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Τερματισμός



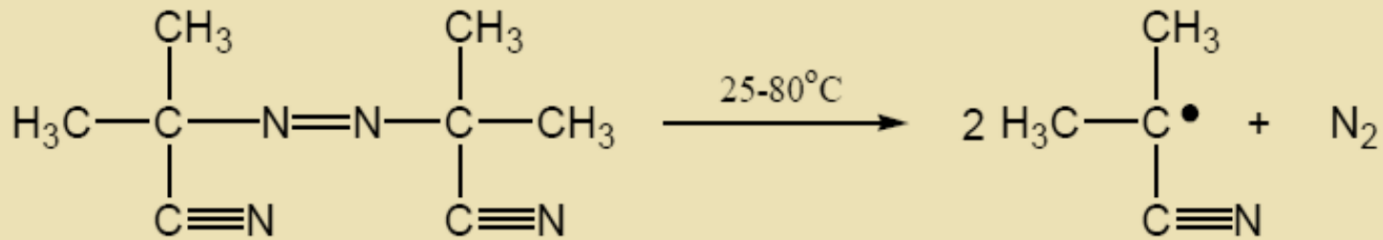
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ αντίδρασης διαφοροποίησης



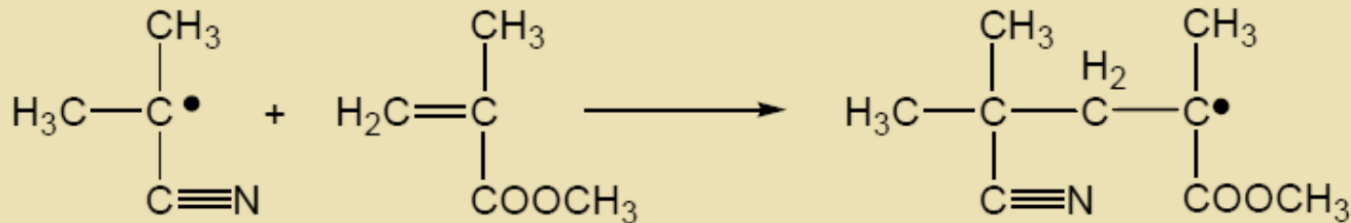
Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Παράδειγμα

Σύνθεση πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA)

Έναρξη:

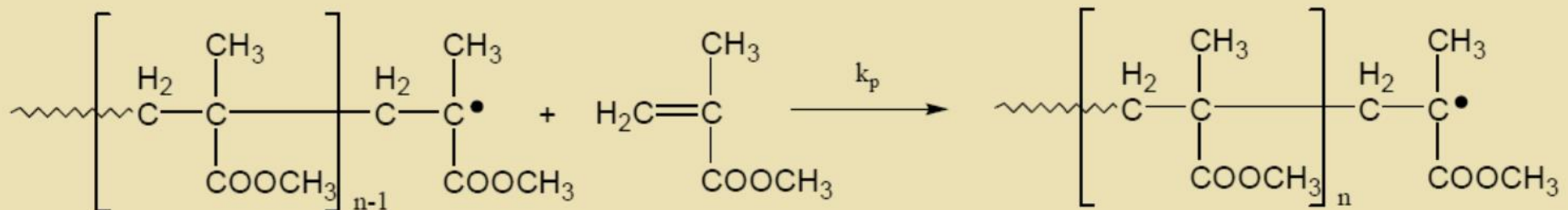


Αζω-δις-ισοβουτύλονιτρίλιο (AIBN)



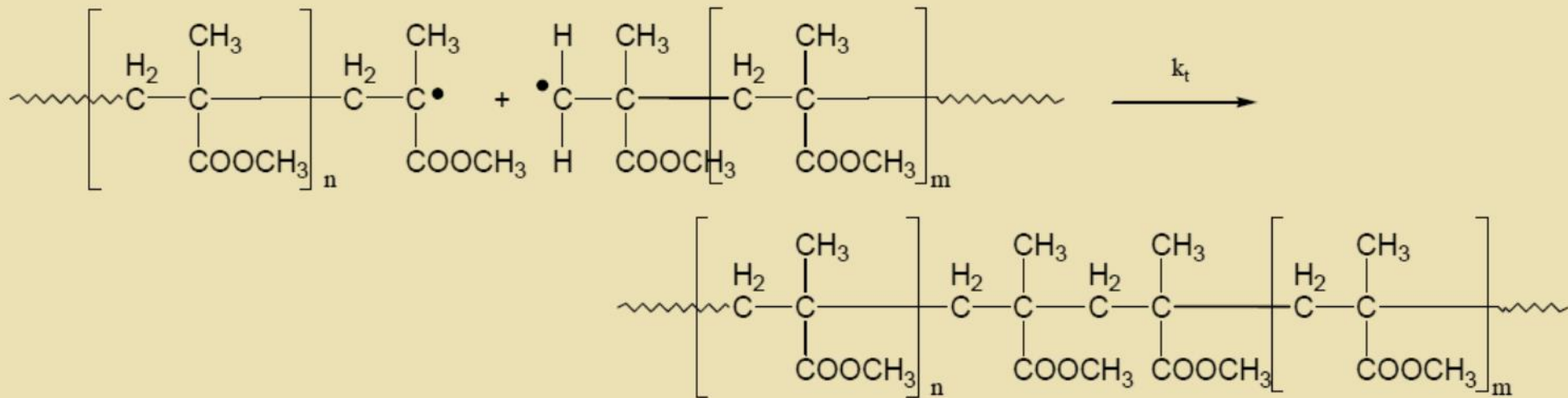
μεθακρυλικός μεθυλεστέρας

Πρόοδος:

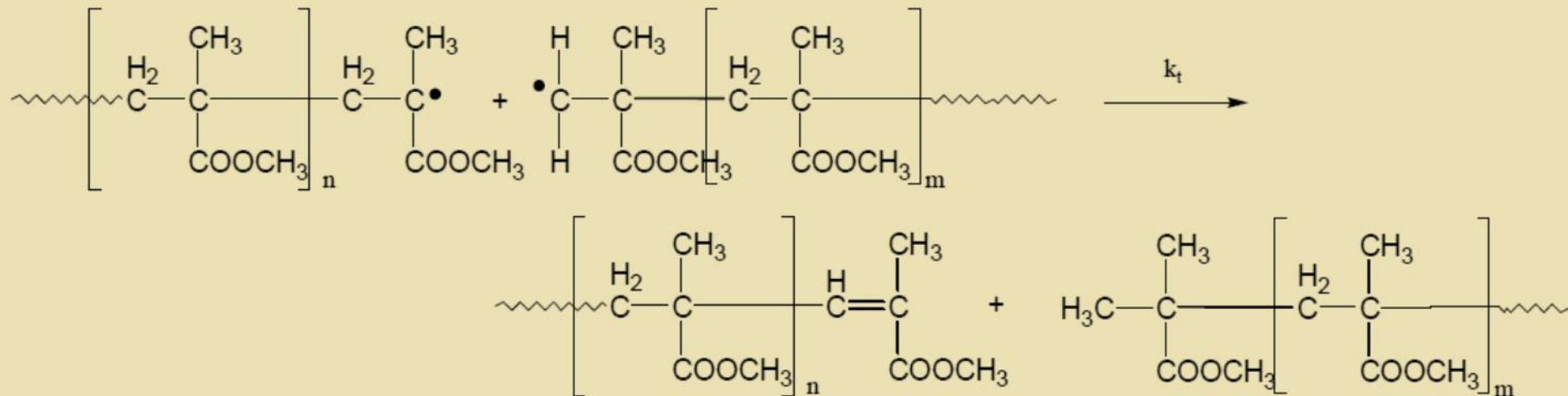


Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών-Παράδειγμα

Τερματισμός με συνένωση:

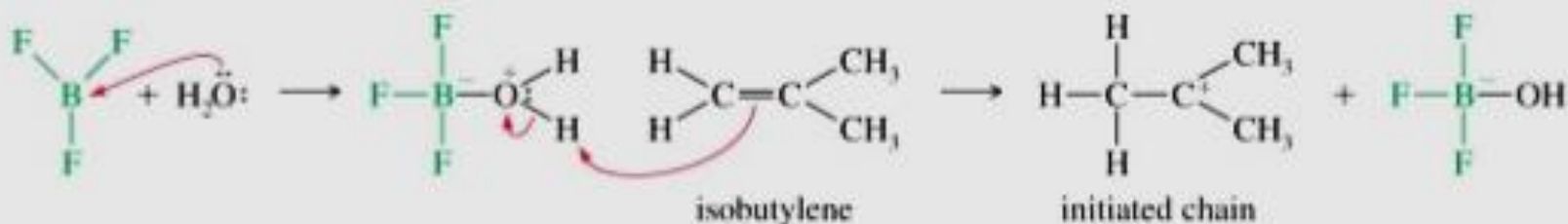


Τερματισμός με ανακατανομή:



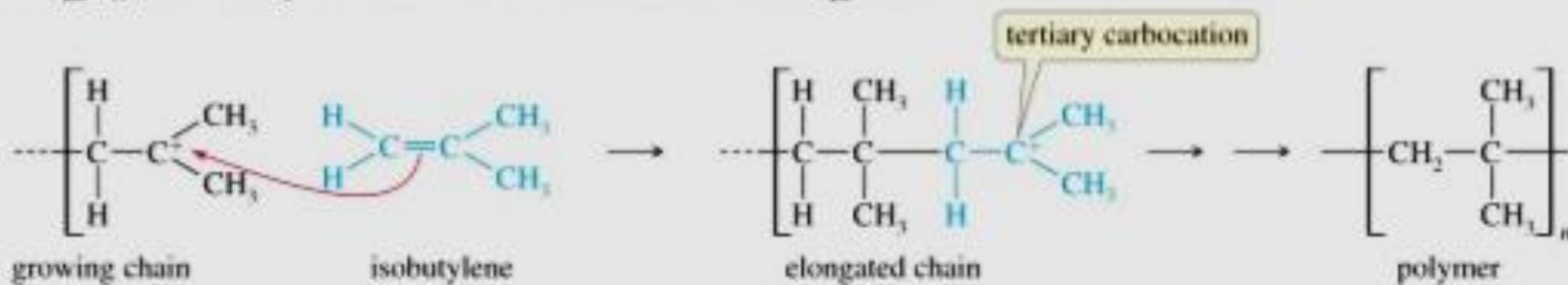
Κατιονικός Πολυμερισμός

Initiation steps: The catalyst protonates the monomer, starting the chain.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Propagation step: Another molecule of monomer adds to the chain.



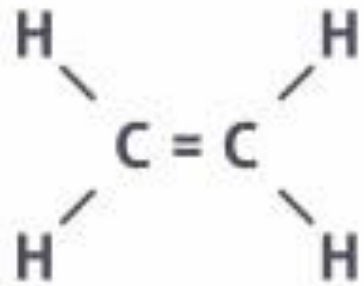
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Χαρακτηριστικά Αλυσωτού Πολυμερισμού

- *Η αντίδραση λαμβάνει χώρα με την προσθήκη μονομερούς στην συνεχώς αυξανόμενη αλυσίδα.*
- *Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται σχετικά αργά.*
- *Το μοριακό βάρος είναι ανεξάρτητο της έκτασης της αντίδρασης και συνήθως πολύ υψηλό (από την αρχή του πολυμερισμού έχουμε τη δημιουργία υψιπολυμερών)*
- *Ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης και όχι το μοριακό βάρος του πολυμερούς*
- *Στον αντιδραστήρα είναι παρόντα κυρίως μονομερή και υψιπολυμερή και μερικά μέρη αυξανόμενων αλυσίδων*

Ξεκινώντας από το πολυαιθυλένιο...

Ethylene

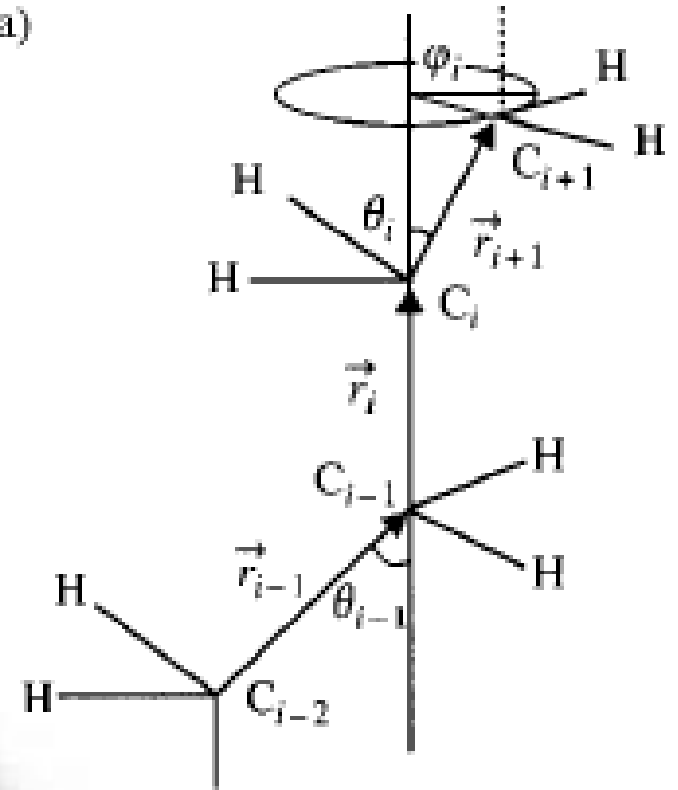


Polyethylene Polymer



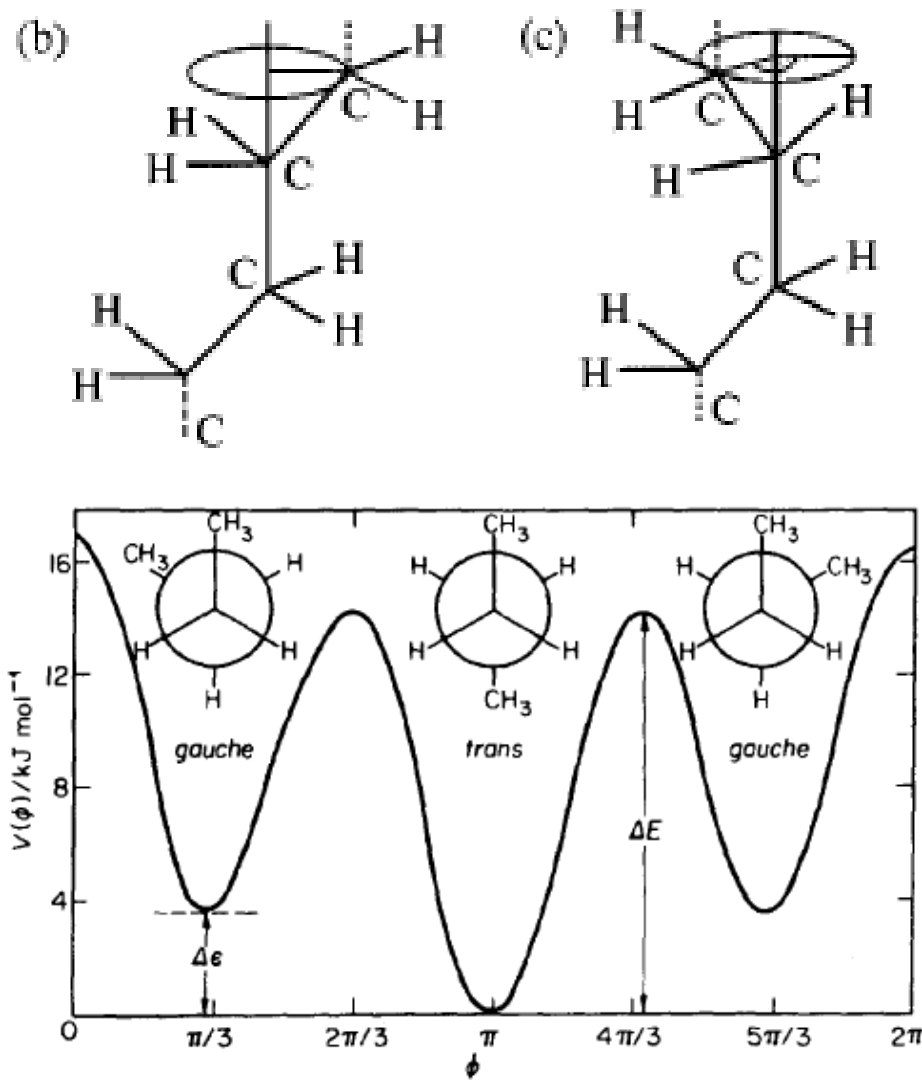
Polyethylene Chain
Carbon
Hydrogen

(a)

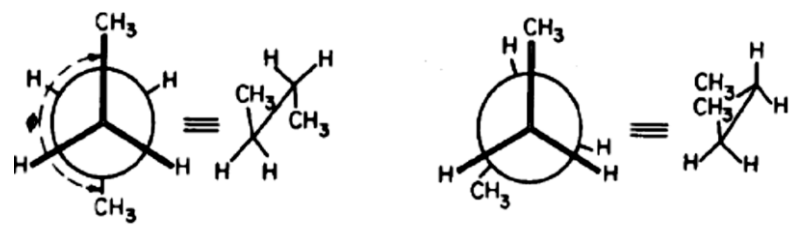


φ : δίδρη γωνία (torsion angle)

Ενέργεια διαμόρφωσης

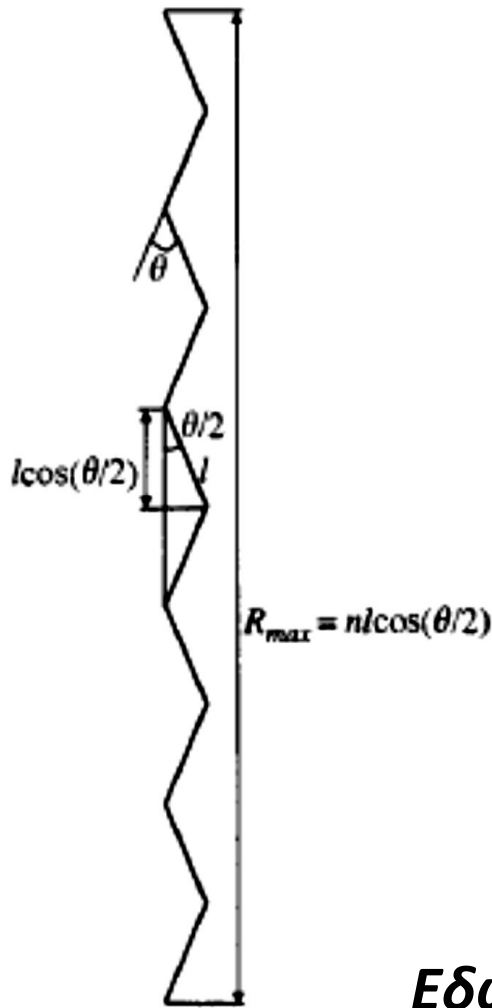


- Η κατάσταση trans $\varphi=0$ είναι η κατάσταση ελάχιστης ενέργειας
- Εμφανίζονται δύο ακόμα τοπικά ελάχιστα για $\varphi = \pm 120^\circ$ (g^+, g^-)
- Η διαφορά ενέργειας ΔE gauche-trans εκφράζει τη σχετική πιθανότητα να βρεθεί η δίεδρη γωνία στη gauche κατάσταση (εξαρτάται επίσης από γειτονικές φ_i). Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για το PE, $\Delta E = 0.8kT$.



παράσταση κατά *Newman* των δυο διατάξεων, της καλυπτικής (α) και της διαβαθμισμένης (β) για το βουτάνιο

Από άκρο σε άκρο απόσταση (end-to-end distance)



$$R_{\max} = nl \cos \frac{\theta}{2}$$

Για μακρομόριο πολυαιθυλενίου με μοριακό βάρος $M=140.000$ να υπολογισθεί η από άκρο σε άκρο απόσταση στην ζιγκ-ζαγκ διάταξη. $\rightarrow R=1277nm$

Στην πραγματικότητα τμήματα της αλυσίδας μπορούν να βρίσκονται στην *all-trans* διαμόρφωση που «σπάνε» από μια *gauche* δίεδρη γωνία: ευκαμψία!

Τυπικά λιγότεροι από 10 δεσμούς βρίσκονται στην *trans* κατάσταση κι έτσι τα συνθετικά πολυμερή εμφανίζονται ιδιαίτερα εύκαμπτα.

Εδώ R_{\max} = περίγραμμα της αλυσίδας (*contour length*)

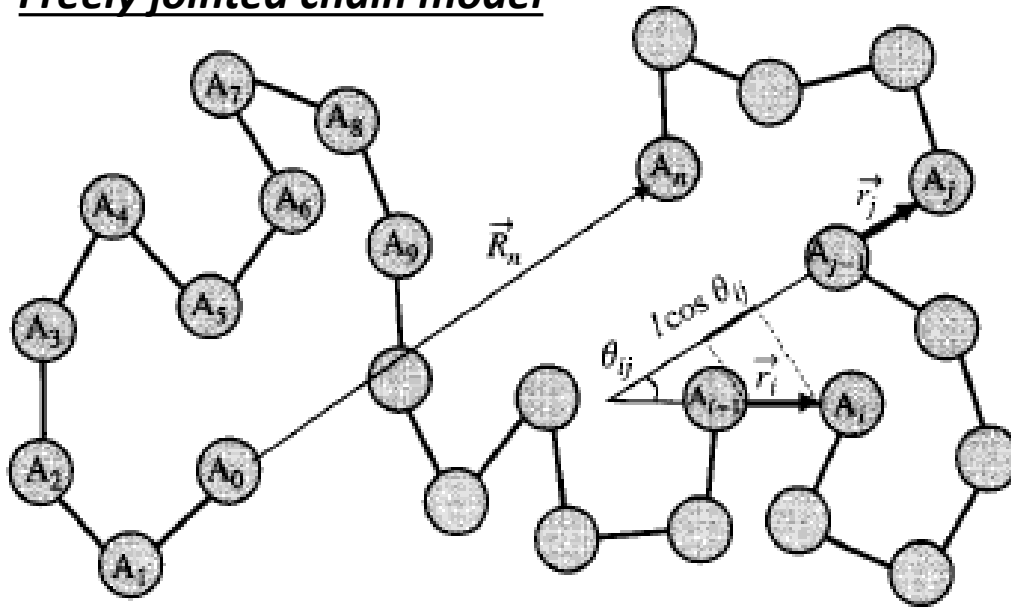
n δεσμοί, l μήκος δεσμού, θ γωνία μεταξύ δεσμών

Μέγεθος και σχήμα μακρομορίων

- *Οι ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται σημαντικά από το μέγεθος και το σχήμα των μακρομορίων σε διάλυμα ή σε τήγμα*
- *Η ευκαμψία και κατ'επέκταση οι διαμορφώσεις του μορίου επηρεάζουν τις διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας*
- *Ιδανική αλυσίδα:*
 - *Δε λαμβάνονται υπόψη αλληλεπιδράσεις μονομερών που απέχουν κατά μεγάλο αριθμό δεσμών*
 - *Αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών μονομερών δεν αποκλείονται*
 - *Αλληλεπιδράσεις που προέρχονται από στερική παρεμπόδιση δε λαμβάνονται υπόψη*
 - *Στην ιδανική αλυσίδα το πολυμερές μπορεί να διασταυρώνεται*

Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα

Freely jointed chain model



Καμία συσχέτιση ανάμεσα στις διευθύνσεις των διαφορετικών διανυσμάτων δεσμών.

Οι γωνίες θ και φ είναι ελεύθερες να περιστρέφονται

$$\langle R^2 \rangle = nl^2$$

Από άκρο σε άκρο απόσταση

$$\vec{R}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$

Κατά μέσο όρο:

$$\langle \vec{R}_n \rangle = 0$$

Μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle \vec{R}_n \cdot \vec{R}_n \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = \langle l \cos \theta_{ij} \rangle \Rightarrow \langle \vec{R}^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle$$

Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα

Freely rotating chain model

- Δεσμοί μήκους l και γωνίες δεσμών ϑ σταθερές
- Η γωνίες φ_i είναι ελεύθερες να περιστρέφονται
- Αγνοούνται οι μεταβολές του δυναμικού $U(\varphi_i)$

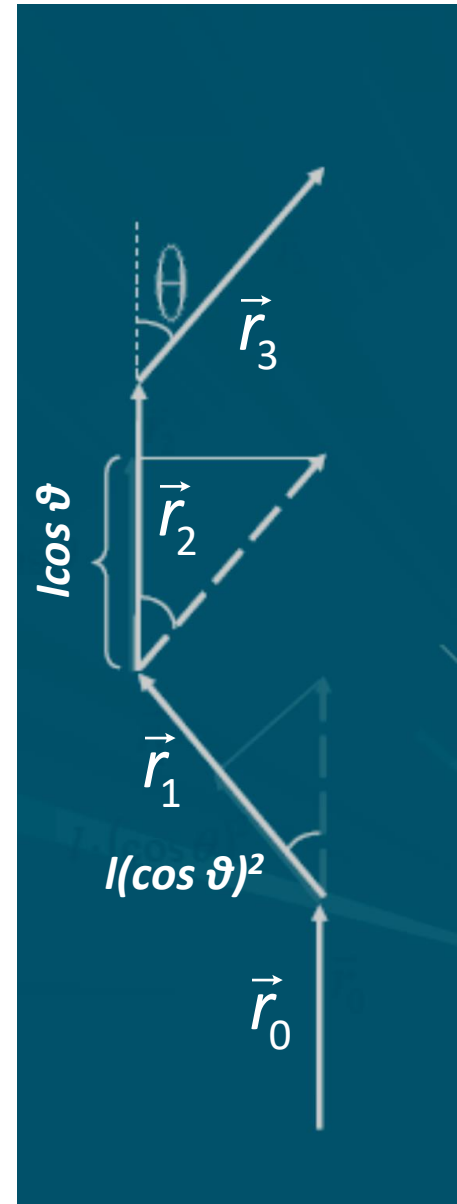
$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle \rightarrow \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle$$

Ποια είναι η συσχέτιση των \vec{r}_3, \vec{r}_0

$$\langle \vec{r}_3 \cdot \vec{r}_0 \rangle = l(\cos \theta)^2 \cdot l \cos \theta = l^2 (\cos \theta)^3$$

Και γενικά:

$$\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 (\cos \theta)^{|i-j|}$$



Ιδανική Αλυσίδα-Ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα

Άρα:

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\cos \theta)^{|i-j|}$$

Για την περίπτωση που εξετάζεται εδώ (ελεύθερα περιστρεφόμενη αλυσίδα) αποδεικνύεται ότι:

$$\langle R^2 \rangle = nl^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Στην ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα ισχύει:

$$\langle R^2 \rangle = nl^2$$

Η αναλογία με το n και το l^2 παραμένει, μόνο που προστέθηκε μια σταθερά μεγαλύτερη της μονάδας

Ιδανική Αλυσίδα-Χαρακτηριστικός λόγος Flory

Για αλληλεπιδράσεις
περιορισμένης εμβέλειας
ισχύει:

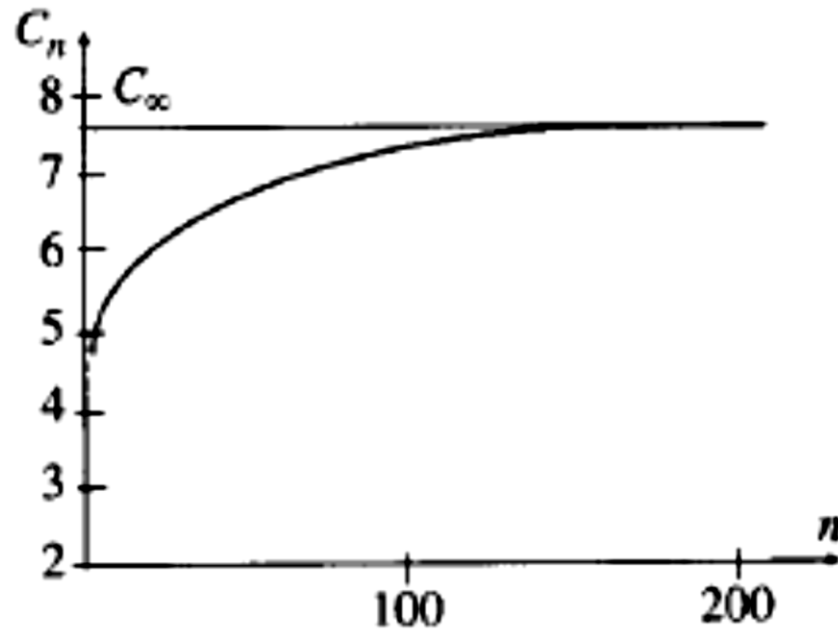
$$\lim_{|j-i| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = C'_i$$

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C'_i$$

$$\langle R^2 \rangle = n l^2 C_n, \quad C_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C'_i$$

C_n είναι ο χαρακτηριστικός λόγος του Flory και σχετίζεται με τις τοπικές αλληλεπιδράσεις (λόγω των σταθερών γωνιών και της στερικής παρεμπόδισης). Όλα τα μοντέλα για την ιδανική αλυσίδα δε λαμβάνουν υπόψη τη στερική παρεμπόδιση ανάμεσα σε μονομερή που απέχουν μεγάλο αριθμό δεσμών. Άρα στην περίπτωση αυτή $C_n \rightarrow C_\infty$: μέτρο της τοπικής δισκαμψίας!

Ιδανική Αλυσίδα-Χαρακτηριστικός λόγος Flory



| Polymer | Structure | C_∞ |
|----------------------------------|--|------------|
| 1,4-Polyisoprene (PI) | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$ | 4.6 |
| 1,4-Polybutadiene (PB) | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$ | 5.3 |
| Polypropylene (PP) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$ | 5.9 |
| Poly(ethylene oxide) (PEO) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ | 6.7 |
| Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) | $-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$ | 6.8 |
| Polyethylene (PE) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ | 7.4 |
| Poly(methyl methacrylate) (PMMA) | $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$ | 9.0 |
| Atactic polystyrene (PS) | $-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$ | 9.5 |

$$\langle R^2 \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \cos \theta_{ij} \rangle = l^2 \sum_{i=1}^n C_i = nl^2 C_\infty$$

Για το μοντέλο που εξετάζεται:

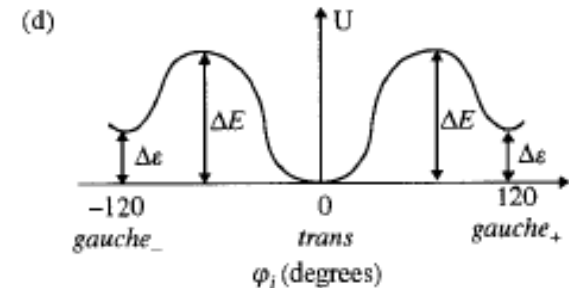
$$C_\infty = \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$$

Για $\theta=68^\circ$, $C_\infty \approx 2$

Ιδανική Αλυσίδα-Αλυσίδα με περιορισμούς στην περιστροφή

- Δεσμοί μήκους l και γωνίες δεσμών ϑ σταθερές
- Η γωνίες φ_i είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους, αλλά περιορίζονται από το δυναμικό $U(\varphi_i)$
- Δεν αγνοούνται οι μεταβολές του δυναμικού $U(\varphi_i)$
- Η μεταβολές σχετίζονται με διαφορές στις αποστάσεις μεταξύ ατόμων και άρα με τις αντίστοιχες αλληλεπιδράσεις.
- Πιθανότητα γωνίας φ_i ανάλογη του παράγοντα Boltzmann $e^{-U(\varphi_i)/kT}$
- Οι περισσότερες διέδρες γωνίες είναι σε κατάσταση χαμηλής ενέργειας κοντά στα ελάχιστα, αλλά για συνήθεις θερμοκρασίες επιτρέπονται και καταστάσεις υψηλότερης ενέργειας.
- Ο παράγοντας Boltzmann εξασφαλίζει οι καταστάσεις αυτές να εμφανίζονται με μικρότερη πιθανότητα

Hindered rotation model



$$\langle R^2 \rangle = C_\infty l^2 n,$$

$$C_\infty = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle} \right),$$

$$\langle \cos \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp(-U(\varphi)/kT) d\varphi}.$$

Μέση τιμή λαμβάνοντας υπόψη τις αντίστοιχες πιθανότητες από τους παράγοντες Boltzmann $e^{-U(\varphi_i)/kT}$

- Δεσμοί μήκους l και γωνίες δεσμών ϑ σταθερές
- Λαμβάνεται υπόψη το δυναμικό $U(\varphi_i)$
- Οι γωνίες φ_i δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους και η πιθανότητα μιας γωνίας φ_i εξαρτάται από τις τιμές των γειτονικών γωνιών
- Για σχετικά μεγάλο φράγμα *trans-gauche*, $\Delta\varepsilon \gg kT$, η φ_i παίρνει ελάχιστες τιμές (t, g_+, g_-)
- Στο RIS το μόριο μπορεί να βρεθεί σε διακριτές καταστάσεις της δίδερης γωνίας με ελάχιστη $U(\varphi_i)$
- Για πολυμερές με n δεσμούς έχουμε $n-2$ δίδερες γωνίες με καταστάσεις (t, g_+, g_-)
- Το σύνολο των πιθανών καταστάσεων είναι 3^{n-2}
- Π.χ για το πεντάνιο με $n=4$ έχουμε 9 καταστάσεις:

$tt, tg_+, tg_-, g_+t, g_-t, g_+g_+, g_+g_-, g_-g_+, g_-g_-.$

Όχι ισοπίθανες

- Οι σχετικές πιθανότητες των καταστάσεων γειτονικών γωνιών λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του C_∞ (μεγαλύτερο C_∞)

Ιδανική Αλυσίδα-Μοντέλα Συνοπτικά

Table 2.2 Assumptions and predictions of ideal chain models: FJC, freely jointed chain; FRC, freely rotating chain; HR, hindered rotation; RIS, rotational isomeric state

| Models | FJC | FRC | HR | RIS |
|-----------------------------|-------|---|---|-------------|
| Bond length l | Fixed | Fixed | Fixed | Fixed |
| Bond angle θ | Free | Fixed | Fixed | Fixed |
| Torsion angle φ | Free | Free | Controlled by $U(\varphi)$ | $t, g+, g-$ |
| Next φ independent? | Yes | Yes | Yes | No |
| C_∞ | 1 | $\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}$ | $\left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}\right) \left(\frac{1 + \langle \cos \varphi \rangle}{1 - \langle \cos \varphi \rangle}\right)$ | Specific |

- Κινούμενοι από αριστερά προς τα δεξιά στα μοντέλα λαμβάνεται υπόψη η αλυσίδα σε μεγαλύτερη λεπτομέρεια.
- Οδηγούμαστε έτσι σε πιο ρεαλιστική περιγραφή
- Υπεισέρχονται περισσότεροι περιορισμοί
- Η αλυσίδα γίνεται περισσότερο δύσκαμπτη γεγονός που αντικατοπτρίζεται στην αύξηση του C_∞

Experimental and theoretical estimates of the characteristic ratio (C) for polyethylene at 140°C.

| Method | Comments | C |
|-------------------------|-------------------------------|---------|
| Experimental assessment | | 6.7±0.1 |
| Freely jointed chain | | 1 |
| Freely rotating chain | | 2 |
| Independent torsions | $\phi = 60, 180, 300^\circ$ | 3.4 |
| Independent torsions | $\phi = 67, 180, 293^\circ$ | 4.3 |
| Interdependent torsions | GG' excluded | 9.0 |
| Interdependent torsions | GG' disfavoured by 5.4 kJ/mol | 7.5 |

Να υπολογισθεί η C_∞ για PE στους 140°C, θεωρώντας $\theta=70.53^\circ$, $\phi=0, \pm 120^\circ$, $U_t=0$ και $U_g=0.5$ kcal/mol. Δίνεται $k_B=0.001987$ kcal/mol K. ($C_\infty=3.14$)

Ιδανική Αλυσίδα-Στατιστικό στοιχείο Kuhn

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths, and molar masses of Kuhn monomers for common polymers

| Polymer | Structure | C_∞ | b (Å) | ρ (g cm ⁻³) | M_0 (g mol ⁻¹) |
|----------------------------------|--|------------|---------|------------------------------|------------------------------|
| 1,4-Polyisoprene (PI) | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$ | 4.6 | 8.2 | 0.830 | 113 |
| 1,4-Polybutadiene (PB) | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$ | 5.3 | 9.6 | 0.826 | 105 |
| Polypropylene (PP) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$ | 5.9 | 11 | 0.791 | 180 |
| Poly(ethylene oxide) (PEO) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ | 6.7 | 11 | 1.064 | 137 |
| Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) | $-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$ | 6.8 | 13 | 0.895 | 381 |
| Polyethylene (PE) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ | 7.4 | 14 | 0.784 | 150 |
| Poly(methyl methacrylate) (PMMA) | $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$ | 9.0 | 17 | 1.13 | 655 |
| Atactic polystyrene (PS) | $-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$ | 9.5 | 18 | 0.969 | 720 |

Μια ενοποιημένη περιγραφή όλων των ιδανικών αλυσίδων προκύπτει μέσω της ισοδύναμης ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας. Με άλλα λόγια η ιδανική αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί ως μια ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα εφόσον είναι αρκετά μεγάλη σε σχέση με την εμβέλεια των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας.

*Η νέα αλυσίδα αποτελείται από N δεσμούς μήκους b με τους γειτονικούς δεσμούς να μην εμφανίζουν συσχέτιση (non-correlated). → **Ελεύθερα συνδεδεμένη αλυσίδα***

Ιδανική Αλυσίδα-Στατιστικό στοιχείο Kuhn

- Η ισοδύναμη αλυσίδα έχει την ίδια $\langle R^2 \rangle$ και την ίδια μέγιστη από άκρο σε άκρο απόσταση R_{max}
- Αντί για n δεσμούς μήκους l μεταξύ πραγματικών μονομερών (με όλους τους περιορισμούς για τα θ και φ) έχει N ελεύθερα συνδεδεμένους δεσμούς μήκους b (μήκος Kuhn)



$$\left. \begin{aligned} R_{max} &= Nb \\ \langle R^2 \rangle &= nl^2 C_{\infty} = Nb^2 \end{aligned} \right\} \longrightarrow b = \frac{\langle R^2 \rangle}{R_{max}} = \frac{nl^2 C_{\infty}}{R_{max}}$$

Ιδανική Αλυσίδα-Στατιστικό στοιχείο Kuhn

Table 2.1 Characteristic ratios, Kuhn lengths, and molar masses of Kuhn monomers for common polymers

| Polymer | Structure | C_∞ | b (Å) | ρ (g cm ⁻³) | M_0 (g mol ⁻¹) |
|----------------------------------|--|------------|---------|------------------------------|------------------------------|
| 1,4-Polyisoprene (PI) | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3))-$ | 4.6 | 8.2 | 0.830 | 113 |
| 1,4-Polybutadiene (PB) | $-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2)-$ | 5.3 | 9.6 | 0.826 | 105 |
| Polypropylene (PP) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3))-$ | 5.9 | 11 | 0.791 | 180 |
| Poly(ethylene oxide) (PEO) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ | 6.7 | 11 | 1.064 | 137 |
| Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) | $-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)-$ | 6.8 | 13 | 0.895 | 381 |
| Polyethylene (PE) | $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ | 7.4 | 14 | 0.784 | 150 |
| Poly(methyl methacrylate) (PMMA) | $-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))-$ | 9.0 | 17 | 1.13 | 655 |
| Atactic polystyrene (PS) | $-(\text{CH}_2\text{CHC}_6\text{H}_5)-$ | 9.5 | 18 | 0.969 | 720 |

Υπολογισμός μήκους Kuhn για το PE $\rightarrow b=14 \text{ \AA}$, $\vartheta=68^\circ$

$$b = \frac{C_\infty n l^2}{R_{\max}} = \frac{C_\infty n l^2}{n l \cos \frac{\theta}{2}}$$

- Αλυσίδες με μεγάλο μήκος Kuhn: άκαμπτες
- Για αλυσίδα με πλήρη ακαμψία: $b=R_{\max}$
- Στον πίνακα M_0 είναι το MB που αντιστοιχεί στο μονομερές Kuhn

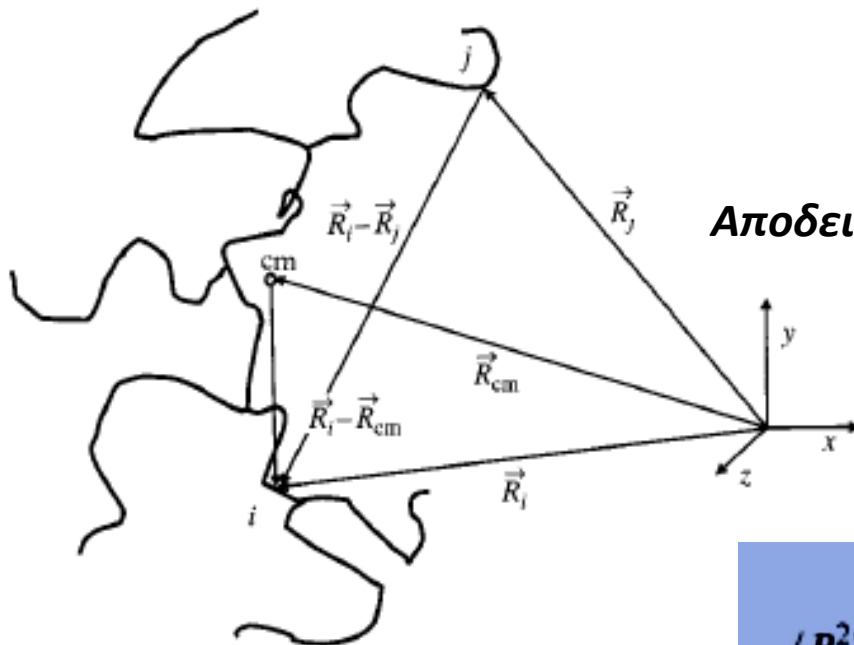
Γυροσκοπική ακτίνα

Η απόσταση από άκρο σε άκρο των μακρομοριακών αλυσίδων είναι δύσκολο να μετρηθεί πειραματικά. Επίσης, σε ειδικές κατηγορίες πολυμερών (χτένες, δενδρομερή, κ.λ.π.) δεν είναι καν δυνατό να οριστεί. Για τους λόγους αυτούς, ένας χρήσιμος τρόπος χαρακτηρισμού των διαστάσεων των μακρομοριακών αλυσίδων είναι μέσω της απόστασης όλων των μονομερών από το κέντρο μάζας.

$$R_g^2 \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_{\text{cm}})^2.$$

Μέση τετραγωνική απόσταση μονομερούς (σε δεδομένη διαμόρφωση) από το κέντρο μάζας της αλυσίδας

Όπου
$$\vec{R}_{\text{cm}} \equiv \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{R}_j.$$



Αποδεικνύεται ότι:

$$R_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2.$$

Για πολυμερή ή άλλα «αντικείμενα» μεταβλητού σχήματος:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{\text{cm}})^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_j)^2 \rangle.$$

Γυροσκοπική ακτίνα

Για γραμμική ιδανική αλυσίδα αποδεικνύεται ότι:

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{b^2 N}{6} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6}.$$

ενώ για ραβδοειδές πολυμερές:

$$R_g^2 = \frac{N^2 b^2}{12} = \frac{L^2}{12}.$$

Ποια η πυκνότητα πολυμερούς με $M=2.6 \times 10^7$ g/mol και $R_g=450$ Å

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M / N_A}{(4/3)\pi R_g^3} = 0.113 \text{ g / cm}^3$$

Διαλύματα Πολυμερών

Τι καθορίζει τη συμπεριφορά σε διάλυμα?

Πραγματική αλυσίδα: Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-μονομερούς
+

Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-διαλύτη

Καλός διαλύτης: Οι δεύτερες είναι περισσότερο ευνοϊκές από τις πρώτες, διόγκωση της αλυσίδας (που περιορίζεται από την εντροπία)

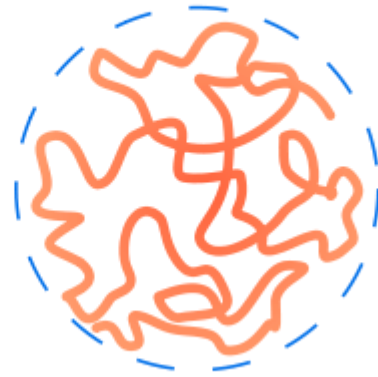
Θ-διαλύτης (θ-θερμοκρασία): Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-μονομερούς ισοδύναμες με μονομερούς-διαλύτη → Ιδανική Αλυσίδα. Κάτω από τη θερμοκρασία θ, υπερισχύουν οι απώσεις μονομερούς διαλύτη (διαχωρισμός φάσεων, καθίζηση)

Κακός διαλύτης: Αλληλεπιδράσεις μονομερούς-μονομερούς πιο ευνοϊκές από τις μονομερούς-διαλύτη → Σφαιρικό σχήμα για να ελαχιστοποιήσει τις αλληλεπιδράσεις μονομερούς-διαλύτη

Διαλύματα Πολυμερών



Καλός διαλύτης



Θ -διαλύτης



Κακός διαλύτης

Πως θα προσδιορίζατε την από άκρο σε άκρο απόσταση μιας πολυμερικής αλυσίδας σε τήγμα???

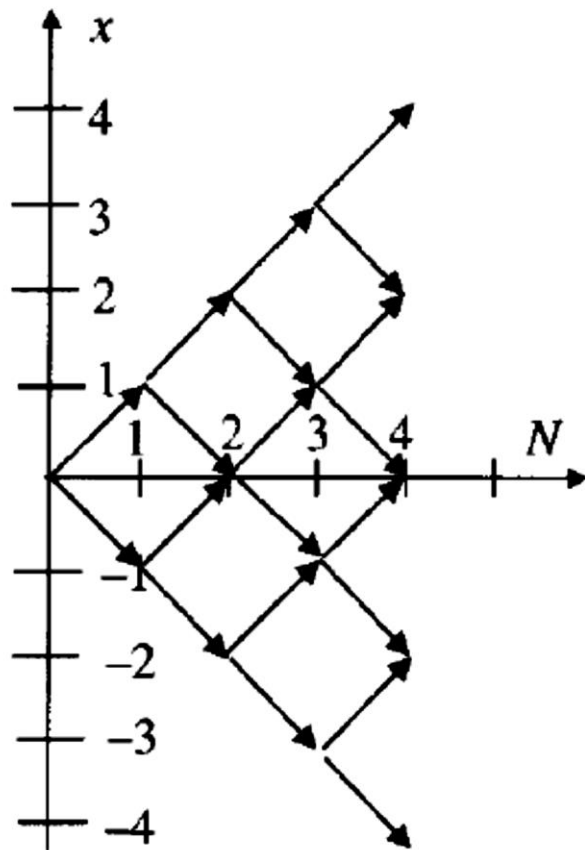
Κατανομή της από άκρο σε άκρο απόστασης-ιδανική αλυσίδα

- *Κάθε δυνατή διαμόρφωση της ιδανικής αλυσίδας μπορεί να θεωρηθεί τυχαίος περίπατος*
- *Τυχαίος περίπατος είναι η διαδρομή που ακολουθεί ένα σωματίδιο πραγματοποιώντας τυχαία βήματα.*
- *Αν τα βήματα είναι συγκεκριμένου μήκους και η κατεύθυνση καθενός είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση όλων των προηγούμενων η τροχιά που διαγράφει μπορεί να θεωρηθεί ως η διαμόρφωση μιας ιδανικής αλυσίδας.*

Τυχαίος περίπατος σε μια διάσταση:

- *Κίνηση αριστερά ή δεξιά.*
- *Ψάχνουμε τους διαφορετικούς τρόπους (τροχιές) ώστε μετά από N βήματα να βρεθούμε από την αρχή των αξόνων στη θέση x $W(N,x)$.*
- *Ο αριθμός αυτός αντιστοιχεί στον αριθμό των διαμορφώσεων της ιδανικής αλυσίδας, ώστε να βρεθεί το άκρο της στη θέση x .*

Κατανομή της από άκρο σε άκρο απόστασης-ιδανική αλυσίδα



Τυχαίος περίπατος 4-βημάτων

| | $N=1$ | $N=2$ | $N=3$ | $N=4$ |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| $x=-4$ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $x=-3$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x=-2$ | 0 | 1 | 0 | 4 |
| $x=-1$ | 1 | 0 | 3 | 0 |
| $x=0$ | 0 | 2 | 0 | 6 |
| $x=1$ | 1 | 0 | 3 | 0 |
| $x=2$ | 0 | 1 | 0 | 4 |
| $x=3$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x=4$ | 0 | 0 | 0 | 1 |

Αριθμός τροχιών $W(N,x)$ σε τυχαίο περίπατο N βημάτων ο οποίος οδηγεί στη θέση x

Τυχαίος Περίπατος

| | $N=1$ | $N=2$ | $N=3$ | $N=4$ |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| $x=-4$ | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $x=-3$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x=-2$ | 0 | 1 | 0 | 4 |
| $x=-1$ | 1 | 0 | 3 | 0 |
| $x=0$ | 0 | 2 | 0 | 6 |
| $x=1$ | 1 | 0 | 3 | 0 |
| $x=2$ | 0 | 1 | 0 | 4 |
| $x=3$ | 0 | 0 | 1 | 0 |
| $x=4$ | 0 | 0 | 0 | 1 |

Για N_+ βήματα δεξιά και N_- βήματα αριστερά ισχύει:

$$W(N, x) = \frac{(N_+ + N_-)!}{N_+! N_-!} = \frac{N!}{[(N+x)/2]! [(N-x)/2]!}$$

όπου $N=N_+ + N_-$ και $x=N_+ - N_-$

Άρα:

$$N_+ = (N+x)/2, N_- = (N-x)/2$$

Πιθανότητα να βρεθούμε στη θέση x μετά από N βήματα:

$$\frac{W(N, x)}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{[(N+x)/2]! [(N-x)/2]!}$$

όπου 2^N ο συνολικός αριθμός των διαδρομών (ισοπίθανων)

Τυχαίος Περίπατος

Αποδεικνύεται ότι για $x \ll N$ η κατανομή της πιθανότητας είναι:

$$\frac{W(N, x)}{2^N} \cong \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right) \text{ Κατανομή Gauss}$$

Η μέση τιμή του τετραγώνου της απόστασης:

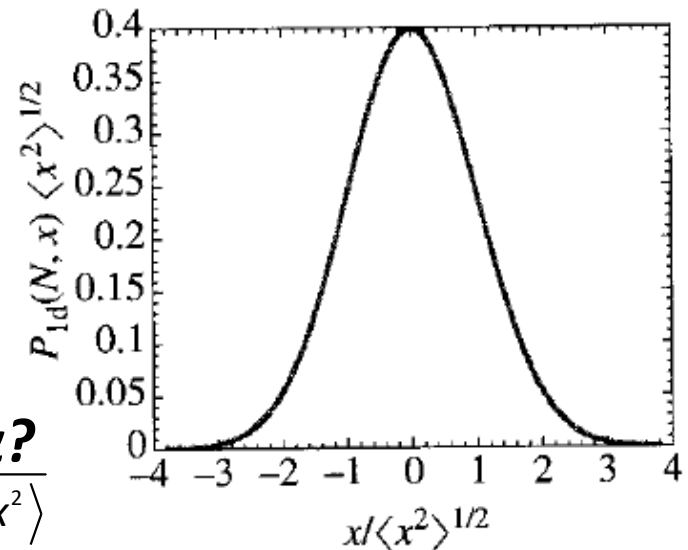
$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P_{1d}(N, x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right) dx = N$$

Άρα η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας είναι:

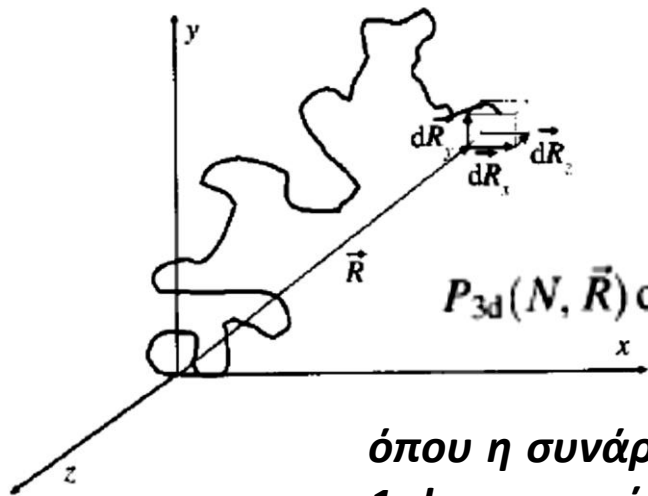
$$P_{1d}(N, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right)$$

Ποια είναι η θέση με τη μέγιστη πιθανότητα?

Μέγιστο στο $x=0$ και ταχεία μείωση σε αποστάσεις $x > \sqrt{\langle x^2 \rangle}$



Γενίκευση στις τρεις διάστάσεις



Πιθανότητα περιπάτου να ξεκινάει από την αρχή των αξόνων και να καταλήγει μετά από N βήματα, μήκους b το καθένα εντός του στοιχειώδους όγκου $dR_x dR_y dR_z$ με διάνυσμα θέσης \vec{R} είναι:

$$P_{3d}(N, \vec{R}) dR_x dR_y dR_z = P_{1d}(N, R_x) dR_x P_{1d}(N, R_y) dR_y P_{1d}(N, R_z) dR_z.$$

όπου η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας είναι γινόμενο των επιμέρους 1-d κατανομών, αφού αυτές είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους.

Η μέση τετραγωνική απόσταση προκύπτει από τις επιμέρους μέσες τετραγωνικές αποστάσεις των τριων ανεξάρτητων τυχαίων περιπάτων:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = Nb^2.$$

όπου: $\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle = \frac{Nb^2}{3}$ λόγω ισοδυναμίας των τριών αξόνων.

Γενίκευση στις τρεις διάστάσεις

$$\begin{aligned}\text{Άρα: } P_{3d}(N, \vec{R}) &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)}{2Nb^2}\right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{R}^2}{2Nb^2}\right).\end{aligned}$$

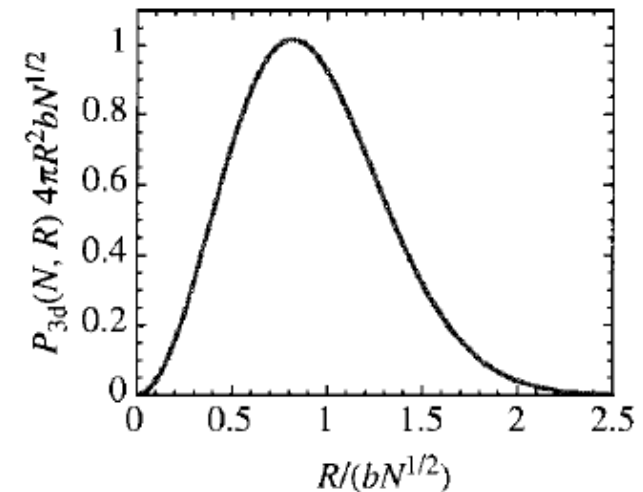
Ποια είναι η θέση με τη μέγιστη πιθανότητα?
Μέγιστο στο $\langle \vec{R} \rangle = 0$

Μας ενδιαφέρει η μέση απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας ανεξάρτητα από την κατεύθυνση του διανύσματος αυτού. Άρα ζητάμε την πιθανότητα το άκρο της αλυσίδας να βρεθεί σε σφαιρικό κέλυφος όγκου $4\pi R^2 dR$ και ακτίνας ανάμεσα στο R και $R+dR$

$$P_{3d}(N, R) 4\pi R^2 dR = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi Nb^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) R^2 dR$$

Ποια είναι η θέση του μεγίστου? $R=(2N/3)^{1/2}b$

Η προσέγγιση αυτή ισχύει για από άκρο σε άκρο αποστάσεις πολύ μικρότερες από $R_{\max}=Nb$.



Ελεύθερη ενέργεια της ιδανικής αλυσίδας

Εντροπία: $S(N, \vec{R}) = k \ln \Omega(N, \vec{R})$.

όπου $\Omega(N, \vec{R})$ ο αριθμός των διαμορφώσεων της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας με N μονομερή και από άκρο σε άκρο απόσταση \vec{R} .

Η συνάρτηση κατανομής πιθανότητας είναι: $P_{3d}(N, \vec{R}) = \frac{\Omega(N, \vec{R})}{\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R}}$.

$$S(N, \vec{R}) = k \ln P_{3d}(N, \vec{R}) + k \ln \left[\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R} \right].$$

και αντίστοιχα η εντροπία: $S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + \frac{3}{2}k \ln \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right) + k \ln \left[\int \Omega(N, \vec{R}) d\vec{R} \right]$.

Οι δύο τελευταίοι όροι εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των μονομερών και επομένως συμβολίζονται ως $S(N, 0)$.

Άρα: $S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + S(N, 0)$

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz της αλυσίδας: $F(N, \vec{R}) = U(N, \vec{R}) - TS(N, \vec{R})$.

Η εσωτερική ενέργεια $U(N, \vec{R})$ της ιδανικής αλυσίδας είναι ανεξάρτητη από την από άκρο σε άκρο απόσταση μιας και τα μονομερή δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Ελαστικότητα εντροπικής φύσης

Ελεύθερη ενέργεια Helmholtz της αλυσίδας:

$$F(N, \vec{R}) = \frac{3}{2}kT \frac{\vec{R}^2}{Nb^2} + F(N, 0)$$

όπου

$$F(N, 0) = U(N, 0) - TS(N, 0)$$

η ελεύθερη ενέργεια της αλυσίδας με τα δύο άκρα στο ίδιο σημείο (αυτή είναι η περίπτωση για το μεγαλύτερο αριθμό διαμορφώσεων όπως έδειξε η προηγούμενη ανάλυση)

- Ο αριθμός των διαμορφώσεων μειώνεται αυξάνομένης της από άκρο σε άκρο απόσταση, με αποτέλεσμα τη μείωση της εντροπίας και την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας.
- Εντροπική ελαστικότητα της ιδανικής αλυσίδας που ικανοποιεί το νόμο του Hooke.
- Προκειμένου η αλυσίδα να κρατηθεί σε από άκρο σε άκρο απόσταση \vec{R} , απαιτείται δύναμη ανάλογη της απόστασης. Για παράδειγμα για να κρατηθεί η αλυσίδα σε απόσταση R_x στον άξονα x , απαιτείται δύναμη:

$$f_x = \frac{\partial F(N, \vec{R})}{\partial R_x} = \frac{3kT}{Nb^2} R_x. \quad \text{Ή γενικά:} \quad \vec{f} = \frac{3kT}{Nb^2} \vec{R}.$$

Εντροπική σταθερά ελατηρίου της ιδανικής αλυσίδας (entropic spring constant) : $\frac{3kT}{Nb^2}$

- Ελαστικότητα εντροπικής φύσης- σχετίζεται με την ελαστοελαστική συμπεριφορά (rubber elasticity) των πολυμερών

Κρυστάλλικότητα Πολυμερών

XRD ημικρυσταλλικών Πολυμερών

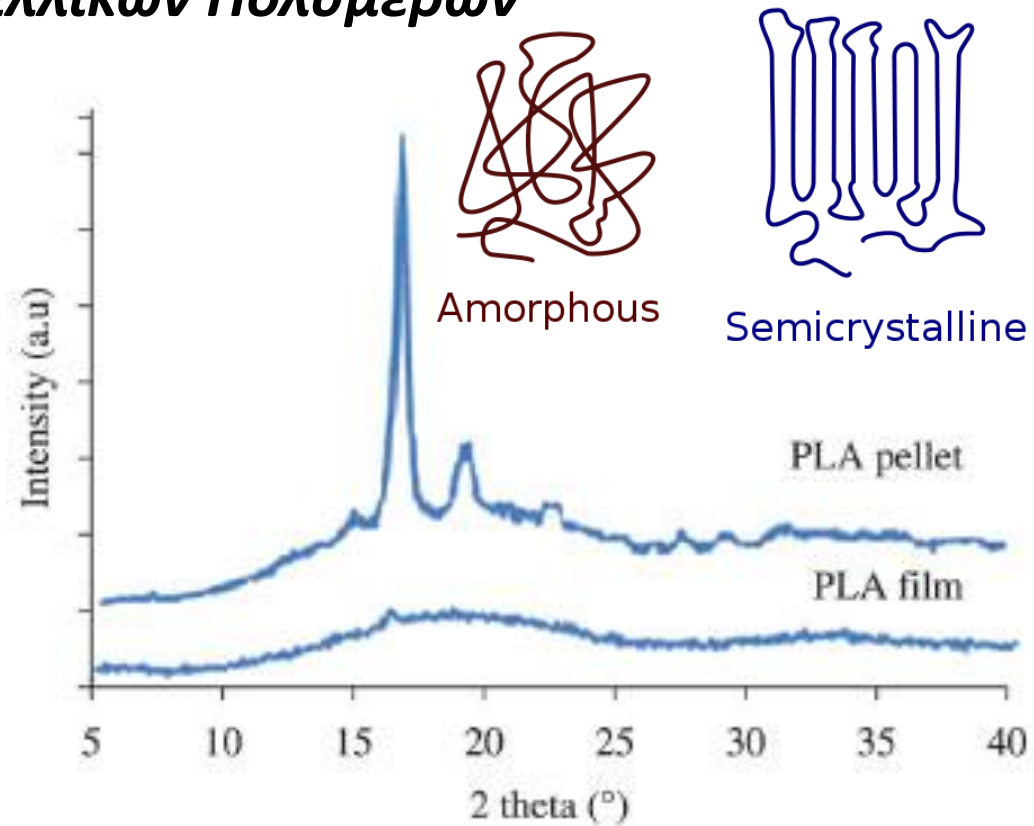
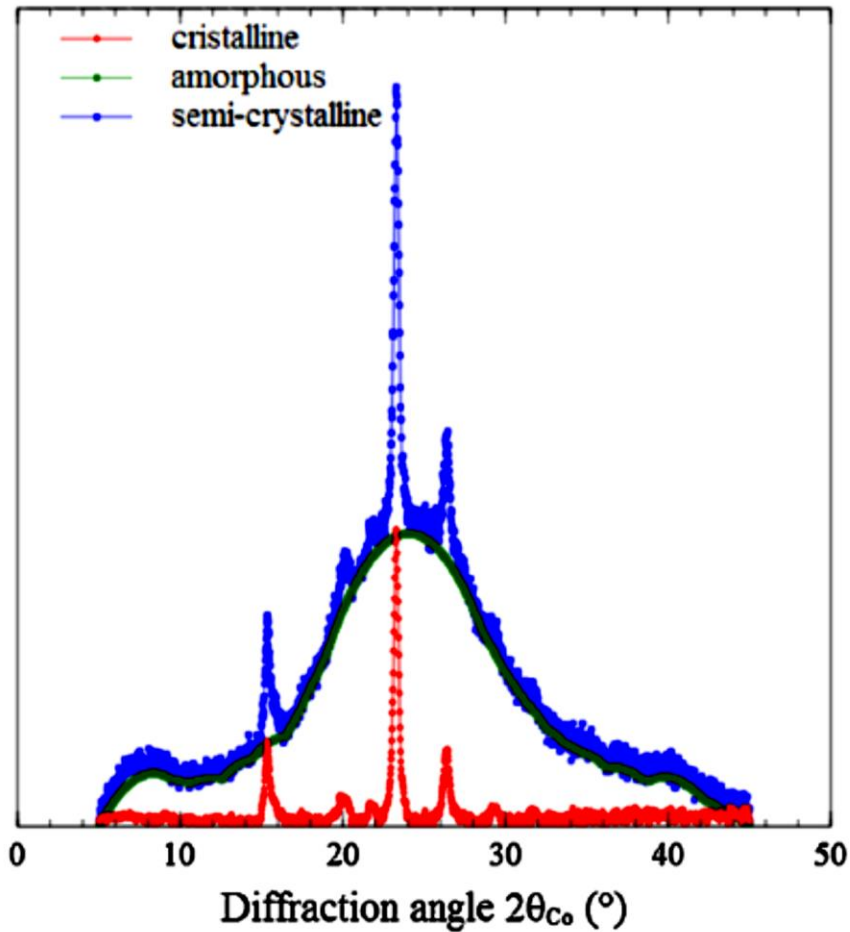
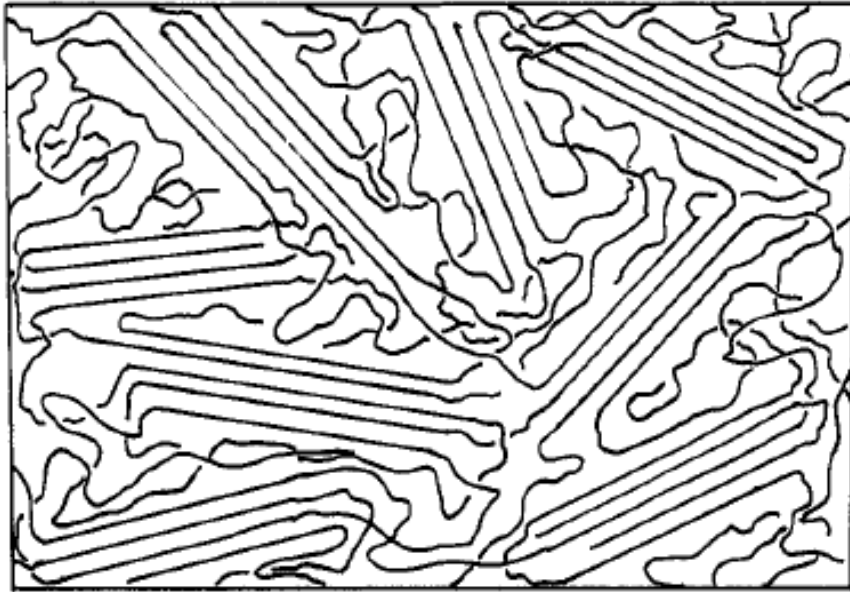
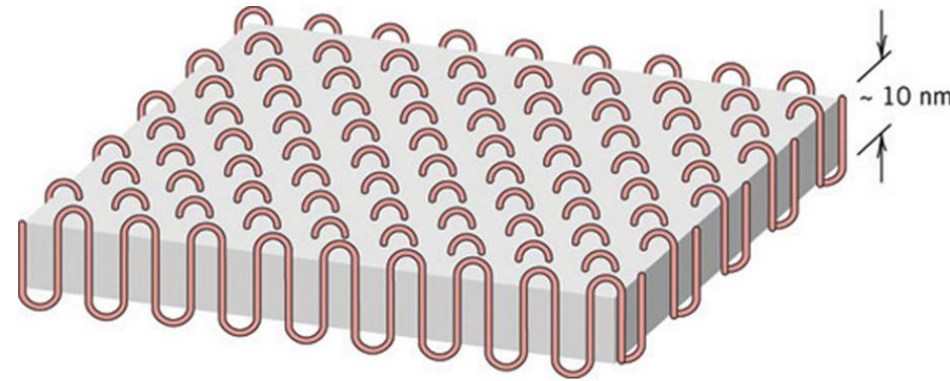


Figure 2. XDR patterns of PLA pellet and PLA film.

Μοντέλα Κρυστάλλωσης

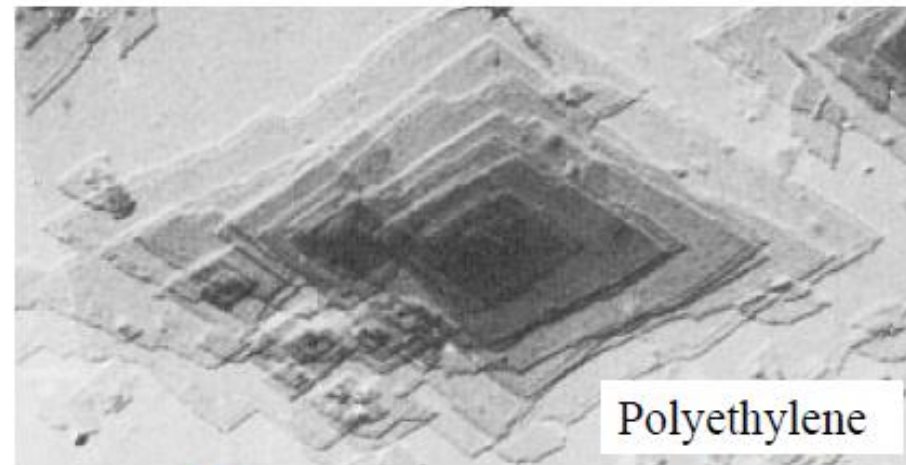


Το μοντέλο της αναδιπλούμενης αλυσίδας

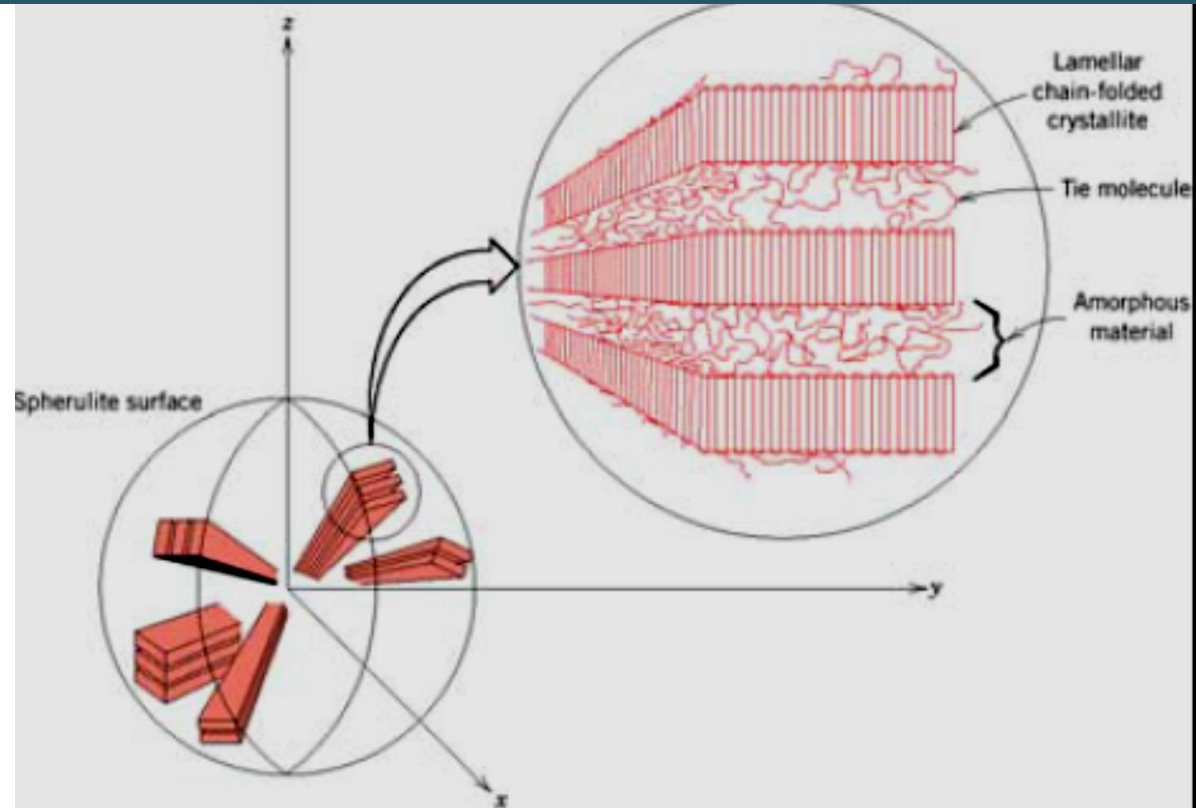


Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου

- Το μακρομόριο περιφέρεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές περιοχές.
- Τυπικές διαστάσεις μικροκρυσταλλιτών 5-50 nm (2 τάξεις μεγέθους μικρότερο του μεγέθους της αλυσίδας)

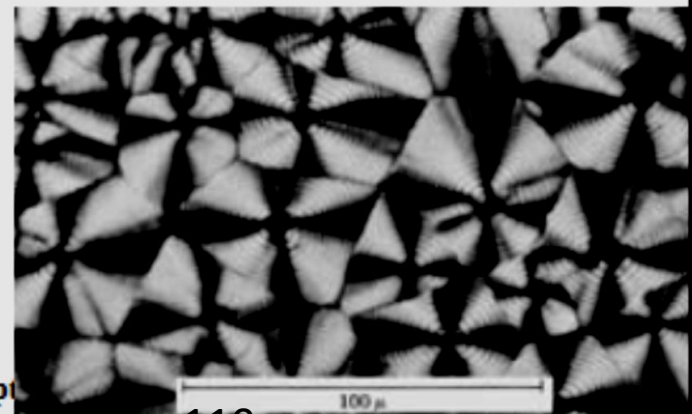


Από την αλυσίδα στο σφαιρουλίτη



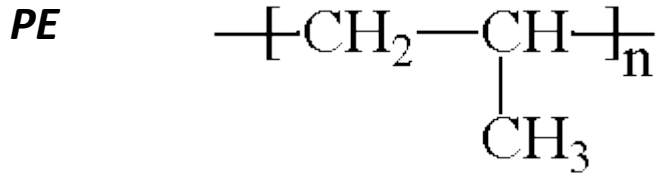
Photomicrograph of spherulite structure of polyethylene

e, Dept

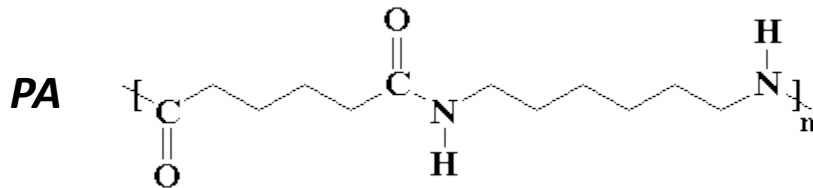
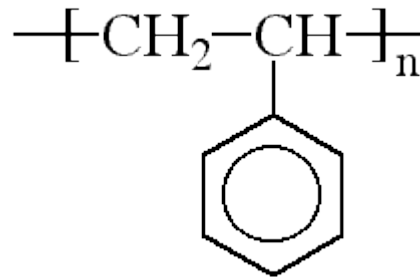


Κρυσταλλικά και Άμορφα πολυμερή

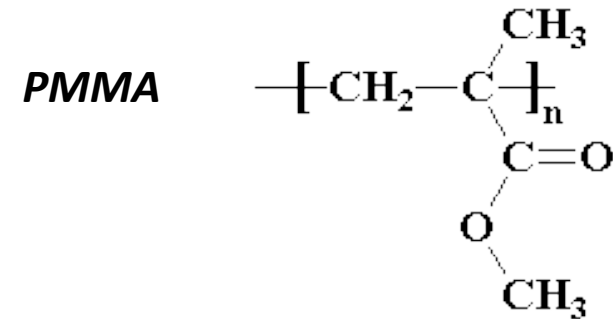
Κρυσταλλικά (ημικρυσταλλικά)



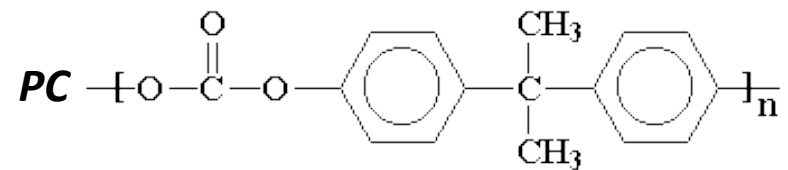
Syndiotactic polystyrene



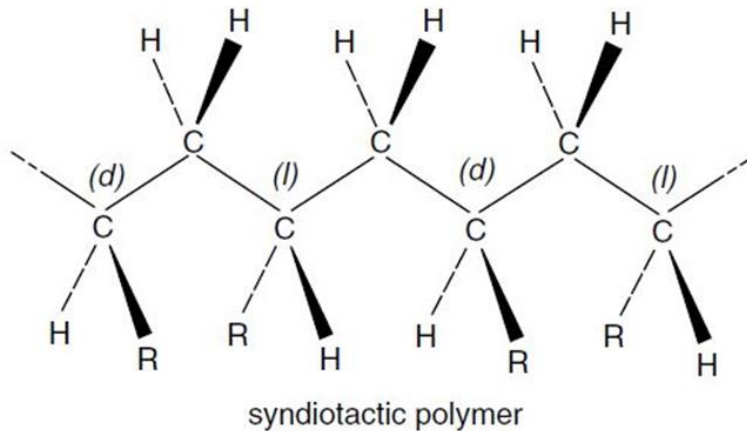
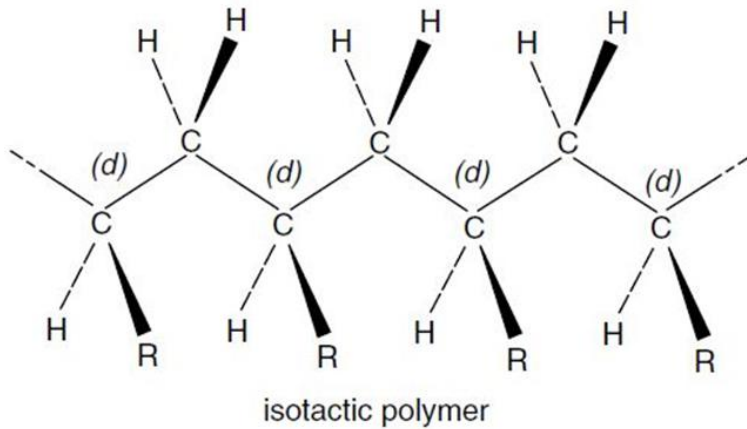
Άμορφα



Atactic polystyrene



Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα

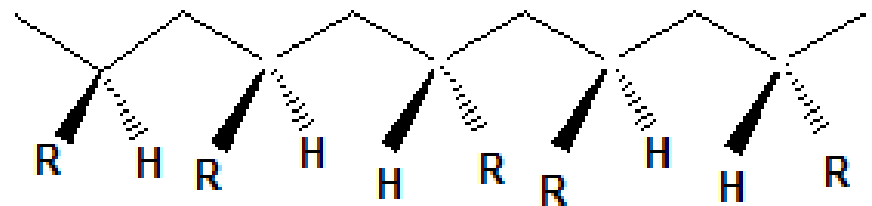


Τακτικότητα (Tacticity)

Ισοτακτικότητα (isotactic): όλα τα *R* είναι στην ίδια πλευρά.

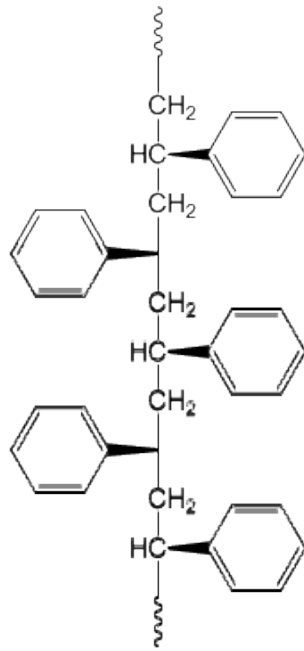
Συνδιοτακτικότητα: τα *R* στη σειρά εναλλάσσουν πλευρές.

Ατακτικότητα: τα *R* είναι τυχαία κατανεμημένα κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας.



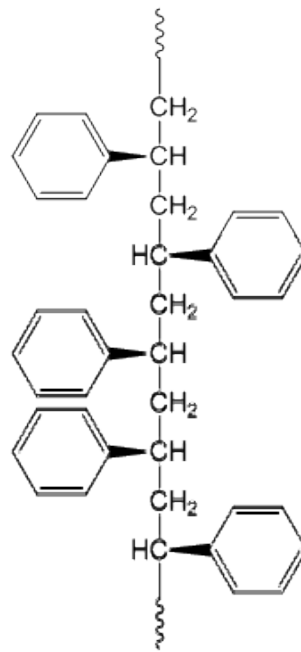
Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα

PS



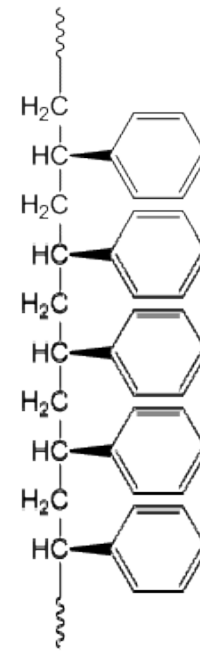
**Syndiotactic
Polystyrene**

**Highly regular
and crystalline**



**Atactic
Polystyrene**

**Irregular
and
amorphous**



**Isotactic
Polystyrene**

Semi Crystalline

Ανάλογα συμπεριφέρονται το PMMA, το PVC → τα ατακτικά είναι άμορφα.

Τα στερεοκανονικά PP και Teflon είναι κρυσταλλικά με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας.

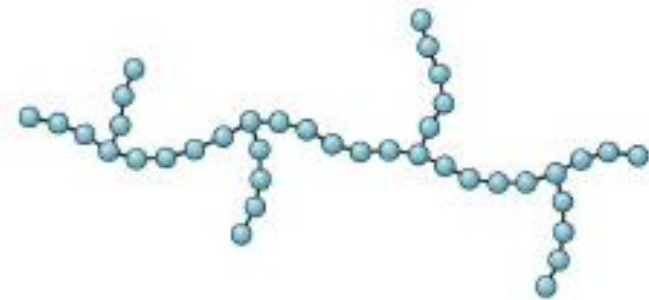
Κρυσταλλικότητα PE και PA 6



(a)

Linear

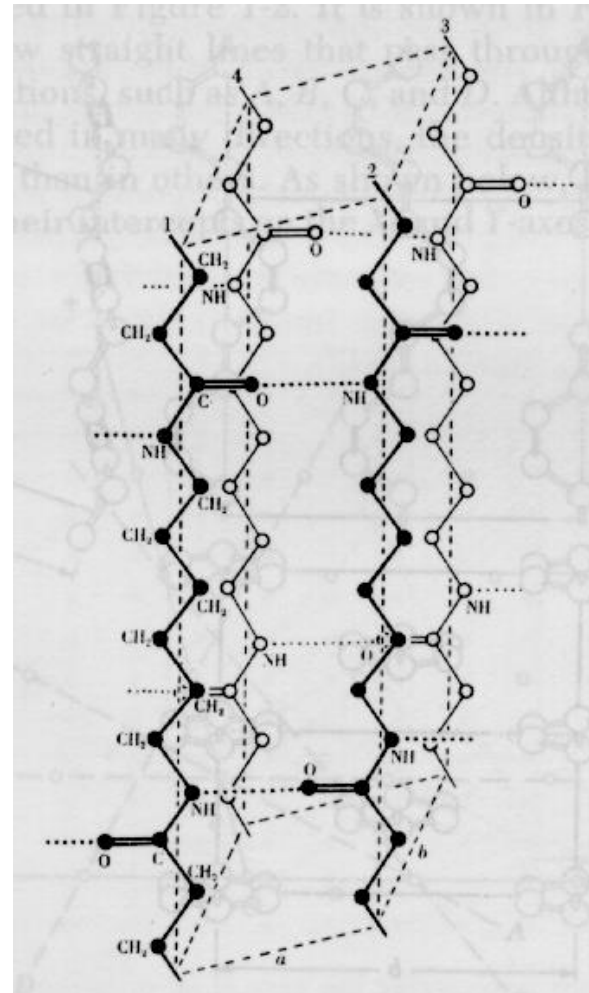
Κρυσταλλικό



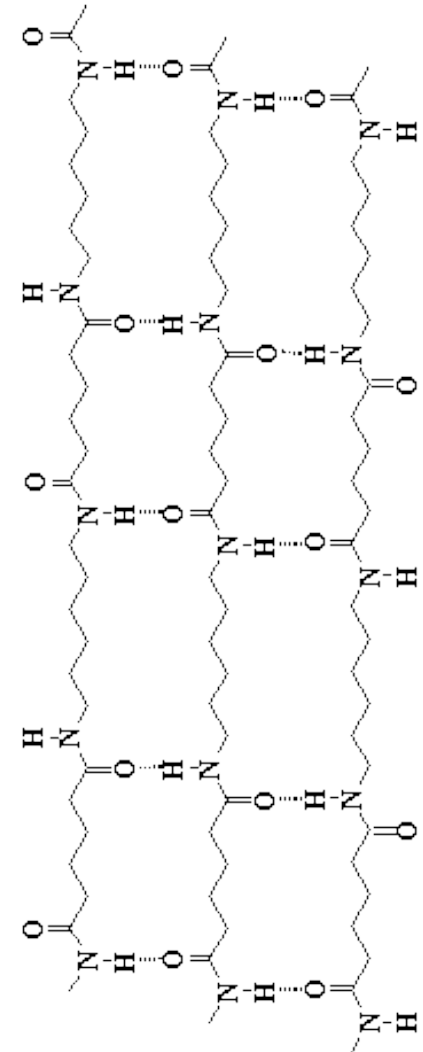
(b)

Branched

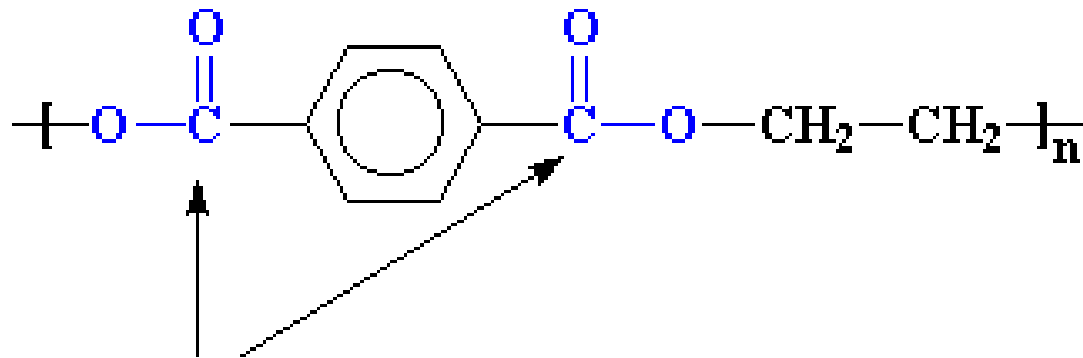
Άμορφο



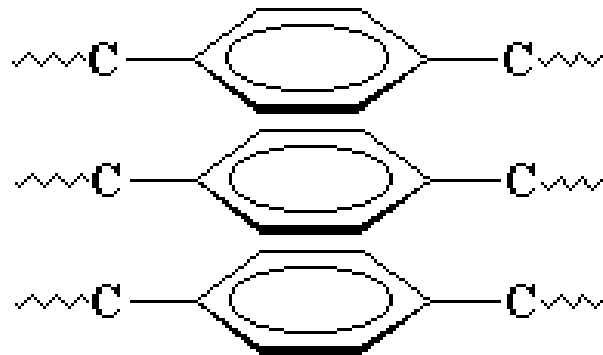
Nylon 6,6



Πολικές ομάδες και αρωματικοί δακτύλιοι



Η ύπαρξη εστερικών δεσμών στο PET δίνει στους πολυεστέρες υψηλή κρυσταλλικότητα

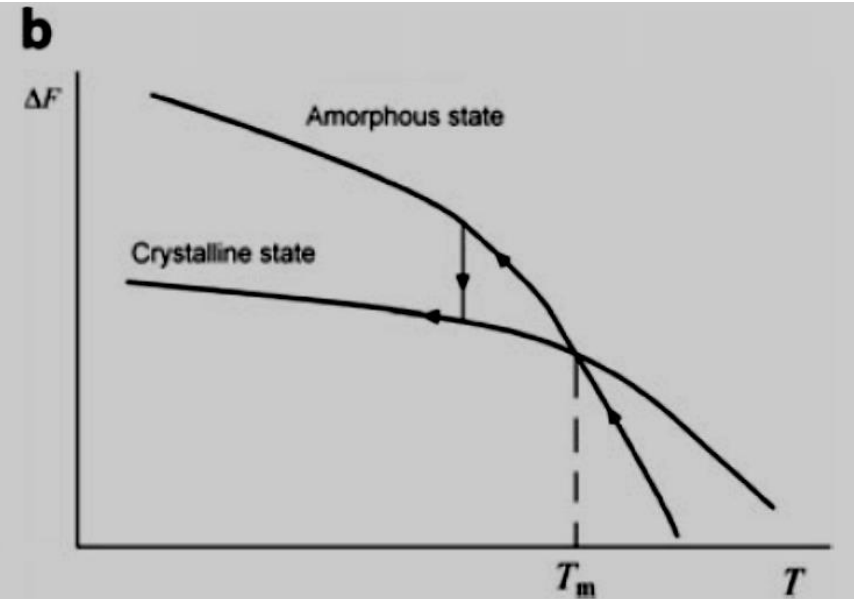
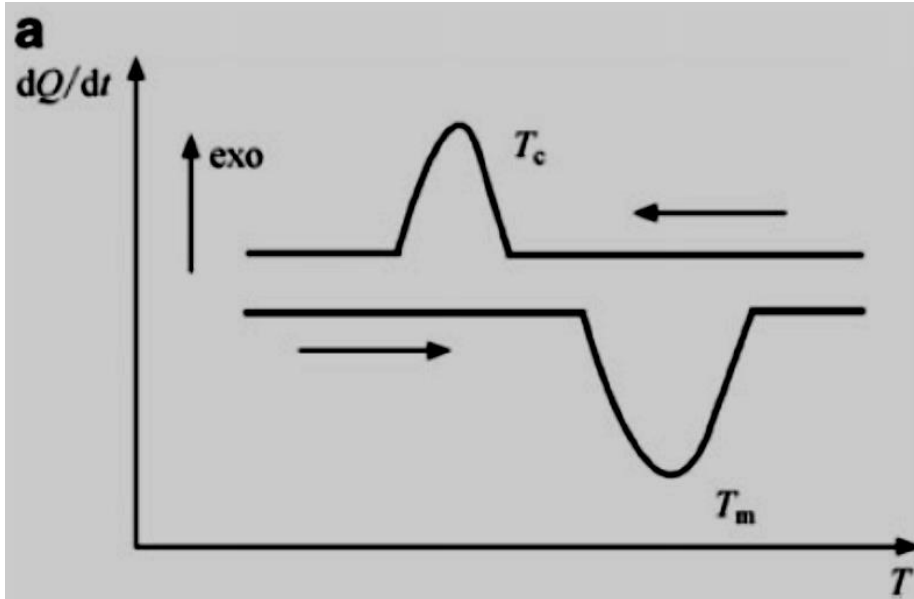


Διάταξη των φαινουλίων σε διατεταγμένες δομές που οδηγούν σε ισχυρούς κρυστάλλους

Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα

- **Η μονομερική δομή:** όσο πιο σύνθετη είναι η δομή του μονομερούς τόσο πιο δύσκολα κρυσταλλώνει. Το πολυαιθυλένιο κρυστάλλώνει σχετικά εύκολα.
- **Η μοριακή αρχιτεκτονική:** γραμμικά πολυμερή κρυσταλλώνονται σχετικά εύκολα, οι κλάδοι αναστέλλουν την κρυστάλλωση, πολυμερικά δίκτυα είναι σχεδόν άμορφα, διασταυρωμένα πολυμερή μπορούν να είναι τόσο κρυσταλλικά όσο και άμορφα.
- **Στερεοϊσομέρεια:** ισοτακτικά, συνδιοτακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται σχετικά εύκολα, η γεωμετρική κανονικότητα επιτρέπει το 'πακετάρισμα' των αλυσίδων, ατακτικά δύσκολο να κρυσταλλωθούν
- **Ρυθμός ψύξης κατά την κρυστάλλωση από τήγμα:** οι αλυσίδες χρειάζονται χρόνο ώστε να κινηθούν και να ευθυγραμμιστούν σε μια κρυσταλλική φάση.

Τήξη πολυμερών

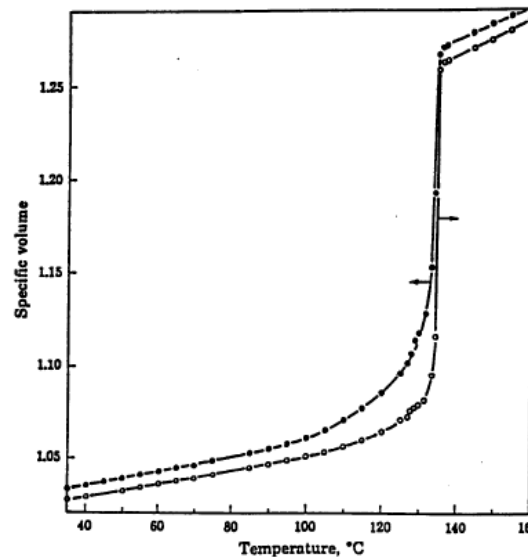


Ενέργεια Gibbs:

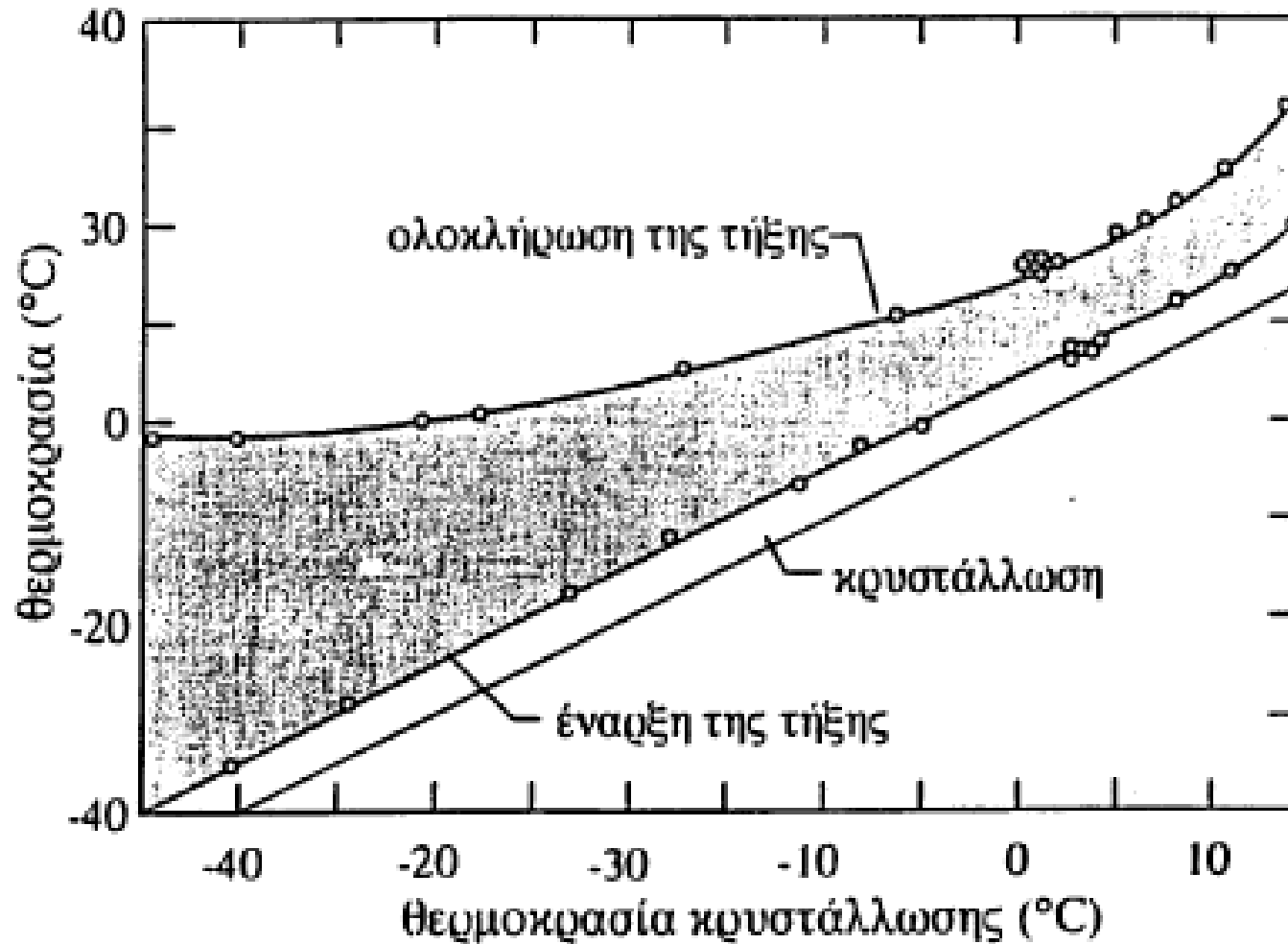
$$\Delta F_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Supercooling: $\Delta T \equiv T_m^0 - T_c$



Μεταβολή όγκου
ως συνάρτηση της
θερμοκρασίας



Παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης

1) η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας (ενδομοριακός παράγοντας)

| <i>polymer</i> | T_m (°C) | |
|------------------------------------|------------|------------------------|
| polyethylene | 140 | |
| polypropylene (isotactic) | 170 | |
| polystyrene (isotactic) | 240 | ↓ increasing stiffness |
| poly(tetrafluoroethylene) | 325 | |
| poly(<i>p</i> -xylylene) | 400 | |
| | | |
| poly(ethylene adipate) | 50 | ↓ increasing stiffness |
| poly(ethylene terephthalate) | 265 | |
| | | |
| polypropylene (isotactic) | 170 | ↓ increasing polarity |
| poly(vinyl chloride)(syndiotactic) | 280 | |
| polyacrylonitrile | 320 | |

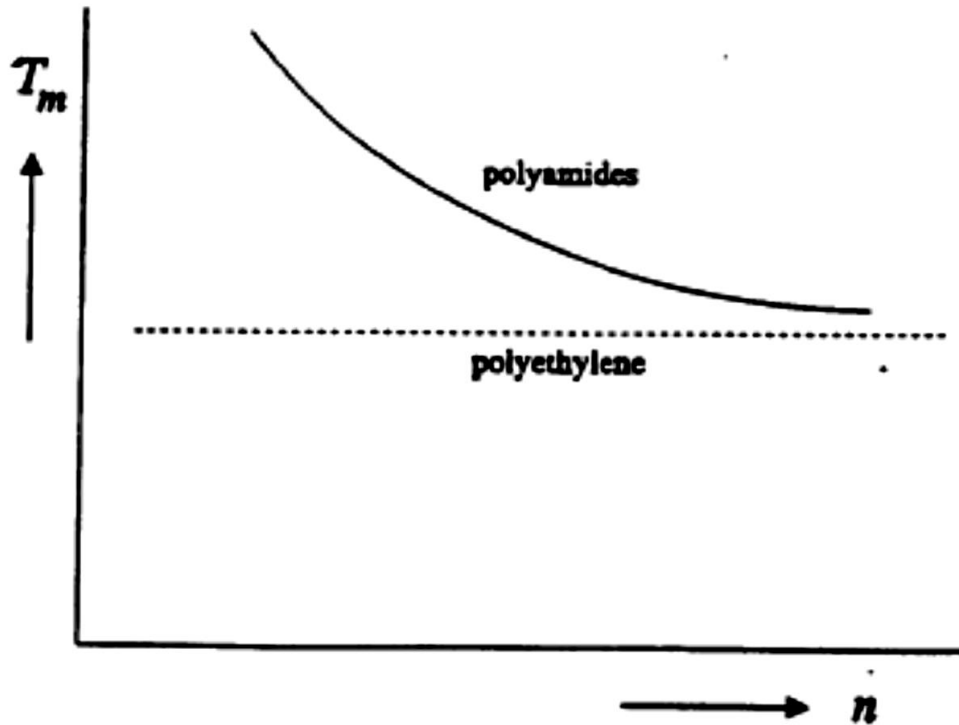
2) η ισχύς των διαμομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων (διαμομοριακός παράγοντας).

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

Όσο αυξάνεται η δυσκαμψία (*stiffness*) με την εισαγωγή άκαμπτων τμημάτων, όπως οι αρωματικοί δακτύλιοι ή οι ογκώδεις υποκαταστάτες, αυξάνεται η θερμοκρασία τήξης. Με την αύξηση της δυσκαμψίας μειώνεται ο αριθμός των διαμορφώσεων της αλυσίδας μετά την τήξη. Άρα εφόσον η ΔS_u μειώνεται η T_m αυξάνεται.

Με την αύξηση των διαμομοριακών αλληλεπιδράσεων αυξάνεται η ΔH_u και κατά συνέπεια η T_m . Στην τελευταία σειρά πολυμερών η αύξηση των διαμομοριακών αλληλεπιδράσεων οφείλεται στην αύξηση της πολικότητας της δομικής μονάδας.

Τα πολυαμίδια

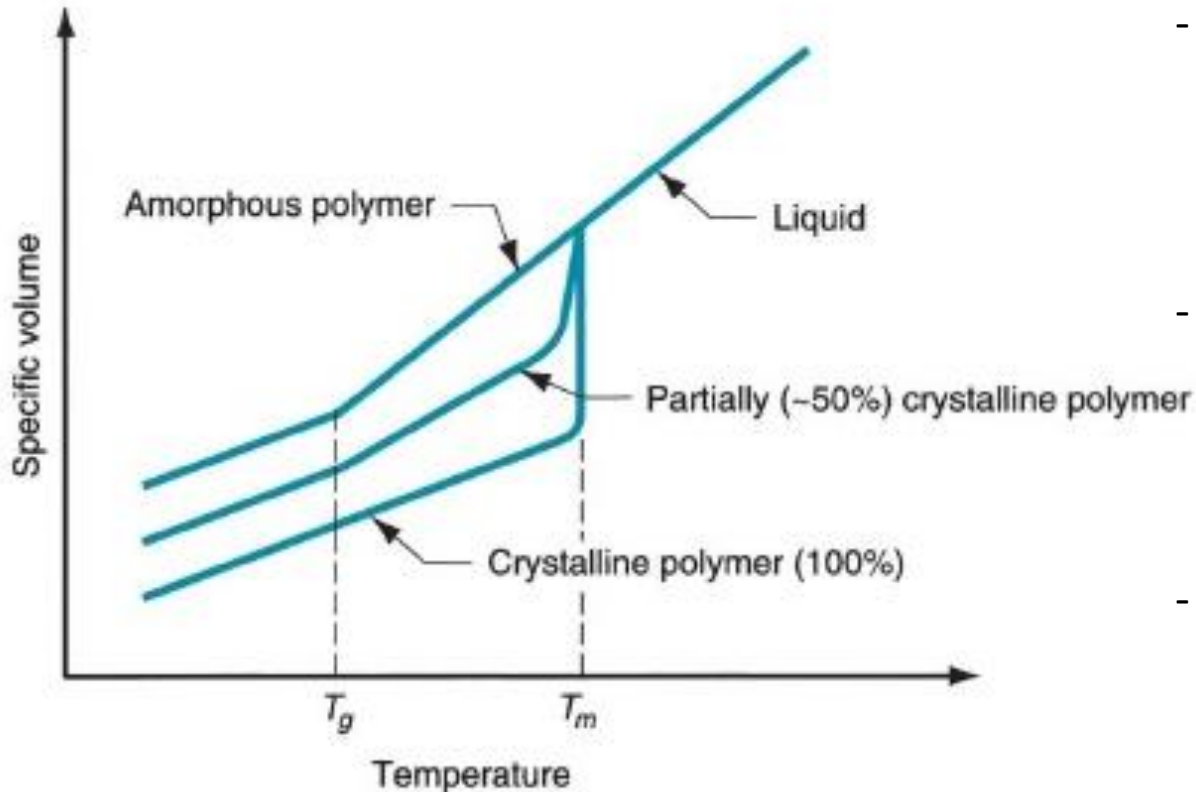


Μια άλλη χαρακτηριστική περίπτωση είναι η μείωση του T_m αλειφατικών πολυαμιδίων με την αύξηση του αριθμού n των CH_2 ανά αμιδική ομάδα. Αυτό οφείλεται στη σταδιακή μείωση του αριθμού των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων και κατά συνέπεια στη μείωση της ισχύος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Σε μεγάλες τιμές n το T_m των πολυαμιδίων τείνει στο T_m του πολυαιθυλενίου.

Υαλώδης μετάβαση πολυμερών

- Εμφανίζεται στα άμορφα (ή υαλώδη) και ημικρυσταλλικά πολυμερή και συμβαίνει λόγω περιορισμού της κίνησης μεγάλων τμημάτων των αυσίδων καθώς μειώνεται η θερμοκρασία.
- Κατά την ψύξη η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αντιστοιχεί στο σταδιακό μετασχηματισμό από ένα υγρό σε ένα ελαστόμορφο υλικό και τελικά σε ένα άκαμπτο υλικό.
- Το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης αναφέρεται στα άμορφα πολυμερή τα οποία κατά την ψύξη από το υγρό τήγμα γίνονται συμπαγή στερεά διατηρώντας την άτακτη μοριακή τους δομή, χαρακτηριστική της υγρής κατάστασης (υγρά σε κατάσταση ψύξης ή άμορφα στερεά).
- Στην υαλώδη μετάβαση συμβαίνουν απότομες αλλαγές κάποιων από τις ιδιότητες του υλικού (ακαμψία, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής) ενώ ιδιότητες όπως ο όγκος, η ενθαλπία, η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία.
- Το T_g είναι η έναρξη μεγάλης κλίμακας συνεργατικών κινήσεων που περιλαμβάνουν 20-50 C. Κάτω από το T_g τα τμήματα της αλυσίδας είναι «παγωμένα» και υπάρχει δυνατότητα μόνο μικρών ταλαντωτικών κινήσεων ατόμων. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία το εύρος των ταλαντώσεων αυξάνει και αυξάνεται η αποτελεσματικότητα των διαμοριακών δυναμικών σύνδεσης. Συνεργατικές ταλαντωτικές κινήσεις γειτονικών ατόμων είναι δυνατές. Στο T_g τα άκρα των αλυσίδων και μεγάλα τμήματα αυτών αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να υπερνικήσουν τις διαμοριακές δυνάμεις, περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις είναι δυνατές.
- Πάνω από το T_g αυξάνονται οι μοριακές διαμορφώσεις και απαιτείται μεγαλύτερος ελεύθερος όγκος (αύξηση του συντελεστή διαστολής όγκου). Μεταφορικές κινήσεις και γλίστρημα των αλυσίδων γίνεται δυνατή σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες όπου χάνεται και η ελαστικότητα

Ειδικός όγκος (αντίστροφη πυκνότητα) vs T



- **Κρυσταλλικό Πολυμερές:** απότομη ασυνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου στη θερμοκρασία τήξης. Δεν εμφανίζει T_g .
- **Πλήρως άμορφο υλικό:** συνεχής αλλαγή με μικρή μείωση της κλίσης στην υαλώδη μετάβαση. Δεν εμφανίζει T_m .
- **Ημικρυσταλλικό πολυμερές:** Ενδιάμεση κατάσταση. Εμφανίζει τόσο T_g και T_m .

- Στο άμορφο πολυμερές με θέρμανση από την άμορφη περιοχή ο όγκος αυξάνεται με σταθερό ρυθμό. Στο T_g η αλλαγή κλίσης υποδηλώνει ότι η μετάβαση συνοδεύεται από αύξηση του συντελεστή διαστολής όγκου. Κάτω από το T_g το υλικό είναι σκληρό, ψαθυρό και υαλώδες και γίνεται μαλακό και ελαστικό πάνω από αυτό.
- Στο ημικρυσταλλικό πολυμερές οι αλλαγές είναι λιγότερο δραστικές μιας και περιορίζονται στην άμορφη περιοχή. Μεταξύ T_g και T_m συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές, ενώ κάτω από το T_g κρυσταλλικές και υαλώδεις άμορφες περιοχές.

Θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης

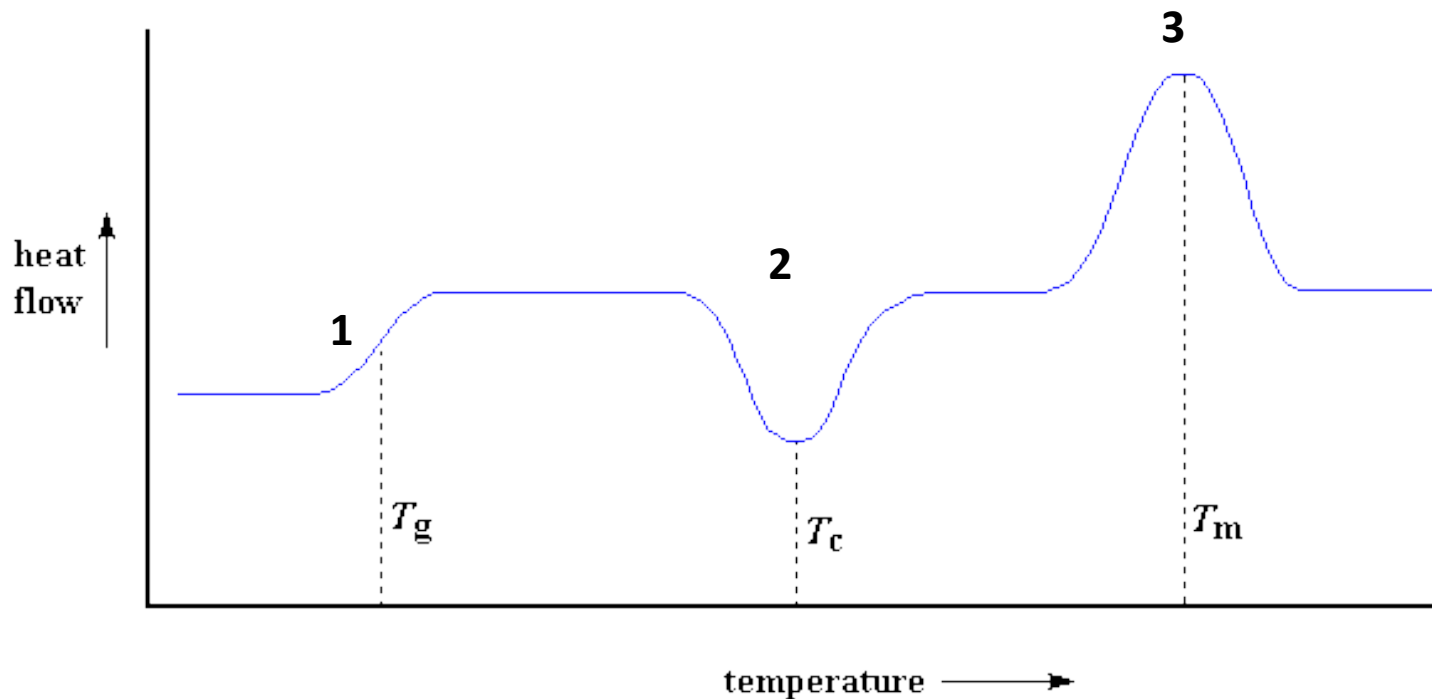
Table 11.1 Melting and Glass Transition Temperatures for Some of the More Common Polymeric Materials

| <i>Material</i> | <i>Glass Transition Temperature</i> [°C (°F)] | <i>Melting Temperature</i> [°C (°F)] |
|-----------------------------|--|---|
| Polyethylene (low density) | -110 (-165) | 115 (240) |
| Polytetrafluoroethylene | -97 (-140) | 327 (620) |
| Polyethylene (high density) | -90 (-130) | 137 (279) |
| Polypropylene | -18 (0) | 175 (347) |
| Nylon 6,6 | 57 (135) | 265 (510) |
| Polyester (PET) | 69 (155) | 265 (510) |
| Polyvinyl chloride | 87 (190) | 212 (415) |
| Polystyrene | 100 (212) | 240 (465) |
| Polycarbonate | 150 (300) | 265 (510) |

Παράγοντες που επηρεάζουν τις θερμοκρασίες T_g και T_m :

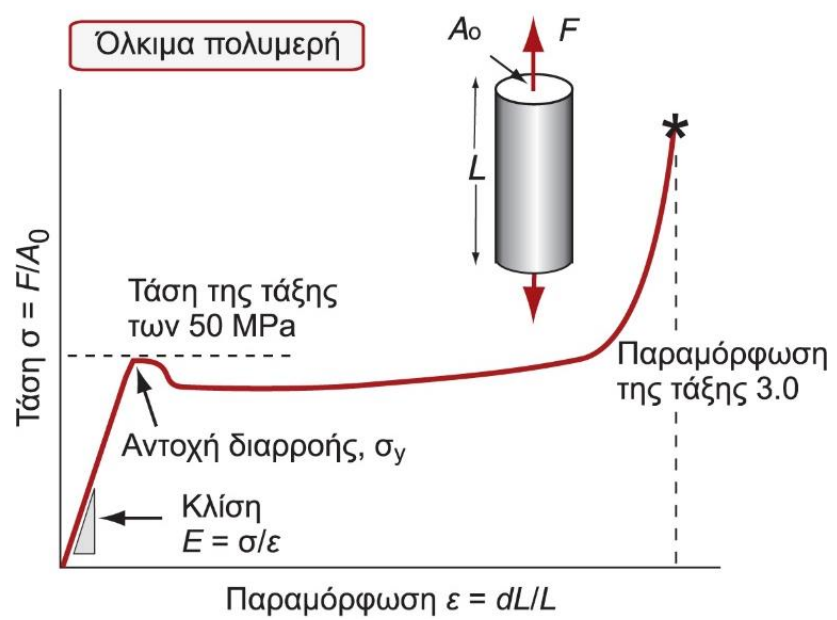
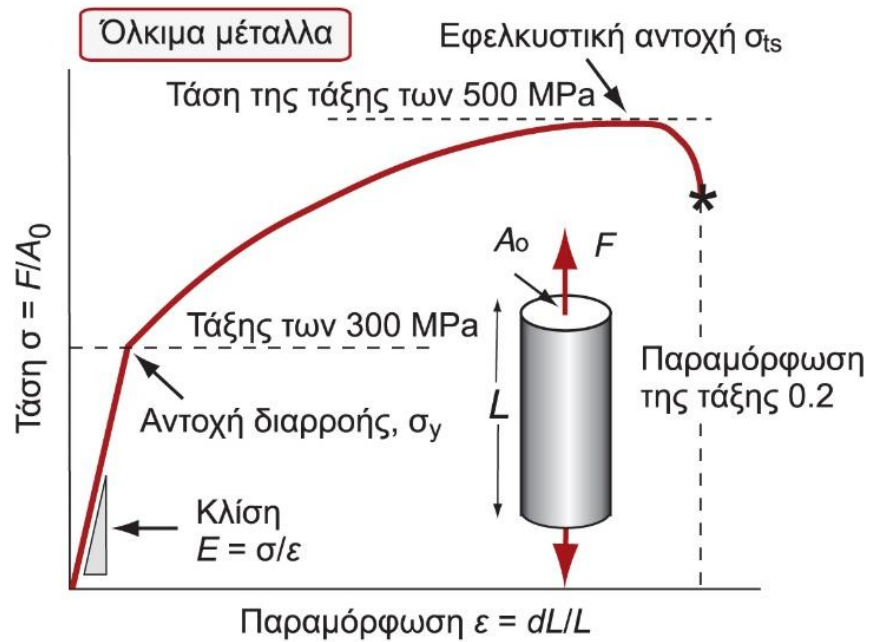
- παρουσία διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων αυξάνει τα T_g και T_m
- ογκώδεις υποκαταστέτες αυξάνουν τα T_g και T_m (σύγκριση πολυπροπυλενίου και πολυαιθυλενίου)
- πολικές πλευρικές ομάδες, ενισχύουν τις διαμοριακές δυνάμεις (σύγκριση πολυπροπυλενίου και PVC)
- Άυξηση T_g και T_m με την αύξηση του μοριακού βάρους
- Βαθμός διακλάδωσης: Η εισαγωγή πλευρικών μακροαλυσίδων αυξάνει τις ατέλειες (αταξία) και χαμηλώνει το T_m . (Σύγκριση HDPE (γραμμικό) και LDPE (διακλαδισμένο)).
- Μικρό ποσοστό διακλάδωσης χαμηλώνει το T_g . Υψηλό ποσοστό διακλάδωσης μειώνει την ευκινησία των αλυσίδων και ανεβάζει το T_g . Η διασύνδεση (crosslinking), περιορίζει την κίνηση, αυξάνει περαιτέρω το T_g ή το εξαφανίζει.

Θερμογράφημα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς



- (1) Απότομη αύξηση της ροής θερμότητας, οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας και είναι ένδειξη της υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς.**
- (2) Σε θερμοκρασίες πάνω από το T_g και για κρυσταλλώσιμο πολυμερές, το υλικό εφόσον έχει αποκτήσει αρκετή θερμική ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει κρυσταλλικό. Η διαδικασία της κρυστάλλωσης είναι εξώθερμη.**
- (3) Τήξη του πολυμερούς ενδόθερμη διεργασία.**

Μηχανικές Ιδιότητες: Συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης



Σύγκριση της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης όλκιμου πολυμερούς (πλαστικό) με την αντίστοιχη όλκιμου μετάλλου.

Πολυμερή έναντι μετάλλων:

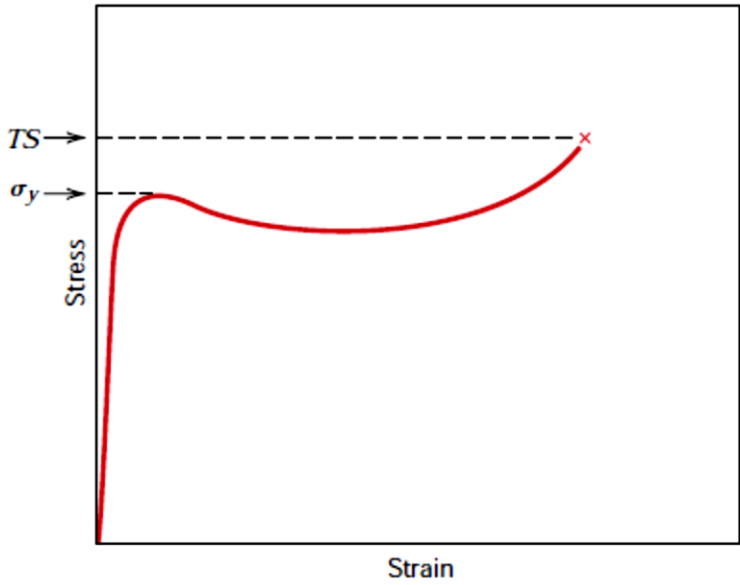
- Στα πολύ ελαστικά πολυμερή το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να είναι της τάξης των μερικών MPa (7 MPa) και να φτάνει τα 4GPa για τα πλέον δύσκαμπτα πολυμερή. Το μέτρο ελαστικότητας στα μέταλλα κυμαίνεται από 50 GPa έως περίπου 400 GPa.
- Οι μεγαλύτερες εφελκυστικές αντοχές στα πολυμερή είναι της τάξης των 100 MPa ενώ στα μεταλλικά κράμματα οι τιμές φτάνουν στα 4000 MPa.
- Η ολκιμότητα των μετάλλων δεν ξεπερνά το 100% ενώ τα ελαστικά πολυμερή εμφανίζουν επιμήκυνση έως και 1000%.

Μηχανικά χαρακτηριστικά των συνηθέστερων πολυμερών

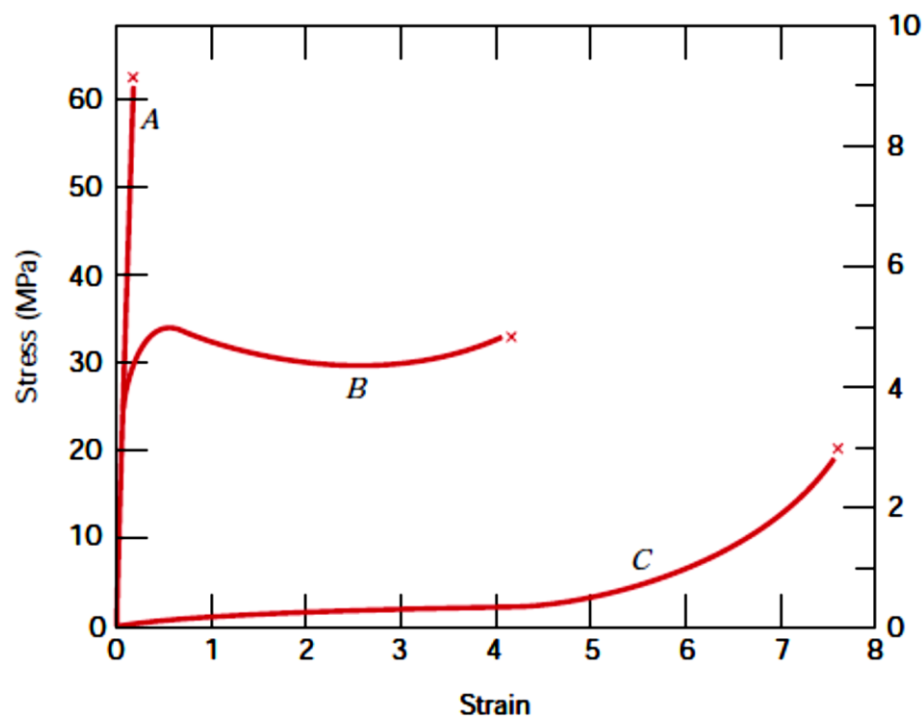
| Material | Yield Strength | | Tensile Strength | | Ductility, %EL [in 50 mm (2 in.)] ^a |
|----------------------------------|-----------------|----------|------------------|-----------|---|
| | MPa | ksi | MPa | ksi | |
| | Polymers | | | | |
| Nylon 6,6 | 44.8–82.8 | 6.5–12 | 75.9–94.5 | 11.0–13.7 | 15–300 |
| Polycarbonate (PC) | 62.1 | 9.0 | 62.8–72.4 | 9.1–10.5 | 110–150 |
| Polyester (PET) | 59.3 | 8.6 | 48.3–72.4 | 7.0–10.5 | 30–300 |
| Polymethyl methacrylate (PMMA) | 53.8–73.1 | 7.8–10.6 | 48.3–72.4 | 7.0–10.5 | 2.0–5.5 |
| Polyvinyl chloride (PVC) | 40.7–44.8 | 5.9–6.5 | 40.7–51.7 | 5.9–7.5 | 40–80 |
| Phenol-formaldehyde | — | — | 34.5–62.1 | 5.0–9.0 | 1.5–2.0 |
| Polystyrene (PS) | — | — | 35.9–51.7 | 5.2–7.5 | 1.2–2.5 |
| Polypropylene (PP) | 31.0–37.2 | 4.5–5.4 | 31.0–41.4 | 4.5–6.0 | 100–600 |
| Polyethylene—high density (HDPE) | 26.2–33.1 | 3.8–4.8 | 22.1–31.0 | 3.2–4.5 | 10–1200 |
| Polytetrafluoroethylene (PTFE) | — | — | 20.7–34.5 | 3.0–5.0 | 200–400 |
| Polyethylene—low density (LDPE) | 9.0–14.5 | 1.3–2.1 | 8.3–31.4 | 1.2–4.55 | 100–650 |

| Modulus of Elasticity | |
|-----------------------|---------------------|
| GPa | 10 ⁶ psi |

| Polymers ^b | | |
|----------------------------------|-----------|-------------|
| Phenol-formaldehyde | 2.76–4.83 | 0.40–0.70 |
| Polyvinyl chloride (PVC) | 2.41–4.14 | 0.35–0.60 |
| Polyester (PET) | 2.76–4.14 | 0.40–0.60 |
| Polystyrene (PS) | 2.28–3.28 | 0.33–0.48 |
| Polymethyl methacrylate (PMMA) | 2.24–3.24 | 0.33–0.47 |
| Polycarbonate (PC) | 2.38 | 0.35 |
| Nylon 6,6 | 1.58–3.80 | 0.23–0.55 |
| Polypropylene (PP) | 1.14–1.55 | 0.17–0.23 |
| Polyethylene—high density (HDPE) | 1.08 | 0.16 |
| Polytetrafluoroethylene (PTFE) | 0.40–0.55 | 0.058–0.080 |
| Polyethylene—low density (LDPE) | 0.17–0.28 | 0.025–0.041 |



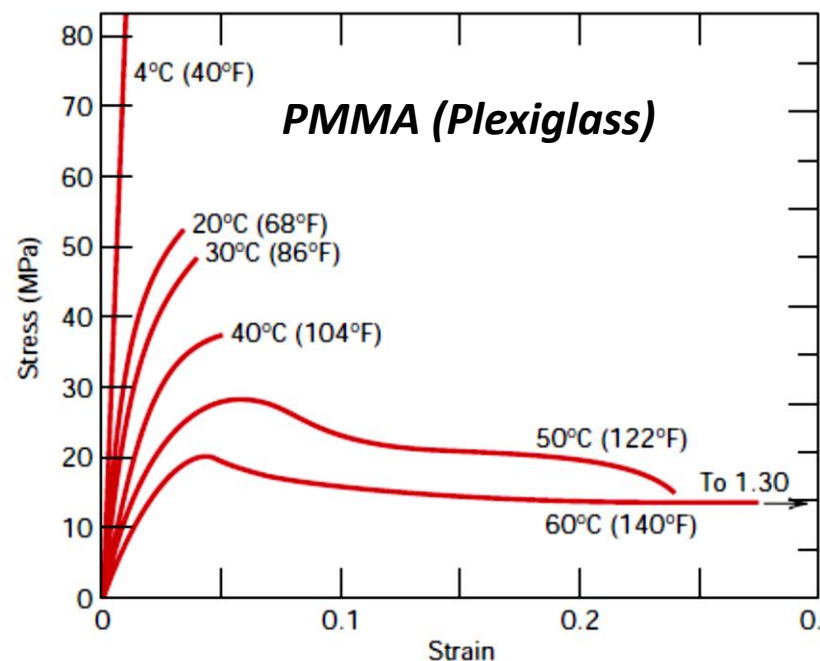
Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης ημικρυσταλλικών πολυμερών



(A) Ψαθυρό πολυμερές: ελαστική παραμόρφωση

(B) Πλαστικό: Αρχικά ελαστική παραμόρφωση που ακολουθείται από διαρροή και στη συνέχεια πλαστική παραμόρφωση

(C) Ελαστομερές: Μεγάλες ανακμήσιμες παραμορφώσεις σε χαμηλά επίπεδα τάσης



Με την αύξηση της θερμοκρασίας:

- Μείωση του μέτρου ελαστικότητας
- Μείωση της εφελκυστικής αντοχής
- Αύξηση της ολκιμότητας

Επίδραση ρυθμού παραμόρφωσης:

μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης έχει παρόμοια επίδραση με την αύξηση της θερμοκρασίας

Παραμόρφωσεις ημικρυσταλλικών πολυμερών

Ελαστική παραμόρφωση: Επιμήκυνση των αλυσίδων στην κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης τάσης με κάμψη και έκταση των ομοιοπολικών δεσμών. Ελαφρά μετατόπιση γειτονικών μορίων.

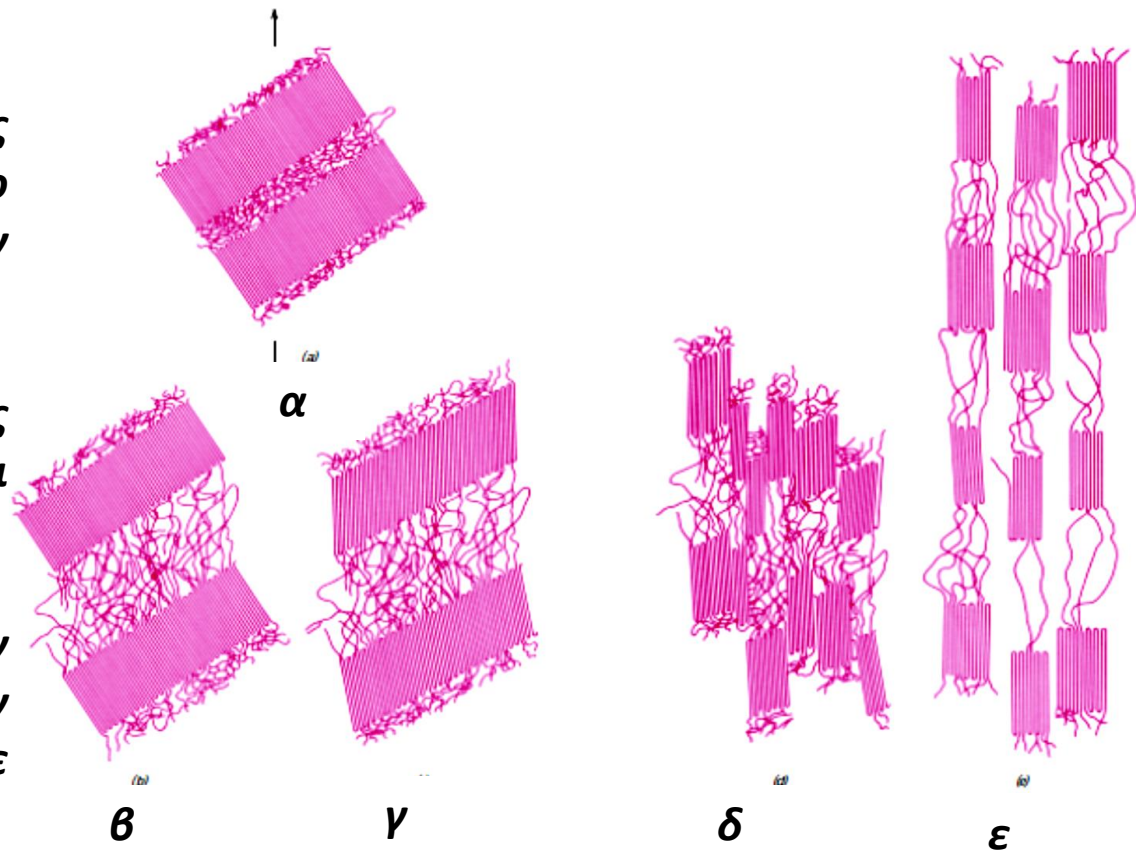
Πλαστική παραμόρφωση:

(α) Δυο γειτονικές φυλλώδεις δομές με αναδιπλωμένες αλυσίδες και το άμορφο υλικό πριν την παραμόρφωση

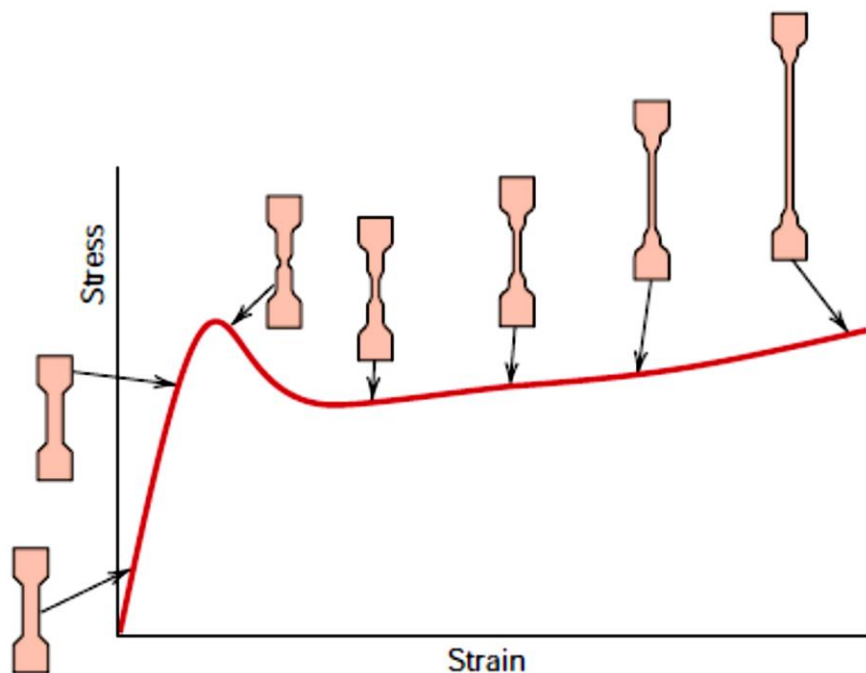
(β) Οι αλυσίδες της άμορφης περιοχής γλιστρούν και ευθυγραμμίζονται με το φορτίο

(γ) Στροφή των φυλλωδών δομών ώστε οι αναδιπλώσεις των αλυσίδων να ευθυγραμμίζονται με το φορτίο.

(δ) Κρυσταλλικά τμήματα αποχωρίζονται από τις φυλλώδεις δομές αλλά παραμένουν συνδεδεμένα μέσω των αλυσίδων και στη συνέχεια προσανατολίζονται κατά μήκος του φορτίου (ε).



Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης ημικρυσταλλικών πολυμερών



- **Ανώτερο σημείο διαρροής: δημιουργία λαιμού.**
- **Ο προσανατολισμός των αλυσίδων εντός του λαιμού προκαλεί τοπική ενδυνάμωση.**
- **Δημιουργείται αντίσταση στην συνεχιζόμενη παραμόρφωση και η επιμήκυνση επιτυγχάνεται με τη διάδοση της περιοχής του λαιμού.**
- **Ο προσανατολισμός των αλυσίδων συνοδεύει την επέκταση της στένωσης.**

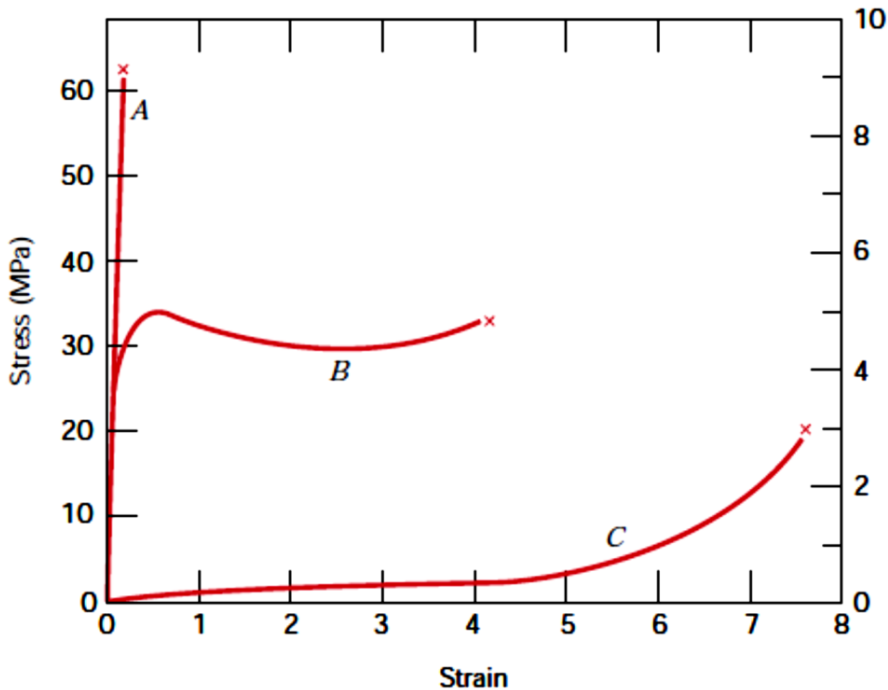
Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες:

- **Περιορισμοί στη διαδικασία που περιγράφεται στα προηγούμενα αυξάνουν την αντοχή (εκτεταμένη διαπλοκή των αλυσίδων ή σημαντικός βαθμός διαμοριακών δεσμών περιορίζει τις σχετικές κινήσεις).**
- **Αύξηση του μοριακού βάρους δε φαίνεται να επηρεάζει το μέτρο ελαστικότητας αλλά αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό, λόγω αυξημένης διαπλοκής των αλυσίδων.**
- **Αύξηση της κρυσταλλικότητας αυξάνει το μέτρο εφελκυσμού, την αντοχή και κάνει το υλικό πιο ψαθυρό. Η κρυσταλλικότητα ευνοεί τους δευτερογενείς δεσμούς.**

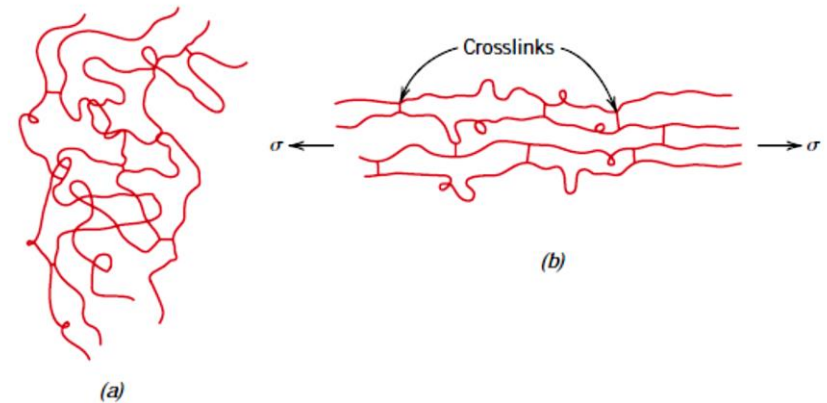
Παραμόρφωση των ελαστομερών

Ελαστομερή (C):

- Υφίστανται πολύ μεγάλες παραμορφώσεις και με την απομάκρυνση της τάσης επανέρχονται ελαστικά πίσω στην αρχική τους κατάσταση.



- Τα μέτρα ελαστικότητας είναι πολύ μικρά και μεταβάλλονται με την τάση αφού η καμπύλη τάσης παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική.



Εφελκυσμός: Αποσυστροφή, αποπεριέλιξη, τακτοποίηση των αλυσίδων κατά τη διεύθυνση της τάσης. Επιστροφή στην αρχική κατάσταση για εντροπικούς λόγους. Όταν το ελαστομερές εφελκύεται αυξάνει η θερμοκρασία του.

Ιξωδοελαστικότητα

Γραμμική ελαστική συμπεριφορά (Νόμος του Hooke)

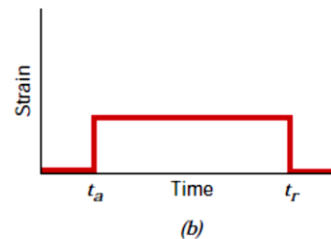
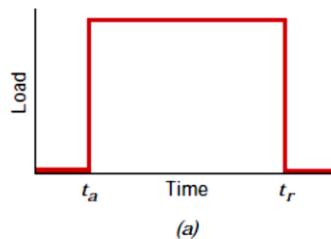
$$\sigma = Ee$$

Ιξώδης συμπεριφορά (Νόμος του Newton)

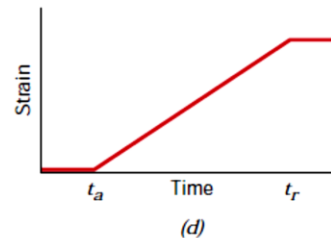
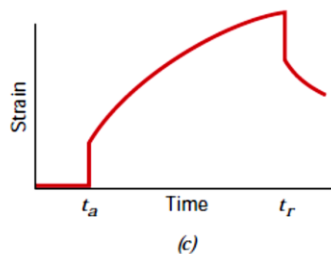
$$\sigma = \eta \frac{de}{dt}$$

Η συμπεριφορά των πολυμερών είναι ενδιάμεση των ελαστικών και ρευστών:

- Σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν ελαστική συμπεριφορά
- Σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρές τάσεις τη συμπεριφορά ρευστού
- Σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες και τάσεις εμφανίζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά



(b) Η ελαστική παραμόρφωση είναι ακαριαία, αρχίζει και τερματίζεται ταυτόχρονα με την τάση



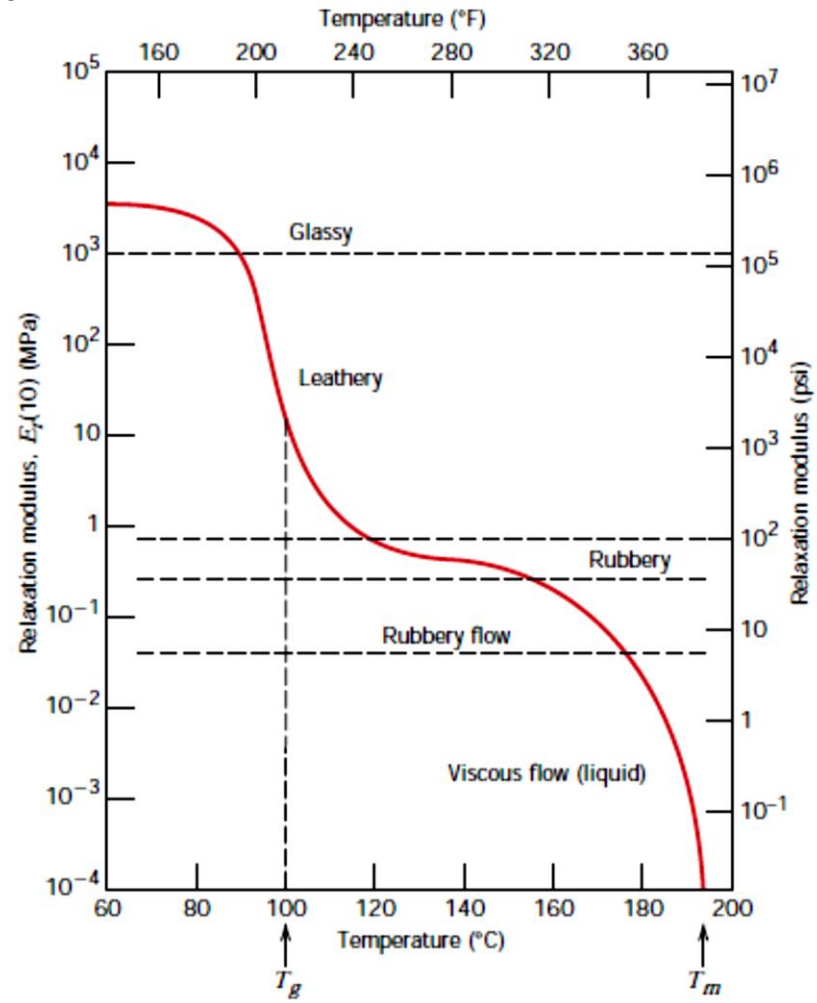
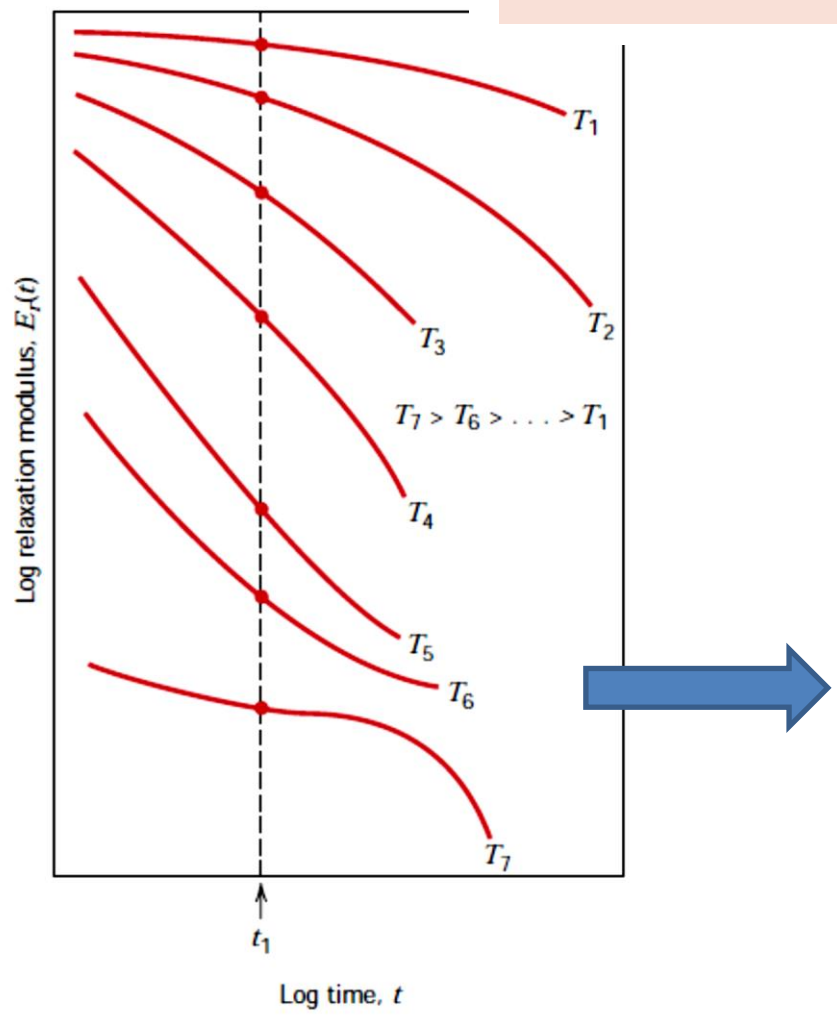
(d) Στην ιξώδη συμπεριφορά η παραμόρφωση δεν είναι ακαριαία, αλλά καθυστερεί και εξαρτάται από το χρόνο, ενώ δεν ανακτάται με την απομάκρυνση της τάσης.

(c) Ιξωδοελαστική συμπεριφορά: η εφαρμογή της τάσης έχει ως αποτέλεσμα μια στιγμιαία ελαστική παραμόρφωση, η οποία ακολουθείται από μια ιξώδη χρονικά εξαρτώμενη παραμόρφωση.

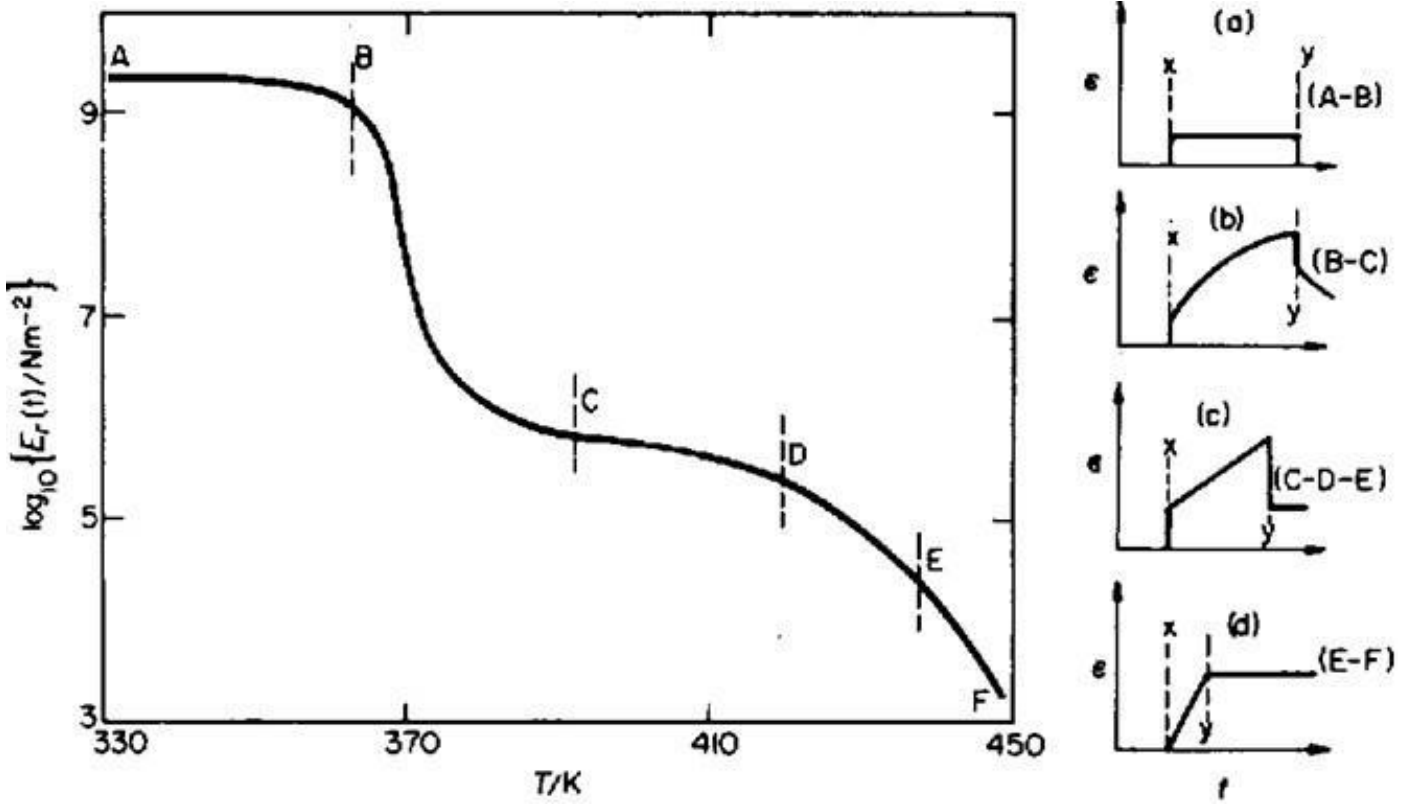
Μέτρο Ιξωδοελαστικότητα χαλάρωσης

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$$

$E_r(t)$: Μέτρο ιξωδοελαστικής χαλάρωσης
 $\sigma(t)$: η μετρούμενη χρονικά εξαρτώμενη τάση
 ϵ_0 : το επίπεδο παραμόρφωσης (σταθερό)



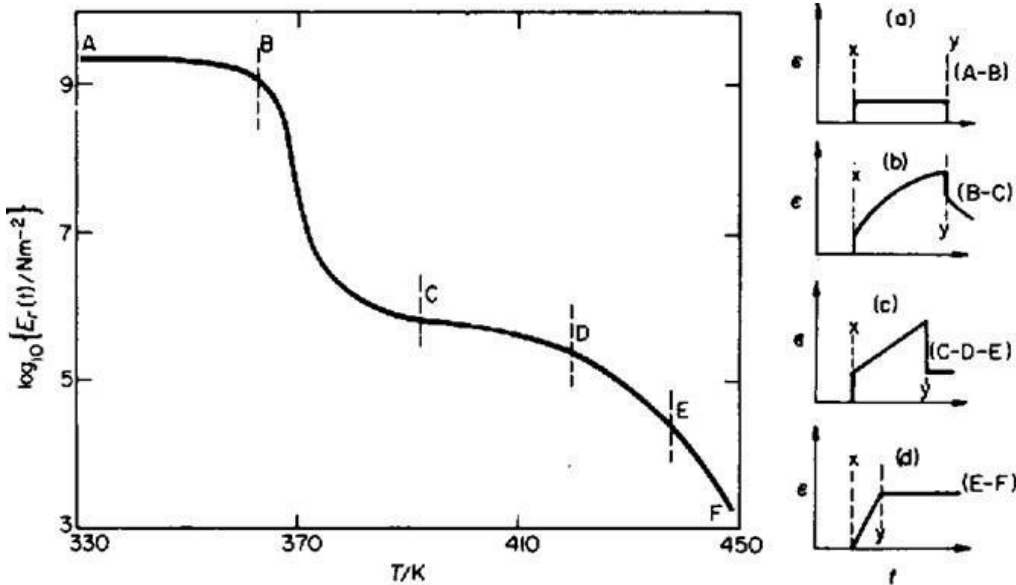
Μέτρο Ιξωδοελαστικότητα χαλάρωσης-Άμορφο PS



Υαλώδης περιοχή: Το μέτρο χαλάρωσης είναι υψηλό και το πολυμερές είναι σκληρό και εύθραυστο. Στην υαλώδη κατάσταση οι αλυσίδες είναι παγωμένες και η μοριακή κίνηση περιορίζεται σε δονήσεις και περιορισμένες κινήσεις του σκελετού και / ή κινήσεις πλευρικών ομάδων.

Περιοχή υαλώδους μετάβασης: Ο συντελεστής μειώνεται κατά 3 τάξεις μεγέθους (δηλ. Με έναν παράγοντα ίσο με 10^3). Κοντά στην T_g , τα μόρια έχουν αποκτήσει αρκετή θερμική ενέργεια για να ξεπεράσουν το πιθανό φραγμό ενέργειας που παρεμποδίζει τη μοριακή κίνηση. Σε αυτό το στάδιο, μπορεί να πραγματοποιηθεί συντονισμένη κίνηση μεγάλης κλίμακας που περιλαμβάνει 10 έως 50 άτομα C. Δερματώδης συμπεριφορά, η παραμόρφωση εξαρτάται από το χρόνο και δεν είναι πλήρως ανακτήσιμη με την απομάκρυνση της τάσης

Μέτρο Ιξωδοελαστικότητα χαλάρωσης-Άμορφο PS

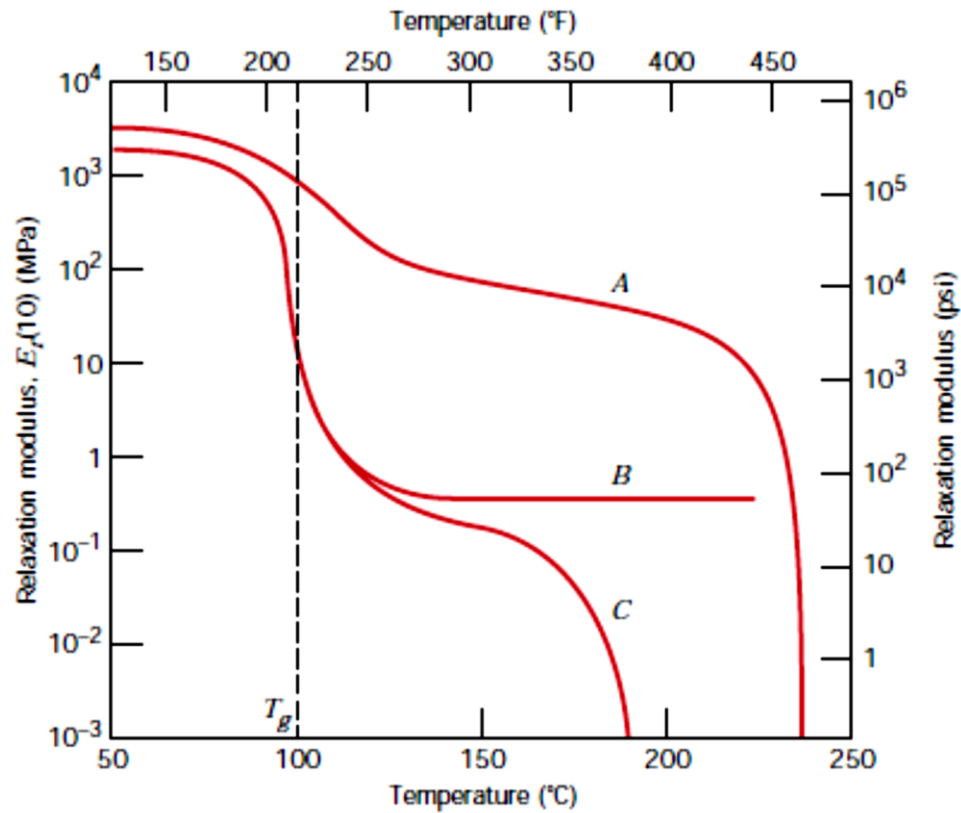


Ελαστόμορφο πλατώ. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το μέτρο χαλάρωσης προσεγγίζει μια σταθερή τιμή, φτάνοντας σε ένα πλατώ. Σε αυτή την περιοχή θερμοκρασιών τμήματα των αλυσίδων είναι πολύ ευκίνητα. Ωστόσο, οι αλυσίδες είναι μπλεγμένες μεταξύ τους με συνεπεία να εμποδίζεται το γλίστρημα του. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται ως ελαστομερές δηλ. μπορεί να τεντωθεί και να ανακτήσει το αρχικό του μήκος μετά την αφαίρεση της τάσης. Το εύρος της ελαστικής περιοχής εξαρτάται από: (α) το μοριακό βάρος και (β) τις διασταυρώσεις μεταξύ των αλυσίδων.

Ελαστόμορφη ροή. Σε αυτή την περιοχή, το πολυμερές μπορεί να εμφανίζει και ελαστική και ιξώδη συμπεριφορά. Η συμπεριφορά που παρατηρείται εξαρτάται από τη χρονική κλίμακα του πειράματος. Σε μικρό χρόνο, οι περιελήξεις μεταξύ των αλυσίδων δεν είναι σε θέση να χαλαρώσουν και ως εκ τούτου επιβάλλουν ένα φυσικό περιορισμό στην κίνηση: το υλικό έχει ελαστική συμπεριφέρεται. Αντίθετα, σε μεγάλους χρόνους, καθώς οι αλυσίδες έχουν αποκτήσει υψηλότερη θερμική ενέργεια, οι αλυσίδες μπορούν να ολισθαίνουν η μία σε σχέση με την άλλη και να παρατηρείται ροή.

Ιξώδης ροή. Σε υψηλότερη θερμοκρασία, η σύνδεση των αλυσίδων καταργείται. Οι αλυσίδες μπορούν να γλιστρούν η μία πλάι στην άλλη και το δείγμα να ρέει ως ιξώδες υγρό.

Μέτρο Ιξωδοελαστικότητα χαλάρωσης- PS



C: άμορφο υλικό. Ίδια με προηγούμενη

B: Ελαφρά διασταυρωμένο ατακτικό PS. Η ελαστόμορφη περιοχή εμφανίζει πλατώ έως τη θερμοκρασία διάσπασης. Στην περίπτωση αυξημένων διασταυρώσεων η τιμή του E_r στο πλατώ θα αυξηθεί.

A: Ισοτακτικό PS με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Η μείωση στην περιοχή του T_g δεν είναι έντονη. Το μέτρο χαλάρωσης διατηρεί υψηλή τιμή μέχρι την τήξη

courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf

courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A3_Polimeri_Polimerismos.pdf

Η Επιστήμη των Πολυμερών μέσα από Λυμένες Ασκήσεις, Δημήτρης Σ. Αχιλιάς (2015)

www.eng.ucy.ac.cy/krasia/polymers%202011.pdf



https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY454/notes/CHAPTER-00B-INTRODUCTION_GR.pdf

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ Μαθήματος “ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ-Πολυμερή”, ΕΚΠΑ, Νίκος Χατζηρησιτίδης, Μαρίνος Πιτσικάλης, Ερμής Ιατρού, Αθήνα 2008

https://www.theorie.physik.uni-muenchen.de/lsfrey/teaching/archiv/sose_06/softmatter/talks/Peter_Jensen-Polymers.pdf

https://www.theorie.physik.unimuenchen.de/lsfrey/teaching/archiv/sose_06/softmatter/talks/Peter_Jensen-Polymers.pdf

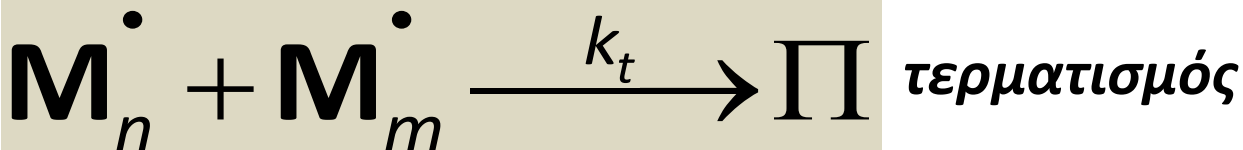
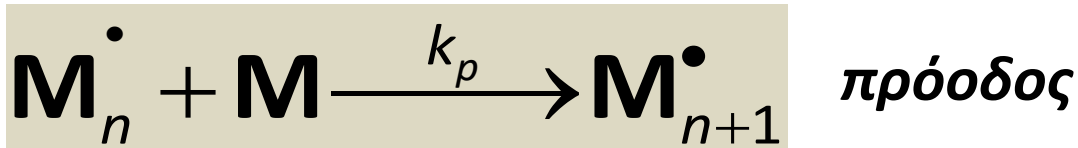
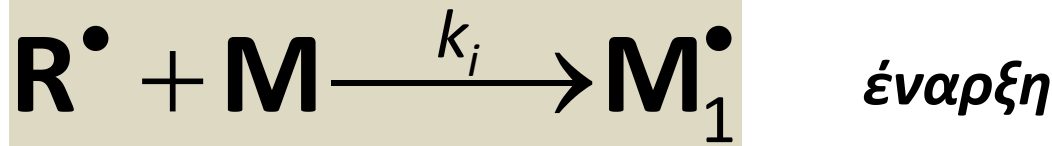
Wenbing Hu, Polymer Physics A Molecular Approach, Springer-Verlag Wien 2013

Michael Rubinstein, Ralph H. Colby, Polymer Physics, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 2003

Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, William D. Callister, Jr, Εκδόσεις Τζιόλα

Ταχύτητα Αντίδρασης Πολυμερισμού

Αντιδράσεις στις οποίες μετέχει το μονομερές:



Ρυθμός έναρξης ή σχηματισμού ριζικών αλύσου, R_i :

$$R_i = \left(\frac{d[M^\bullet]}{dt} \right)_{\text{έναρξη}} = 2fk_d[I]$$

$[M^\bullet]$: Συνολική συγκέντρωση ριζικών αλύσου, ανεξαρτήτως του μεγέθους αυτής

$[I]$: Συγκέντρωση διεγέρτη

k_d : σταθερά ταχύτητας διάσπασης διεγέρτη

f : κλάσμα αρχικών ριζικών που ενεργοποίησαν ένα μονομερές (δεν έχουν χρησιμοποιηθεί όλες οι αρχικές ελεύθερες ρίζες)

Ταχύτητα Αντίδρασης Πολυμερισμού

Ρυθμός τερματισμού αλύσωτου πολυμερισμού, R_t :

$$R_t = - \left(\frac{d[M^\bullet]}{dt} \right)_{\text{τερμ}} = 2k_t [M^\bullet]^2$$

- Ισχύει και για τους δυο μηχανισμούς τερματισμού
- Ο συντελεστής 2 υποδηλώνει ότι εξαφανίζονται δύο ρίζες ανα αντίδραση τερματισμού

Συνθήκη σταθερής κατάστασης: ο ρυθμός παραγωγής ριζικών αλύσου είναι ίσος με το ρυθμό εξαφάνισής τους $R_i = R_t$

$$2fk_d [I] = 2k_t [M^\bullet]^2 \rightarrow [M^\bullet] = \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}}$$

Υπό τη συνθήκη ότι ο αριθμός των μονομερών που καταναλώνεται κατά την έναρξη είναι αμελητέος σε σχέση με τον αριθμό που καταναλώνεται κατά την πρόοδο, ο ρυθμός προόδου, R_p :

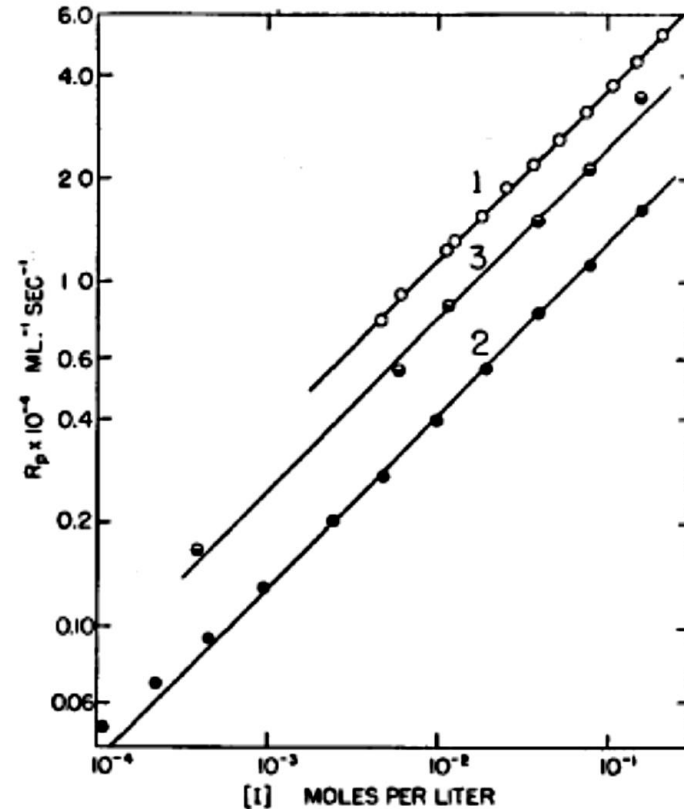
$$R_p = - \left(\frac{d[M]}{dt} \right) = k_p [M^\bullet] [M]$$

Ταχύτητα Αντίδρασης Πολυμερισμού

Ρυθμός εξέλιξης αλύσωτου πολυμερισμού, R_p :

$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}}$$

$$\log R_p = \frac{1}{2} \log(k_p^2 fk_d / k_t) + \log[M] + \frac{1}{2} \log[I]$$



Σχήμα 16. Log - log γραφική παράσταση R_p και $[I]$. 1. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, AIBN, 50°C . 2. Στυρένιο, βενζοϋλοϋπεροξειδίο, 60°C . 3. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, βενζοϋλοϋπεροξειδίο, 50°C .

Ταχύτητα Αντίδρασης Πολυμερισμού

Ο βαθμός μετατροπής του μονομερούς, X , ορίζεται συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης του μονομερούς, $[M]_0$, από τη σχέση:

$$X = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} \quad \frac{dX}{dt} = k_p (1 - X) \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}}$$

Κατά τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών του στυρενίου στους 60 °C με εκκινητή το βενζοϋλοϋπεροξείδιο, υπολογίστε την απαιτούμενη αρχική συγκέντρωση του εκκινητή για να επιτευχθεί βαθμός μετατροπής του μονομερούς 50% σε 6 ώρες. Δίνονται: $k_d = 7.128 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $f = 0.4$, $k_p^2/k_t = 1.04 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol-s}$.

Υπό τη συνθήκη ο χρόνος ημιζωής του εκκινητή είναι μεγάλος μπορεί να θεωρηθεί ότι η συγκέντρωσή του παραμένει σταθερή και ίση με την αρχική, $[I]=[I]_0$:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_p (1 - X) \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \Rightarrow \frac{dX}{(1 - X)} = k_p \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} dt \Rightarrow \\ \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)} &= \int_0^t k_p \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} dt \Rightarrow -\ln(1 - X) \Big|_0^X = k_p \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} t \Big|_0^t \Rightarrow \\ -\ln(1 - X) &= k_p \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} t \quad \eta \\ X &= 1 - \exp \left[-k_p \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} t \right] \end{aligned}$$

Ρυθμός προόδου αντίδρασης θερμικού πολυμερισμού

Θερμικός πολυμερισμός: η ενεργοποίηση του μορίου με ανύψωση της θερμοκρασίας. Κατά την αντίδραση θερμικής έναρξης συμμετέχουν δύο μόρια μονομερούς.

$$R_i = 2k_i [M]^2$$

Ρυθμός προόδου της αντίδρασης πολυμερισμού:

$$R_p = k_p [M]^2 \sqrt{\frac{k_i}{k_t}}$$

Κινητικό μήκος και μέσος βαθμός πολυμερισμού

Ως κινητικό μήκος αλυσίδα L ορίζεται ο μέσος αριθμός μορίων μονομερούς που έχουν ενσωματωθεί σε μια μακρόριζα πολυμερούς. Μαθηματικά δίνεται από το πηλίκο της ταχύτητας προόδου προς την ταχύτητα εκκίνησης από τη σχέση:

$$L = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{d[M] / dt}{d[M^\bullet] / dt} = \frac{d[M]}{d[M^\bullet]}$$

Άρα:
$$L = \frac{k_p [M]}{2k_t [M^\bullet]} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p}$$

Βαθμός Πολυμερισμού:
$$\overline{DP}_n = 2L = \frac{k_p^2 [M]^2}{k_t R_p}$$

$$\overline{DP}_n = L$$
 Τερματισμός με ανακατανομή

Τερματισμός με
συνένωση: συνδιασμός
δυσ μακροαλυσίδων για
να δώσουν την τελική

Μέσος χρόνος ζωής ελευθέρων ριζών

Ο μέσος χρόνος ζωής τ_s μιας μακρομοριακής αλυσίδας ορίζεται από το πηλίκο της συγκέντρωσης των ριζών προς την ταχύτητα τερματισμού τους (λόγος συγκέντρωσης ριζών κάθε στιγμή προς το ρυθμό κατανάλωσής τους):

$$\tau_s = \frac{[M^\bullet]}{2k_t[M^\bullet]^2} = \frac{1}{2k_t[M^\bullet]} = \frac{k_p[M]}{2k_tR_p} = \frac{k_p[M]\sqrt{k_t}}{2k_tR_p\sqrt{k_i}[M]^2} = \frac{1}{2\sqrt{k_tk_i}[M]}$$

Υπό συνθήκες σταθερής κατάστασης $R_i = R_t$

Στυρένιο πολυμερίζεται στους 60 °C με εκκινητή βενζοϋλοϋπεροξειδίο συγκέντρωσης 0.001 M. Υπολογίστε τη συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών σε μόνιμες συνθήκες λειτουργίας καθώς και το μέσο χρόνο ζωής τους, αν δίνονται για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, $k_t = 6 \times 10^7$ L/mol/s, $k_d = 7.1 \times 10^{-6}$ s⁻¹, $f = 0.5$, πυκνότητα στυρενίου 0.909 g/cm³.

$$[M^\bullet] = 7.7 \times 10^{-9} \text{ mol/L}, \tau_s = 1.1 \text{ s}$$

Συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών σχετικά μικρή και χρόνος ζωής τους μόλις 1 sec !



Φυσική των Υγρών Κρυστάλλων

Παναγιώτα Καραχάλιου
Επίκουρη Καθηγήτρια
Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών

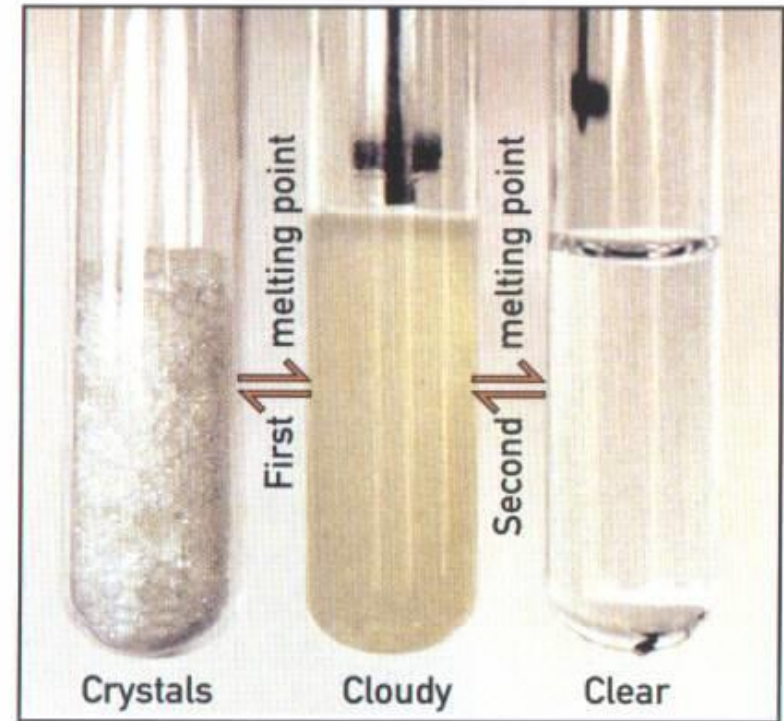
- Τι είναι οι Υγροί Κρύσταλλοι
- Είδη & ταξινόμηση των Υγρών Κρυστάλλων
- Φυσικές Ιδιότητες Υγρών Κρυστάλλων
- Μέθοδοι Χαρακτηρισμού
- Εφαρμογές των Υγρών Κρυστάλλων

Η ανακάλυψη των Υγρών Κρυστάλλων:

1888 – Ο αυστριακός βοτανολόγος Friedrich Reinitzer κάνοντας πειράματα σε ένα παράγωγο της χολεστερόλης ανακάλυψε ότι η ουσία αυτή είχε δύο σημεία τήξης



Moon-Gun Choi, The World of Liquid Crystal (available online)



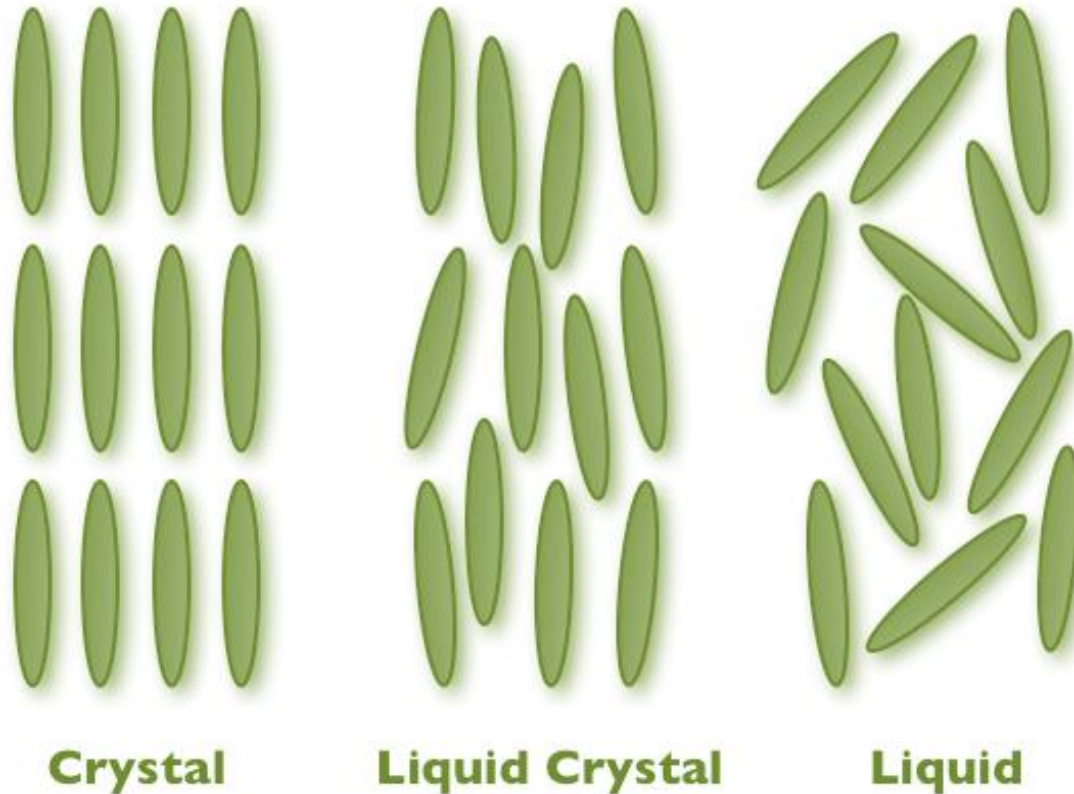
Το ενδιάμεσο “γαλακτώδες” υγρό αναγνωρίστηκε ως μια νέα κατάσταση της ύλης, την υγροκρυσταλλική κατάσταση.

Μεσοφάση: Κατάσταση της ύλης με μοριακή τάξη ενδιάμεση των κρυσταλλικών στερεών (πλήρης τάξη θέσεων και μοριακών προσανατολισμών) και της υγρής (πλήρης αταξία μοριακών θέσεων και προσανατολισμών)

Μεσογόνα: Τα μόρια που μπορούν να δημιουργήσουν μία ή περισσότερες μεσοφάσεις.

Υγροκρυσταλλική φάση: Μεσοφάση που παρουσιάζει ρευστότητα

Μεσομορφική και Υγροκρυσταλλική κατάσταση:



Υγρός κρύσταλλος:

- αταξία μοριακών θέσεων, τουλάχιστον σε μία διάσταση-ρευστότητα
- τάξη, μοριακών προσανατολισμών ή θέσεων, τουλάχιστον σε μία διεύθυνση -ανισοτροπία

Μεσογόννα και μοριακή ασυμμετρία:

Οι υγροκρυσταλλικές φάσεις φάσεις απαρτίζονται από μόρια με σημαντική

Μοριακή Ασυμμετρία

```
graph TD; A[Μοριακή Ασυμμετρία] --> B[ανισομετρία στις μοριακές διαστάσεις]; A --> C[μόρια με δύο τουλάχιστον διαφορετικά χημικά τμημάτα];
```

ανισομετρία στις μοριακές διαστάσεις: ραβδόμορφα και δισκόμορφα μόρια

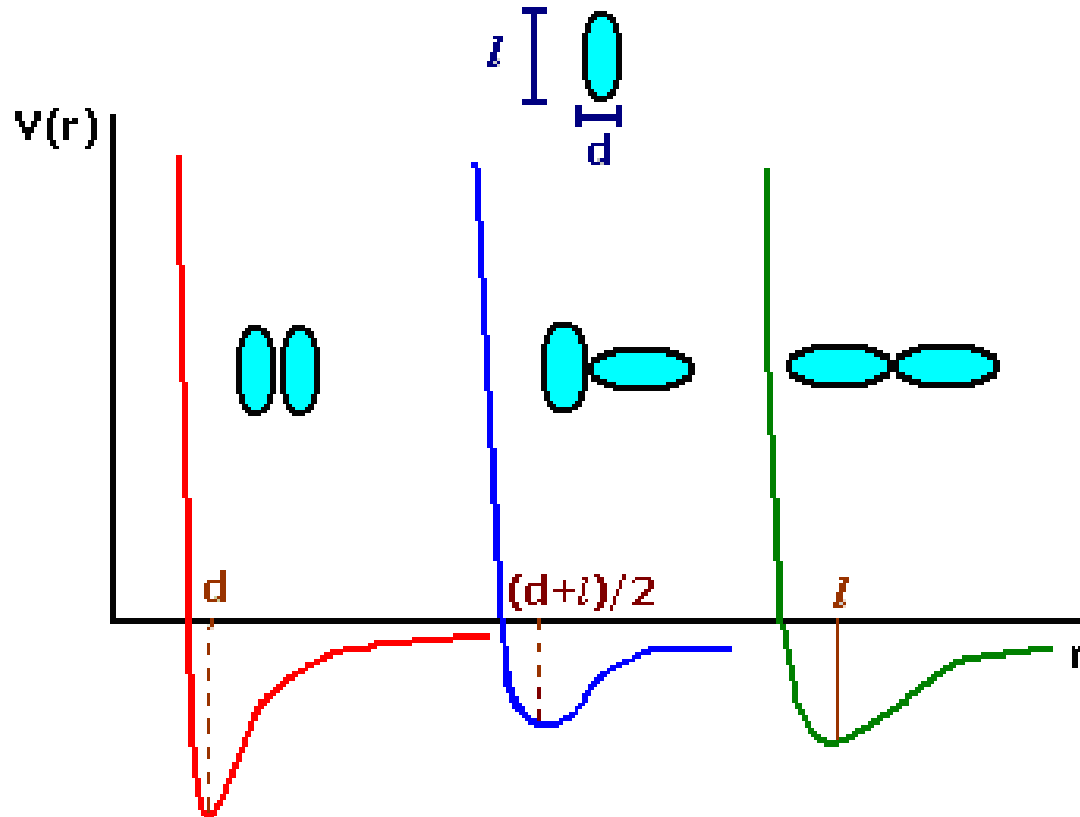
μόρια με δύο τουλάχιστον διαφορετικά χημικά τμημάτα: αμφιφιλικά μόρια



Κατευθυντικότητα στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις: εξάρτηση του διαμοριακού δυναμικού όχι μόνο από τις σχετικές θέσεις αλλά και τους σχετικούς προσανατολισμούς των μορίων

Ανισοτροπία μοριακών αλληλεπιδράσεων

Το διαμοριακό δυναμικό μεταξύ δύο ραβδόμορφων μορίων για τρεις διαφορετικούς σχετικούς προσανατολισμούς τους.



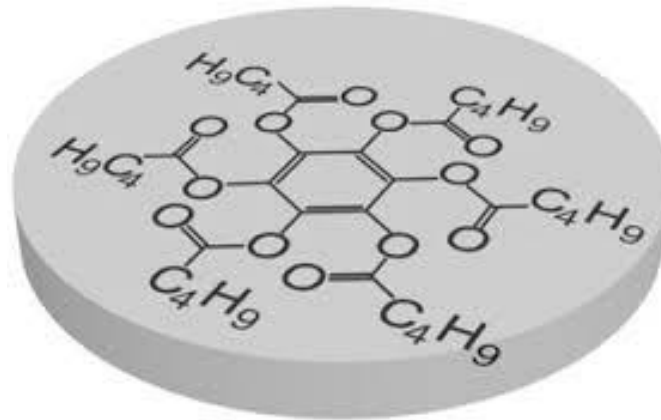
Δ. Ι. Φωτεινός, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη & Τεχνολογία ΥΚ Υλικών, Τμ. Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

**Ανισοτροπία μοριακών
αλληλεπιδράσεων**

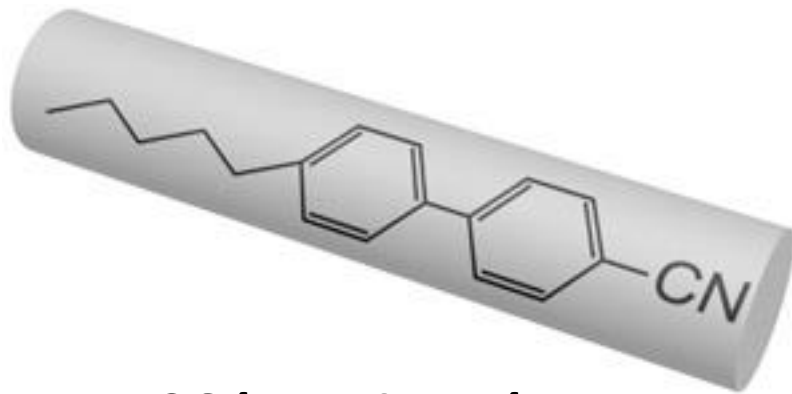


**Ανισοτροπία στις
μακροσκοπικές ιδιότητες**

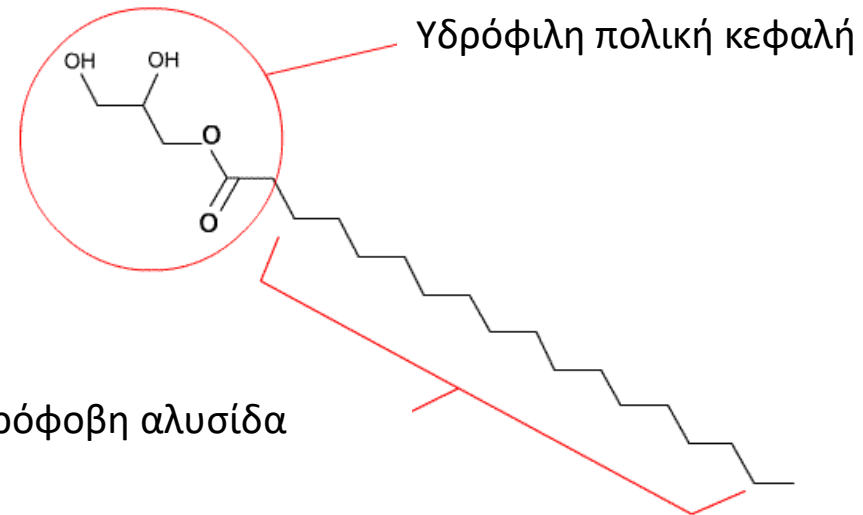
Μοριακή ασυμμετρία:



Δισκόμορφα μόρια



Ραβδόμορφα μόρια



Υδρόφοβη αλυσίδα

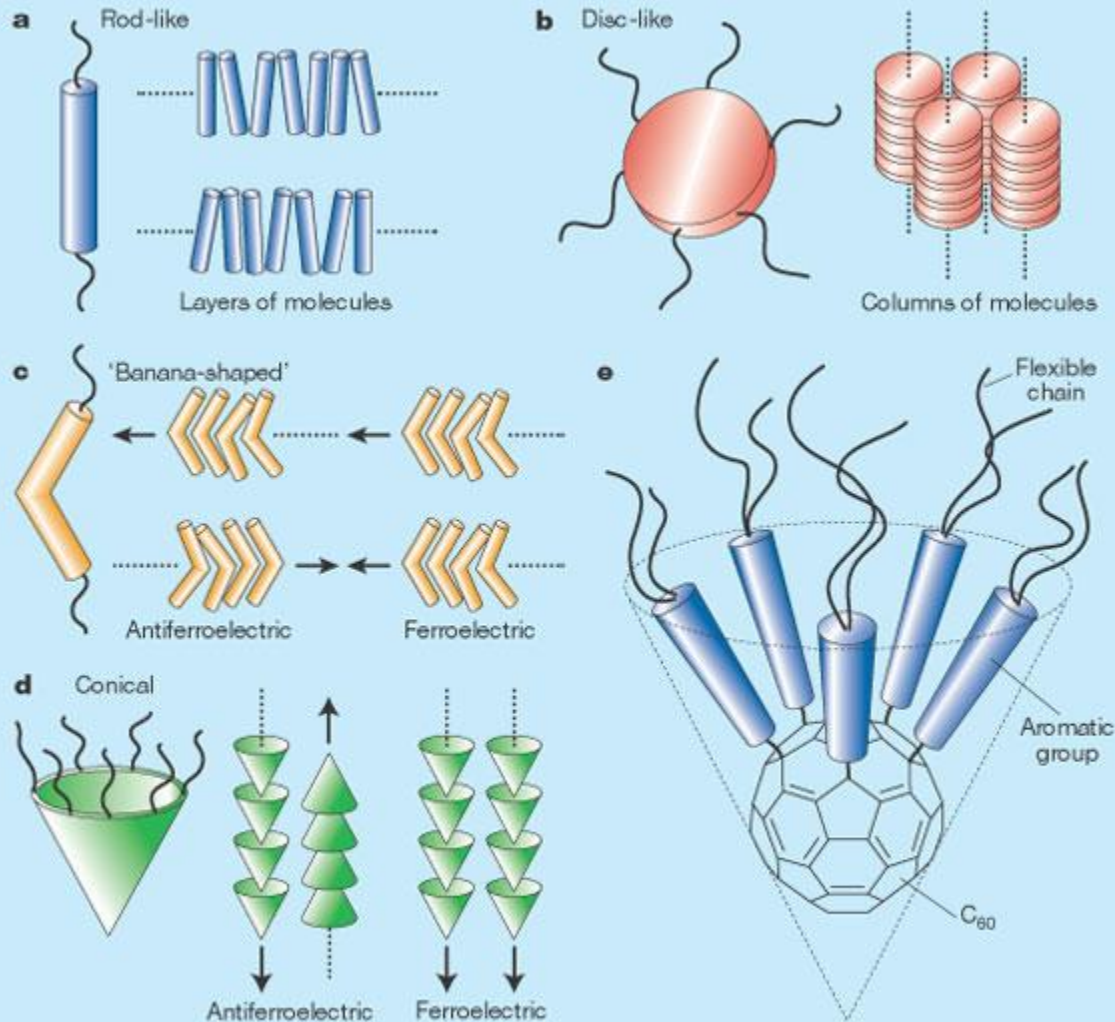
Υδρόφιλη πολική κεφαλή

Αμφιφιλικά μόρια

<http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/maintypes.html>

<http://www.wasanlab.com/pharm/saa.html>

Είδη υγρών κρυστάλλων με κριτήριο το μοριακό σχήμα (ανισομετρία):



- Ραβδόμορφοι
- Δισκόμορφοι
- Τύπου μπανάνας
- Πυραμιδικοί
- Σανισδικοί κ.ά

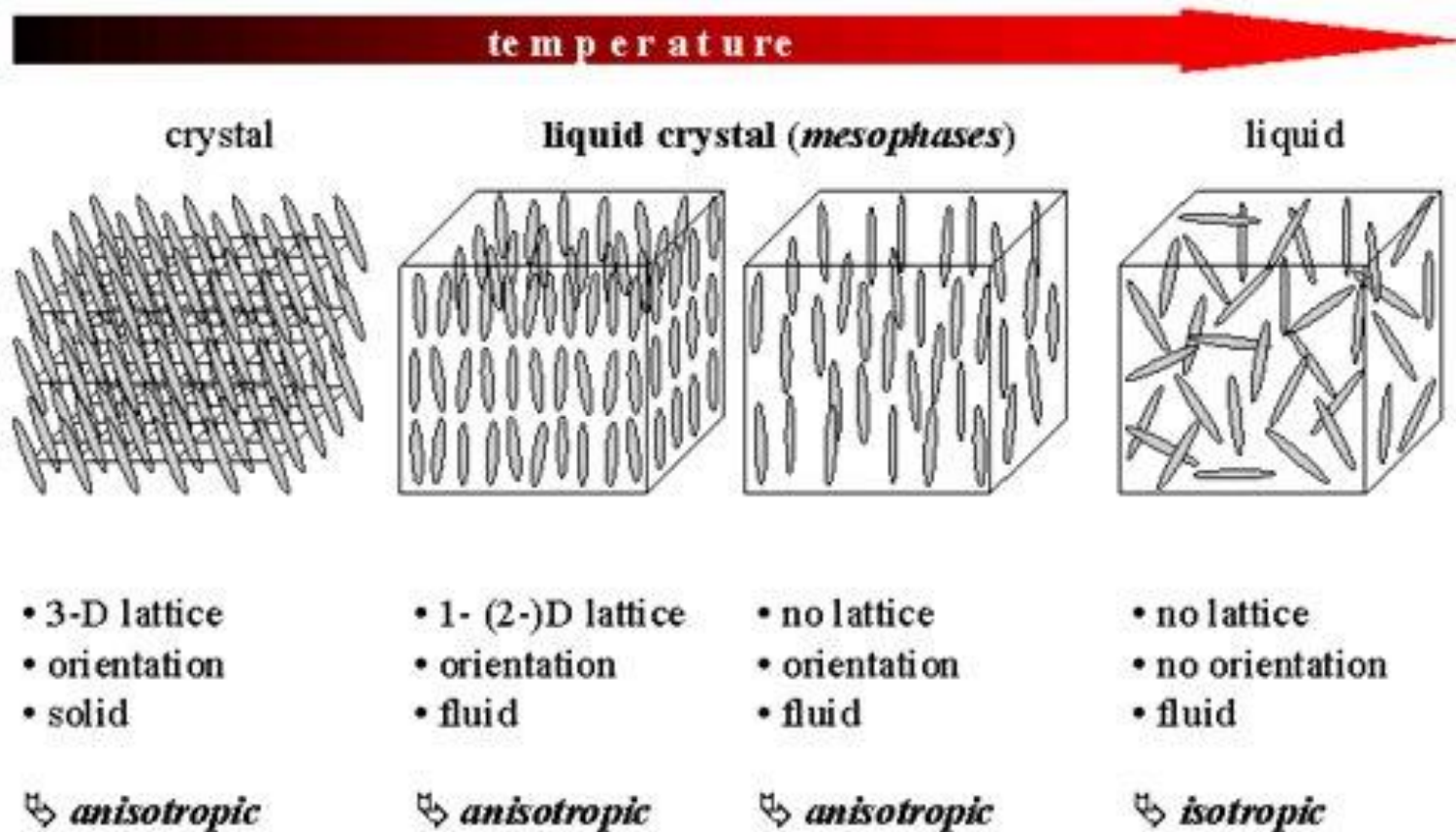
<http://www.nature.com/nature/journal/v419/n6908/images/419681a-f1.2.jpg>

Θερμοτροπικοί ΥΚ: η μετατροπή στην υγροκρυσταλλική κατάσταση επιτυγχάνεται με μεταβολή της θερμοκρασίας (θέρμανση από την κρυσταλλική κατάσταση ή ψύξη από το ισότροπο υγρό)

Λυοτροπικοί ΥΚ: δημιουργούνται από ανάμειξη δύο ή περισσότερων, διαφορετικών μεταξύ τους συστατικών, εκ των οποίων κανένα δεν είναι μόνο του υγροκρυσταλλικό. Η υγροκρυσταλλική κατάσταση επιτυγχάνεται μέσω μεταβολής της συγκέντρωσης

Αμφιτροπικοί ΥΚ: η επίτευξη της υγροκρυσταλλικής κατάστασης στο διάλυμα μπορεί να γίνει και με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και με την μεταβολή της συγκέντρωσης

Θερμοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι



**άυξηση
θερμοκρασίας**

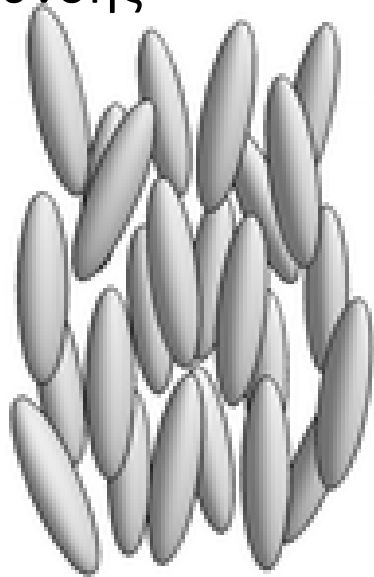


**Μείωση μοριακής
τάξης**

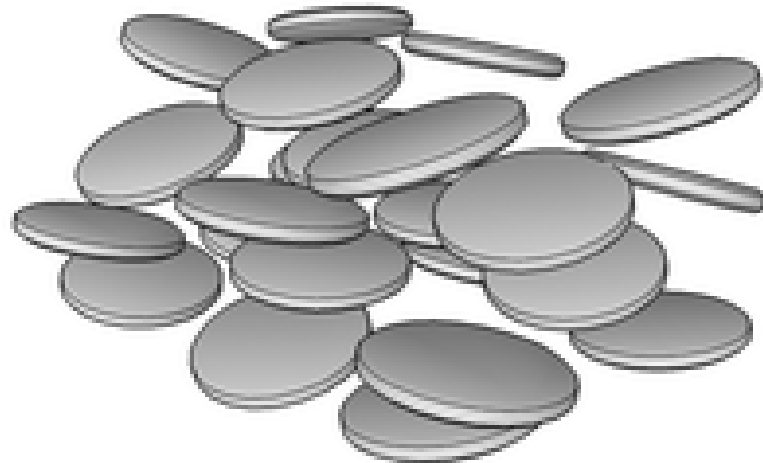
Η νηματική φάση

Η απλούστερη υγροκρυσταλλική φάση είναι η *μονοαξονική, απολική, νηματική φάση* ή απλώς **νηματική φάση**:

- Πλήρης αταξία μοριακών θέσεων
- Τάξη προσανατολισμού των μορίων κατά μήκος μιας προεξάρχουσας διεύθυνσης



Ραβδόμορφα μόρια

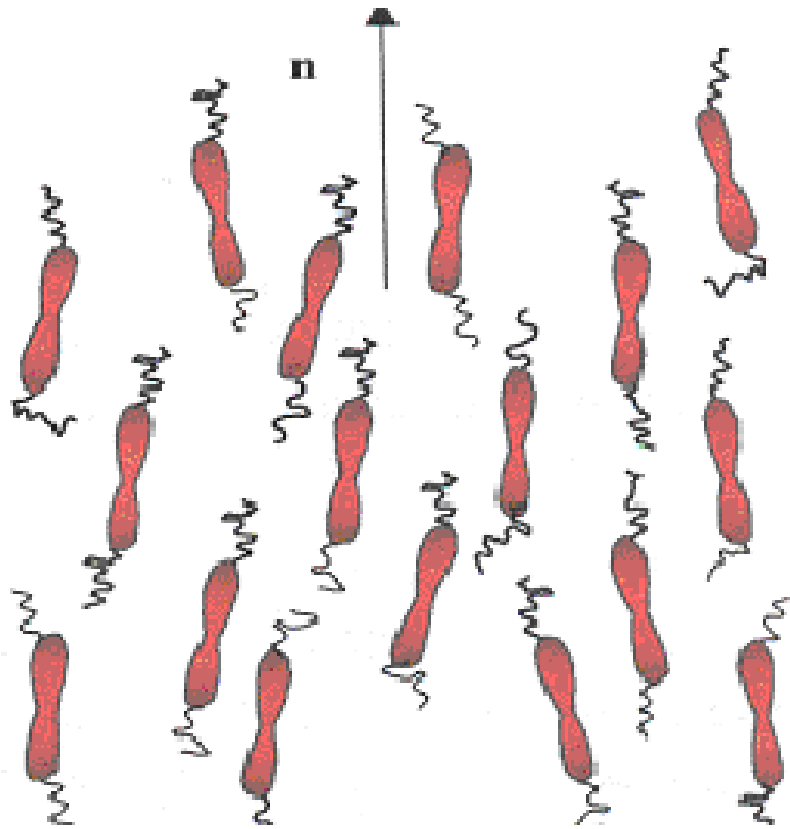


Δισκόμορφα μόρια

Κατευθυντής n : το μοναδιαίο διάνυσμα κατά μήκος της **μέσης** διεύθυνσης προσανατολισμού των μορίων

<http://www.rsc.org/ej/JM/2010/b924810b/b924810b-f1.gif>

Χαρακτηριστικά της νηματικής φάσης

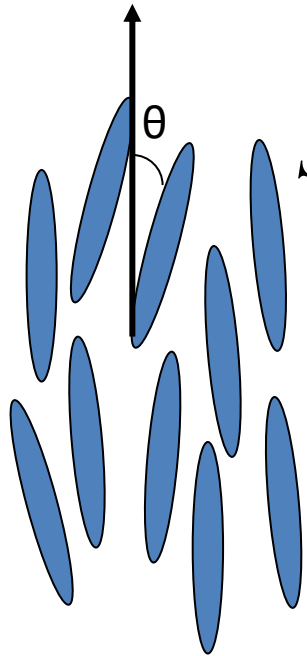


- **μονοαξονική:** πλήρης κυλινδρική συμμετρία γύρω από τον άξονα του κατευθυντή
- **απολική:** ισοδυναμία των διευθύνσεων n και $-n$
- **ανισοτροπία στις φυσικές ιδιότητες:** αποτέλεσμα της ύπαρξης προεξάρχουσας διεύθυνσης
- **φυσικές ιδιότητες αναλλοίωτες** σε στροφή γύρω από τον κατευθυντή και σε αναστροφή του κατευθυντή

Μοριακή τάξη-Κύρια παράμετρος τάξης

Κατευθυντής n : μέσος μοριακός προσανατολισμός, δίνει μόνο τη διεύθυνση κατά την οποία τείνουν να προσανατολιστούν τα μόρια

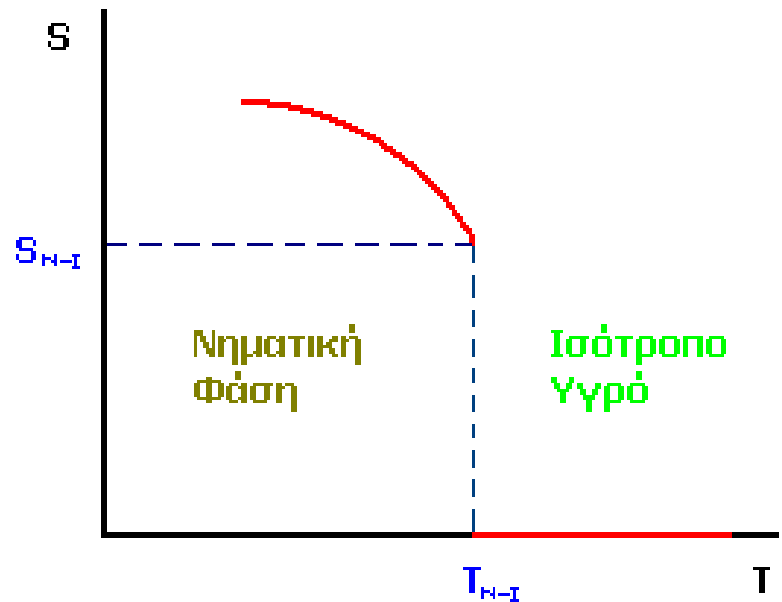
Κύρια παράμετρος τάξης S : Μέτρο του βαθμού προσανατολισμού



$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$0 \leq S \leq 1$$

Τυπικές τιμές: $S=0.4-0.7$



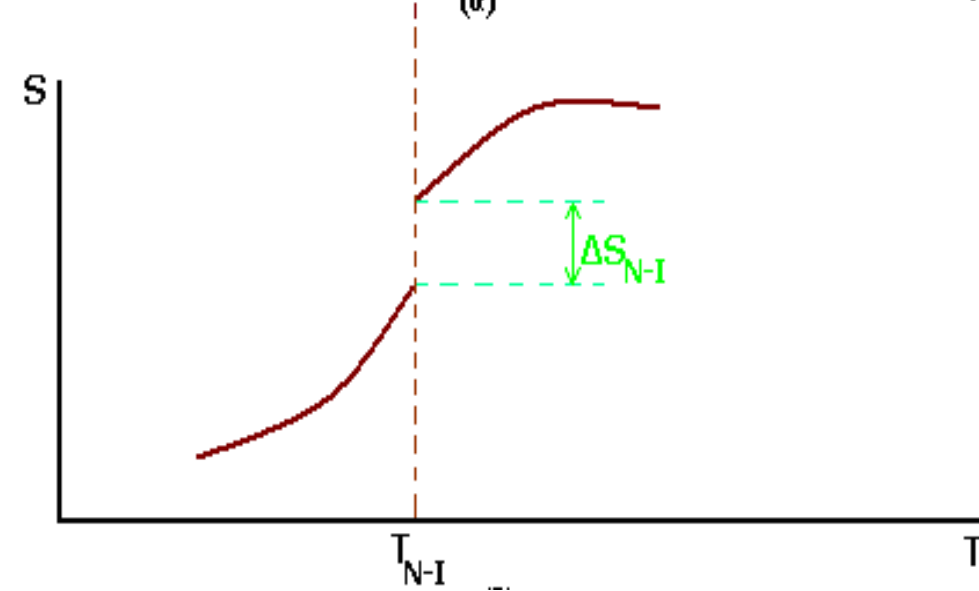
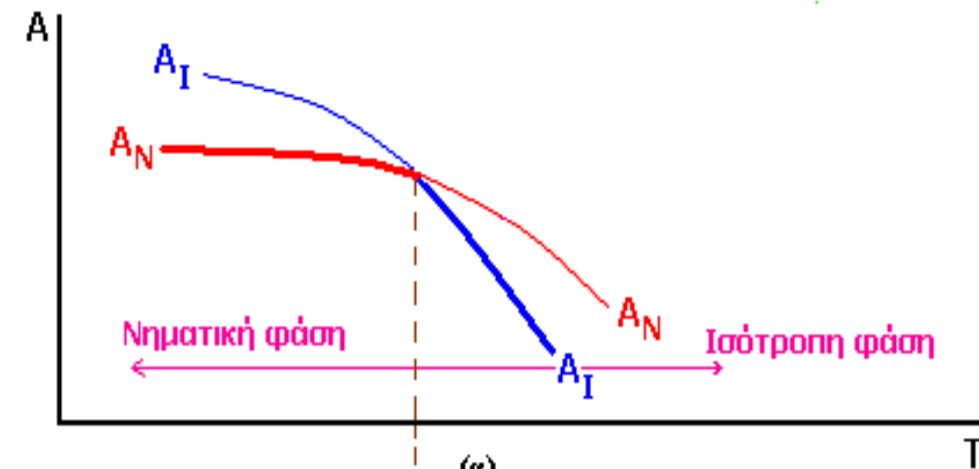
$S=0$, ισότροπη φάση

$S=1$, τέλεια τάξη μοριακών

προσανατολισμών

Δ. Ι. Φωτεινός, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη & Τεχνολογία ΥΚ Υλικών, Τμ. Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Θερμοδυναμική ευστάθεια νηματικής φάσης



- Σύστημα N σωματιδίων υπό σταθερό όγκο V

- Σε δεδομένη θερμοκρασία **ευσταθέστερη θερμοδυναμιά** είναι η φάση με τη **μικρότερη ενέργεια Helmholtz (A)**

- $T < T_{N-I}, A_N < A_I$
- $T > T_{N-I}, A_N > A_I$
- $T = T_{N-I}, A_N = A_I$

- **Εντροπία** $S = -\left(\partial A / \partial T\right)_V$

Μεταβάλλεται ασυνεχώς στην $T = T_{N-I}$ μετατροπή 1^{ης} τάξης

Θερμοδυναμική ευστάθεια νηματικής φάσης

$$A=U-TS$$

Ενεργειακός όρος U :

- ευνοεί την ευστάθεια της νηματικής φάσης
- υπερισχύει στις χαμηλές θερμοκρασίες

Εντροπικός όρος S :

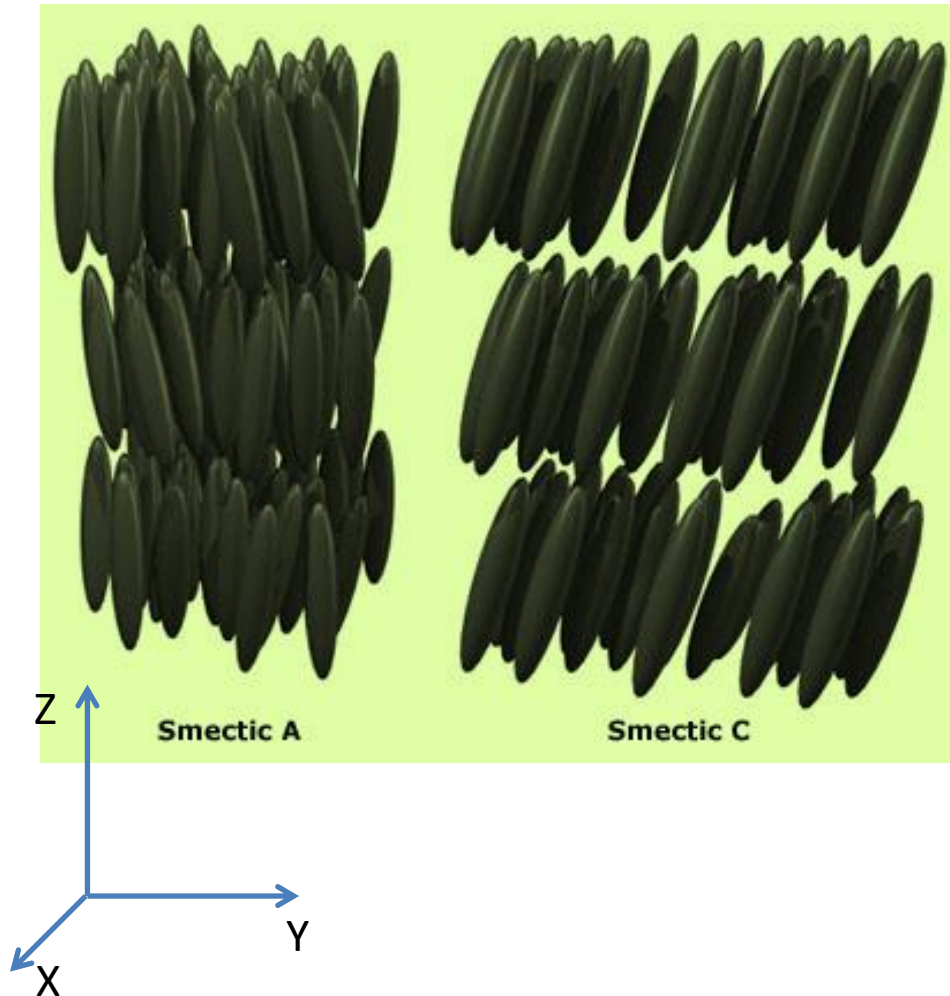
- ευνοεί την ευστάθεια της ισότροπης φάσης
- υπερισχύει σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες

Θερμοκρασία μετατροπής T_{N-I} :

$$T_{N-I} (S_N - S_I) = (U_N - U_I)$$

Εντροπικό έλλειμα
ευστάθειας

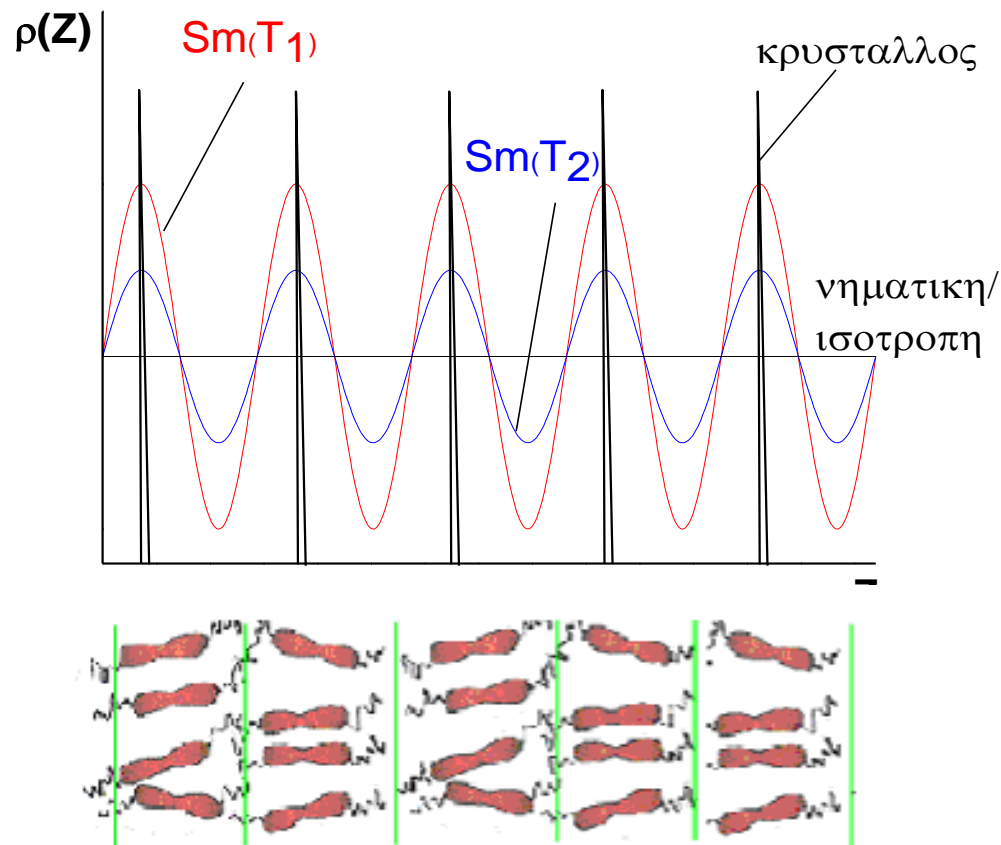
Ενεργειακό πλεόνασμα
ευστάθειας



- Τάξη προσανατολισμού των μορίων κατά μήκος μιας προεξάρχουσας διεύθυνσης, n
- Τάξη των μοριακών θέσεων σε μία διάσταση, διεύθυνση Z
- Στις ανώτερες σμηκτικές επιπλέον μερική τάξη μοριακών θέσεων στο επίπεδο XY

Σμηκτικές φάσεις

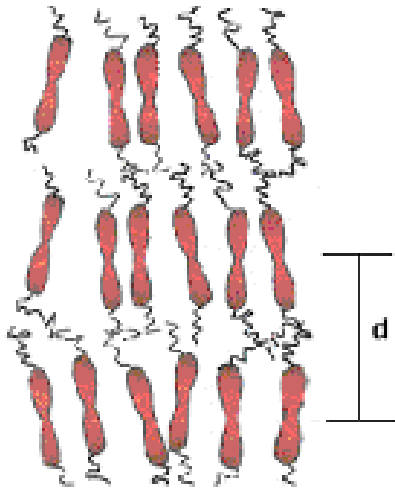
Κατανομή των μοριακών κέντρων μάζας κατά μήκος του άξονα Z



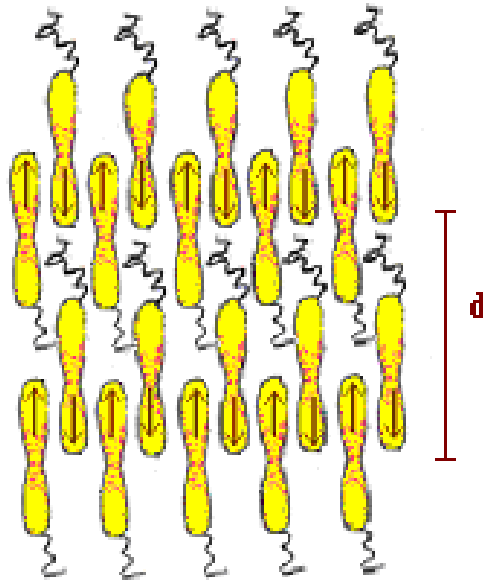
Δ. Ι. Φωτεινός, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη & Τεχνολογία ΥΚ Υλικών, Τμ. Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

«κύμα» πυκνότητας \longrightarrow Μοριακή διαστρωμάτωση \longrightarrow Σμηκτικές στιβάδες

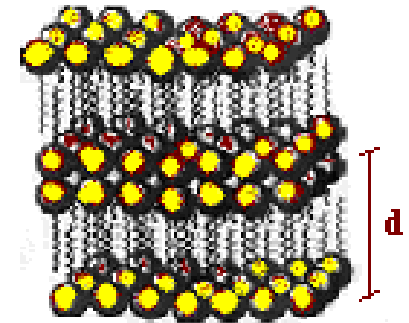
Σμηκτικές φάσεις



Μονομοριακές στοιβάδες

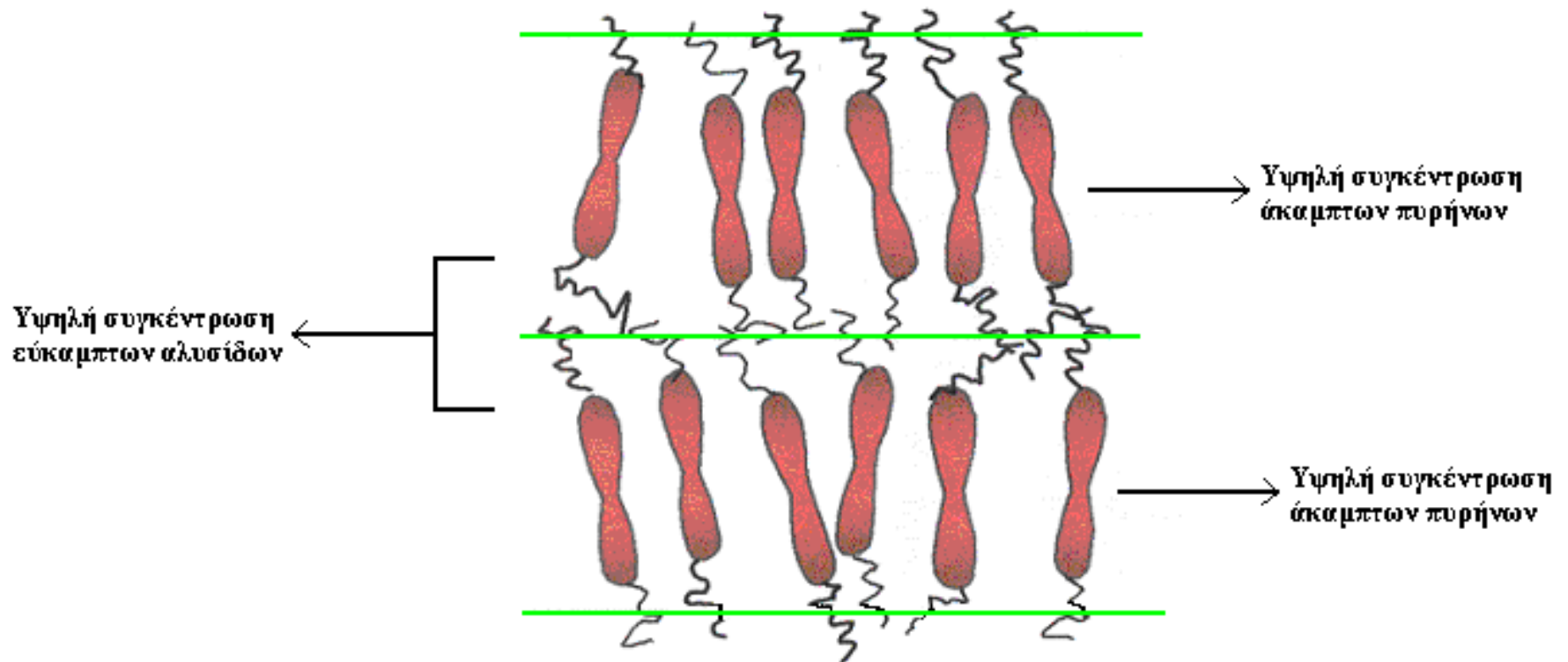


Διμοριακές στοιβάδες / μόρια με
διαμήκη διπολική σύζευξη



Διμοριακές στοιβάδες /
αμφιφιλικά μόρια

Μικροφασικός διαχωρισμός



Συγκέντρωση χημικά συγγενών μοριακών τμημάτων σε υποπεριοχές



ευνοεί την εντροπική συνεισφορά που προέρχεται από την ευκαμψία των αλυσίδων

Σμηκτική Α φάση (SmA)



- κατευθυντής, \mathbf{n} , κάθετος στα σμηκτικά επίπεδα($\mathbf{n} // \mathbf{Z}$)
- τάξη μοριακών θέσεων κατά μήκος του άξονα Z
- Κανένα είδος τάξης μοριακών θέσεων εντός της σμηκτικής στοιβάδας
- μονοαξονική και απολική φάση
- συμμετρία αναστροφής και των τριών διευθύνσεων

$$X, Y, Z \Leftrightarrow -X, -Y, -Z$$

Σμηκτική C φάση (SmC)



- τάξη ως προς τις θέσεις των μορίων στη διάσταση Z (κάθετα στα σμηκτικά επίπεδα)

- αταξία στις διαστάσεις X,Y

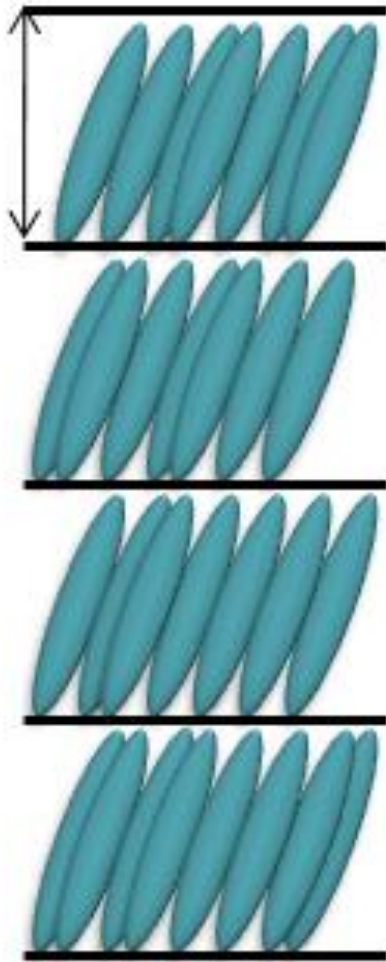
- κατευθυντής μη παράλληλος με τον άξονα Z

- t : γωνία κλίσης (*tilt angle*)

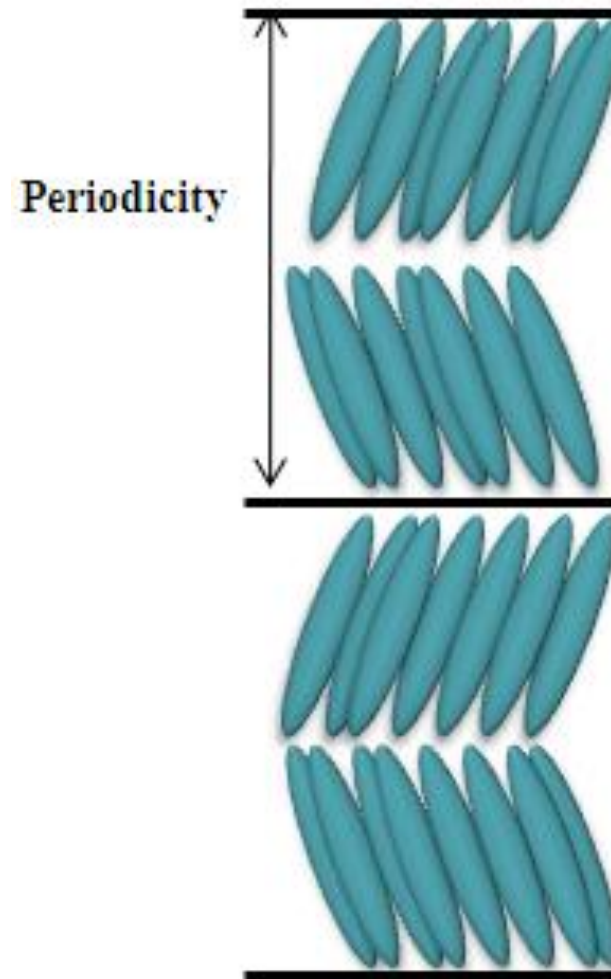
- απολική και **διαξονική** $\cos t = \mathbf{n} \cdot \mathbf{Z}$

- Επίπεδο κλίσης: επίπεδο συμμετρίας
- Άξονας X: C_2 άξονας συμμετρίας (κάθε σμηκτικό στρώμα είναι συμμετρικό ως προς περιστροφές κατά π γύρω από τον άξονα αυτό)

Σμηκτική C φάση (SmC)

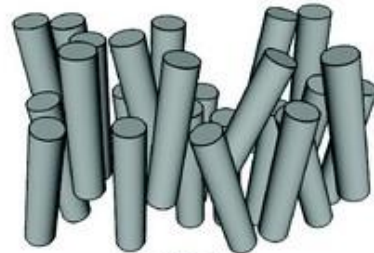
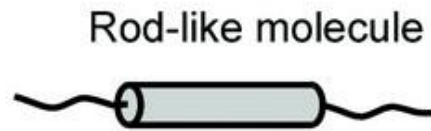


συν-κλινής SmC φάση
(*synclinic SmC*)

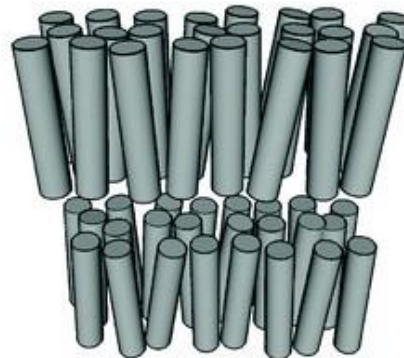


αντι-κλινής SmC φάση
(*anticlinic SmC*)

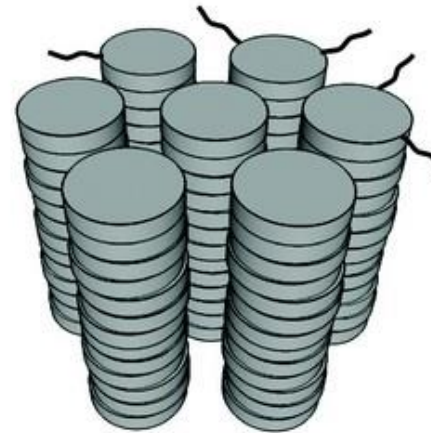
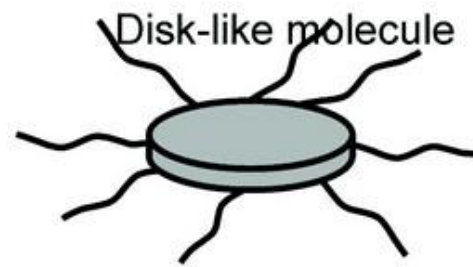
Κιονικές Φάσεις (Columnar)



Nematic

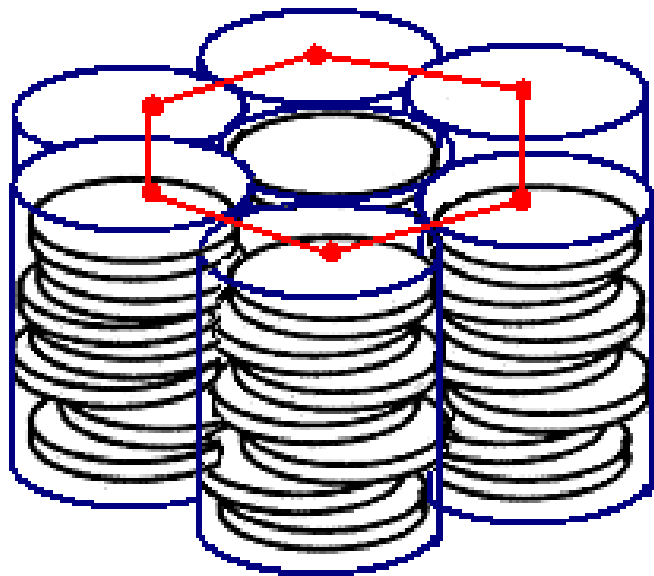


Smectic

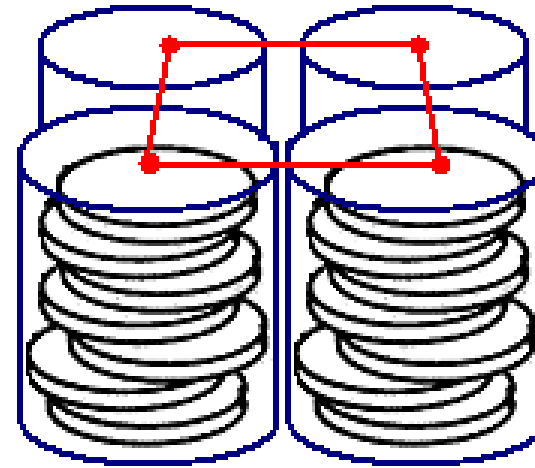


Discotic columnar

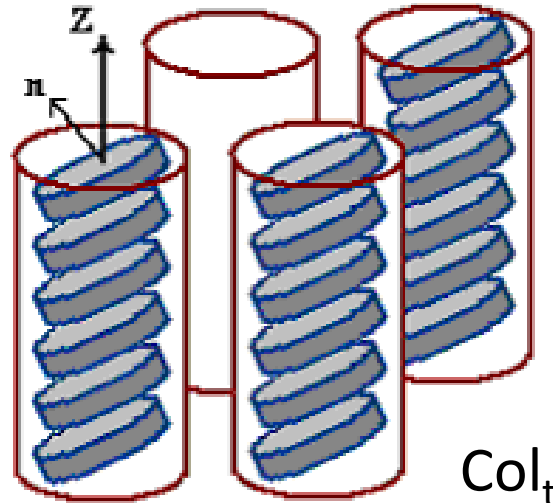
Κιονικές Φάσεις (Columnar)



Col_h

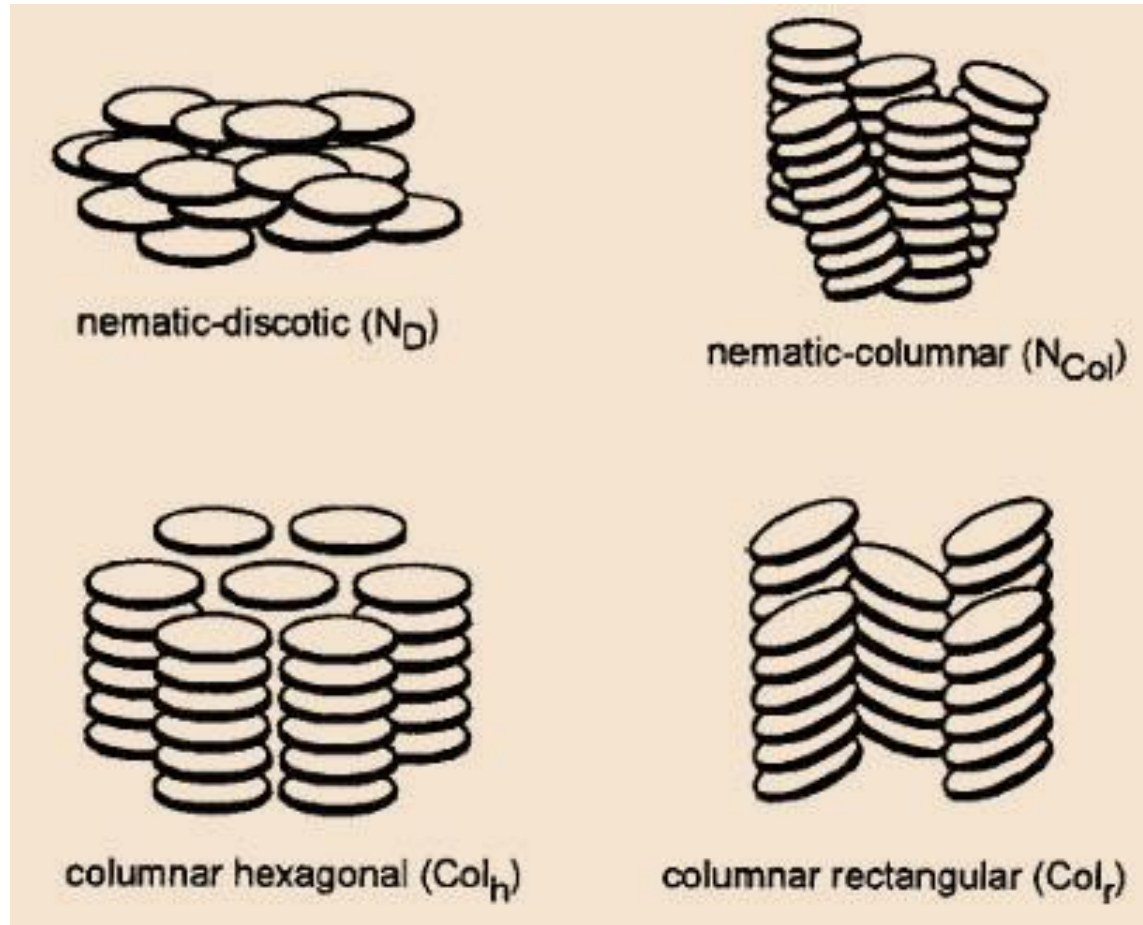


Col_r



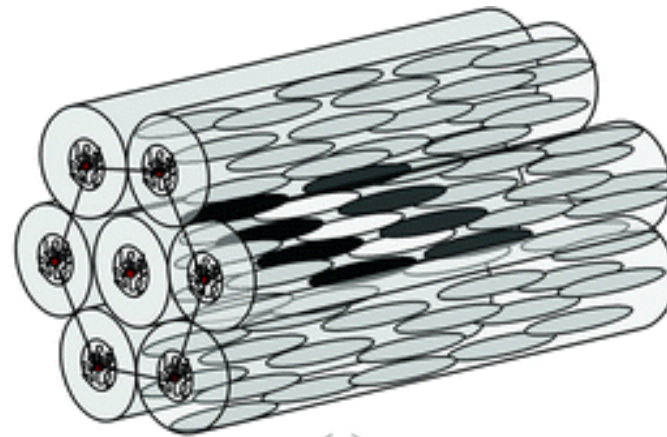
Col_t

Δισκόμορφα μόρια

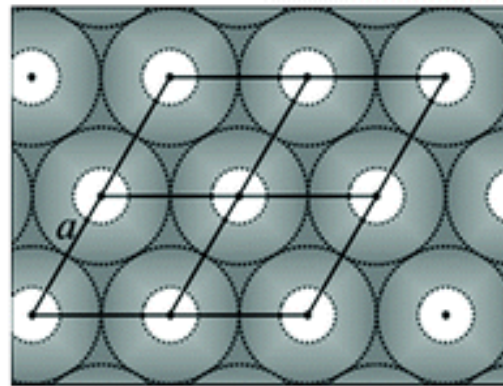


De Gennes P.G., Prost J. - The physics of liquid crystals (Clarendon 1993 2ed)

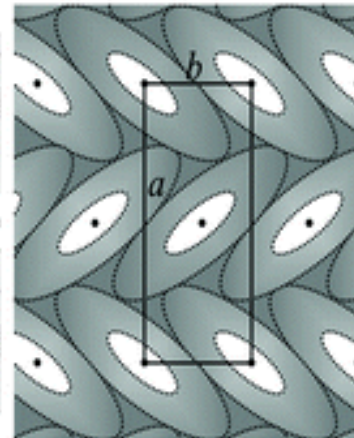
Ραβδόμορφα μόρια



(a)



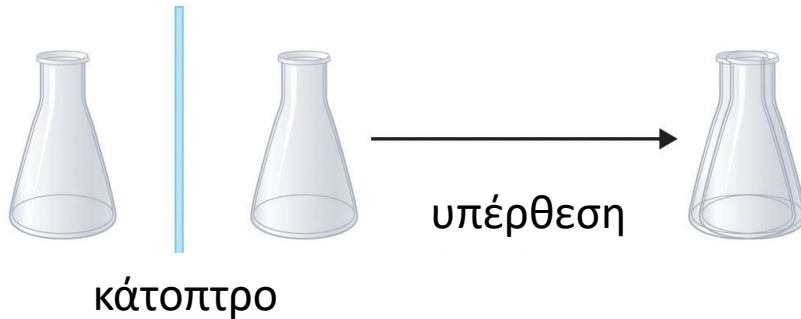
(b)



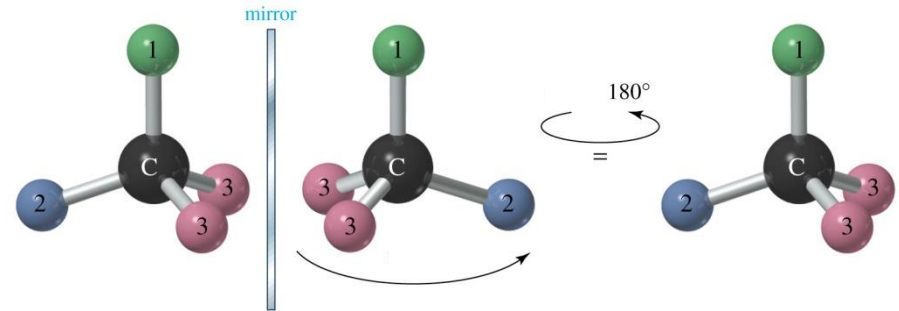
(c)

Ασυμμετρία Χειρομορφίας

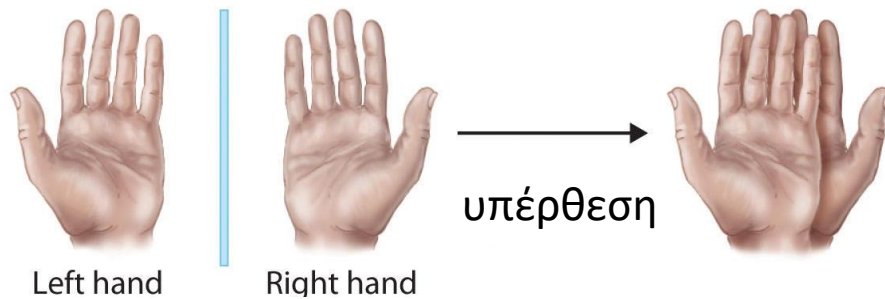
Μη χειρόμορφο αντικείμενο



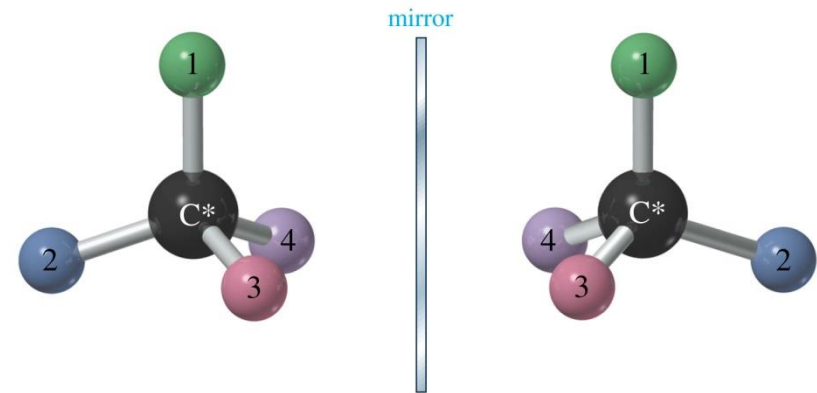
Μη χειρόμορφο μόριο



Χειρόμορφο αντικείμενο

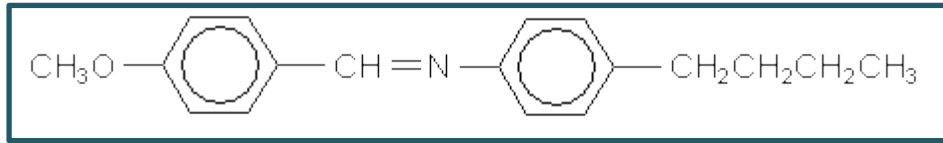


Χειρόμορφο μόριο –εναντιομερή

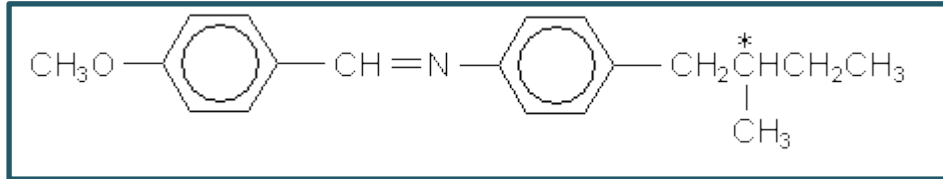


Χειρομορφία: το αντικείμενο (μόριο) δε μπορεί με κανέναν τρόπο να ταυτιστεί με το κατοπτρικό του είδωλο

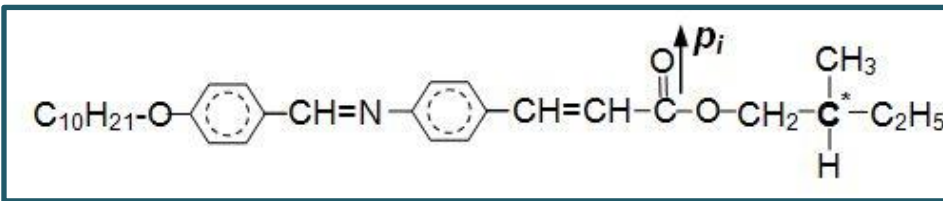
Χειρομορφία και ΥΚ κατάσταση



Μη χειρόμορφο μεσογόνο-
Νηματική Φάση



Χειρόμορφο μεσογόνο-
Χειρόμορφη Νηματική Φάση



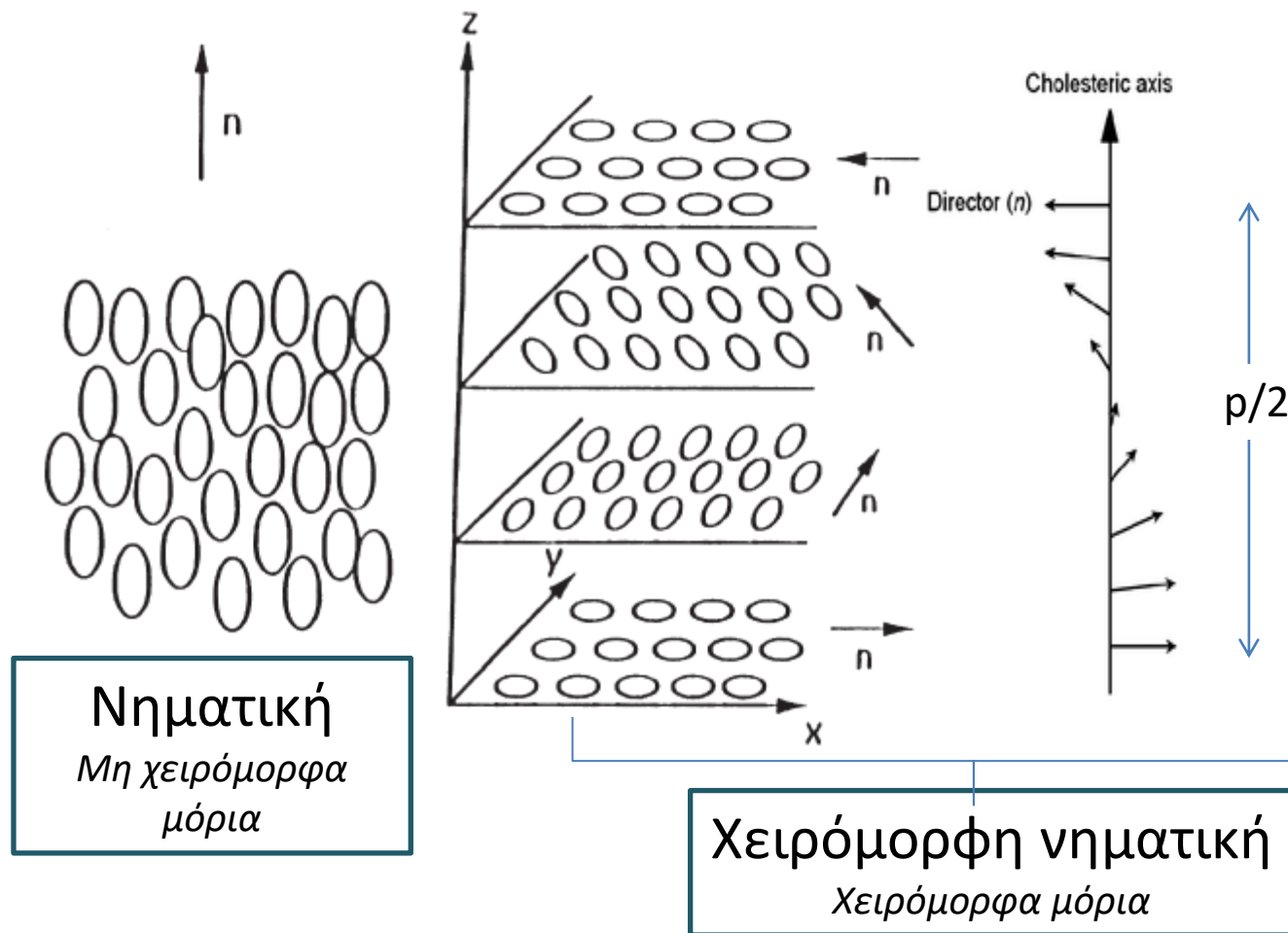
Χειρόμορφο μεσογόνο-
Χειρόμορφη Σμηκτική Φάση

Χειρομορφία και μοριακή ανισομετρία



Χειρόμορφες ΥΚ φάσεις: N^{*}, SmC^{*}, Col_t^{*}

Χειρόμορφη Νηματική φάση (N*)



Βήμα της έλικας:
(i) μερικές δεκάδες nm
μέχρι ∞ και συνήθως
στην περιοχή του
ορατού

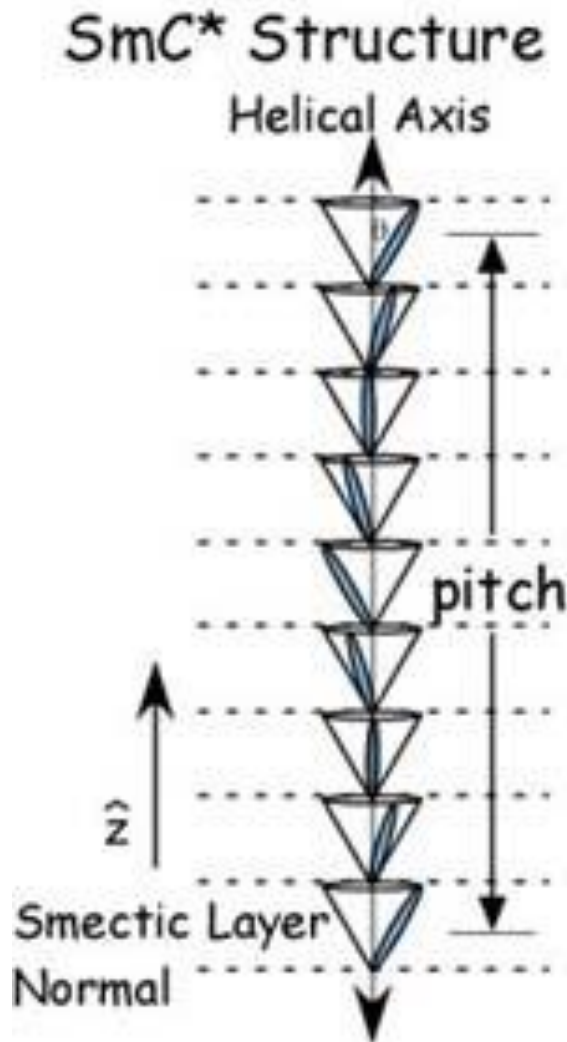
(ii) Ευαίσθητο στις
θερμοκρασιακές
μεταβολές

N* φάση: εμφανίζει
έντονα φαινόμενα
επιλεκτικής
ανάκλασης

Βήμα της έλικας (pitch): η απόσταση κατά μήκος της έλικας ώστε ο κατευθυντής να στραφεί κατά 2π

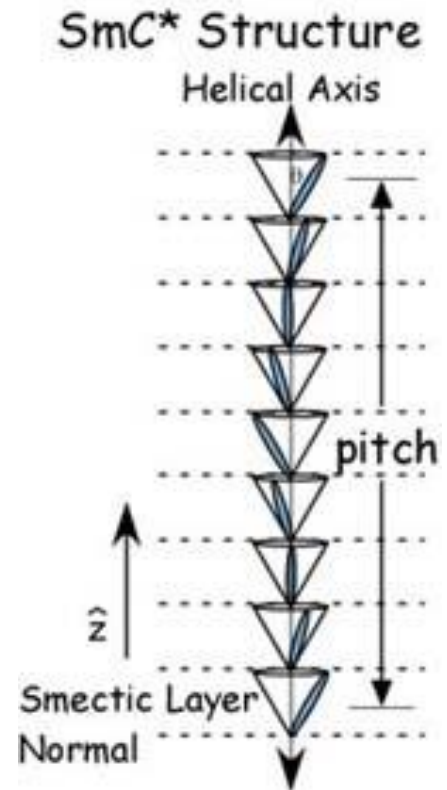
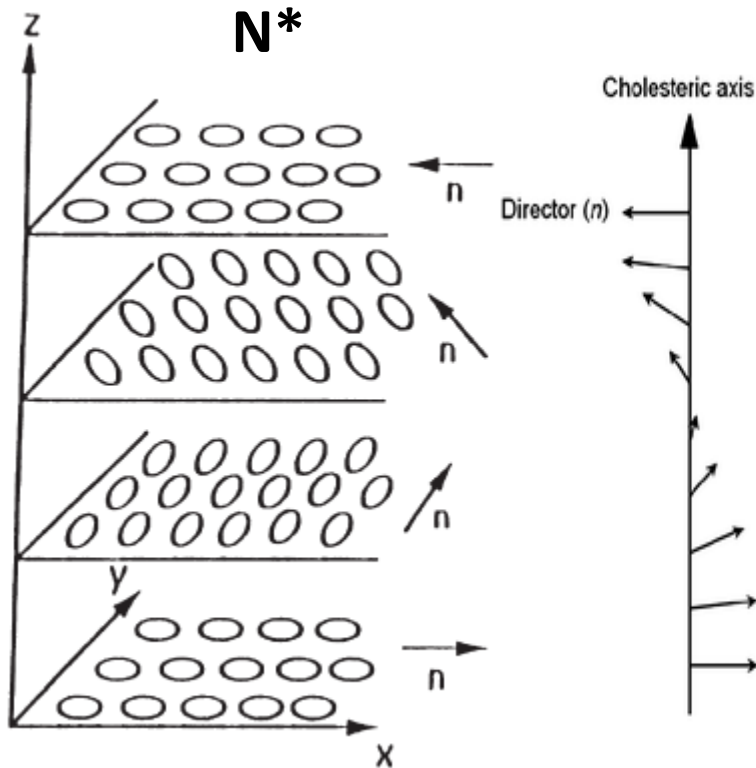
http://www.globalspec.com/RefArticleImages/AD43A3BA4C0D424F390D330931612990_1_01_10.gif

Χειρόμορφη Σμηκτική C φάση (SmC^*)



- Ο κατευθυντής έχει έναν ενιαίο προσανατολισμό σε κάθε σμηκτική στοιβάδα της SmC^* φάσης.
- Ο κατευθυντής κάθε στρώματος είναι ελαφρά στραμμένος γύρω από τον άξονα Z (άξονας της έλικας) σε σχέση με τον κατευθυντή της προηγούμενης/επόμενης στοιβάδας.
- την ίδια στροφή ακολουθεί, από στοιβάδα σε στοιβάδα, και το **επίπεδο κλίσης** αφού αυτό ορίζεται από τον κατευθυντή και το άξονα Z
- $\rho \sim 10^3 d$ ή μεγαλύτερο

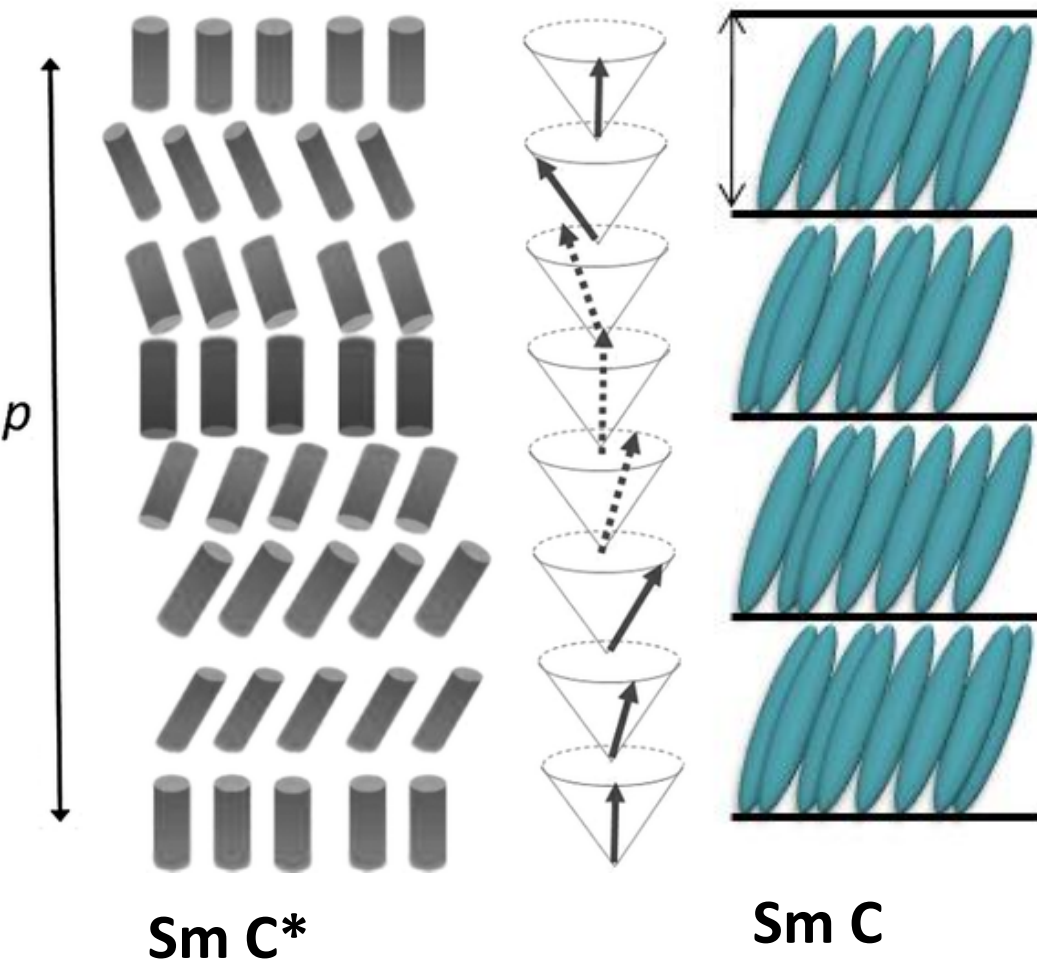
SmC^* έναντι N^*



(α) στη SmC^* ο κατευθυντής σχηματίζει την σταθερή γωνία κλίσης t με τον άξονα της έλικας ενώ στην N^* ο κατευθυντής είναι κάθετος στον άξονα της έλικάς

(β) η υποδιαίρεση σε στρώματα ομοιόμορφου προσανατολισμού του κατευθυντή στην περίπτωση της N^* είναι νοητή ενώ στη SmC^* είναι πραγματική και αναφέρεται στις σηηκτικές στοιβάδες.

SmC* έναντι SmC



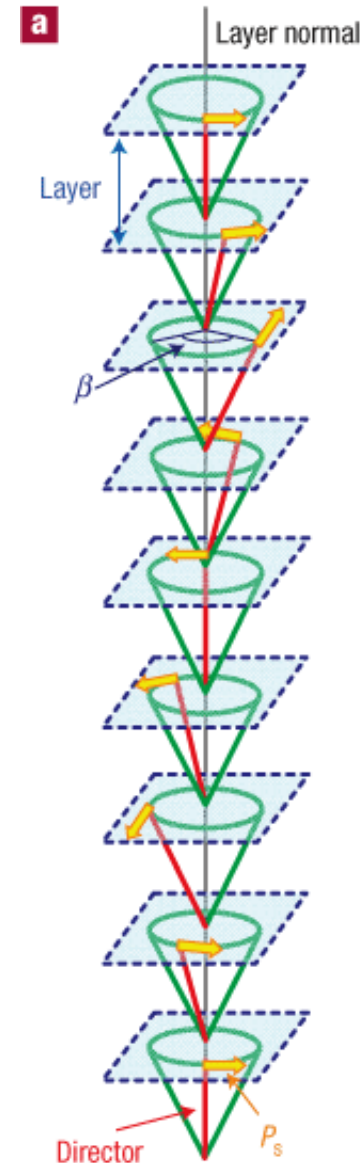
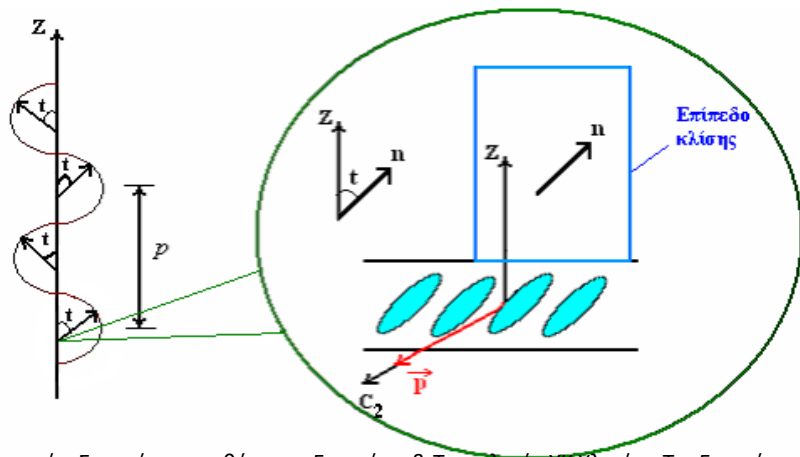
- **Επίπεδο κλίσης:** στη *SmC* είναι ένα μακροσκοπικό επίπεδο της φάσης ενώ στη *SmC** ορίζεται χωριστά για κάθε στοιβάδα

- η μοριακή χειρομορφία καταστρέφει την συμμετρία ως προς το «επίπεδο κλίσης» (εμφάνιση **αυθόρμητης ηλεκτρικής πόλωσης** στις σμηκτικές στοιβάδες της *SmC** φάσης)

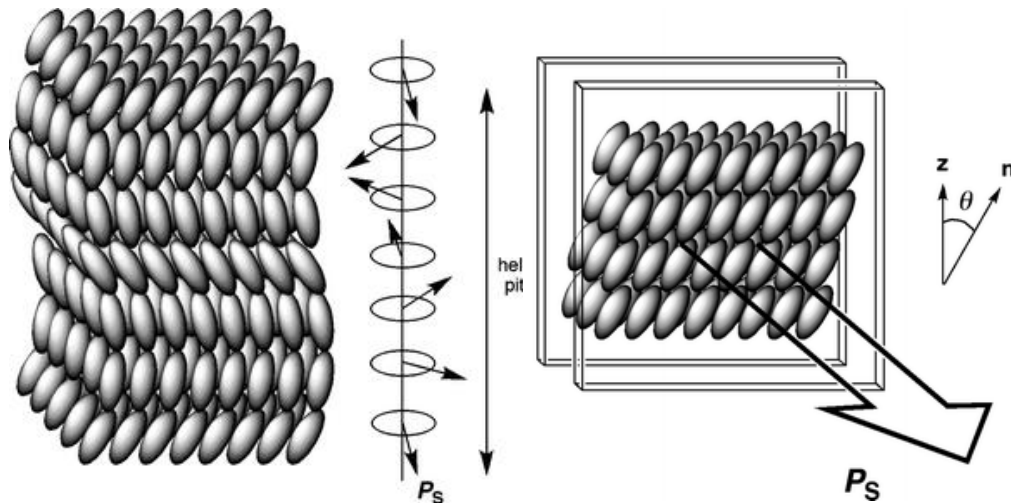
- Η συμμετρία περιστροφής κατά π γύρω από τον άξονα τον κάθετο στο επίπεδο κλίσης (άξονας C_2) κάθε στοιβάδας της *SmC** φάσης παραμένει

- η κάθε στοιβάδα παραμένει απολική με n ισοδύναμο του $-n$

Αυθόρμητη ηλεκτρική πόλωση



Δ. Ι. Φωτεινός, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη & Τεχνολογία ΥΚ Υλικών, Τμ. Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών



http://www.kubusz.net/Reserse/new/ca/1.1/1.1_soubory/b712253e-f2.gif

<http://www.nature.com/nmat/journal/v5/n3/thumbs/nmat1578-f1.gif>

Λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι

- διαλύματα ανισότροπων κολοειδών σωματιδίων ή μακρομορίων των οποίων η δομή παρουσιάζει ισχυρή κατευθυντικότητα (π.χ. άκαμπτες ή ημι-άκαμπτες πολυμερικές ράβδοι).



**Απομονωμένες νανο-ράβδοι χρυσού
(συγκέντρωση $< 1\text{ w}\%$)**

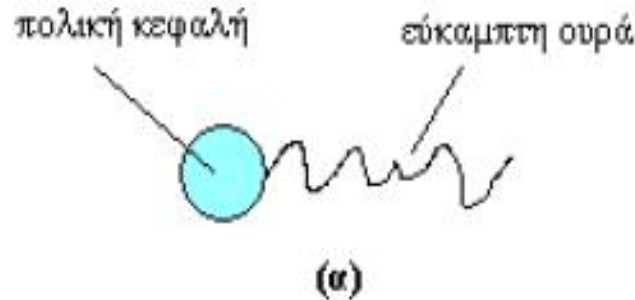
Nikhil R. Jana et. al, J. Mater. Chem., 2002, 12, 2909–2912



**νανο-ράβδοι χρυσού σε σμηκτικού τύπου
διάταξη (συγκέντρωση $< 5-10\text{ w}\%$)**

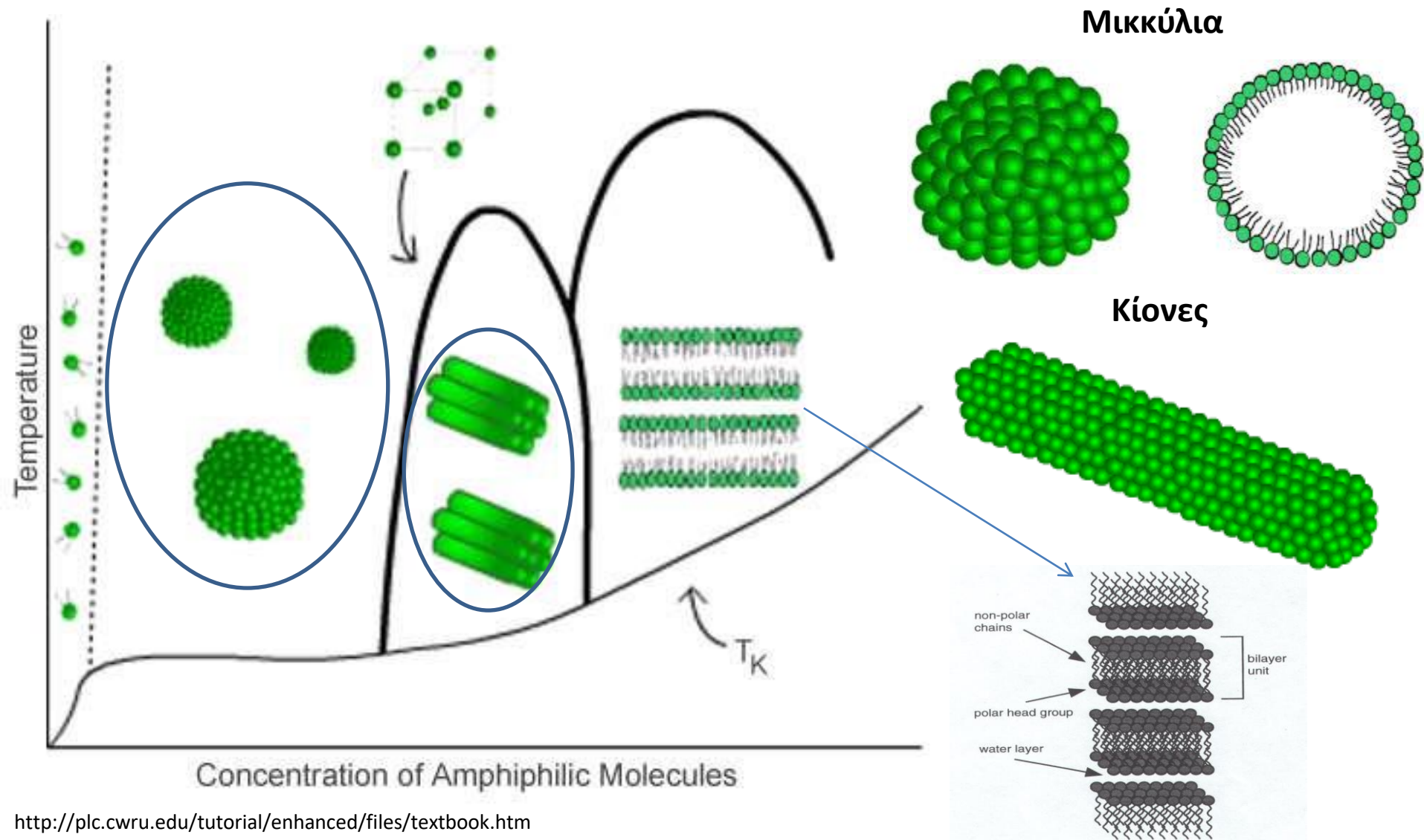
Λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι

- διαλύματα μη υγροκρυσταλλικών μορίων τα οποία αυτοδομούνται σε υπερμοριακά σύνολα μέσω των οποίων αυτό-οργανώνονται σε υγροκρυσταλλικές φάσεις



Αυξανόμενη συγκέντρωση διαλύτη

Λυοτροπικοί υγροί κρύσταλλοι

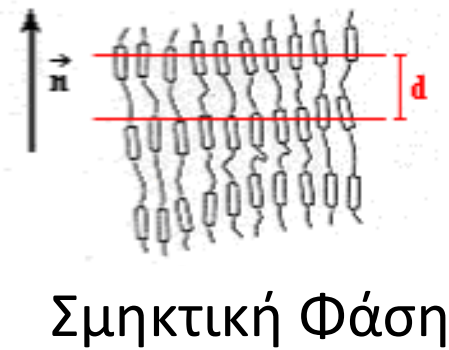
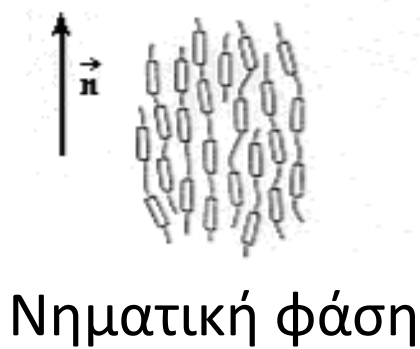
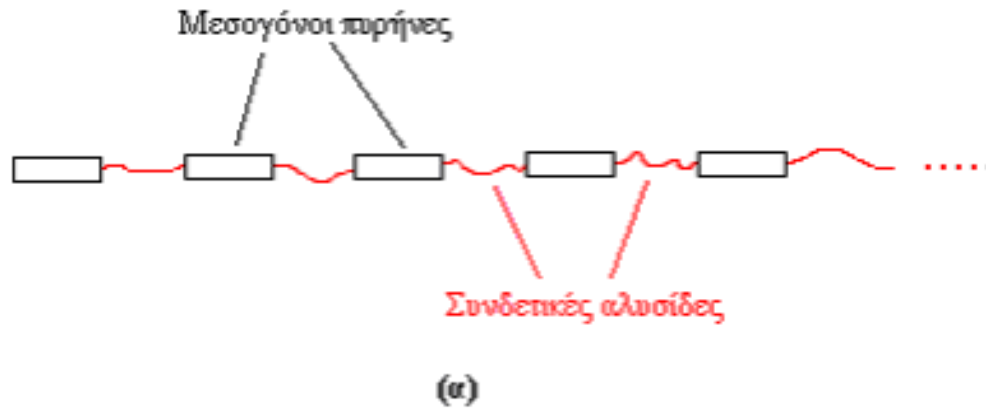


<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>

Διμοριακές στιβάδες

cd1.edb.hkedcity.net/cd/science/chemistry/sci.../Liquid_Crystals.ppt

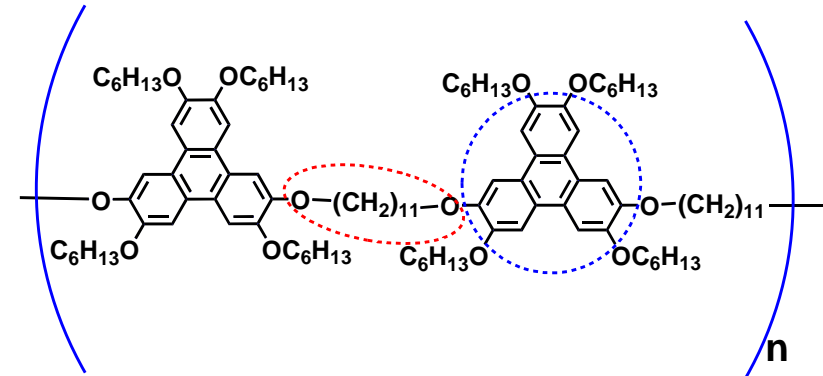
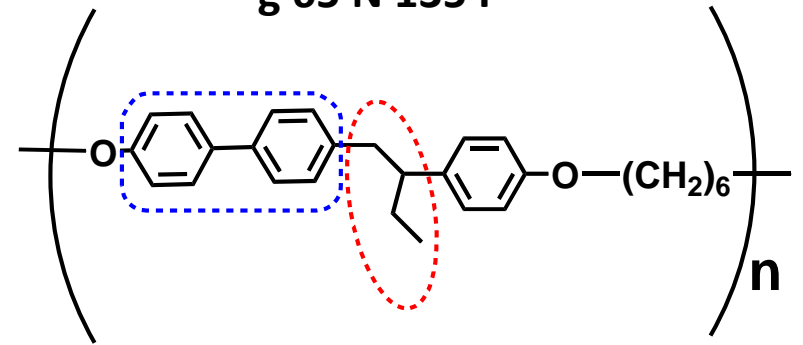
Υγροκρυσταλλικά πολυμερή κύριας αλυσίδας



Παραδείγματα

chemweb.bham.ac.uk/~worthga/manickam/Lecture%20No%204.ppt

g 65 N 135 I

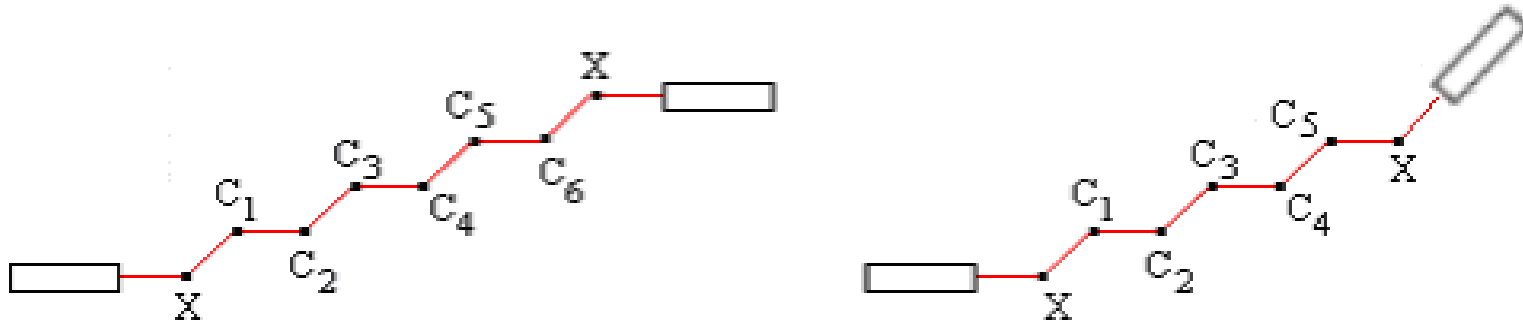


C 98 D_h 118 I

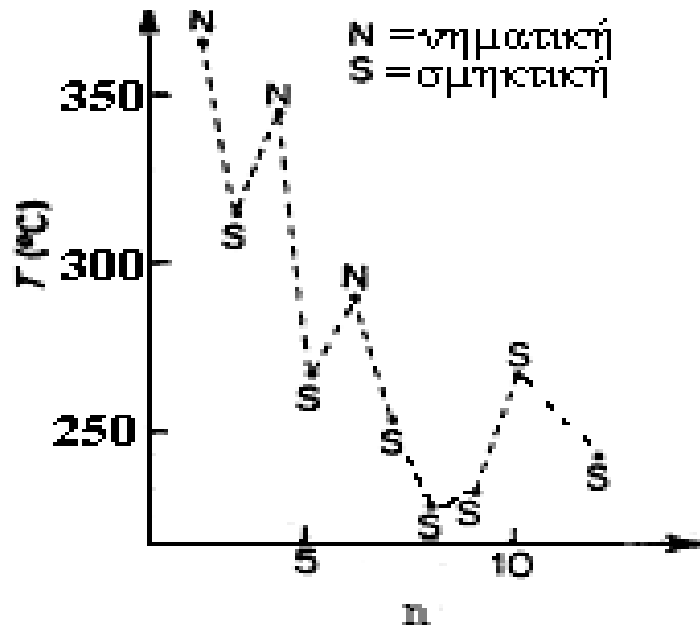
Τα ΥΚΜ είναι συνδεδεμένα σε γραμμική αλληλουχία κατά μήκος της διεύθυνσης ανάπτυξης της πολυμερικής («κύριας») αλυσίδας

Δ. Ι. Φωτεινός, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη & Τεχνολογία ΥΚ Υλικών, Τμ. Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Φαινόμενο άρτιου περιττού



Σχετική παραλληλία μεταξύ μεσογόνων καθορίζεται από την αρτιότητα της συνδετικής αλυσίδας



n = αριθμός μονομάκρων στην συνδετική αλυσίδα

Kevlar

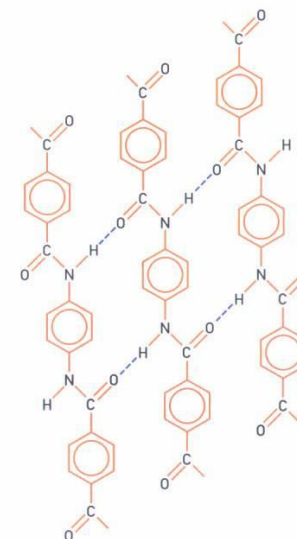
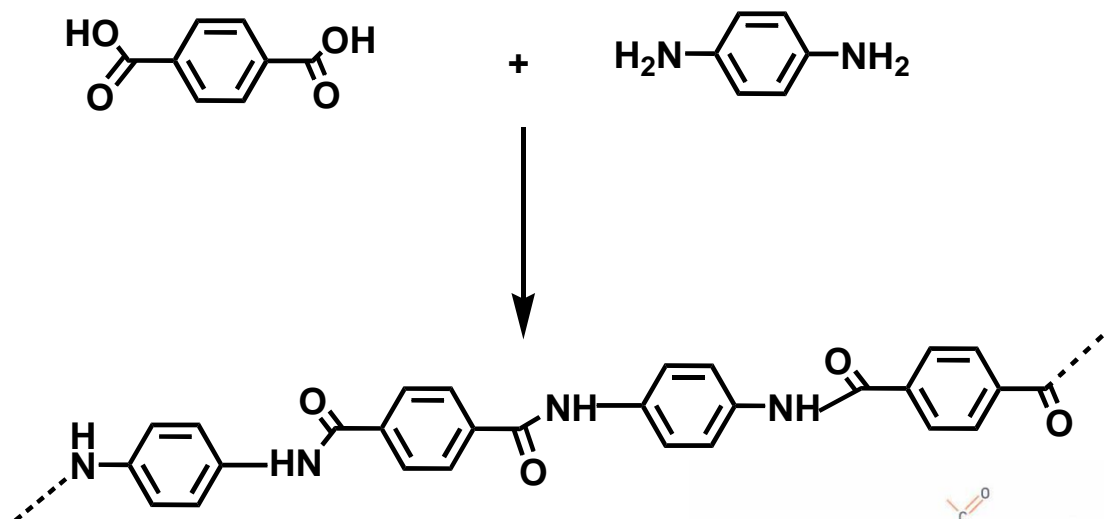
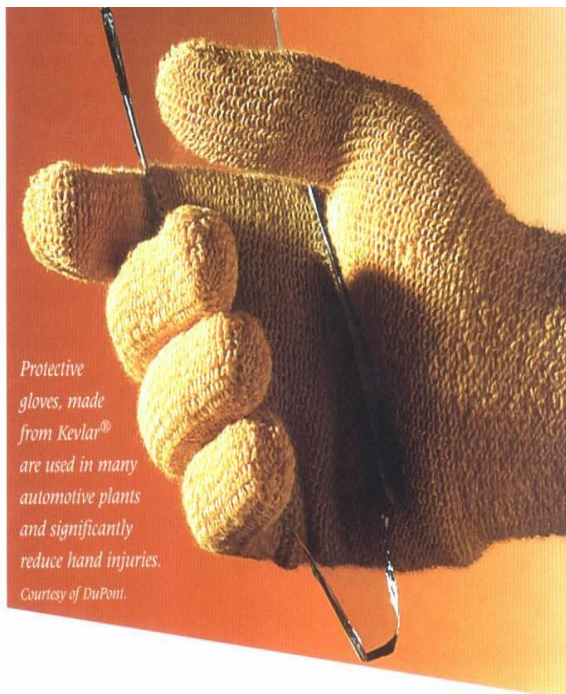


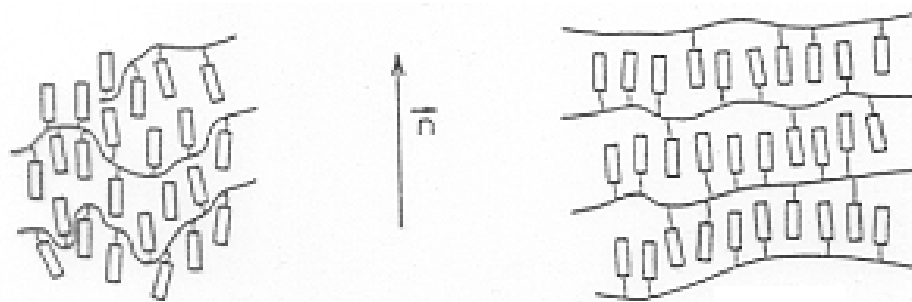
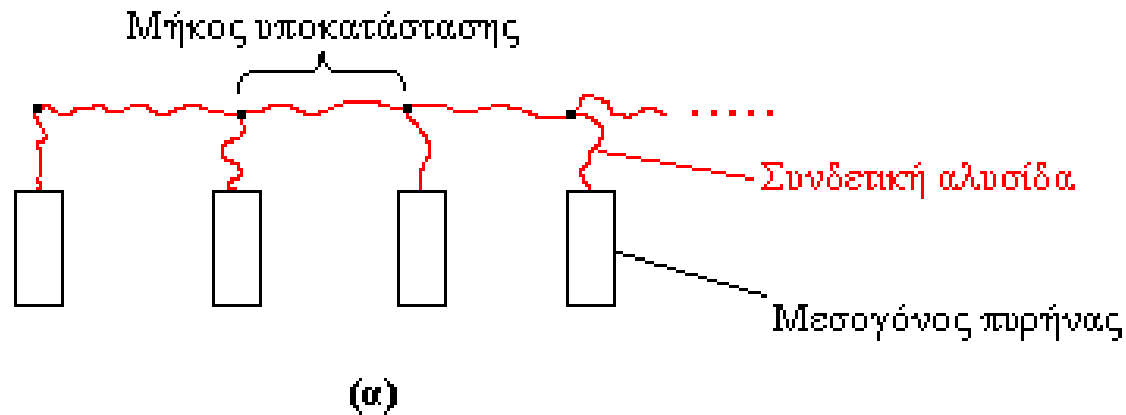
Figure 21. Hydrogen bonding between Kevlar® molecules.

-Το Kevlar εμφανίζει νηματική φάση όταν διαλύεται σε σουλφουρικό οξύ.

-Η εξώθηση (extrusion) του Kevlar στην υγροκρυσταλλική κατάσταση του προσδίδει σημαντικά βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις ίνες που παράγονται στην άμορφη κατάσταση.

Moon-Gun Choi, The World of Liquid Crystal (available online)

Υγροκρυσταλλικά πολυμερή πλευρικής υποκατάστασης

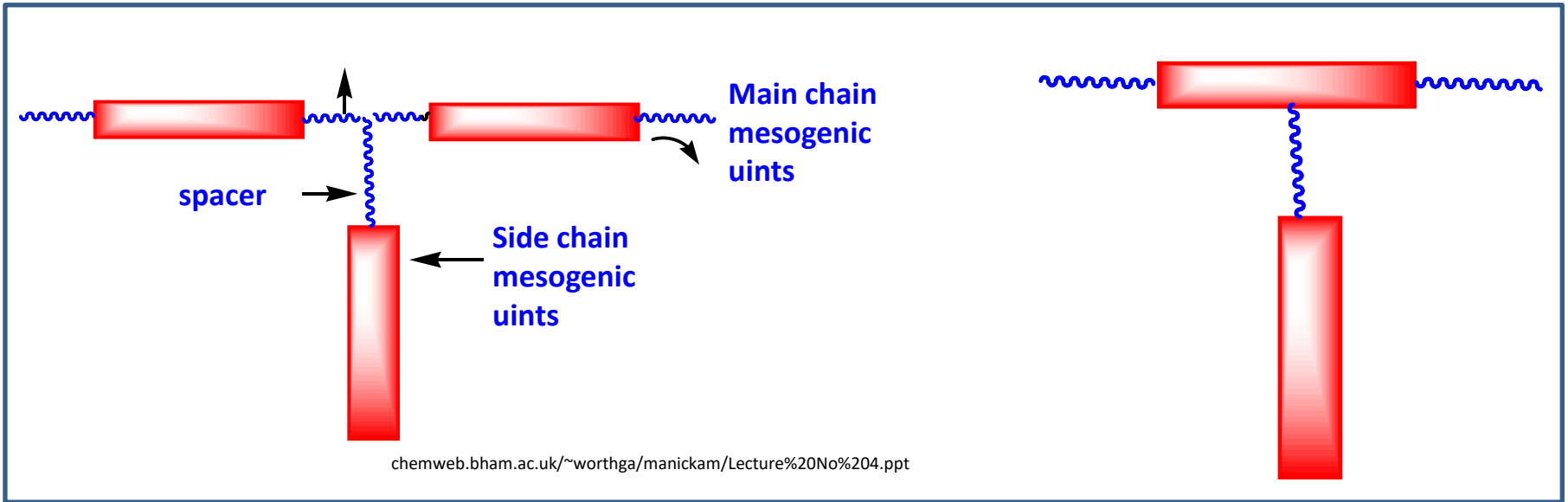


Νηματική φάση

Σμηκτική φάση

ΥΚΜ είναι πλευρικά συνδεδεμένα στην πολυμερική αλυσίδα με την βοήθεια συνδετικών αλυσίδων

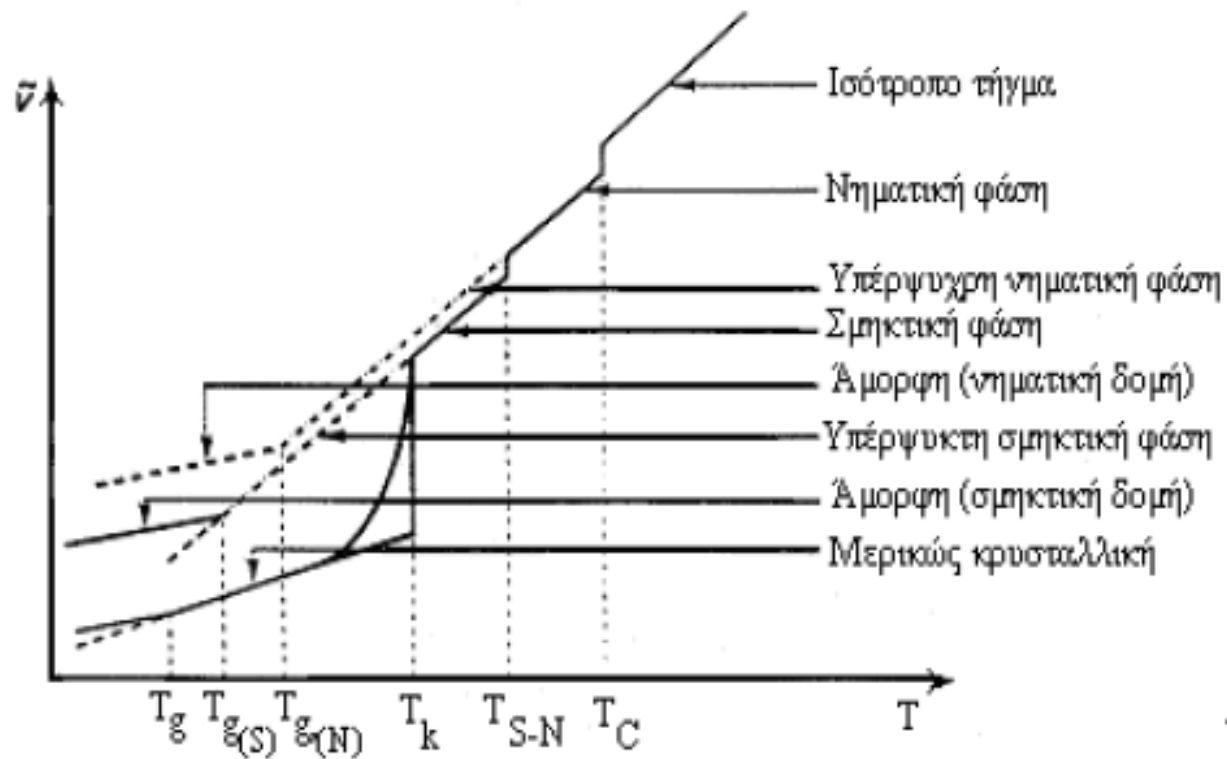
Άλλες περιπτώσεις ΥΚ Πολυμερών



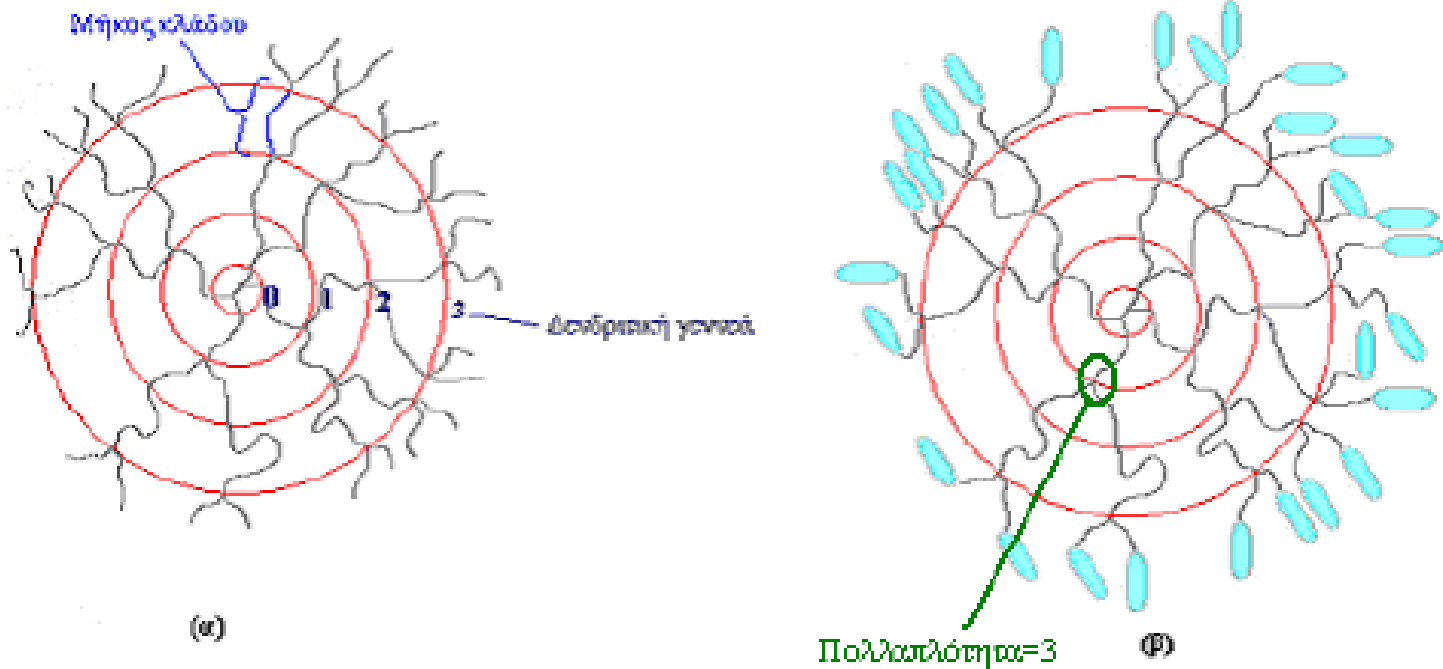
Υγροκρυσταλλικά δίκτυα (LC networks):

- δημιουργούνται από την εισαγωγή δεσμών διασταύρωσης (*cross linking*) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων
- συνδυάζουν τις ιδιότητες των πολυμερικών δικτύων με την ενδογενή ανισοτροπία των ΥΚ

Μετατροπές φάσης στα ΥΚ πολυμερή

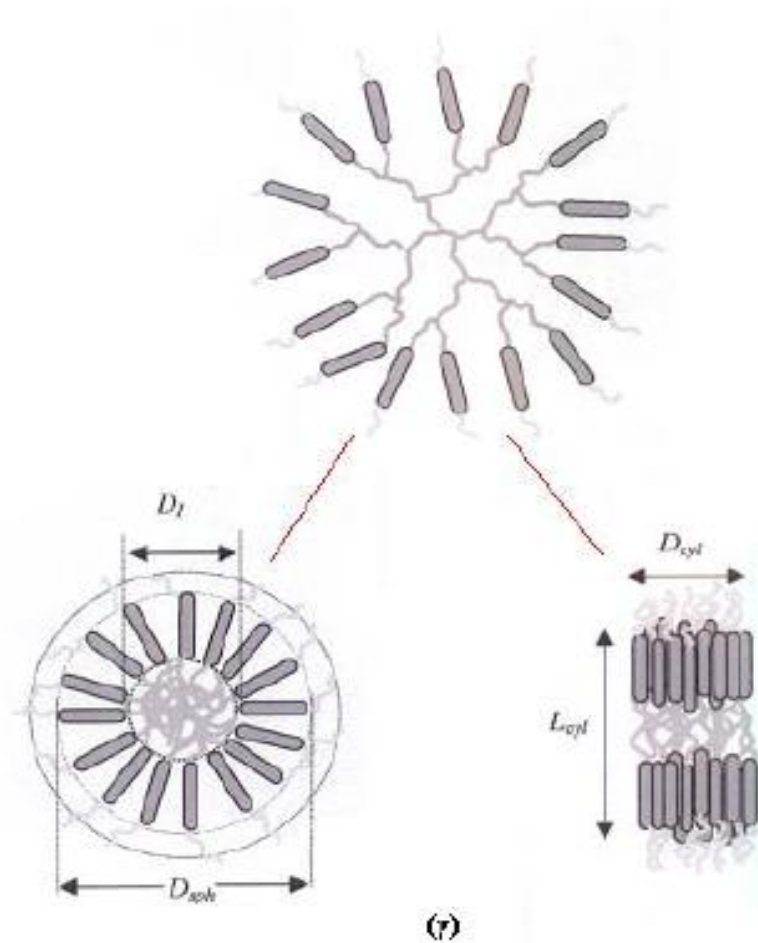


μεγαλομοριακά συστήματα με μοριακή αρχιτεκτονική επαναλαμβανομένων διακλαδώσεων

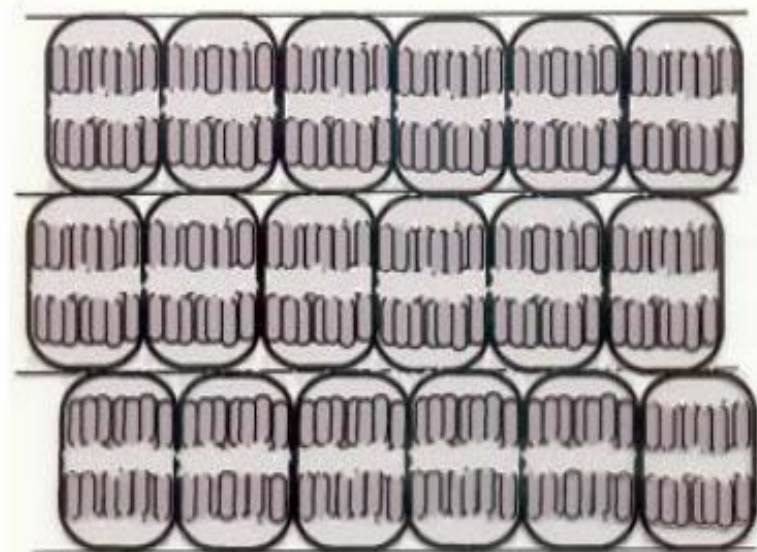


Παράμετροι μοριακής αρχιτεκτονικής (ελέγχονται κατά την χημική σύνθεση):

- η πολλαπλότητα των διακλαδώσεων
- το μήκος των κλάδων
- η δενδριτική γενεά



Δισκόμορφη και ραβδόμορφη διαμόρφωση



Μοριακή οργάνωση στη σμηκτική φάση

Ανάλογα με το είδος της μοριακής τάξης που παρουσιάζουν: νηματικοί, σμηγματικοί, κιονικοί κλπ

Ανάλογα με τη θερμοδυναμική παράμετρο που μεταβάλλεται για να επιτευχθεί μετατροπή σε ΥΚ: θερμοτροπικοί, λυοτροπικοί, αμφιτροπικοί

Ανάλογα με την ασυμμετρία των μορίων που τους απαρτίζουν: καλαμιτικοί, δισκοτικοί, τύπου μπανάνας, πυραμιδικοί, σανιδικοί κλπ

Ανάλογα με την ύπαρξη και το είδος χημικής σύνδεσης μεταξύ των μοριακών τμημάτων που δημιουργούν την υγροκρυσταλλική τάξη: μονομερικοί, ολιγομερικοί, πολυμερικοί, δενδριτικοί κλπ

Φυσικές Ιδιότητες ΥΚ – Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Ισότροπο Υλικό:

$$\vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{\mathbf{E}}$$

Διηλεκτρική σταθερά:

$$\varepsilon = \chi_e + 1$$

Νηματικός υγρός κρύσταλλος:

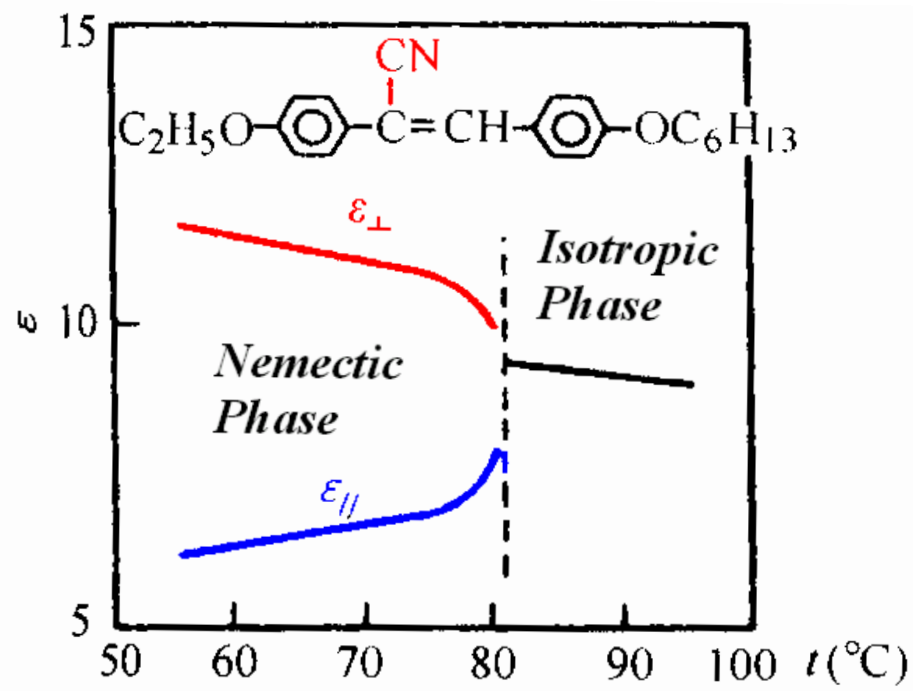
$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{e,\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{e,\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{e,\parallel} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \Leftrightarrow \vec{\mathbf{P}} = \varepsilon_0 \vec{\chi}_e \cdot \vec{\mathbf{E}}$$

Τανυστής διηλεκτρικής σταθεράς: $\vec{\boldsymbol{\varepsilon}} = \vec{\chi}_e + \vec{\mathbf{I}}$,

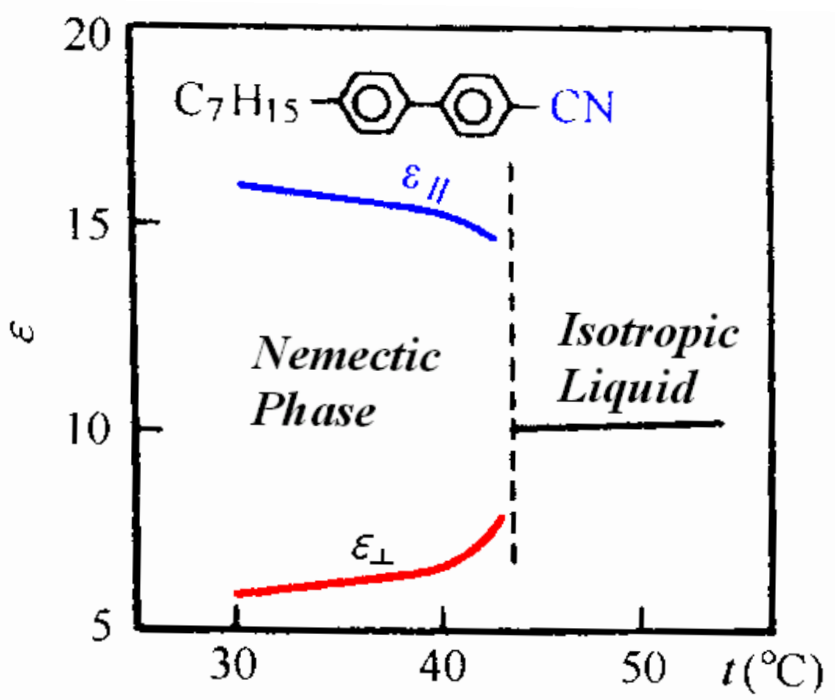
$$\vec{\boldsymbol{\varepsilon}} \equiv \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}$$

Φυσικές Ιδιότητες ΥΚ – Διηλεκτρική Ανισοτροπία

Διηλεκτρική Ανισοτροπία: $\Delta\varepsilon \equiv \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$



(a) *negative*



(b) *positive*

Dielectric Anisotropy

Chapter 2: Liquid Crystals States between crystalline and isotropic liquid, www.ch.ntu.edu.tw

Προσανατολισμός υκ μέσω ηλεκτρικού πεδίου

Ηλεκτρική ενέργεια ανά μονάδα όγκου του υκ:

$$U_e = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta\varepsilon (\mathbf{n} \cdot \vec{\mathbf{E}})^2$$

$\Delta\varepsilon > 0$: Προσανατολισμός του κατευθυντή παράλληλα στο ηλεκτρικό πεδίο

$\Delta\varepsilon < 0$: Προσανατολισμός του κατευθυντή κάθετα στο ηλεκτρικό πεδίο

-μέτρο της διηλεκτρικής ανισοτροπίας: μέτρο της απόκρισης του κατευθυντή στη εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου

-πρόσημο της διηλεκτρικής ανισοτροπίας καθορίζει το είδος της απόκρισης

Ισότροπο Υλικό:

$$\vec{\mathbf{M}} = \chi_m \vec{\mathbf{H}}$$

Νηματικός υγρός κρύσταλλος:

$$\vec{\chi}_m \equiv \begin{bmatrix} \chi_{m,\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{m,\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{m,\parallel} \end{bmatrix}$$

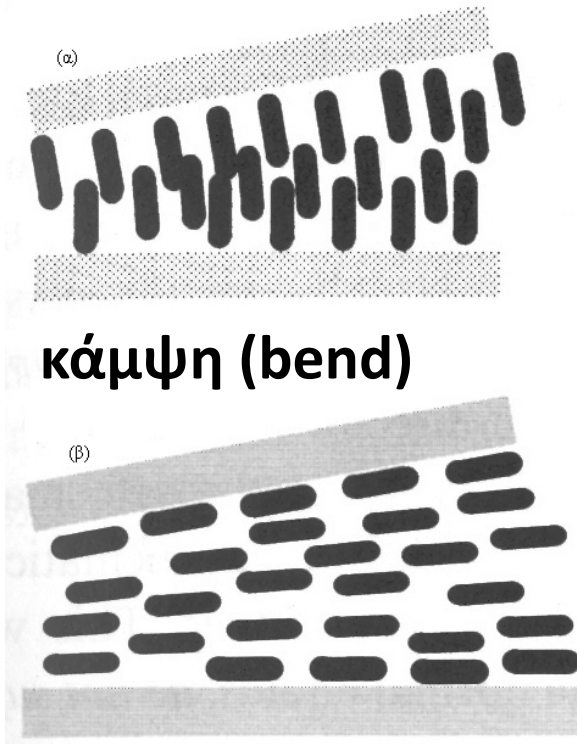
Τανυστής μαγνητικής επιδεκτικότητας

Μαγνητική ανισοτροπία:

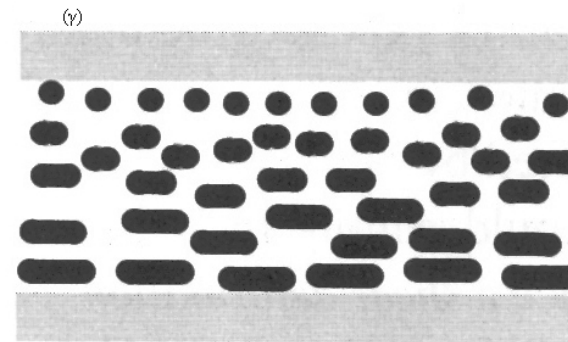
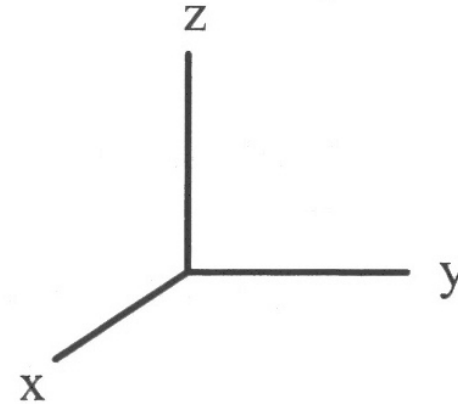
$$\Delta\chi_m \equiv \chi_{m,\parallel} - \chi_{m,\perp}$$

Συνήθως θετική για καλαμιτικούς υκ

Φυσικές Ιδιότητες ΥΚ – Μηχανικές Ιδιότητες



κάμψη (bend)



S. Kumar, *Liquid crystals: Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press, Cambridge (2001).

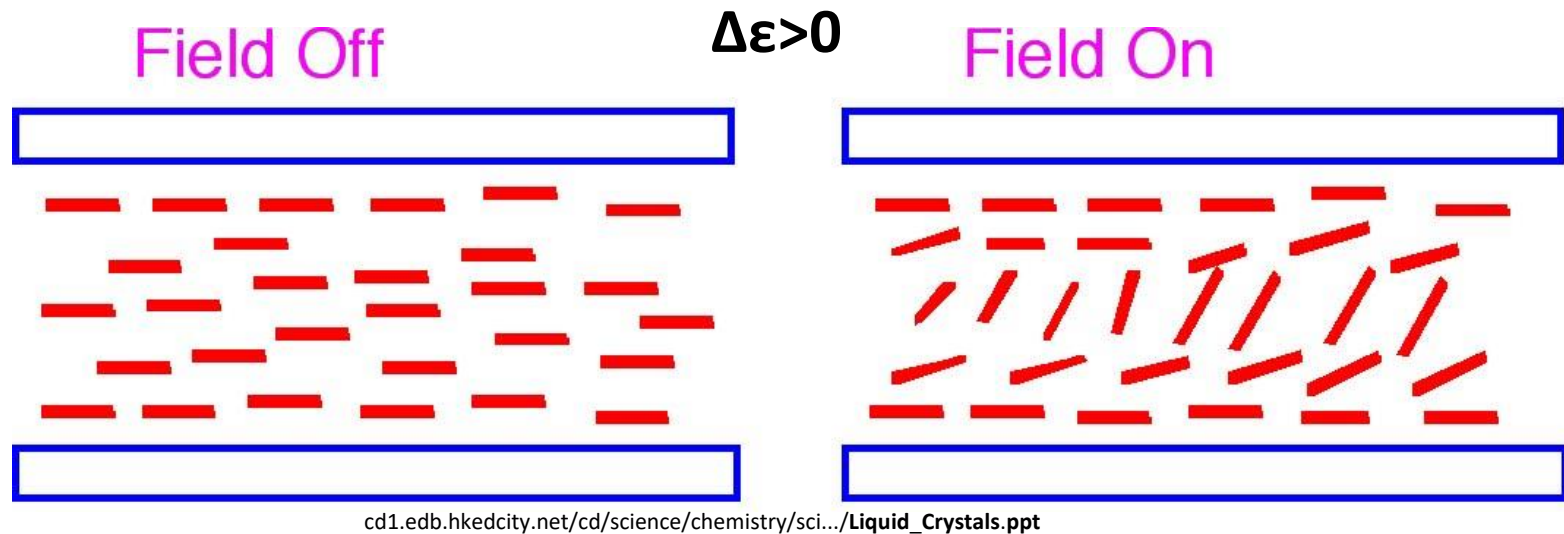
διάταση (splay)

στρέψη (twist)

Ενέργεια παραμόρφωσης (*distortion*) ανά μονάδα όγκου (μοντέλο *Oseen & Frank*)

$$F_d = \underbrace{\frac{1}{2}k_1(\nabla \cdot \hat{n})^2}_{\text{ορος διάτασης}} + \underbrace{\frac{1}{2}k_2(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2}_{\text{ορος στρέψης}} + \underbrace{\frac{1}{2}k_3(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2}_{\text{ορος κάμψης}}$$

Φαινόμενο Fredericksz



- Το φαινόμενο εμφανίζει κατώφλι τάσης (έντασης)

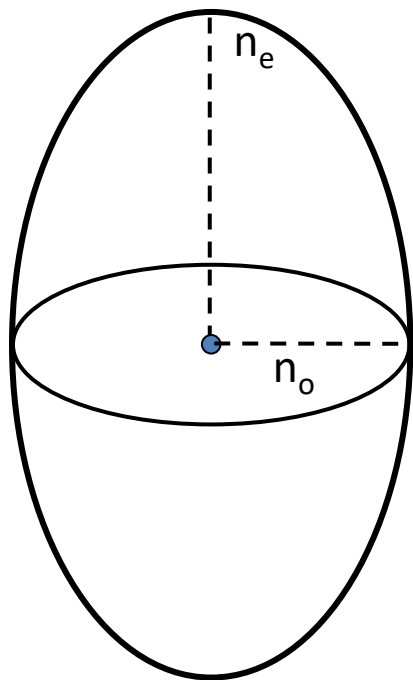
$$E_{th} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_i}{\epsilon_0 \Delta\epsilon}} \quad \text{ή} \quad V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_i}{\epsilon_0 \Delta\epsilon}}$$

- Η παραμόρφωση στο πεδίο του κατευθυντή συμβαίνει απότομα και όχι βαθμιαία με την αύξηση του πεδίου (μετατροπή Fredericksz).

Φυσικές Ιδιότητες ΥΚ – Οπτικές Ιδιότητες

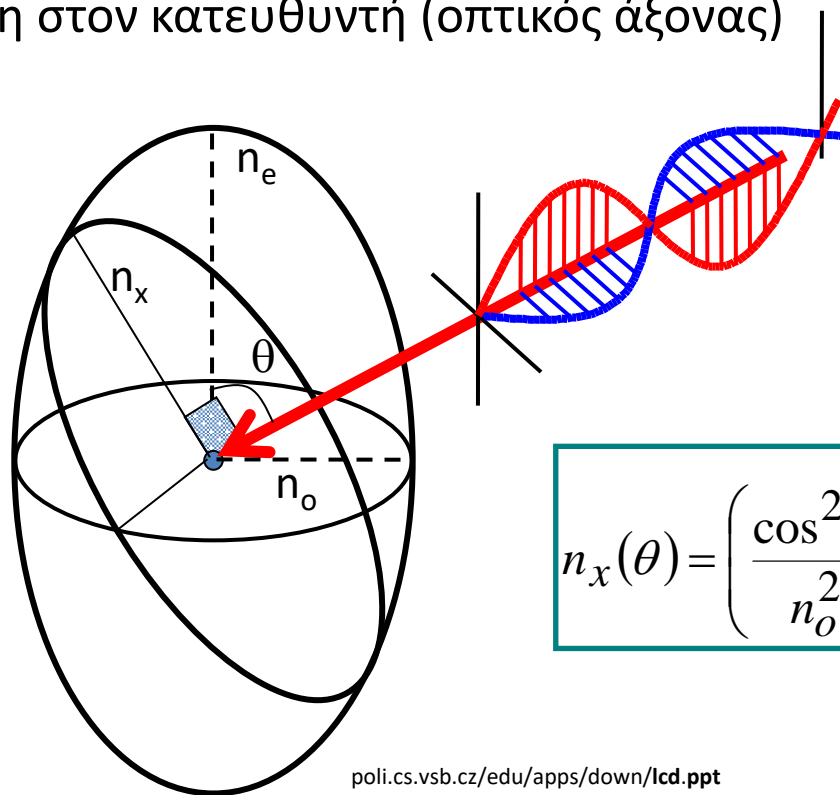
τακτικός δείκτης διάθλασης (n_{\perp} ή $n_{ordinary}$): ο δείκτης διάθλασης με τον οποίο αλληλεπιδρά το φως όταν η πόλωσή του είναι κάθετη στον κατευθυντή (οπτικός άξονας) ή η διεύθυνση διάδοσης παράλληλη σε αυτόν

μη τακτικός δείκτης διάθλασης (n_{\parallel} ή n_e): ο δείκτης διάθλασης με τον οποίο αλληλεπιδρά το φως όταν η πόλωσή του είναι παράλληλη στον κατευθυντή (οπτικός άξονας)



Οπτική ανισοτροπία:

$$\Delta n \equiv n_{\parallel} - n_{\perp}$$



$$n_x(\theta) = \left(\frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \right)^{-1/2}$$

poli.cs.vsb.cz/edu/apps/down/lcd.ppt

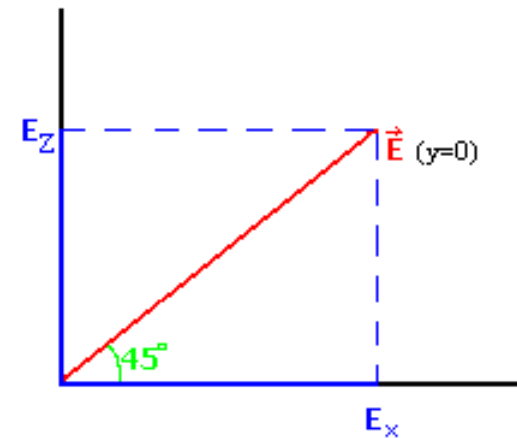
Φυσικές Ιδιότητες ΥΚ – Οπτικές Ιδιότητες

Διάδοση φωτός (άξονας y)-υκ δείγμα πάχους d , πρόσπτωση υπό 45° :

$$E_X = E_Z = E_0 \cos(-\omega t), \quad y = 0$$

$$E_X = E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 y - \omega t)$$

$$E_Z = E_0 \cdot \cos(n_{\parallel} k_0 y - \omega t), \quad y > 0$$



Για $y=d$:

$$E_X = E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 d - \omega t) \quad \acute{\eta} \quad E_X = E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 d - \omega t)$$

$$E_Z = E_0 \cdot \cos(n_{\parallel} k_0 d - \omega t) \quad \acute{\eta} \quad E_Z = E_0 \cdot \cos(n_{\perp} k_0 d - \omega t + \Delta n k_0 d)$$

Χρονική καθυστέρηση:

$$\delta = -\Delta n k_0 d = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot (n_{\perp} - n_{\parallel}) d$$

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υγρών κρυστάλλων

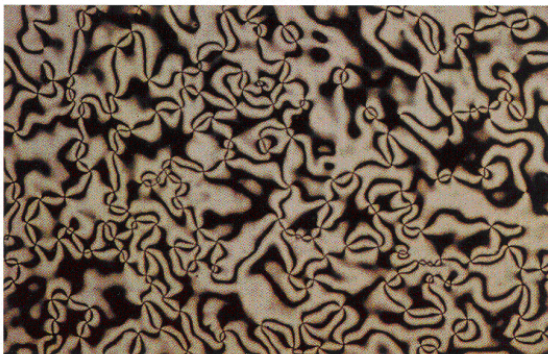
Πολωτική Μικροσκοπία:

-Μέθοδος παρατήρησης / επιβεβαίωσης του οπτικά ανισότροπου χαρακτήρα ενός υλικού

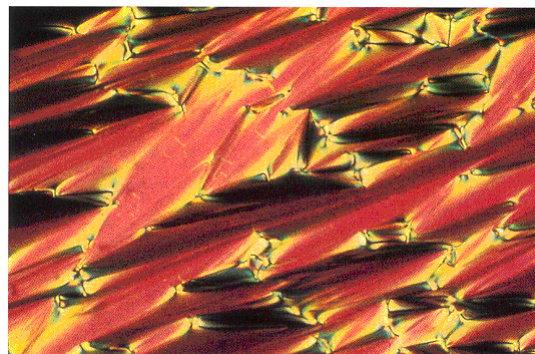
-Η αρχή λειτουργίας του έγκειται στη ιδιότητα των οπτικά ανισότροπων μέσων να στέφουν το επίπεδο πόλωσης του φωτός

-Υγροί κρύσταλλοι: οπτικά ανισότροπα υλικά και δημιουργία χαρακτηριστικών ατελειών στο δείγμα, που επιτρέπει την αναγνώριση της υκ στην οποία βρίσκεται το δείγμα.

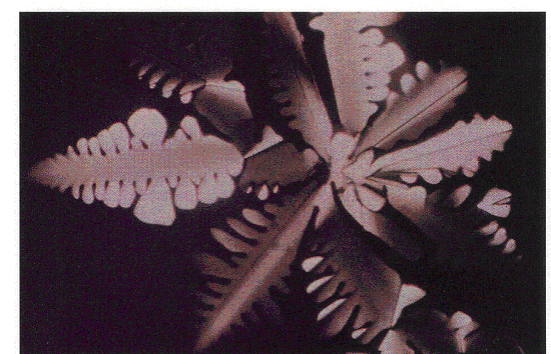
P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor and Francis Ltd (1997).



νηματικός



σμηκτικός



κιονικός

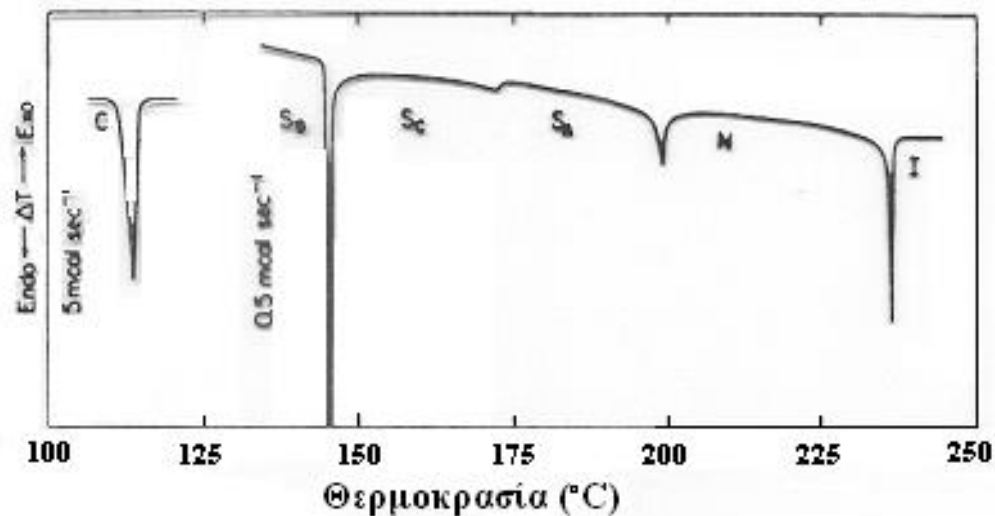
S. Kumar, *Liquid crystals: Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press, Cambridge (2001).

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υγρών κρυστάλλων

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC):

-Τεχνική παρατήρησης μετατροπών φάσεων μέσω παροχής θερμότητας στο σύστημα.

-Οι μετατροπές φάσης ανιχνεύονται μέσω δημιουργίας κορυφών (ενδόθερμων /εξώθερμων) λόγω λανθάνουσας θερμότητας μετατροπής

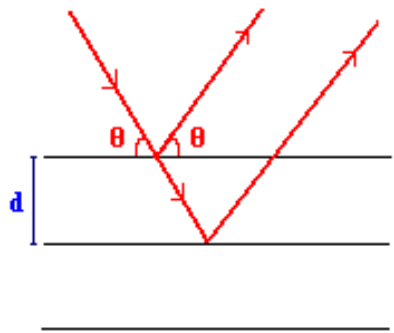


Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υγρών κρυστάλλων

Σκέδαση ακτίνων-Χ (XRD):

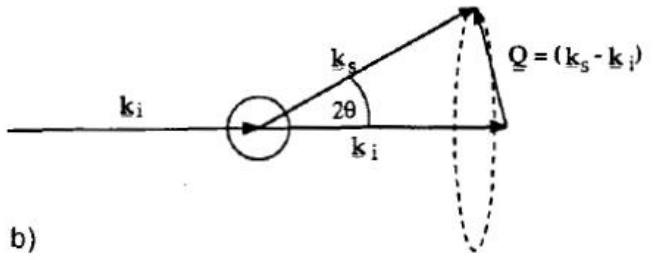
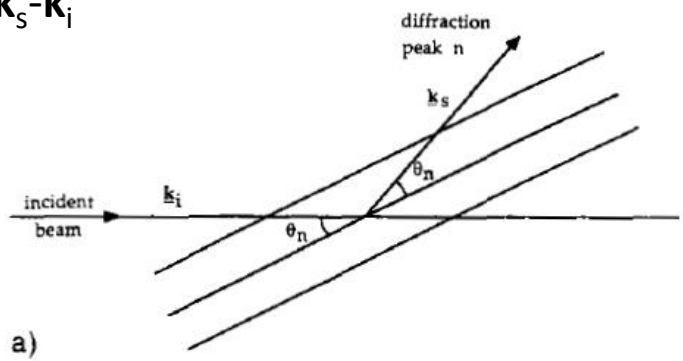
Νόμος του Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$



Ισοδύναμα:

$$Q = k_s - k_i$$



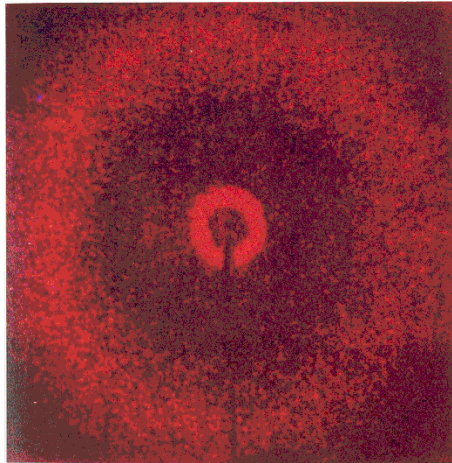
$$|Q| \equiv Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Νόμος του Bragg: $Q_n = n \left(\frac{2\pi}{d} \right)$

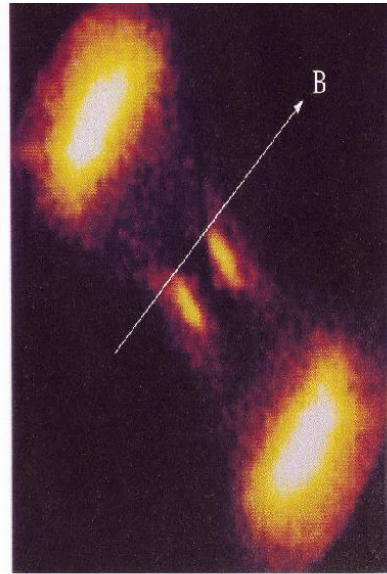
Δ. Ι. Φωτεινός, Σημειώσεις μαθήματος Επιστήμη & Τεχνολογία ΥΚ Υλικών, Τμ. Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υγρών κρυστάλλων

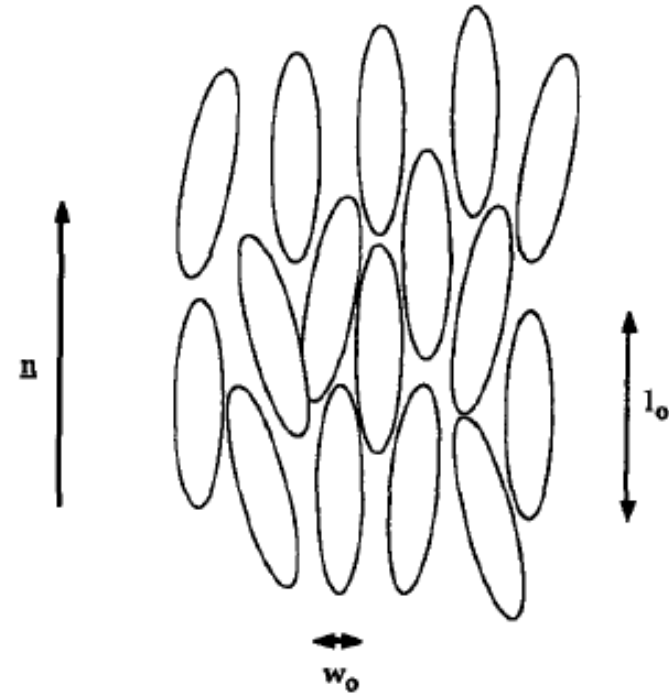
Νηματικοί



(ε)



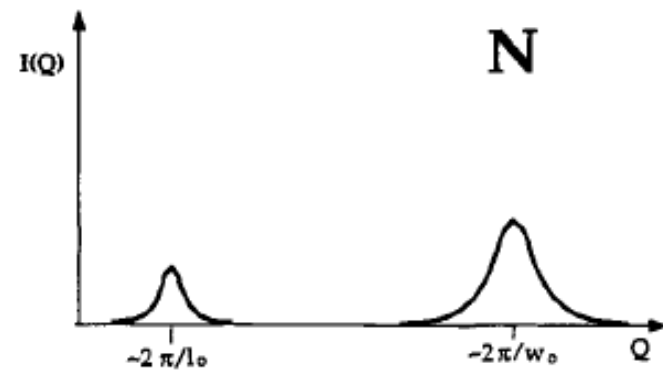
(φ)



$$Q_n = n \left(\frac{2\pi}{d} \right)$$

Τυπικές τιμές:

$$l_0 \approx 2.5 \text{ nm}; \quad w_0 \approx 0.5 \text{ nm}$$



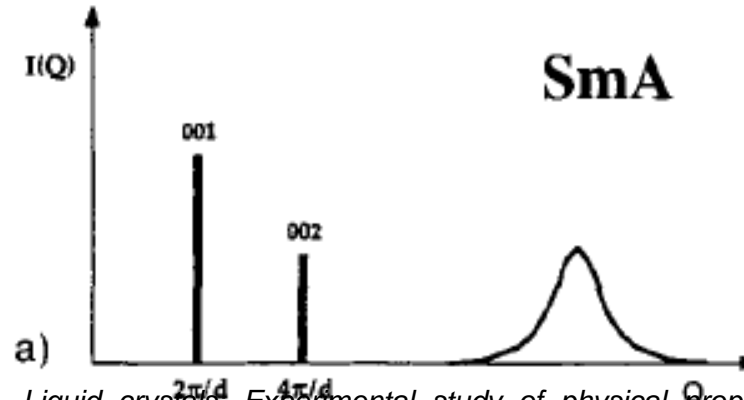
S. Kumar, *Liquid crystals: Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press, Cambridge (2001).
Handbook of LCs, Vol . 1 chapters VIII, 2 and 3.

Μέθοδοι Χαρακτηρισμού υγρών κρυστάλλων

Σμηκτικός A

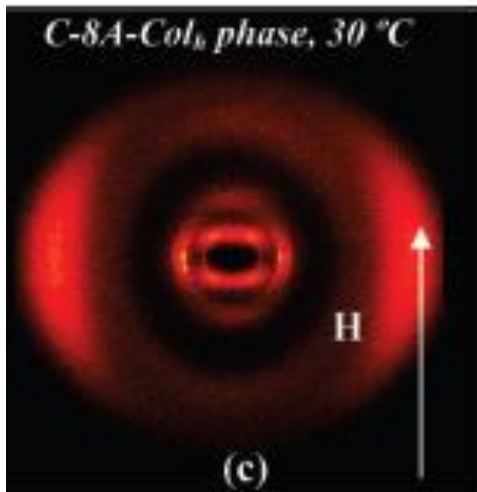


(γ)

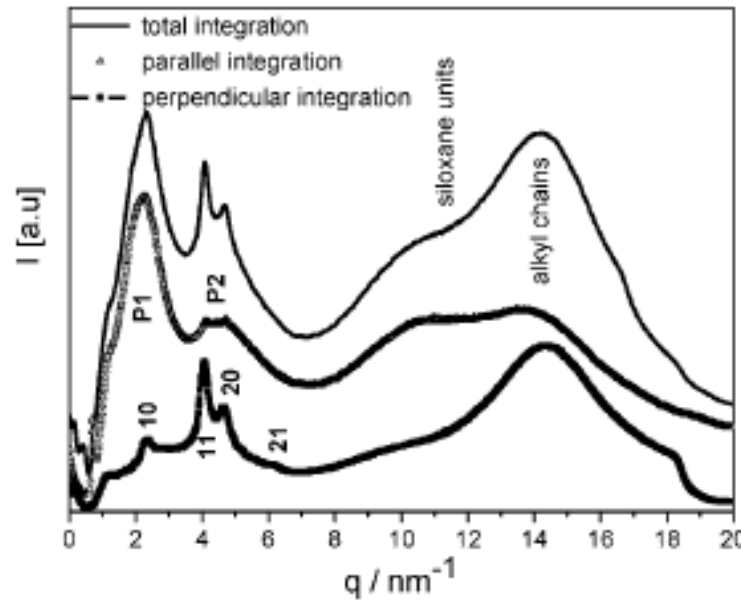


S. Kumar, *Liquid crystals. Experimental study of physical properties and phase transitions*, Cambridge University Press, Cambridge (2001).
Handbook of LCs, Vol . 1 chapters VIII, 2 and 3.

Κιονική εξαγωνική φάση



(c)



Νόμος του Bragg:

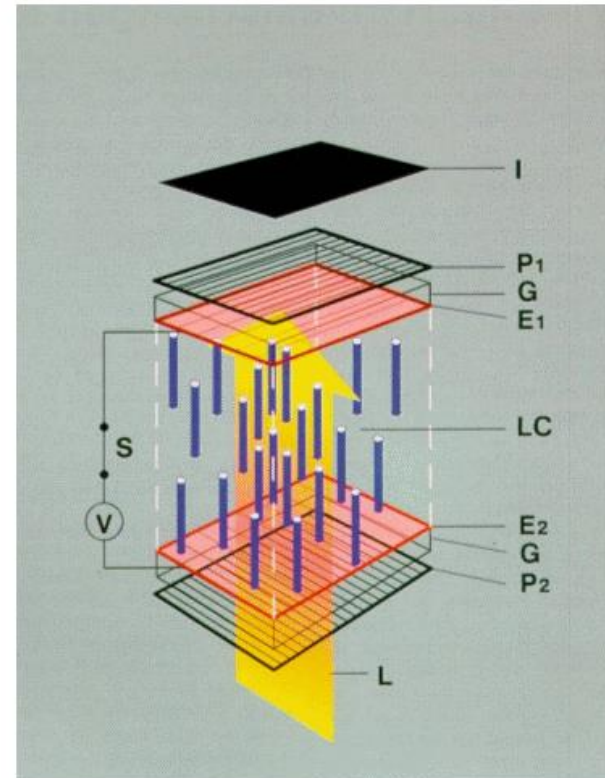
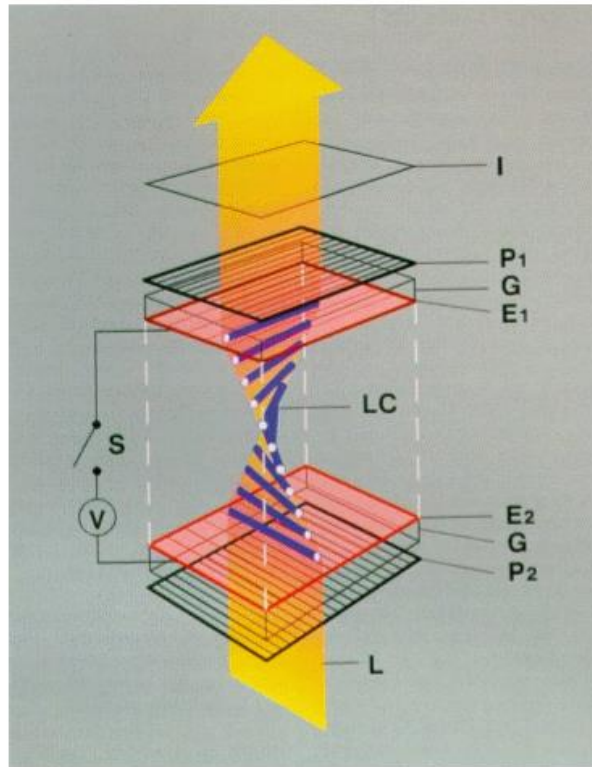
$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Για $d=p/2$, p το βήμα της έλικας:

$$\lambda = p \sin \theta$$

- Για $\theta=90^\circ$ (πρόσπτωση κατά μήκος του άξονα της έλικας, κάθετα στον κατευθυντή) ανακλάται επιλεκτικά το μήκος κύματος με $\lambda=p$
- Για $\theta<90^\circ$ ανακλάται επιλεκτικά μήκος κύματος με $\lambda=psin\theta<p$
- Από την εξέταση του χρώματος είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε το βήμα της έλικας ή και τη διεύθυνσή της σε σχέση με την προσπίπτουσα δέσμη
- Το φαινόμενο βρίσκει εφαρμογή στην οπτική θερμογραφία

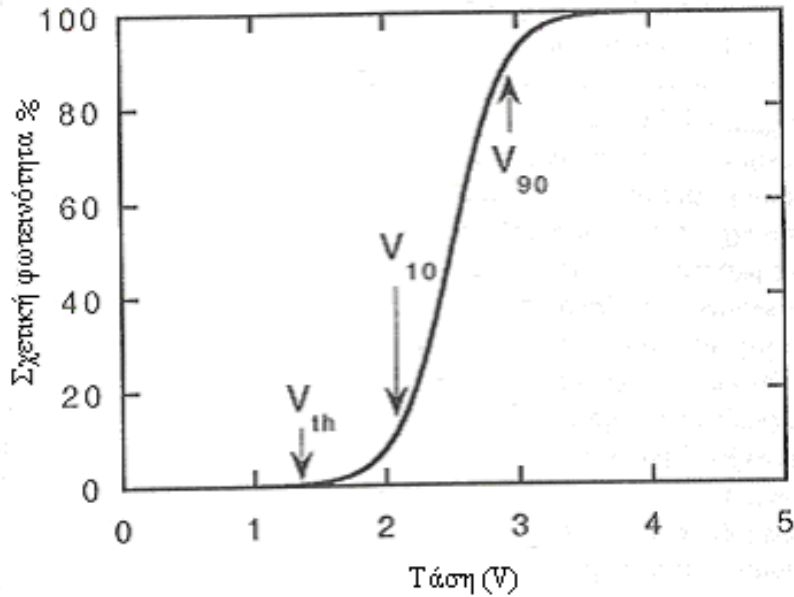
Εφαρμογές των ΥΚ-Οθόνες υγρών κρυστάλλων



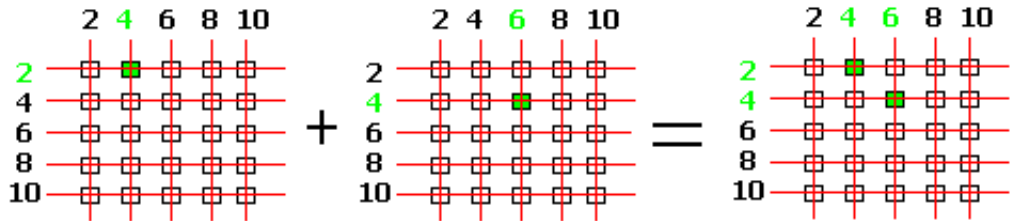
Κυψελίδα Νηματικού υπό στρέψη- Αρχή λειτουργίας

http://en.wikipedia.org/wiki/Twisted_nematic_field_effect

Απόκριση στην εφαρμοζόμενη τάση, χρονική απόκριση

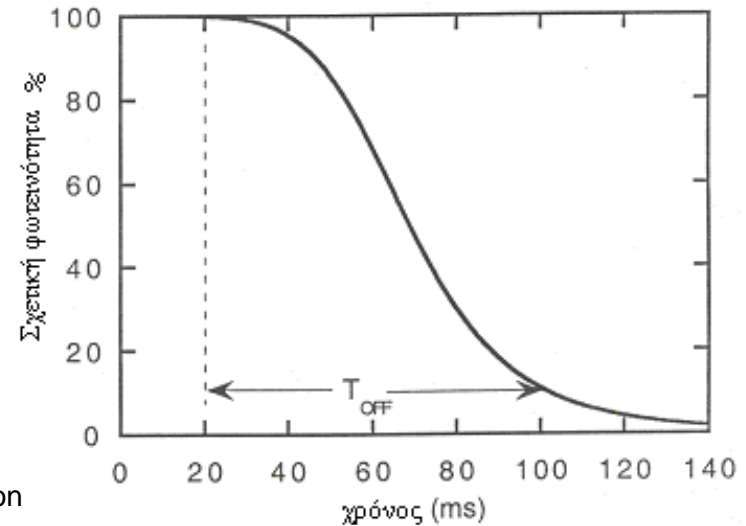
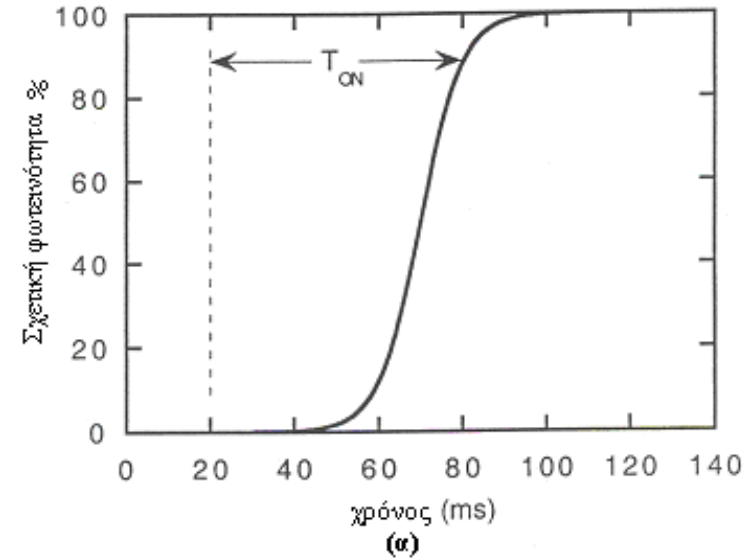


Απόκριση στην εφαρμοζόμενη τάση



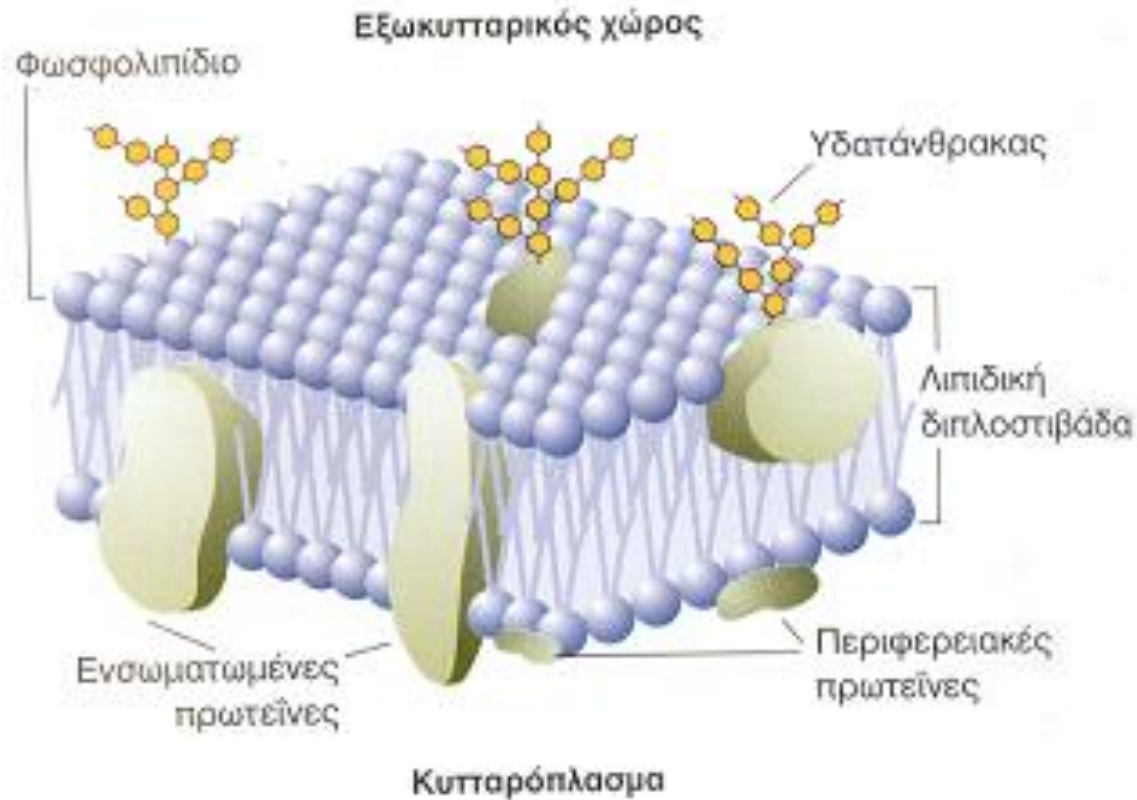
Συστοιχία κυψελίδων

Τι βλέπει το ανθρώπινο μάτι



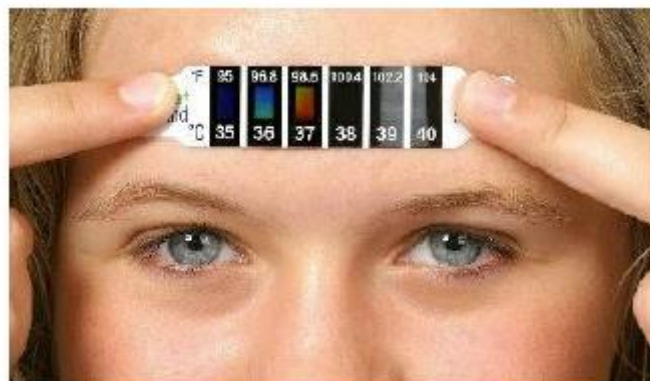
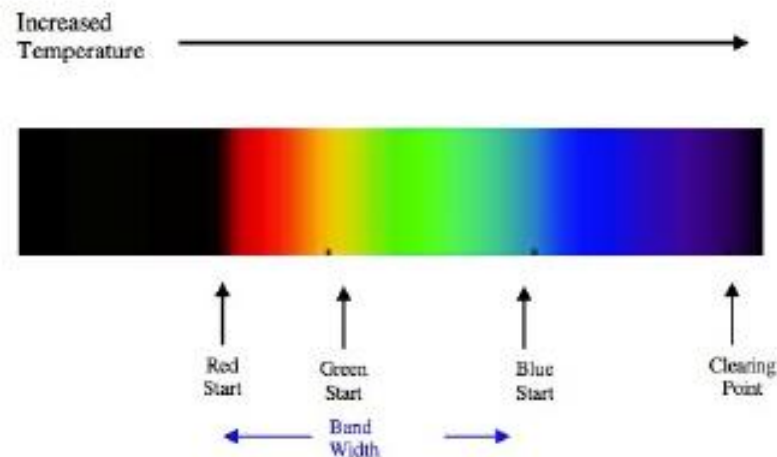
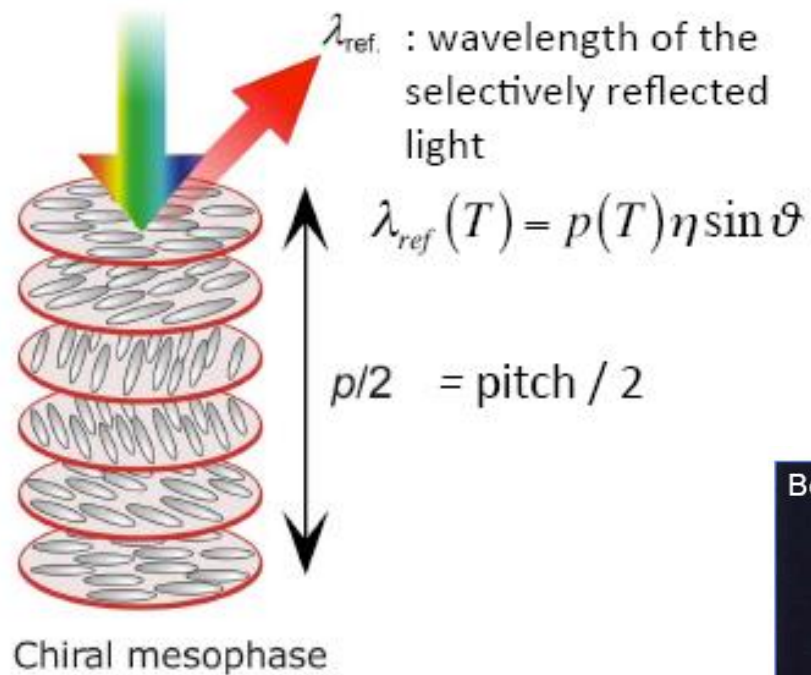
Χρονική απόκριση

Κυτταρική μεμβράνη



Βασίλης Μαρμάρας και Μαρία Λαμπροπούλου-Μαρμάρα, *Βιολογία Κυττάρου, Μοριακή προσέγγιση*, Τυρογατα, Πάτρα (2000).

Οπτική θερμογραφία



Blue (warm) fingers for normal blood flow



Green (cooler) fingers from nicotine in cigarettes that restricts flow to extremities

http://wiki.epfl.ch/me301-tdm/documents/Cours/Mesures%20de%20temp%C3%A9rature/slides_liquid%20crystal%20thermography%20lct.pdf

Huang-Ming, Philip Chen, Liquid Crystals In Science And Technology