



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
Δ.Π.Μ.Σ.: 'ΧΗΜΕΙΑ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ'

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2016

Ευχαριστίες

Το παρόν κείμενο αποτελεί την ερευνητική εργασία για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης. Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών».

Η εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη, του Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αυγερόπουλο Απόστολο, τον οποίο ευχαριστώ θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσε και που με εμπιστεύτηκε, ώστε να βρίσκομαι στο εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών το χρονικό διάστημα εκπόνησης και συγγραφής της ερευνητικής μου εργασίας, καθώς επίσης και για τη συνεχή υποστήριξη και καθοδήγηση του, σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Νικόλαο Ζαφειρόπουλο (επιβλέπων Καθηγητής, λόγω εκπαιδευτικής άδειας του κ. Αυγερόπουλου στο εξωτερικό κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016), τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Δημήτριο Γούρνη, και τον κ. Μιχαήλ Καρακασίδη Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για την τιμή που μου έκαναν να είναι στην τριμελή συμβουλευτική μου επιτροπή.

Θα ήθελα επίσης, να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους μου στο εργαστήριο και ιδιαίτερα την Υποψήφια Διδάκτορα Μισκάκη Χριστίνα, την Υποψήφια Διδάκτορα Γείτονα Άννα, τον Διδάκτορα Μοσχόβα Δημήτριο και τον Διδάκτορα Ντάρα Χρήστο για τις πολύτιμες συμβουλές, γόνιμες συζητήσεις και την βοήθεια τους στην διεξαγωγή της ερευνητικής μου εργασίας σε όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών καθώς και το ευχάριστο κλίμα που δημιούργησαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την συμπαράσταση που μου έδειξαν και την οικονομική υποστήριξη που μου παρείχαν.

Περιεχόμενα

Σκοπός	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	6
Εισαγωγή	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	8
2.1. Βασικές έννοιες	8
2.2. Συμπολυμερή	10
2.3 Συμπολυμερή κατά συστάδες	11
2.3.1. Γραμμικά κατά συστάδες τριπολυμερή και μικτόκλωνα αστεροειδή	13
2.4. Θερμοπλαστικά (thermoplastics)	15
2.4.1. Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings)	17
2.4.2. Ελαστομερή (elastomers, rubbers)	18
2.4.3. Θερμοπλαστικά Ελαστομερή	19
2.4.4. Χημική Δομή TPE	20
2.4.5 Θερμοπλαστικά Ελαστομερή –Βιομηχανία	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	22
3.1. Ανιοντικός Πολυμερισμός	22
3.2. Εφαρμογή του ανιοντικού πολυμερισμού στην μακρομοριακή χημεία	24
3.3. Γραμμικά Συμμετρικά και Ασύμμετρα Τρισυσταδικά Συμπολυμερή τύπου ABA' και ABA	25
3.4. Μικτόκλωνα Αστεροειδή Συμπολυμερών των τύπων A(BA') ₂ και A(BA') ₃	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	27
ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	27
4.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	29
4.1.1. Παγκόσμια Καμπύλη Βαθμονόμησης για στήλη SEC	35
4.2. Ιξωδομετρία Αραιών διαλυμάτων	38
4.2.1. Προσδιορισμός του μοριακού βάρους από το εσωτερικό ιξώδες	42
4.2.2. Προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας από το [η] και το M _w	44
4.2.3. Διαστάσεις μακρομοριακών αλυσίδων	44
4.2.4. Προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων	47
4.2.5. Προσδιορισμός της ευκαμψίας μακρομορίων	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	49
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
5.1. Μοριακός Χαρακτηρισμός	49
5.2. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	50
5.3. Ιξωδομετρία Αραιών διαλυμάτων- Πειραματική διάταξη	51

5.3.1.Τυπική μέτρηση χρόνου ροής.....	51
5.3.2. Παρασκευή διαλυμάτων για χαρακτηρισμό	52
5.3.3. Προφυλάξεις για λήψη ακριβών αποτελεσμάτων	53
5.3.4. Μετρήσεις.....	53
5.3.5. Καθαρισμός Ιξωδομέτρου	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	55
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	55
6.1 Εισαγωγή	55
6.2. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	58
6.3. Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων	68
Συμπεράσματα- Μελλοντικοί Στόχοι.....	97
Βιβλιογραφία	99
Περίληψη.....	101
Abstract	103

Σκοπός

Ο τομέας της επιστήμης των πολυμερών που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι η μελέτη των μακρομοριακών διαλυμάτων. Η γνώση των νόμων που διέπουν την συμπεριφορά των μακρομορίων όταν αυτά βρίσκονται διαλυμένα σε ένα διαλύτη, μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε βασικά χαρακτηριστικά των μορίων αυτών, όπως είναι το μοριακό τους βάρος, η ευκαμψία της μακρομοριακής αλυσίδας, η αρχιτεκτονική τους κτλ.

Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι απαραίτητα για το σχεδιασμό και την τελική χρήση των υλικών.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αναφέρεται στον μοριακό χαρακτηρισμό τις ιδιότητες την μελέτη των συνθετικών μακρομορίων σε διάλυμα, χρησιμοποιώντας δύο τεχνικές χαρακτηρισμού, πιο συγκεκριμένα την Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) και την Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων.

Με τη μέθοδο της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) πραγματοποιήθηκε έλεγχος σε όλα τα δείγματα, για τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό $\overline{M}_n$ και κατά βάρος $\overline{M}_w$ καθώς επίσης και της κατανομής μοριακών βαρών (I).

Με τη μέθοδο της ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων μελετήθηκε ο προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$, η γυροσκοπική ακτίνα και η μέση απόσταση από άκρο σε άκρο της μακρομοριακής αλυσίδας. Η μελέτη έγινε σε δείγματα διαφορετικής μορφολογίας, όπως συμμετρικά και ασύμμετρα γραμμικά τριςυσταδικά συμπολυμερή τύπου ABA' και ABA όπου A αναφέρεται στην συστάδα του πολυστυρενίου (PS) και B στην συστάδα του πολυ(ισοπρενίου) (PI) και μη γραμμικά μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αποδίδουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά των μακρομορίων μέσα σε διάλυμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια οι πλαστικές ύλες κατέχουν πραγματικά εξέχουσα χρηστική θέση στη σύγχρονη κοινωνία. Τα μεγάλα μόρια ή πολυμερή απαντώνται τόσο στη φύση όσο και στην καθημερινότητα. Ωστόσο η μοριακή δομή τους και η επίδραση της δομής αυτής πάνω στις ιδιότητές τους ήταν άγνωστες μέχρι και πριν από λίγες δεκαετίες.

Με τις έρευνες που έγιναν σε Πανεπιστήμια και σε βιομηχανικά εργαστήρια, έγινε γνωστό ότι τα πολυμερή είναι μακρές και με τάξη οργανωμένες αλυσίδες μικρότερων μορίων. Οι ερευνητές κατόρθωσαν να συνθέσουν, μέσα στα εργαστήρια, όχι μόνο πολυμερή πανομοιότυπα με ήδη υπάρχοντα αλλά και επιπλέον καινούργια πολυμερή που δεν απαντώνται στη φύση. Τα επιτεύγματα αυτών των ερευνών αποτελούν πλήθος από πλαστικές ύλες, συνθετικές υφαντικές ύλες και συνθετικά ελαστικά.

Χρειάστηκαν αρκετά χρόνια επίπονων ερευνών, ώστε να πιστοποιηθεί η δομή ορισμένων μεγαλομοριακών ενώσεων. Μετά το 1930¹, οι χημικοί ανέλυσαν ένα σχετικό μεγάλο αριθμό από αυτές και άρχισαν να καταλαβαίνουν ότι αυτά τα μεγαλομόρια ήταν φτιαγμένα από κάποια αρχικά, απλά «δομικά blocks» ή δομικές μονάδες.

Το 1839¹ ο Charles Goodyear, χημικός από το New Haven Connecticut (1800-1860)¹, μετά από δεκαετή συνεχή πειραματισμό, βελτίωσε τις ιδιότητες του φυσικού καουτσούκ σχεδόν τυχαία. Τοποθέτησε μίγμα καουτσούκ και θείου σε θερμή εστία και παρατήρησε ότι το μαυρισμένο μίγμα συνέχιζε να είναι ελαστικό παρόλη την υψηλή θερμοκρασία. Η διαδικασία αυτή για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του φυσικού καουτσούκ ονομάστηκε βουλκανισμός και παρόλο που επόμενες ανακαλύψεις, άλλαξαν κάπως την αρχικά εφαρμοζόμενη από τον Goodyear, σήμερα, πάνω από 1,5 αιώνα μετά, η βασική διεργασία παραμένει η ίδια.

Η ανακάλυψη αυτή του Goodyear έκανε το καουτσούκ χρήσιμο για πολλές εφαρμογές και άνοιξε τον δρόμο για την ανάπτυξη της αυτοκίνητο-βιομηχανίας. Σήμερα βέβαια το φυσικό καουτσούκ έχει αντικατασταθεί στις χρήσεις του από διάφορα τεχνητά καουτσούκ με ποικίλη σύσταση, όπως το ελαστομερές που αναπτύχθηκε το 1930¹, από Γερμανούς χημικούς, το οποίο είναι συμπολυμερές βουταδιενίου (75%) και στυρενίου (25%) και ονομάστηκε ως εκ τούτου SBRubber, το πολυβουταδιένιο, το πολυχλωροπρένιο, το καουτσούκ πολυουρεθάνης κ.λ.π.

Το 1870¹, ο John Wesley Hyatt και ο αδερφός του Isaiah συνειδητά και με προσπάθεια μετέτρεψαν ένα τροποποιημένο φυσικό πολυμερές, στο πρώτο στον κόσμο εμπορεύσιμο συνθετικό πολυμερές. Συνέθεσαν δηλ. για πρώτη φορά ένα πλαστικό που δεν υπήρχε πριν. ο Hyatt παρήγαγε ένα θερμοπλαστικό υλικό, τον κελλουλοΐτη. Το 1870¹. Ο κελλουλοΐτης ήταν εύθραυστος αλλά εξαιρετικό πλαστικό για φωτογραφικά φιλμ κ.ά. Το

βασικό του μειονέκτημα παρέμενε το ότι ήταν εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό. Το πρώτο πράγματι συνθετικό οργανικό πολυμερές ανήκει στον Leo Hendrick Baekeland, Βέλγο χημικό. Ο Baekeland ανακοίνωσε το 1909¹ τη σύνθεση μιας ρητίνης, που την ονόμασε βακελίτη και την επόμενη χρονιά ίδρυσε την εταιρεία Bakelite Corporation, για τη βιομηχανική παραγωγή της.

Το 1920¹, διατυπώθηκε η έννοια του μονομερούς από τον Herman Staudinger, ο οποίος πήρε Νόμπελ για την έρευνά του στα πολυμερή. Στις αρχές της δεκαετίας του 1920¹, έγινε η επιβεβαίωση της ύπαρξης μονομερών, με ακτίνες X, από τους Kurt Meyer και Herman Mark, μετά από μελέτες στην κυτταρίνη και σε άλλα πολυμερή.

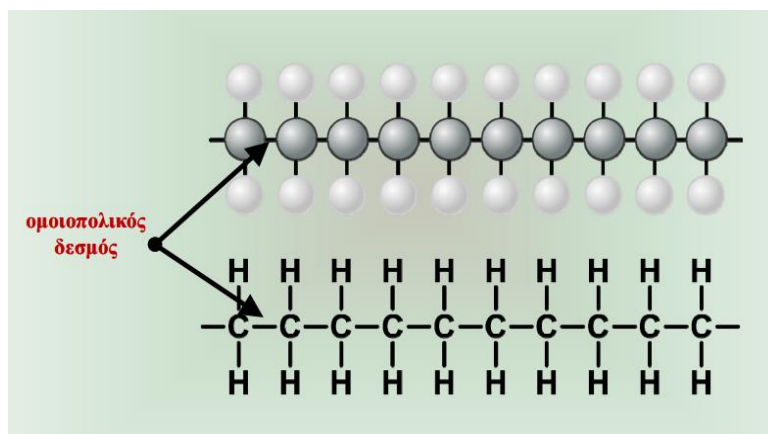
Στη δεκαετία του 1930¹, έγινε η διατύπωση μαθηματικής θεωρίας για την εξήγηση της δημιουργίας γεφυρών δεσμών από τον Paul Flory, ο οποίος τιμήθηκε επίσης με Νόμπελ Χημείας το 1974¹, για τη συνολική προσφορά του στη Χημεία των πολυμερών.

Στη δεκαετία του 1940¹, έγινε η ανάπτυξη της τεχνικής του σκεδασμού φωτός από τον Peter Debye, για τη μέτρηση του μοριακού βάρους μεγάλων πολυμερών, κ.ά. Στις αρχές του 20ου αιώνα, τα δεδομένα μεταβλήθηκαν έτσι ώστε να μην ευνοούνται πλέον οι συμπτωματικές ανακαλύψεις από ιδιαιτέρως ευφυείς επιστήμονες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα άρτια οργανωμένου, ορθώς κατευθυνόμενου και ισχυρά υποστηριζόμενου ερευνητικού προγράμματος είναι αυτό της εταιρείας DuPont με επικεφαλής τον Wallace H. Carothers, που οδήγησε στην ανακάλυψη του πολυμερούς με το όνομα Nylon.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1. Βασικές έννοιες

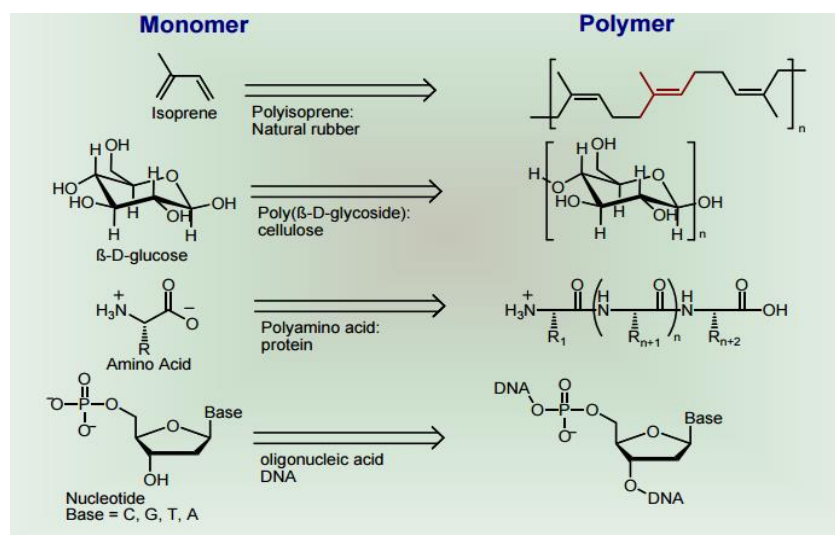
Πολυμερή ονομάζουμε τα μεγάλα μόρια (μακρομόρια), τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (repeating ή structural unit), τα μονομερή, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (Σχήμα 2.1.). Συνήθως ο όρος 'μακρομόριο' ή 'πολυμερές' δίνεται σε μόρια με περισσότερες από δέκα δομικές μονάδες. Τα μόρια με δέκα ή με λιγότερες από δέκα δομικές μονάδες ονομάζονται ολιγομερή (oligomers).



Σχήμα 2.1.: Σύνδεση μονομερών μεταξύ τους, στην πλευρική αλυσίδα με ομοιοπολικούς δεσμούς.²

Γενικά τα πολυμερή ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες

1. Στα φυσικά πολυμερή και τα παράγωγά τους π.χ. πρωτεΐνες, κυτταρίνη, οξική και νιτρική κυτταρίνη, κλπ (εικόνα 2.2.)
2. Στα συνθετικά πολυμερή π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια, πολυεστέρες, κλπ.



Σχήμα 2.2.: Φυσικά πολυμερή³

Τα συνθετικά πολυμερή μπορούν να διαιρεθούν με τη σειρά τους σύμφωνα με:

1. Την αρχιτεκτονική της μοριακής αλυσίδας (Σχήμα 2.3):

i. **Γραμμικό (linear):**

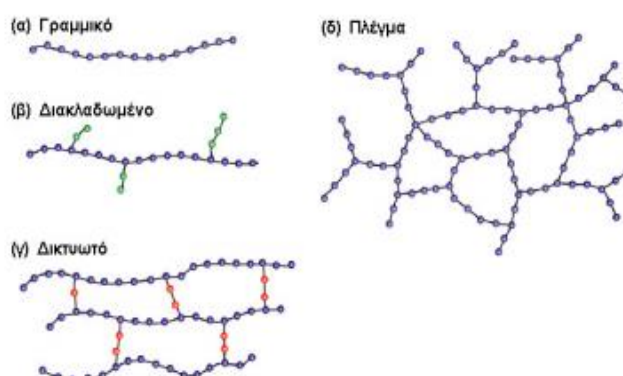
Τα μόρια του έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας.

ii. **Διακλαδισμένο (branched):**

Τα μόρια του έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από τη οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις (που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς).

iii. **Δικτυωμένο ή διασταυρωμένο (crosslinked) ή πλέγμα (network):**

Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα.



Σχήμα 2.3.: Κατηγορίες πολυμερών ανάλογα με την αρχιτεκτονική της μοριακής α) γραμμικό, β) διακλαδωμένο, γ) δικτυωτό δ) πλέγμα^{4,5}

2. Τις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες τους.^{6,7}

i. **Θερμοπλαστικά (thermoplastics):**

Στα θερμοπλαστικά πολυμερή τα μόρια βρίσκονται συνήθως σε γραμμική μορφή. Μπορεί να είναι συμπολυμερή ή με πλευρικές αλυσίδες σε διακλαδώσεις και συναθροίζονται δίπλα δίπλα. Η γραμμική αλυσίδα τους παραμένει ανεξάρτητη. Μπορούν να μαλακώσουν επανειλημμένα με θέρμανση και να σκληρύνουν με ψύξη.

ii. **Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings)**

Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή αποτελούνται σχετικά από μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό την επίδραση δύναμης αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται αλλά μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο αντιστρεπτό.

iii. **Ελαστομερή (elastomers, rubbers)**

Γραμμικά πολυμερή με διακλαδώσεις. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος.

3. Ανάλογα με την χημική σύνθεση:

i. **Ομοπολυμερή (homopolymers)**

Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων.

ii. **Συμπολυμερή (copolymers)**

Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο συνήθως ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων και είναι η κατηγορία των πολυμερών που θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

2.2. Συμπολυμερή

Τα συμπολυμερή (copolymers), είναι πολυμερικά υλικά τα οποία ανήκουν στα εύκαμπτα υλικά. Τα συμπολυμερή όπως είπαμε και παραπάνω αποτελούνται από δύο συνήθως ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων, δηλαδή μονομερών. Αν δύο μονομερή Α και Β πολυμεριστούν μαζί τότε είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις στη δομή του προκύπτοντος συμπολυμερούς:

Α) Τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer). Η διάταξη των δομικών μονάδων του είναι τυχαία και τα ομοπολυμερή τμήματα του.



Β) Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer). Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν κανονικά εναλλασσόμενη διάταξη



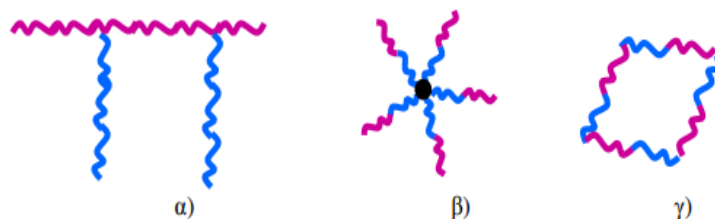
Γ) Συμπολυμερή κατά συστάδες (block copolymer): Ανάλογα με τον αριθμό των συστάδων που περιέχει ονομάζονται και διαφορετικά. Με δύο συστάδες, AB, λέγονται συμπολυμερή, με τρεις συστάδες, ABC, λέγονται τριπολυμερή, τα ABCD τετραπολυμερή κ.ο.κ. και χωρίζονται σε:

i. **Γραμμικά**, τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα μονομερή σε σειρά π.χ. AB, ABC, ABCD κλπ.



ii. **Μη γραμμικά** τα οποία αποτελούνται και αυτά όπως και γραμμικά από δύο ή περισσότερα μονομερή με τη μόνη διαφορά ότι στην κατηγορία αυτή υπάρχει μια μεγάλη ποικιλία στην αρχιτεκτονική τους δομή, όπως τα αστεροειδή συμπολυμερή (star block copolymers), Τα εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers), τα ετεροκλαδικά αστεροειδή συμπολυμερή

(heteroarm block copolymers), τα κυκλικά συμπολυμερή (cyclin block copolymers) κ.α. (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4.: Μη γραμμικά συμπολυμερή κατά συστάδες, α) εμβολιασμένα συμπολυμερή, β) αστεροειδή συμπολυμερή και γ) κυκλικά συμπολυμερή⁸

2.3 Συμπολυμερή κατά συστάδες

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες (Block copolymers) έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών όχι μόνο για το γεγονός ότι τα τμήματα από τα οποία αποτελούνται βρίσκονται στην νάνο- κλίμακα, αλλά λόγω των ποικίλων φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων που εμφανίζουν, εξαιτίας της ικανότητας τους να αυτό-οργανώνονται (self-assembly materials) σε διάφορες μορφολογίες. Παρουσιάζουν μεγάλο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον⁹, γιατί σε αυτά παρουσιάζονται οι ιδιότητες των δομικών μονάδων που τα αποτελούν. Μεταβάλλοντας τα μονομερή από τα οποία έχουν συντεθεί, μπορούμε να έχουμε μια πληθώρα νέων υλικών. Αυτά τα υλικά βρίσκουν εφαρμογές σε τομείς υψηλής τεχνολογίας, όπως π.χ. μικροηλεκτρονική, πληροφορική, διαστημική κλπ. Συμπολυμερή κατά συστάδες με μεγάλη ποικιλία δομών και ιδιοτήτων παράγονται με την ευαίσθητη αλλά δύσκολη, τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού^{10,11}. Ο πολυμερισμός αυτός, δίνει δραστικά μακροανιόντα («ζωντανά» μακρομόρια), τα οποία μπορούν να πολυμερίσουν ένα άλλο μονομερές. Τα συμπολυμερή επιτυγχάνουν τη συνύπαρξη υλικών με διαφορετικές ιδιότητες στο ίδιο μόριο, με συνέπεια τα νέα αυτά υλικά να έχουν ιδιότητες που συνδυάζουν τις ιδιότητες των τμημάτων τους. Η δυνατότητα της σύνθεσης μακρομορίων με καθορισμένη δομή, μέσω του «ζωντανού» ανιοντικού πολυμερισμού, οδήγησε στην αναζήτηση παρασκευής συμπολυμερών διαφόρων αρχιτεκτονικών. Η όχι και τόσο εύκολη διαδικασία παρασκευής συμπολυμερών κατά συστάδες πραγματοποιείται εμπλέκοντας σε αυτή παράγοντες ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα, όπως το μοριακό βάρος, τη νανοδομή και τη σύσταση. Το κίνητρο ήταν η συσχέτιση της αρχιτεκτονικής των υλικών αυτών με τις ιδιότητες τους. Έτσι με τη σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες, ακολούθησε η σύνθεση εμβολιασμένων, κυκλικών και αστεροειδών συμπολυμερών.

Τα συμπολυμερή συνήθως μελετώνται ως προς τις ιδιότητές¹² τους σε διάλυμα και σε στερεή κατάσταση. Στα διαλύματα εξετάζεται η ικανότητα τους να τροποποιούν τη ροή του διαλύτη μέσα στο οποίο βρίσκονται: η παρουσία των πολυμερών στο διαλύτη βελτιώνει τη ροή τους (drag reduction), άλλες πάλι φορές αυξάνει υπερβολικά το ιξώδες λειτουργώντας ως παχυντικό μέσο. Όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός τα συμπολυμερή αυτό-οργανώνονται

δημιουργώντας μικκύλια. Στη στερεή κατάσταση χρησιμοποιούνται ως συμβατοποιητές μιγμάτων ομοπολυμερών, με συνέπεια τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μιγμάτων, ή την καλύτερη επικάλυψη των επιφανειών από τα μίγματα αυτά. Οι ιδιότητες των συμπολυμερών βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία ελαστικών, χρωμάτων, φαρμάκων, καλλυντικών κ.α.

Ένα είδος συμπολυμερούς ονομάζεται “συσταδικό συμπολυμερές (block copolymer)”. Τα συσταδικά συμπολυμερή δημιουργούνται από συστάδες διαφορετικών πολυμερισμένων μονομερών. Για παράδειγμα, το PS-b-PI είναι μια συντόμευση για το πολυστυρένιο-b-πολυ(ισοπρένιο) και συνήθως παρασκευάζεται πολυμερίζοντας πρώτα το στυρένιο και στη συνέχεια το ισοπρένιο από το δραστικό άκρο των πολυστυρενικών αλυσίδων. Αυτό το πολυμερές είναι ένα δισυσταδικό συμπολυμερές επειδή περιέχει δύο διαφορετικές χημικές συστάδες. Μπορούν να παρασκευαστούν επίσης συμπολυμερή τρισυσταδικά τετρασυσταδικά, πολυσυσταδικά κλπ.

Τα δισυσταδικά συμπολυμερή παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας τεχνικές ζωντανού πολυμερισμού, όπως πολυμερισμός ελευθέρων ριζών μέσω μεταφοράς ατόμου (atom transfer free radical polymerization) και ζωντανός κατιονικός ή ανιοντικός πολυμερισμός (living cationic or anionic polymerization).¹³ Μια αναδυόμενη τεχνική είναι ο πολυμερισμός μετακινούμενης αλυσίδας (chain shuttling polymerization). Η πιο ισχυρή στρατηγική για την προετοιμασία συσταδικών συμπολυμερών είναι η χημειοεκλεκτική βαθμιαία σύζευξη μεταξύ πολυμερικών προδρόμων ενώσεων και ετερολειτουργικών συνδετικών παραγόντων. Αυτή η μέθοδος δίνει πρόσβαση σε παράξενες εξωτικές δομές όπως τετρασυσταδικά τετραπολυμερή ABCD.

Η πρόσφατη έρευνα σε συσταδικά συμπολυμερή¹⁴ προτείνει ότι μπορεί να είναι χρήσιμα στη δημιουργία αυτόδημιουργούμενων συστημάτων με δυνητική χρήση σε διατάξεις ημιαγωγών (παραδείγματος χάρη, συσκευές μνήμης υπολογιστών) συγκεντρώνοντας μικρές λεπτομέρειες πάνω σε μια δομημένη βάση που δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας συμβατικές μεθόδους μικρολιθογραφίας¹⁵

Τα συσταδικά συμπολυμερή είναι ενδιαφέροντα "να ξεχωρίσουν μικροφάσεις" για να σχηματίσουν νανοδομές.¹⁶ Λόγω της ασυμβατότητας μεταξύ των συστάδων, τα συμπολυμερή συστάδας υφίστανται ξεχωριστές φάσεις. Επειδή οι συστάδες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένα μεταξύ τους δεν μπορούν να διακριθούν μακροσκοπικά. Στο διαχωρισμό μικροφάσεων οι συστάδες σχηματίζουν δομές με μέγεθος νανομέτρου. Ανάλογα με τα σχετικά μήκη κάθε συστάδας μπορούν να ληφθούν πολλές μορφολογίες. Στα δισυσταδικά συμπολυμερή, αρκετά διαφορετικά μεγέθη συστάδων οδηγούν σε σφαίρες μεγέθους νονομέτρου της μιας συστάδας σε μία μήτρα του δευτέρου. Χρησιμοποιώντας λιγότερο διαφορετικά μεγέθη συστάδων, μπορεί να ληφθεί μια γεωμετρία “εξαγωνικά συσκευασμένου κυλίνδρου (hexagonally packed cylinder)”. Οι συστάδες με παρόμοια μήκη σχηματίζουν στρώματα (συνήθως στην

βιβλιογραφία ονομάζονται φύλλα¹⁶). Μεταξύ της κυλινδρικής και της ελασματοειδούς φάσης είναι η γυροειδής φάση. Οι δομές με κλίμακα νανομέτρων που δημιουργούνται από συσταδικά συμπολυμερή μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία συσκευών για χρήση στη μνήμη των υπολογιστών, στην προτυποποίηση νανοκλίμακας και στους διαχωρισμούς.

Η επιστήμη των πολυμερών χρησιμοποιεί τη θερμοδυναμική για να περιγράψει πώς αλληλεπιδρούν οι διαφορετικές συστάδες. Το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού, N και η παράμετρος αλληλεπίδρασης (Flory-Huggins), X , δίνει μια ένδειξη πόσο ασύμβατες μεταξύ τους είναι οι δύο συστάδες και αν θα χωριστούν οι μικροφάσεις. Η ασυμβατότητα μεταξύ των συστάδων επηρεάζει επίσης τη συμπεριφορά του διαλύματος αυτών των συμπολυμερών και τη συμπεριφορά προσρόφησή τους στις διάφορες επιφάνειες.

Οι μέθοδοι σύνθεσης των αστεροειδών μακρομορίων με «ζωντανό» ανιοντικό πολυμερισμό εφαρμόστηκαν αρχικά στην παρασκευή αστεροειδών ομοπολυμερών A_n . Η μοριακή δομή των συγκεκριμένων υλικών είναι η κλάδοι που εκτείνονταν ακτινωτά από τον «πυρήνα»¹⁷. Ο «πυρήνα» προκύπτει από τον πολυμερισμό ή συμπολυμερισμό ενός μονομερούς που φέρει δύο βινυλικούς δεσμούς ή χρησιμοποιείται ένα απενεργοποιητικό αντιδραστήριο με n ομάδες απενεργοποίησης. Τα αστεροειδή πολυμερή χρησιμοποιούνται ως πρότυπα διακλαδισμένα υλικά, με τη βοήθεια των οποίων είναι δυνατόν να μελετηθεί η επίδραση της υψηλής πυκνότητας των τμημάτων τους και της καθορισμένης τοπολογίας τους στις ιδιότητες των πολυμερικών υλικών. Επίσης αυτό-οργανώνονται σε εκλεκτικούς διαλύτες δίνοντας συσσωματώματα. Τα χαρακτηριστικά μεγέθη των μικκυλίων παρουσίασαν σημαντικές διαφορές από αυτά των γραμμικών συμπολυμερών, αλλά παρόμοιους νόμους κλίμακας (scaling laws) με τα γραμμικά συμπολυμερή.

2.3.1. Γραμμικά κατά συστάδες τριπολυμερή και μικτόκλωνα αστεροειδή

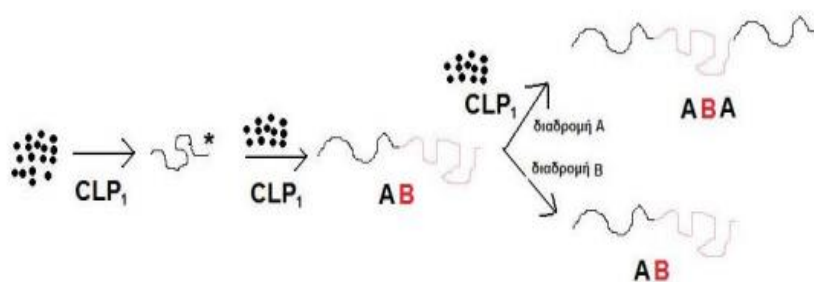
Η μακρομοριακή μηχανική των συμπολυμερών είναι ένα τεράστιο πεδίο στο οποίο εμπλέκονται η μοριακή και η μακρο-μοριακή χημεία καθώς και η φυσική και η φυσικοχημεία των πολυμερικών υλικών.

Στις πρόσφατες δεκαετίες η ανάπτυξη διαφόρων τεχνικών ελεγχόμενου/ζωντανού πολυμερισμού (controlled/living polymerization) έχει επιτρέψει την σύνθεση ποικίλων αρχιτεκτονικών δομών, περιλαμβάνοντας όχι μόνο γραμμικών συμπολυμερών κατά συστάδες τύπου AB, ABA, ABC, ABABA κ.α., αλλά και μη γραμμικών συμπολυμερών όπως αστεροειδή, ετεροκλαδικά, διακλαδισμένα και άλλα με ακόμη πιο πολύπλοκη αρχιτεκτονική.¹⁸ Μέσω της τεχνικής ελεγχόμενου/ζωντανού πολυμερισμού είναι δυνατόν ιδιότητες ολόκληρου του συμπολυμερούς, όπως η σύσταση, να κατευθυνθούν με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Επιπλέον, με διάφορες ελεγχόμενες χημικές διαδικασίες μπορούν να εισαχθούν στο συμπολυμερές δεσμοί υδρογόνου,

φορτισμένα τμήματα και να δημιουργήσουν σημεία σύνδεσης, τα οποία κατευθύνουν και ελέγχουν την διαδικασία της αυτό-οργάνωσης τους. Τα συμπολυμερή κατά συστάδες καταλήγουν να μπορούν να εμφανίζουν ποικίλες ιδιότητες¹⁹ (υδροφιλικότητα/ υδροφοβικότητα, σκληρότητα/ ελαστικότητα κ.α. με αποτέλεσμα να έχουν απεριόριστες εφαρμογές.

Από όλες τις κατηγορίες των συμπολυμερών, τα γραμμικά συμπολυμερή δύο ή τριών συστάδων, τα οποία αποτελούνται από δύο συσταδικά AB και ABA, είναι από τις περισσότερο μελετημένες αρχιτεκτονικές δομές με αυτά των τριών συστάδων να είναι αυτά που αναπτύσσονται όλο και περισσότερο από εμπορικής πλευράς.

Παρόλα αυτά πρόσφατα τα συμπολυμερή τριών συστάδων τα οποία αποτελούνται από τρία συσταδικά ABC, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητικών κέντρων και αυτό εξαιτίας των ποικίλων αρχιτεκτονικών διαμορφώσεων που εμφανίζουν και οι οποίες μπορούν να διαφέρουν από αυτές των δύο συστάδων. Η πρώτη προσπάθεια σύνθεσης γραμμικού συμπολυμερούς μέσω του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε με επιτυχία πριν περίπου από 60 χρόνια²⁰. Ο παραδοσιακός και ο πιο συνηθισμένος τρόπος σύνθεσης συμπολυμερών είναι η σταδιακή προσθήκη δύο αλυσίδων μονομερών ακολουθώντας τον μηχανισμό του ελεγχόμενου/ζωντανού πολυμερισμού (Σχήμα 2.5.). Έτσι μετά την προσθήκη της αλυσίδας του A μονομερούς τα ενεργά κέντρα παραμένουν «ζωντανά» για να ξεκινήσει ο πολυμερισμός της αλυσίδας του B μονομερούς.²¹ Άλλοι τρόποι πολυμερισμού είναι πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες, ανιοντικός και κατιοντικός πολυμερισμός, η τεχνική ATRP.



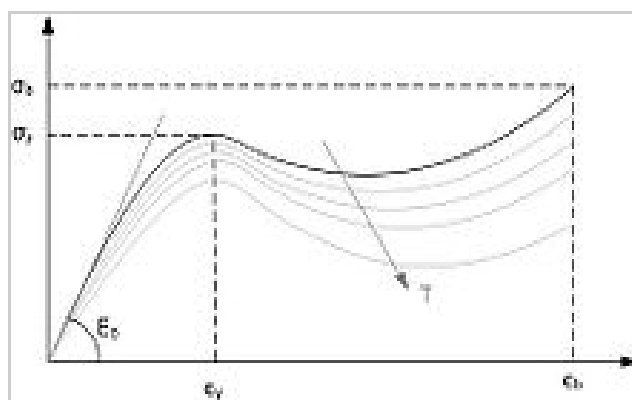
Σχήμα 2.5.: Τρόποι σύνθεσης συμπολυμερών δύο ή τριών συστάδων μέσω ελεγχόμενου/ζωντανού πολυμερισμού.

Τα γραμμικά κατά συστάδες τριπολυμερή του τύπου ABC, αποτελούνται από τρία διαφορετικής χημικής φύσεως πολυμερή ενωμένα σε ένα σημείο. Στην περίπτωση αυτή ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι τελείως διαφορετικός, αφού απαιτείται μια μονοδιάστατη διευθέτηση των σημείων σύνδεσης. Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση των συμπολυμερών, ανεξαρτήτου αρχιτεκτονικής, καθώς και των γραμμικών κατά συστάδες τριπολυμερών ABC, τα σημεία σύνδεσης τοποθετούνται πάντα πάνω στις επιφάνειες που διαχωρίζουν τα συστατικά. Αντίθετα όταν τα μικτόκλινα αστεροειδή τριπολυμερή ABC διαχωρίζονται σε

τρεις μικροφάσεις αναμένεται πως το μόνο σημείο σύνδεσης των τριών διαφορετικών κλάδων στο μόριο θα τοποθετείται πάνω σε παράλληλες γραμμές περιοδικά τοποθετημένες στο χώρο οι οποίες ορίζονται από την τομή των τριών μικροπεριοχών.

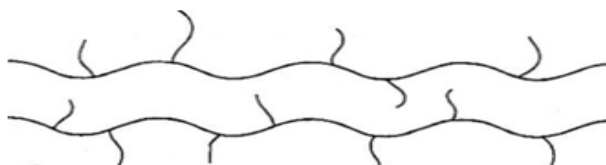
2.4. Θερμοπλαστικά (thermoplastics)

Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θερμότητα ή θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών) και στερεοποιούνται με ψύξη. Τα περισσότερα θερμοπλαστικά έχουν μια υψηλή σχετική μοριακή μάζα. Οι αλυσίδες του πολυμερούς συνδέονται με αύξηση της θερμοκρασίας, παράγοντας ένα ιξώδες υγρό. Συνεπώς, τα θερμοπλαστικά μπορούν να ανασχηματιστούν με θέρμανση (Σχήμα 2.6.). Η ευκολία παραμόρφωσης των θερμοπλαστικών κατά τη θέρμανση οφείλεται στην αύξηση της τοπικής κινητικότητας των μακρομορίων τους, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις, όπως δεσμούς Van der Waals.



Σχήμα 2.6.: Γραφική παράσταση τάσης-παραμόρφωσης θερμοπλαστικού υλικού²³

Τα πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες θεωρούνται και αυτά γραμμικά ενώ οι πλευρικές αλυσίδες εμποδίζουν τη στενή επαφή γειτονικών μορίων. Με αποτέλεσμα η δομή τους να είναι πιο ανοιχτή και η προσέγγιση των μορίων είναι ακανόνιστη και κατά συνέπεια προσδιορίζεται με τη μικρή αντοχή και το χαμηλό σημείο τήξης των πολυμερών αυτών (Σχήμα 2.7).

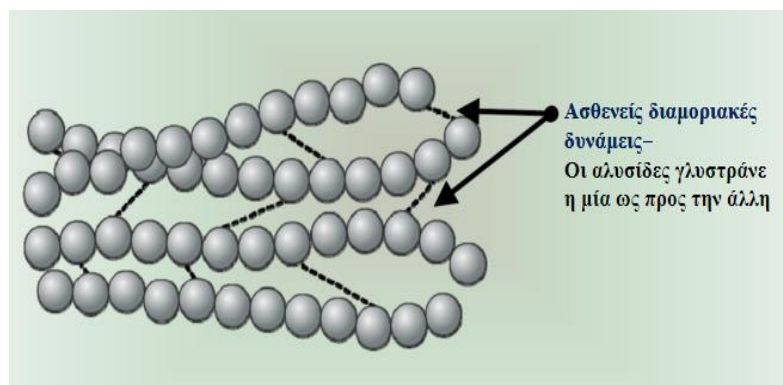


Σχήμα 2.7.: Πυκνή διάταξη αλυσίδων γραμμικών μορίων με διακλαδώσεις.²⁴

Άλλη μία ιδιότητα των θερμοπλαστικών πολυμερών είναι το γεγονός ότι, είναι ευδιάλυτα σε ορισμένους διαλύτες ή τουλάχιστον μπορούν να μαλακώσουν επειδή τα μόρια του διαλύτη μπορεί να εισχωρήσουν μέσα από τις πλευρικές αλυσίδες των μορίων,

απομακρύνοντας τες. Τα θερμοπλαστικά μπορούν να διαμορφωθούν σε φύλλα ή νήματα και με αυτόν τον τρόπο να σχηματίσουν εύκαμπτα ή σκληρά υλικά συσκευασίας.

Πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του, T_g και κάτω από το σημείο τήξης του, T_m , οι φυσικές ιδιότητες ενός θερμοπλαστικού αλλάζουν χωρίς μια συσχετισμένη μετατροπή φάσης. Μέσα σε αυτήν την περιοχή θερμοκρασιών, τα περισσότερα θερμοπλαστικά είναι ελαστικά λόγω των εναλλασσόμενων άκαμπτων κρυσταλλικών και ελαστικών άμορφων περιοχών, που πλησιάζουν τις τυχαίες έλικες (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8 : Δομή θερμοπλαστικών. Ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις. Οι αλυσίδες γλιστράνε η μία ως προς την άλλη²⁵

Ωστόσο, κάποια θερμοπλαστικά που δεν είναι πλήρως κρυσταλλωμένα κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , διατηρούν κάποια ή όλα τα άμορφα χαρακτηριστικά τους. Τα άμορφα και ημιάμορφα θερμοπλαστικά χρησιμοποιούνται όταν είναι απαραίτητη υψηλή οπτική διαύγεια, επειδή το φως σκεδάζεται έντονα από κρυσταλλίτες μεγαλύτερους από το μήκος κύματος τους. Τα άμορφα και ημιάμορφα θερμοπλαστικά αντιστέκονται λιγότερο σε χημικές επιθέσεις και σε περιβαλλοντική ρωγμάτωση από τάση, επειδή τους λείπει η κρυσταλλική δομή.

Η ευθραυστότητα μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη πλαστικοποιητών, που αυξάνουν την κινητικότητα των άμορφων τμημάτων της αλυσίδας για ένα αποτελεσματικό χαμηλότερο T_g . Η τροποποίηση του πολυμερούς μέσα από συμπολυμερισμό ή μέσω της προσθήκης μη δραστικής πλευρικής αλυσίδας στα μονομερή πριν τον πολυμερισμό μπορεί επίσης να χαμηλώσει το T_g .

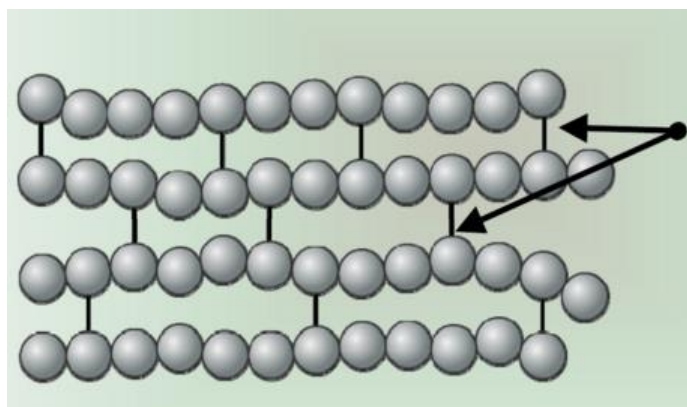
Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεή μορφή, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης. Τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή: Πολυαιθυλένιο (PE), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυαμίδια (Nylon), φθοροπολυμερή, κλπ.

2.4.1. Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings)

Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς. Συνήθως σχηματίζουν δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτύωση δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα, σχηματίζουν μη αναστρέψιμους χημικούς δεσμούς κατά τη διάρκεια της διαδικασίας σκλήρυνσης. Τα θερμοσκληρυνόμενα δεν τήκονται, αλλά αποσυντίθενται και δεν ανασχηματίζονται με ψύξη.

Είναι συνήθως ιδιαίτερα σκληρά, εύθραυστα και ανθεκτικά στην υψηλή θερμοκρασία.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή αποτελούνται, όπως και τα θερμοπλαστικά, από μακριές αλυσίδες που όμως δικτυώνονται πυκνά μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς, σχηματίζοντας γέφυρες μεταξύ διαφορετικών ή και ίδιων αλυσίδων (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9.: Δομή θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις (ομοιοπολικοί δεσμοί-σταυροδεσμοί)²⁶

Επειδή η δομή των μορίων είναι σε πυκνή διάταξη με τις πλευρικές διασυνδέσεις των μορίων, μετά τη θέρμανση τους και κάτω από πίεση, τα μόρια χάνουν την ελευθερία κίνησης τους και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πολυμερή να μη μαλακώνουν όταν θερμανθούν ξανά. Για τον ίδιο λόγο είναι αδιάλυτα σε διαλύτες επειδή, αν και αυτοί μπορούν να διαπεράσουν τα μόρια τους δεν μπορούν να τα διαχωρίσουν, παρά μόνο να τα διογκώσουν σε ορισμένες περιπτώσεις.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται με πολυμερισμό συμπίκνωσης. Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή: Φαινολικά πολυμερή (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), εποξειδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες, κλπ.

2.4.2. Ελαστομερή (elastomers, rubbers)

Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας, δηλαδή κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος.

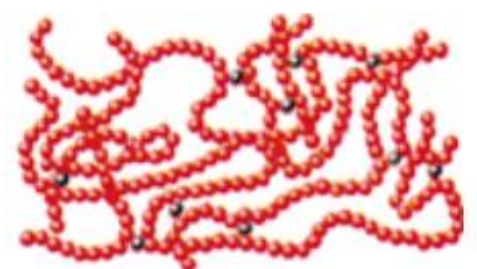
Ένα ελαστομερές είναι ένα πολυμερές με ιξωδοελαστικότητα που είναι ταυτόχρονα ιξώδες και ελαστικό και πολύ ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις και υψηλή έλλειψη τάσης συγκρινόμενο με άλλα υλικά. Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή που βρίσκονται πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τους, ώστε να είναι δυνατή σημαντική τμηματική κίνηση. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι σχετικά μαλακά και μορφοποιήσιμα.

Οι μεγάλες αλυσίδες πολυμερούς διασταυρώνονται κατά τη διάρκεια σκλήρυνσης. Η ελαστικότητα προέρχεται από την ικανότητα των μεγάλων αλυσίδων να αναδιαμορφώνονται για να κατανέμουν μια εφαρμοζόμενη τάση. Οι ομοιοπολικές διασταυρώσεις εξασφαλίζουν ότι το ελαστομερές θα επιστρέψει στην αρχική του διαμόρφωση όταν η τάση αφαιρεθεί. Με αποτέλεσμα αυτής της ακραίας ελαστικότητας, τα ελαστομερή μπορούν να επεκταθούν αντιστρεπτά από 5-700% ανάλογα με το συγκεκριμένο υλικό. Χωρίς τις διασταυρώσεις ή με μικρές, δύσκολα αναδιαμορφωμένες αλυσίδες, η εφαρμοζόμενη τάση θα κατέληγε σε μια μόνιμη παραμόρφωση.

Η εμφανιζόμενη ελαστικότητα ενός πολυμερούς επηρεάζεται επίσης από τη θερμοκρασία. Τα ελαστομερή που έχουν ψυχρή έως υαλώδη ή κρυσταλλική φάση θα έχουν λιγότερο κινητές αλυσίδες και συνεπώς μικρότερη ελαστικότητα, από αυτά που επεξεργάζονται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την υαλώδη θερμοκρασία μετάπτωσης του πολυμερούς.

Μπορεί επίσης ένα πολυμερές να παρουσιάσει ελαστικότητα που δεν οφείλεται στις διασταυρώσεις, αλλά σε θερμοδυναμικά αίτια.

Η δομή που παρουσιάζουν είναι ενδιάμεση των θερμοπλαστικών και των θερμοσκληρυνόμενων. Οι αλυσίδες τους δικτυώνονται αραιά μεταξύ τους και σχηματίζουν ένα ελαστικό πλέγμα (Σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10.: Δομή ελαστομερών.²⁷

Η ελαστικότητα των ελαστομερών, η ανθεκτικότητα, η στεγανότητα, η συγκολλητικότητα και η ηλεκτρική τους αντίσταση τα καθιστούν πολύ χρήσιμα για κόλλες, ίνες υλικά επιστρώσεως και συναγωνιστικά για υλικά που διαμορφώνονται εύκολα και για ηλεκτρικούς μονωτές. Τα ελαστομερή έχουν αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα φυσικά όπως: αργή γήρανση, υψηλότερη αντοχή στη διάβρωση, υψηλότερη αντίσταση στο πετρέλαιο, τους διαλύτες, το οξυγόνο, το όζον και σε ορισμένα χημικά αντιδραστήρια, διατήρηση ορισμένων ιδιοτήτων σε μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών .

Τυπικά ελαστικά: Συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, συνθετικό πολυισοπρένιο, ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, πολυχλωροπρένιο, σιλικόνες, κλπ.

2.4.3. Θερμοπλαστικά Ελαστομερή

Τα δείγματα που μελετάει η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία κατατάσσονται σε θερμοπλαστικά ελαστομερή.

Μία από τις σημαντικότερες εμπορευματοποιημένες εφαρμογές των συσταδικών συμπολυμερών είναι η χρήση τους ως θερμοπλαστικά ελαστομερή (TPEs=ThermoPlastic Elastomers). TPE είναι η γενική ονομασία θερμοπλαστικού ελαστομερούς, το οποίο ονομάζεται επίσης και θερμοπλαστικό καουτσούκ.^{28,29}

Τα θερμοπλαστικά ελαστομερή έχουν τις ιδιότητες και την απόδοση του ελαστικού, αλλά επεξεργάζονται όπως το πλαστικό. Οι μοναδικές ιδιότητες των TPE οφείλονται στο γεγονός ότι δεν υπάρχει ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ τους με αποτέλεσμα να αποδίδουν πλαστικές και ελαστικές μορφοποιήσεις. Το TPE είναι σαν ένα ελαστικό υλικό που μπορεί να υποστεί επεξεργασία με θερμοπλαστικές τεχνολογίες, όπως χύτευση με έγχυση πολλών συστατικών ή χύτευση με εξώθηση. Τα θερμοπλαστικά ελαστομερή είναι ενώσεις που παρασκευάζονται από σκληρά υλικά, όπως πολυ(προπυλένιο) (PP), πολυ(τερεφθαλικός βουτυλενεστέρας) (PBT) ή πολυαμίδια (PA) σε συνδυασμό με μαλακά ελαστικά υλικά, τα οποία περιέχουν πρόσθετα, όπως έλαια και πληρωτικά μέσα. Μερικά χαρακτηριστικά είδη θερμοπλαστικών ελαστομερών είναι:

- TPE-O - Θερμοπλαστικές ολεφίνες (σκληρό-μαλακό μίγμα)
- TPE-S - Μίγμα πολυστυρενίου με πολυδιένια (SBS) ή υδρογονομένα πολυδιένια (SEBS ή SEPS) όπου S: πολυστυρένιο, B: πολυ(βουταδιένιο), EB: πολυ(αιθυλένιο και βουτυλένιο) και EP: πολυ(αιθυλένιο και προπυλένιο)
- TPE-V-Δυναμικά βουλκανισμένο μίγμα PP/EPDM πολυ(αιθυλένιο)/ πολυ(προπυλένιο)/ πολυδιένιο τριπολυμερές.
- TPE-E - Μίγμα πολυ(τερεφθαλικού βουτυλενεστέρα)
- TPE-U – Θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες

- TPE-A - Θερμοπλαστικά πολυαμίδια

Όλοι οι σκληροί/μαλακοί συνδυασμοί του TPE έχουν τις ιδιότητες του καουτσούκ και διαφοροποιούνται μόνο ως προς την αντοχή στη θερμοκρασία, την αντοχή στις χημικές ουσίες, την ευκαμψία και την επαναφορά τους μετά από δυναμική καταπόνηση (συνθήκες συμπίεσης).

Τα μειονεκτήματα του TPE σε σύγκριση με το συμβατικό θερμοσκληρυνόμενο καουτσούκ είναι οι χαμηλότερες ιδιότητες υλικού. Πιο συγκεκριμένα, τα TPE έχουν χαμηλότερη αντοχή στη θερμοκρασία, χαμηλότερη αντοχή στις χημικές ουσίες και χειρότερη ικανότητα επαναφοράς στην αρχική τους μορφή, ύστερα από συμπίεση και μετά από δυναμική καταπόνηση.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των θερμοπλαστικών ελαστομερών είναι η ευκολότερη μετατροπή τους σε χαμηλό ενεργειακό κόστος έναντι των θερμοσκληρυνόμενων υλικών με τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας των θερμοπλαστικών, όπως χύτευση με έγχυση, χύτευση με εξώθηση, θερμοδιαμόρφωση, χύτευση με εμφύσηση και άλλες. Τα TPE μπορούν επίσης να χρωματιστούν και να χυτεύσουν εύκολα σε διάφορα θερμοπλαστικά με καλή πρόσφυση.

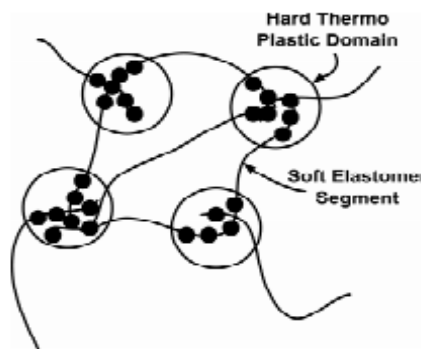
Αυτή η συμπεριφορά των θερμοπλαστικών ελαστομερών έχει ανοίξει ένα νέο πεδίο στην επιστήμη των πολυμερών και αποτελούν σημαντικό τμήμα στην Βιομηχανία πολυμερών.^{30,31}

Χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές όπως: κόλλες, υποδήματα, ανταλλακτικά αυτοκινήτων οικιακή χρήση.

2.4.4. Χημική Δομή TPE

Στην απλούστερη μορφή τα TPE είναι σαν ένα A-B-A συμπολυμερές κατά συστάδες, όπου Α είναι το σκληρό θερμοπλαστικό και Β το μαλακό ελαστομερές. Για παράδειγμα το Α μπορεί να είναι πολυστυρένιο, πολυαιθυλένιο ή πολυπροπυλένιο ενώ το Β πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο, πολυβουταδιένιο, πολυισοπρένιο ή πολυαιθυλένιο. Οι περισσότεροι συνδυασμοί πολυμερών είναι ασυμβίβαστοι θερμοδυναμικά λόγω διαφορετικής ενεργειακής επιφάνειας με αποτέλεσμα σε κατάσταση θέρμης να χωρίζονται σε δύο φάσεις. Αυτός άλλωστε είναι και ο λόγος που τα θερμοπλαστικά ελαστομερή δεν αντέχουν στη θερμότητα πάνω από ένα ορισμένο σημείο θερμοκρασίας.³²

Το πολυστυρένιο είναι ίσως από τα πιο ευέλικτα υλικά, που μπορούν να παράγουν και μεγάλη απόδοση σκληρότητας. Αποτελείται από σκληρές σφαιρικές περιοχές στυρενίου που συνδέονται με μαλακά τμήματα ελαστομερούς όπως φαίνεται στο (σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11: Δομή Πολυστυρενίου³³

2.4.5 Θερμοπλαστικά Ελαστομερή –Βιομηχανία

Η παγκόσμια αγορά θερμοπλαστικών ελαστομερών εκτιμήθηκε σε 3.820.000 τόνους το 2014³⁴ Η αύξηση της κατανάλωσης σε διάφορες εφαρμογές, όπως τα υποδήματα στην παγκόσμια ανάπτυξη της αγοράς κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων και η αύξηση της ζήτησης στην κατασκευή εξαρτημάτων αυτοκινήτων αναμένεται να είναι ένας σημαντικός παράγοντας που οδηγεί την παγκόσμια ανάπτυξη της βιομηχανίας κατά τη διάρκεια της περιόδου. Η ρυθμιστική παρέμβαση από περιβαλλοντικούς φορείς με στόχο τη μείωση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της αύξησης αποδοτικότητας των καυσίμων έχει αναγκάσει μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες να ενσωματώσει τα πλαστικά ως υποκατάστατο για τα μέταλλα και κράματα σε εξαρτήματα αυτοκινήτων.

Αυτοί οι παράγοντες έχουν οδηγήσει σε αυξημένη κατανάλωση θερμοπλαστικών ελαστομερών. Τα θερμοπλαστικά ελαστομερή εμφανίζουν ανώτερες φυσικές και χημικές ιδιότητες σε σύγκριση με θερμοσκληρυνόμενη πλαστική ύλη, κερδίζοντας έτσι την προτίμηση από την άποψη της εφαρμογής. Υψηλό ποσοστό υποκατάστασης των TPU & TPO ως εναλλακτική στο μονομερές αιθυλένιο προπυλένιο διένιο (EPDM) σε δομικά υλικά αναμένεται να συμπληρώσει την παγκόσμια ζήτηση της βιομηχανίας.³⁵

Τα TPE είναι φιλικά προς το περιβάλλον, ανακυκλώσιμα. Είναι δυνατόν να επεξεργαστούν με πολλούς τρόπους από χύτευση με έγχυση σε εξώθηση. Έχουν μικρότερους χρόνους κύκλου, χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας και λιγότερα απόβλητα, με αποτέλεσμα να συμβάλλουν επίσης στα περιβαλλοντικά οφέλη των TPE. Προσφέρουν διάφορα άλλα πλεονεκτήματα από την άποψη των φυσικών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών, όπως η αντοχή σε χημικά, υπεριώδη ακτινοβολία, την οξείδωση. κ.α.³⁶

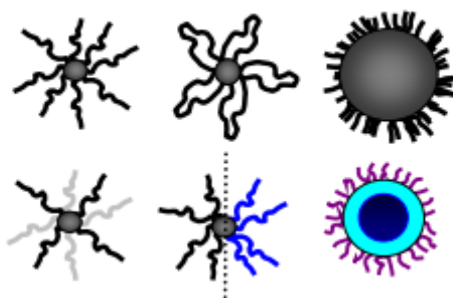
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1. Ανιοντικός Πολυμερισμός

Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότερο συσχετίζεται η μοριακή αρχιτεκτονική των προτύπων μακρομορίων με τις ιδιότητες τους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την παρασκευή μακρομορίων πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής από αυτή των γραμμικών ομοπολυμερών. Οι διαδικασίες παρασκευής που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό εντάσσονται στο πεδίο της μακρομοριακής μηχανικής³⁷, την περιοχή της επιστήμης των πολυμερών που περιλαμβάνει μεθόδους σύνθεσης και χαρακτηρισμού προτύπων πολυμερών καθώς και μελέτη των ιδιοτήτων τους (model polymers and tailor made polymers). Με τον όρο πρότυπα πολυμερή, εννοούμε μακρομόρια που εμφανίζουν καλώς καθορισμένη μοριακή αρχιτεκτονική, λεπτή κατανομή μοριακού βάρους και χαμηλή ετερογένεια στη σύσταση.

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια και αυτό εξαιτίας της ποικιλίας και των δυνατοτήτων που προσφέρουν στο σχεδιασμό μακρομορίων. Με κατάλληλη επιλογή πολυμερών μπορούν να συνδυαστούν φυσικές και χημικές ιδιότητες και να δημιουργηθούν συνθετικά υλικά με πολλαπλές ιδιότητες και δομές από τη νάνο έως την μικρο κλίμακα.

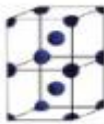
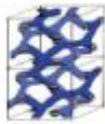
Για πολλές δεκαετίες έχει μελετηθεί η συμπεριφορά των συμπολυμερών τύπου AB σε εκλεκτικούς διαλύτες³⁸. Η μορφή που μπορούν να πάρουν μέσα στο διάλυμα όταν αυτό-οργανώνονται μπορεί να είναι αστεροειδή μορφή (star-like), creg-cut ή τύπου λουλουδι (flower like). Τα τελευταία χρόνια η σύνθεση τριπολυμερών τύπου ABC έφερε στο προσκήνιο το ρόλο που παίζει η φύση όσο και η τοπολογία του εκάστοτε πολυμερούς στην αυτό-οργάνωση του σε διάλυμα. Νέες μικκυλιακές δομές μπορούν να δημιουργηθούν όπως φαίνεται στο (Σχήμα 3.1.)



Σχήμα 3.1.: Σχηματική απεικόνιση πιθανών μορφών που μπορεί να πάρει ένα συμπολυμερές (AB) και ένα τριπολυμερές (ABC) κατά την αυτό-οργάνωση του σε διαλύματα³⁹

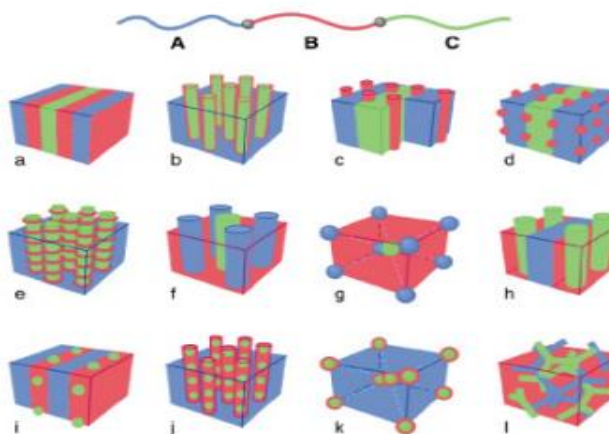
Στην περίπτωση των συμπολυμερών κατά συστάδες στην στερεά κατάσταση έχουμε μικροφασικό διαχωρισμό. Ο μικροφασικός διαχωρισμός γίνεται λόγω της μη συμβατότητας των συστάδων του συμπολυμερούς τα οποία απωθούν το ένα το άλλο. Η μορφολογία των λαμβανομένων αυτών νανοδομών που προκύπτουν από το διαχωρισμό εξαρτάται από την

σύσταση, του εκάστοτε συμπολυμερούς και την παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστάδων A και B. Οι δομές που μπορούν να παραχθούν είναι καλά καθορισμένες και είναι δυνατός ο σχηματισμός υπερμοριακών δομών.

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

Σχήμα 3.2.: Διάγραμμα φάσης στο οποίο φαίνονται οι πιθανές μορφές που μπορεί να πάρει ένα γραμμικό συμπολυμερές τύπου AB.⁴⁰

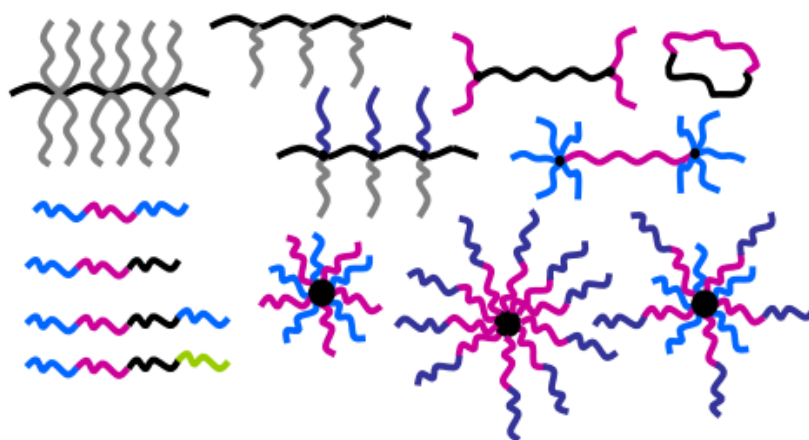
Στην περίπτωση των τριπολυμερών όπως και στην αυτό-οργάνωση τους σε διαλύματα έτσι και στον μικροφασικό τους διαχωρισμό στην στερεή κατάσταση οι συνδυασμοί αυξάνονται σε σχέση με αυτή των συμπολυμερών με την προσθήκη ενός ακόμα συστατικού. Ο ρόλος που παίζει η τοπολογία του εκάστοτε πολυμερούς σε συνδυασμό με την διαφορετική του φύση δίνει μια πληθώρα νέων δομών (Σχήμα3.3).



Σχήμα3.3.: Δομές ενός τριπολυμερούς κατά τον μικροφασικό διαχωρισμό του στην στερεά κατάσταση.⁴¹

Η σπουδαιότητα της μακρομοριακής μηχανικής στην δημιουργία νανοδομημένων υλικών με μελλοντικές εφαρμογές στην νανοτεχνολογία και στην βιοιατρική, ώθησε την χημεία των πολυμερών στην ανάπτυξη νέων ελεγχόμενων μεθόδων πολυμερισμού όπως ATRP, GTP και RAFT, με σκοπό τη σύνθεση συμπολυμερών με πληθώρα μονομερών και κάτω από λιγότερο απαιτητικές συνθήκες.

Ο Ανιοντικός πολυμερισμός δίνει τη δυνατότητα να παρασκευαστούν συμπολυμερή με καθορισμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική όπως π.χ. γραμμικά δισυσταδικά, τρισυσταδικά κυκλικά, διακλαδισμένα ή αστεροειδή συμπολυμερή.



Σχήμα3.4.:Μοριακές δομές που προκύπτουν από ανιοντικό πολυμερισμό συμπολυμερών και τριπολυμερών.⁴²

3.2. Εφαρμογή του ανιοντικού πολυμερισμού στην μακρομοριακή χημεία

Η επιτυχής διεξαγωγή του ανιοντικού πολυμερισμού απαιτεί απρωτικό περιβάλλον. Δεδομένου ότι η παρουσία ενός δότη πρωτονίων ανακόπτει την αντίδραση πολυμερισμού. Η εξασφάλιση τέτοιου περιβάλλοντος γίνεται με δύο πειραματικές τεχνικές αντιδράσεων, είτε σε υψηλό κενό, είτε σε αδρανή ατμόσφαιρα. Η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού περιέχει τα στάδια της έναρξης και της διάδοσης του πολυμερισμού⁴³.

Κατά την πρόοδο του πολυμερισμού τα μονομερή προστίθενται το ένα μετά το άλλο στο προϊόν της έναρξης του πολυμερισμού, αυξάνοντας το μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας. Το ζεύγος των ιόντων βρίσκεται πάντα στο άκρο του μακρομορίου

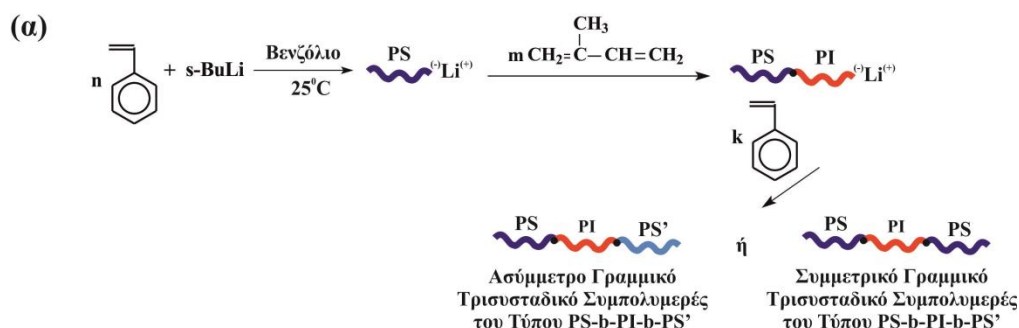
Εφόσον δεν συμβεί τυχαίος τερματισμός και αντιδράσεις μεταφοράς του ενεργού άκρου το προϊόν παραμένει ενεργό («ζωντανός»), ακόμα και στη μεταφορά μετά την κατανάλωση όλης της ποσότητας του μονομερούς. Ο αριθμός των ενεργών άκρων είναι σταθερός και ίσος με τον αριθμό των μορίων του εκκινητή που έχουν προστεθεί αρχικά. Με την προσθήκη νέας ποσότητας του ίδιου ή νέου κατάλληλης ηλεκτροσυγγένειας μονομερούς ο πολυμερισμός συνεχίζεται, γι αυτό η μέθοδος ονομάστηκε «ζωντανός» ανιοντικός πολυμερισμός. Η σύνθεση μπορεί να τερματισθεί με την προσθήκη ενός πρωτονιοδότη.

Συνεπώς τα κριτήρια ώστε να ισχύει ο «ζωντανός» ανιοντικός πολυμερισμός και να προκύψουν προϊόντα που έχουν μικρή κατανομή μοριακών βαρών (Poisson) είναι⁴⁴: βαθμός πολυμερισμού DP_n , που καθορίζεται από το λόγο των Moles των μονομερών που συμμετέχουν στο προϊόν $[M]$ προς τα moles του εκκινητή που έχουν προστεθεί $[I]_0$, είναι ανάλογος του βαθμού μετατροπής των μονομερών χ .

3.3. Γραμμικά Συμμετρικά και Ασύμμετρα Τρισυσταδικά Συμπολυμερή τύπου ABA' και ABA

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εξετάζεται ο χαρακτηρισμός δεκαεπτά (17) δειγμάτων εκ των οποίων τα δώδεκα (12) δείγματα είναι γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή και συντέθηκαν με τη σύνθεση των τρισυσταδικών συμπολυμερών αποτελούμενων από συστάδες πολυστυρενίου, πολυ(ισοπρενίου). Ως πρώτο μονομερές χρησιμοποιήθηκε το στυρένιο (St), ως δεύτερο μονομερές το ισοπρένιο (IS) και ως τρίτο μονομερές επίσης το στυρένιο (St) ίσης ή διαφορετικής ποσότητας σε γραμμάρια από αυτή του πρώτου κλάδου, για την σύνθεση των συμμετρικών και ασύμμετρων τρισυσταδικών συμπολυμερών αντίστοιχα. Ως απαρχητής χρησιμοποιείται το δευτεροταγές βουτυλλόλιο (sec-Buli), το βενζόλιο (C_6H_6) ως διαλύτης, ως τροποποιητής της έναρξης του πολυμερισμού της τρίτης συστάδας το τετραϋδροφουράνιο (THF) ποσότητας $< 1\text{ ml}$ και τέλος μεθανόλη (MeOH), ποσότητα $< 2\text{ ml}$ ως μέσο τερματισμού.

Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των γραμμικών και μη γραμμικών συμπολυμερών, συμμετρικών (όπου οι δύο συστάδες του πολυστυρενίου είναι του ίδιου μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό $PS=PS'$) και ασύμμετρων (όπου οι δύο συστάδες του πολυστυρενίου είναι διαφορετικού μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό $PS \neq PS'$) παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα 3.5.

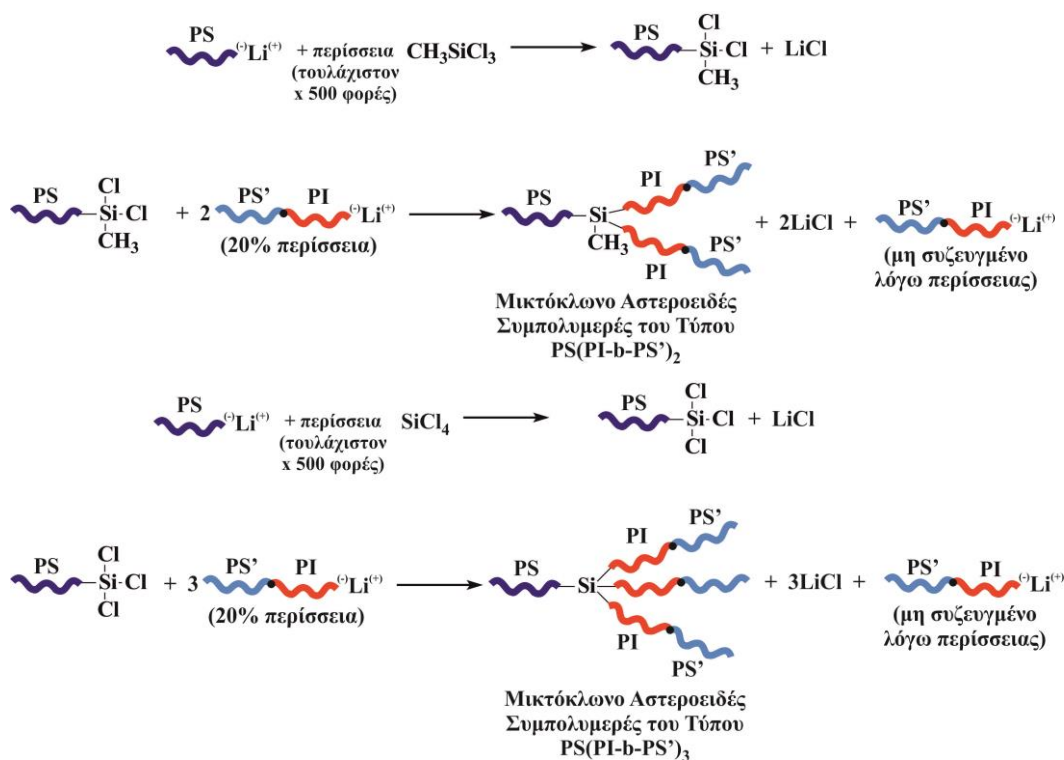


Σχήμα 3.5: (α) Μέθοδος σύνθεσης γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PI-b-PS⁴⁵

3.4. Μικτόκλωνα Αστεροειδή Συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃

Τα επόμενα πέντε (5) δείγματα για χαρακτηρισμό είναι τα μη γραμμικά μικτόκλωνα αστεροειδών συμπολυμερή των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃, όπου A, A': πολυστυρένιο (PS) και B: πολυ(ισοπρένιο) (PI). Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών για τα γραμμικά τρισυσταδικά του τύπου ABA' και τα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A'B (που αποτελούν τους κλάδους των αστεροειδών) και συνδυασμό χημείας χλωροσιλανίων για την επιτυχή σύνθεση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών A(BA')₂ και A(BA')₃ αντίστοιχα. Στην περίπτωση

της χρήσης των χλωροσιλανίων (CH_3SiCl_3 και SiCl_4) η χρησιμότητά τους ήταν διττή αφού σε μεγάλη περίσσεια αυτών γίνεται ελεγχόμενα η πλήρης αντικατάσταση ενός ατόμου χλωρίου από τον κλάδο A (PS) και κατόπιν, μέσω περίσσειας των κλάδων $\text{A}'\text{B}'\text{Li}^{(+)}$, γίνεται η αντικατάσταση των υπολοίπων ατόμων χλωρίου (2 ή 3 που είχαν απομείνει στο αντίστοιχο χλωροσιλάνιο). Η πορεία αυτή φαίνεται στην ακόλουθη αντίδραση (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου $\text{PS}(\text{PI}-b\text{-PS}')_n$ όπου $n = 2$ ή 3 μέσω σύζευξης ενεργών μακρομοριακών αλυσίδων με κατάλληλα χλωροσιλάνια.⁴⁶

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών δίνει τη δυνατότητα της σαφούς γνώσης της μοριακής διασποράς, του μοριακού βάρους, της αρχιτεκτονικής και της σύστασης των πολυμερών. Επίσης πληροφορεί εάν η μεθοδολογία, που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση, έδωσε το επιθυμητό προϊόν. Για το μοριακό χαρακτηρισμό των πολυμερών της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πειραματικές μέθοδοι:

- Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC)
- Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων.

Το υψηλό μοριακό βάρος των πολυμερών είναι μία συνέπεια του μακρομοριακού τους χαρακτήρα. Ένα όμως από τα σημαντικά χαρακτηριστικά των συνθετικών πολυμερών, που τα διακρίνει από τα συνήθη απλά μόρια, είναι η αδυναμία να του αποδώσουμε ένα ακριβές μοριακό βάρος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την αντίδραση του πολυμερισμού το μήκος των μακρομορίων καθορίζεται από εντελώς τυχαία συμβάντα, όπως η διαθεσιμότητα δραστικών ομάδων ή ο χρόνος ζωής των ελευθέρων ριζών. Αναπόφευκτα λοιπόν, λόγω ακριβώς αυτού του τυχαίου χαρακτήρα της διαδικασίας αύξησης των μακρομορίων, το αποτέλεσμα του πολυμερισμού είναι ένα μίγμα ομολόγων αλυσίδων διαφορετικού μήκους. Αυτός είναι ο λόγος που στα πολυμερή μιλάμε για μέσα μοριακά βάρη ή κατανομές μοριακών βαρών.⁴⁷

Η αντίδραση του πολυμερισμού, οδηγεί σε πολυμερή με διαφορετικά μοριακά βάρη, δηλαδή διαφορετικό αριθμό επαναλαμβανομένων ομάδων. Η κατανομή μοριακών βαρών για ένα πολυμερές μπορεί να είναι στενή, όταν πρόκειται για πρότυπα πολυμερή ή να έχει περισσότερες από μία κορυφές πράγμα που εκφράζει ότι το πολυμερές αποτελείται από μόρια με διαφορετικά μοριακά βάρη. Για μία μακροαλυσίδα ο βαθμός πολυμερισμού ορίζεται ως ο λόγος του μοριακού βάρους δια του τυπικού βάρους της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Όταν το μακρομόριο είναι πολύ μεγάλο, ο βαθμός πολυμερισμού υπολογίζεται χωρίς καμία δυσκολία. Όταν όμως το μόριο είναι σχετικά μικρό, θα πρέπει να αναγνωρίσουμε την παρουσία των ακραίων ομάδων του πολυμερούς οι οποίες είναι διαφορετικές από την επαναλαμβανόμενη ομάδα.

Το κατά βάρος μοριακό βάρος, $\overline{M}_w$ ενός πολυμερούς είναι το παράγωγο⁴⁷ του αριθμού των επαναλαμβανόμενων ομάδων, n φορές, επί το μοριακό βάρος της ομάδας που επαναλαμβάνεται. Το κατά βάρος, $\overline{M}_w$ ορίζεται ως εξής:

$$\overline{M}_w = \sum_i f_{w,i} M_i = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

$$\text{Όπου } f_{w,i} = \frac{w_i}{\sum_i w_i} = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

Είναι το κατά βάρος κλάσμα των μορίων μοριακού βάρους M_i στο δείγμα. Ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερών που εξαρτώνται από τον αριθμό αλλά και το μέγεθος των μορίων, όπως η σκέδαση του φωτός μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να υπολογιστεί το M_w .

Το απλούστερο μέσο μοριακό βάρος είναι το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος.

$\overline{M}_n$ και ορίζεται ως εξής:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \sum_i f_i M_i \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

Όπου $f_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}$ είναι η κατά αριθμό συχνότητα ή το γραμμομοριακό κλάσμα των μορίων

βάρους M_i , στο δείγμα. Οι αθροιστικές ιδιότητες των διαλυμάτων των πολυμερών, όπως η οσμωτική πίεση, η ταπείνωση του σημείου πήξης και η ανύψωση του σημείου ζέσεως που εξαρτώνται από τον αριθμό των μορίων του συστήματος ανεξαρτήτου μεγέθους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του $\overline{M}_n$

Τα δύο παραπάνω μέσα μοριακά βάρη, μας δίνουν μια πρώτη εικόνα της συνολικής κατανομής των μοριακών βαρών.

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (\text{Εξίσωση 4.4})$$

Ονομάζεται συντελεστής πολυδιασποράς ή πολυδιασπορά του δείγματος. Για I ισχύει πάντοτε η σχέση: $I \geq 1$. Για $I=1$ τότε μιλάμε για μονοδιασπορά των πολυμερών, όπου δηλαδή όλα τα μακρομόρια του δείγματος είναι ακριβώς του ίδιου μεγέθους.⁴⁸

Δύο πρόσθετα μοριακά βάρη ορίζονται εντελώς ανάλογα με τα προηγούμενα.

Το κατά z μέσο μοριακό βάρος:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (\text{Εξίσωση 4.5})$$

Το μέσο αυτό μέγεθος προσδιορίζεται πειραματικά με την υπερφυγοκέντρωση των διαλυμάτων του πολυμερούς. Το κατά $z+1$ μέσο μοριακό βάρος απαιτείται συχνά για την περιγραφή των μηχανικών ιδιοτήτων.

$$M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad (\text{Εξίσωση 4.6})$$

Ένα ευρέως χρησιμοποιημένο μέγεθος είναι το κατά ιξώδες μέσο μοριακό βάρος, το οποίο προσδιορίζεται από μετρήσεις του ιξώδους αραιών διαλυμάτων του πολυμερούς. Το μέγεθος που προσδιορίζεται από το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ η εξάρτηση του οποίου από το μοριακό βάρος δίνεται από την εξίσωση Mark- Houwink⁴⁸

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{Εξίσωση 4.7})$$

Όπου K και a είναι σταθερές χαρακτηριστικές της ομόλογης σειράς για δεδομένο διαλύτη και θερμοκρασία. Για κάθε κλάσμα I του δείγματος μας μπορούμε να γράψουμε:

$$[\eta]_i = KM_i^a \quad (\text{Εξίσωση 4.8})$$

Δεδομένου ότι το ιξώδες του διαλύματος εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων του πολυμερούς, για να υπολογίσουμε την μέση τιμή $[\eta]$ εργαζόμαστε ως εξής:

$$\overline{[\eta]} = \sum_i f_i [\eta]_i = \sum_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} KM_i^a = K \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{Εξίσωση 4.9})$$

Το μέσο ιξώδες ισούται με:

$$[\eta] = K \overline{M_v}^a \quad (\text{Εξίσωση 4.10})$$

Συγκρίνοντας τις δύο εξισώσεις παραπάνω παίρνουμε για μέσο μοριακό βάρος:

$$\overline{M_v} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (\text{Εξίσωση 4.11})$$

Η κατάταξη των παραπάνω μέσων μοριακών βαρών είναι:

$$M_n \leq M_v \leq M_w \leq M_z \leq M_{z+1}$$

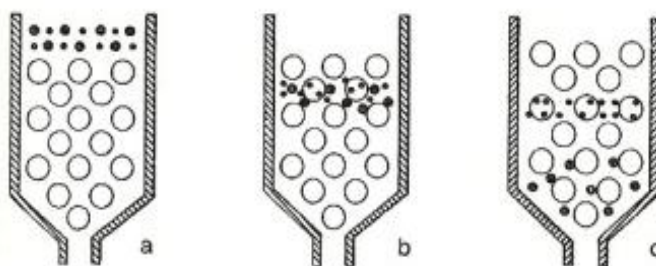
4.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Για την πειραματική καταγραφή των μοριακών βαρών στα πολυμερή, μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος είναι η χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) η οποία αναφέρεται συχνά στην βιβλιογραφία και ως χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC). Είναι ένα είδος υγρής χρωματογραφίας (Liquid Chromatography)⁴⁹ και μια από τις πιο χρήσιμες αναλυτικές μεθόδους στη βιομηχανία των πλαστικών.

Η σχετική απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών, αλλά και τη δυνατότητα διασύνδεσης με ιξωδομετρία τριχοειδούς σωλήνα ή με φωτόμετρα σκέδασης laser για τη λήψη περισσότερων πληροφοριών, είναι ενδεικτικά της σπουδαιότητας της μεθόδου και εξηγεί την ευρεία χρήση της.

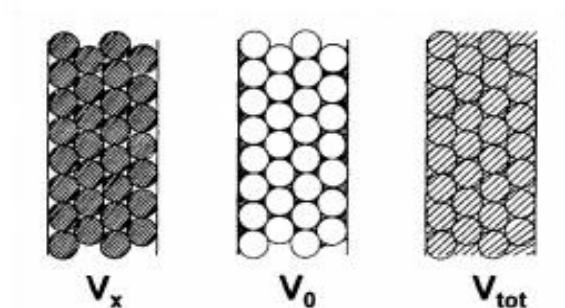
Με μια κατάλληλη βαθμονομημένη στήλη μπορούν να προσδιοριστούν όλα τα στατιστικά μέσα μοριακά βάρη ενός πολυμερούς. Με χρήση ανιχνευτών κατάλληλα συνδεδεμένων στο σύστημα, είτε αυτοί είναι φασματοφωτομετρικοί (UV-VIS) σκέδασης φωτός ή ιξωδομετρικοί, με ή χωρίς τη χρήση “Παγκόσμιας Καμπύλης” βαθμονόμησης μπορούμε να μετρήσουμε το απόλυτο μοριακό βάρος, ενώ είναι πιθανός ο καθορισμός των μοριακών διαμορφώσεων του μεγέθους του μορίου και των διακλαδώσεων μιας αλυσίδας, ως συνάρτηση του μοριακού βάρους. Ο προσδιορισμός μέσω της SEC της κατανομής του μοριακού βάρους είναι πολύ σημαντικός μιας και αυτή είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα πολυμερές, όπως η ελαστική αντοχή, η ευθραυστότητα, η σκληρότητα, η αντοχή στην κρούση και το ιξώδες πολυμερικού μίγματος. Όλες οι παραπάνω ιδιότητες είναι πολύ ευαίσθητες στις λεπτές διαφορές της κατανομής του μοριακού βάρους, γι αυτό και οποιαδήποτε μεταβολή μπορεί να επιφέρει αξιοσημείωτες διαφορές στην τελική χρήση και συμπεριφορά των πολυμερών. Με την πάροδο του χρόνου η μέθοδος αποκλεισμού μεγεθών έχει βελτιωθεί, ενώ δόθηκε και ώθηση για την ανάπτυξη θεωρητικών μοντέλων.

Κατά την μέθοδο αυτή ένα διάλυμα πολυμερούς, που πάντοτε αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, δηλαδή τον όγκο του μακρομοριακού κουβαριού με τον εγκλωβισμένο διαλύτη, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, συνήθως δικτυωμένο πολυστυρένιο, από την οποία διέρχεται συνεχώς διαλύτης π.χ. τετραυδροφουράνιο. Η διάμετρος των πόρων ποικίλλει από $100\text{\AA}$ μέχρι $10^6\text{\AA}$. Τα μικρότερα μακρομόρια του πολυμερούς (μικρότερος υδροδυναμικός όγκος), επειδή μπορούν να εισέλθουν σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, εκλούνται αργότερα ενώ τα μεγαλύτερα, που εισέρχονται σε μικρό αριθμό πόρων, εκλούνται νωρίτερα (Σχήμα 4.1).



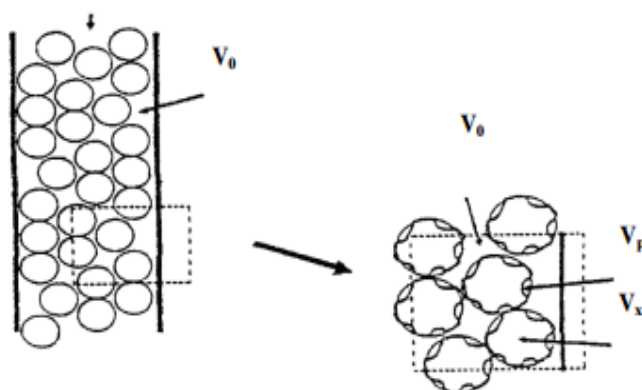
Σχήμα 4.1: Διαχωρισμός μακρομορίων διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου, α) εκκίνηση διαχωρισμού b) μετά από χρόνο t_1 c) μετά από χρόνο $t_2 > t_1$ ⁴⁹

Κάτω από κανονικές συνθήκες μόρια παρόμοιου μεγέθους με τα μόρια του διαλύτη, κατανέμονται μέσα σε όλο το διαθέσιμο όγκο πόρων. Τα μεγαλύτερα μόρια αποκλείονται από τα πυκνότερα μέρη του δικτύου. Όσο μεγαλύτερο είναι ένα μόριο λιγότερα “ανοίγματα” κατάλληλα με για το μέγεθος του μπορεί να βρει. Ο ολικός όγκος της στήλης είναι το άθροισμα δύο όγκων: του κενού όγκου που αντιστοιχεί στον όγκο του διαλύτη που βρίσκεται στο κενό χώρο μεταξύ του πληρωτικού υλικού και των τοιχωμάτων της στήλης και του όγκου των σωματιδίων του πηκτώματος V_x (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2 : Σχηματική απεικόνιση του όγκου στήλης SEC με ολικό όγκο V_x : όγκος των πόρων του πηκτώματος V_0 : ο όγκος που καταλαμβάνει ο διαλύτης V_{tot} : ολικός όγκος.⁴⁹

Ο όγκος των σωματιδίων του πηκτώματος V_x μπορεί με την σειρά του να διαιρεθεί στον όγκο της μήτρας του πηκτώματος V_m και τον όγκο του πόρου που καταλαμβάνεται από τον διαλύτη V_p .



Σχήμα 4.3.: Παρουσίαση μιας στήλης SEC⁴⁹

Ο όγκος έκλουσης V_e εκάστου μακρομορίου του πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση:

$$V_e = V_0 + K_{sec} V_E \quad (\text{Εξίσωση 4.12})$$

όπου V_o είναι ο νεκρός όγκος, ο όγκος δηλαδή της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το πορώδες υλικό, K_{SEC} είναι ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου i δηλαδή ο λόγος της συγκέντρωσης του i στους πόρους ως προς αυτή στο νεκρό όγκο και V_E είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων.

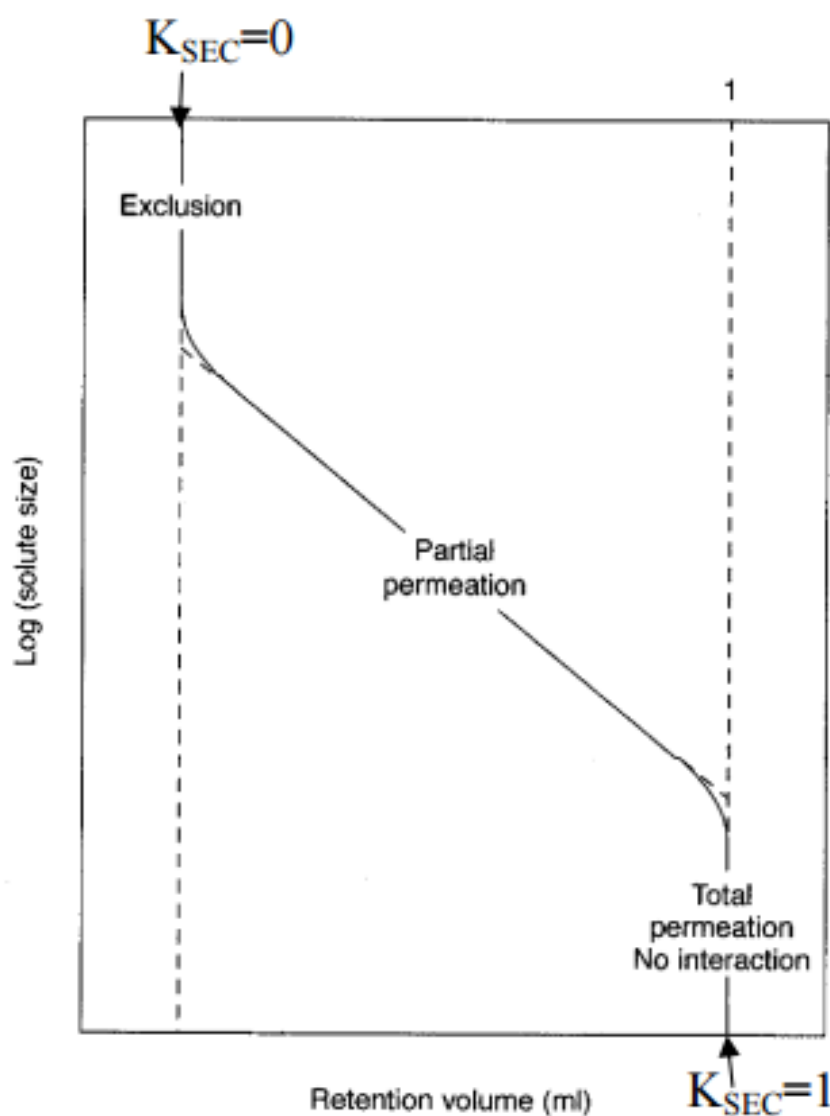
Για μακρομόρια που δεν μπορούν να περάσουν κανένα πόρο της στήλης ($K_{SEC}=0$)

$$V_e = V_o \quad (\text{Εξίσωση 4.13})$$

και για μακρομόρια που μπορούν να περάσουν όλους τους πόρους

$$(K_{SEC}=1) V_e = V_o + V_E. \quad (\text{Εξίσωση 4.14})$$

Στις περιπτώσεις αυτές δεν επιτυγχάνεται διαχωρισμός και πρέπει να αλλαχθούν οι στήλες. Καλό διαχωρισμό έχουμε όταν ο K_{SEC} για όλα τα μακρομόρια που υπάρχουν στο πολυμερές είναι μεταξύ 0 και 1.

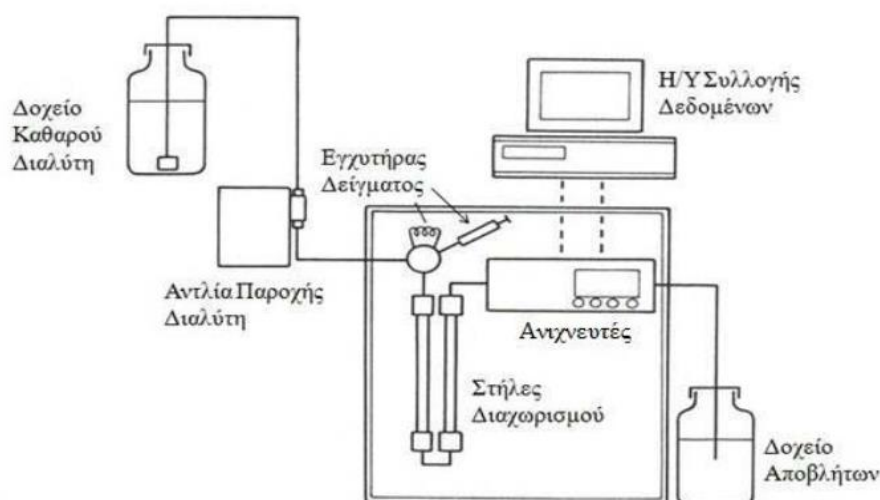


Σχήμα 4.4: Όρια χρήσης SEC⁴⁸

Επομένως σημαντική παράμετρος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων είναι το μέγεθος των πόρων. Το μέγεθος των πόρων πρέπει να είναι

συγκρίσιμο με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα, και το πορώδες υλικό να έχει αρκετά μεγάλο συνολικό όγκο πόρων, συνήθως $0.5 < V_E/V_O < 1.65$. Κατά συνέπεια, για να γίνει ο διαχωρισμός πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιούνται σειρά στηλών η κάθε μία από τις οποίες να καλύπτει διαφορετικό μοριακό μέγεθος, ή να χρησιμοποιούνται σε σειρά στήλες που να περιέχουν πληρωτικό υλικό με διαφορετικό μέγεθος πόρων. Θα πρέπει να γίνει τέτοια επιλογή στηλών που να προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e για να γίνει σωστά η ανάλυση, επομένως πρέπει να υπάρχουν συγκεκριμένα όρια χρήσης της συγκεκριμένης οργάνολογίας (Σχήμα 4.4).

Με την βοήθεια ενός ανιχνευτή (διαφορετικό διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο UV, συσκευή σκέδασης φωτός, κλπ.) που βρίσκεται μέσα τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα που είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών ειδών του πολυμερούς. Στο Σχήμα 4.5. δίνονται τα βασικά τμήματα ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών.



Σχήμα 4.5.: Χρωματογράφος αποκλεισμού μεγεθών⁴⁸

Ο χρωματογράφος αποτελείται από ένα αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη (1), την αντλία υψηλής πίεσης (2), τον εισαγωγέα δείγματος (3), τις στήλες (4), τους ανιχνευτές (RI και UV τουλάχιστον) που συνδέονται σε σειρά (5), ένα καταγραφικό σύστημα (6) και ένα αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων (7).

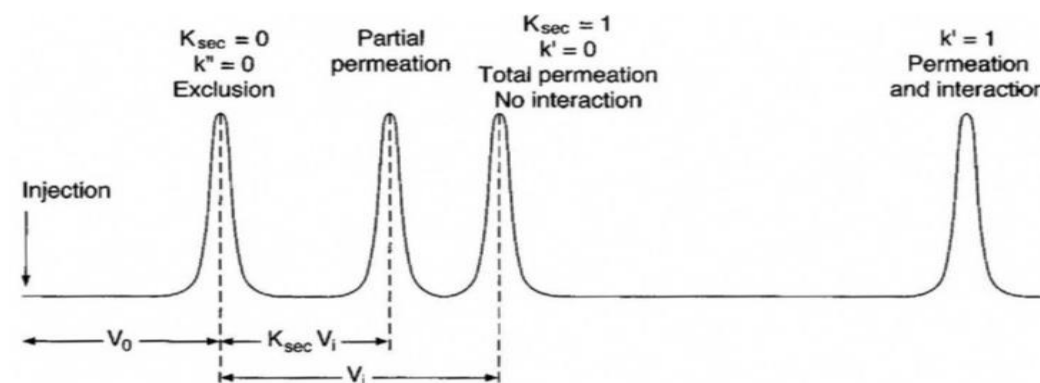
Ο διαλύτης πρέπει να είναι καλός για το προς εξέταση πολυμερές, να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή (να έχει διαφορά στο δείκτη διάθλασης με το προς εξέταση πολυμερές μεγαλύτερη του 0.1), και να διογκώνει το πορώδες υλικό των στηλών. Ο πιο κοινός διαλύτης στην SEC είναι το τετραϋδροφουράνιο (THF) στη θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά πολυμερή, ο-διχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο στους 130-150 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαιθυλένιο και ο-χλωροφαινόλη στους 90°C για

κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαμίδια και πολυεστέρες. Δευτερογενείς μηχανισμοί κατακράτησης μπορούν να εμφανιστούν όταν το πολυμερές προσροφάτε στο πορώδες υλικό.

Η αντλία χρησιμοποιείται για να παρέχει μία σταθερή ροή διαλύτη, συνήθως 1ml/min. Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο ανεξάρτητους βρόγχους. Στον ένα υπάρχει ροή διαλύτη ενώ στον άλλον μπορεί να γίνει η εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισάγεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από το διαλύτη και εισέρχεται στις στήλες όπου γίνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων πολυμερικών ειδών. Κατόπιν το δείγμα περνάει από τους ανιχνευτές και το σήμα καταγράφεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (καταγραφέα ή ολοκληρωτή). Η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς με τη βοήθεια ευαίσθητων ανιχνευτών. Οι πιο κοινοί ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής μέτρησης δείκτη διάθλασης και ο ανιχνευτής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας. Προϋπόθεση για τη χρήση του ανιχνευτή UV είναι η απορρόφηση από το πολυμερές στην UV ακτινοβολία. Εκτός από τους ανιχνευτές αυτούς υπάρχουν ανιχνευτές που μετρούν το M_w (σκέδασης φωτός), το $[\eta]$ (ιξωδομετρία) το M_n (ωσμομετρία) κλπ.

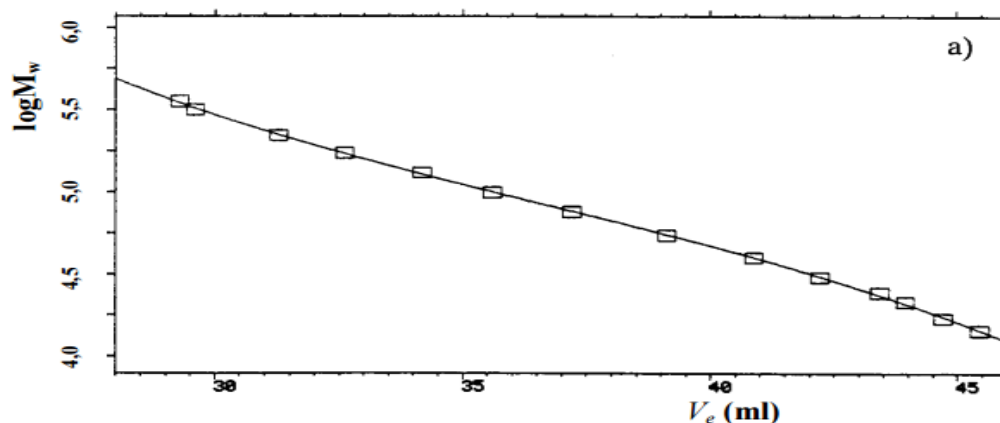
Καμπύλη Βαθμονόμησης

Βαθμονόμηση του χρωματογράφου μπορεί να γίνει με τη χρήση προτύπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο, θα εκλούνται σε διαφορετικό όγκο έκλουσης (Σχήμα4.6).



Σχήμα 4.6.: Χρόνοι έκλουσης πρότυπων πολυστερενίων διαφορετικών μοριακών βαρών που εκλούνται όπως είναι αναμενόμενο σε διαφορετικούς χρόνους έκλουσης.⁴⁸

Με βάση τα αποτελέσματα παράγεται η καμπύλη βαθμονόμησης. Μία κλασική καμπύλη βαθμονόμησης δίνεται στο (Σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7:. Βαθμονόμηση χρωματογράφου με πρότυπα PS από την εταιρεία Polymer Laboratories. Το όργανο είναι εξοπλισμένο με τρεις στήλες τύπου PLgel 5μm Mixed C της ίδιας εταιρείας.⁴⁸

4.1.1. Παγκόσμια Καμπύλη Βαθμονόμησης για στήλη SEC

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές αυτών μπορούν να καθοριστούν ικανοποιητικά αν τα δείγματα βαθμονόμησης και το άγνωστο δείγμα είναι χημικά όμοια π.χ. αποτελούνται από όμοια πολυμερή και έχουν την ίδια αρχιτεκτονική. Η ύπαρξη αυτού του περιορισμού οφείλεται στο ότι ο υδροδυναμικός όγκος μεταξύ διαφορετικών πολυμερών του ίδιου μοριακού βάρους διαφέρει. Ο Benoit παρατήρησε ότι όταν έχουμε την γραφική παράσταση V_h συναρτήσει του $\log M$, όπου V_h ο υδροδυναμικός όγκος και M το μοριακό βάρος του πολυμερούς, οι καμπύλες γραμμικού και εμβολιασμένου πολυστυρολίου δεν συνεπίπτανε. Για ίδιου μοριακού βάρους, τα γραμμικά δείγματα παρουσίαζαν μικρότερο όγκο έκλυσης από αυτά αστεροειδούς αρχιτεκτονικής τα οποία με την σειρά τους είχαν μικρότερο όγκο έκλυσης από τα κτενόμορφα. Το εσωτερικό ιζώδες (για ίδια μοριακά βάρη) βρέθηκε να μειώνεται με την ακόλουθη σειρά:

$$[\eta]_{\text{chain}} > [\eta]_{\text{star}} > [\eta]_{\text{comp}} \quad (\text{Εξίσωση 4.15})$$

Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί από τον νόμο του ιζώδους του Einstein για σφαίρες

$$[\eta] = 2,5/\rho = (2,5N_A V_h)/M \quad (\text{Εξίσωση 4.16})$$

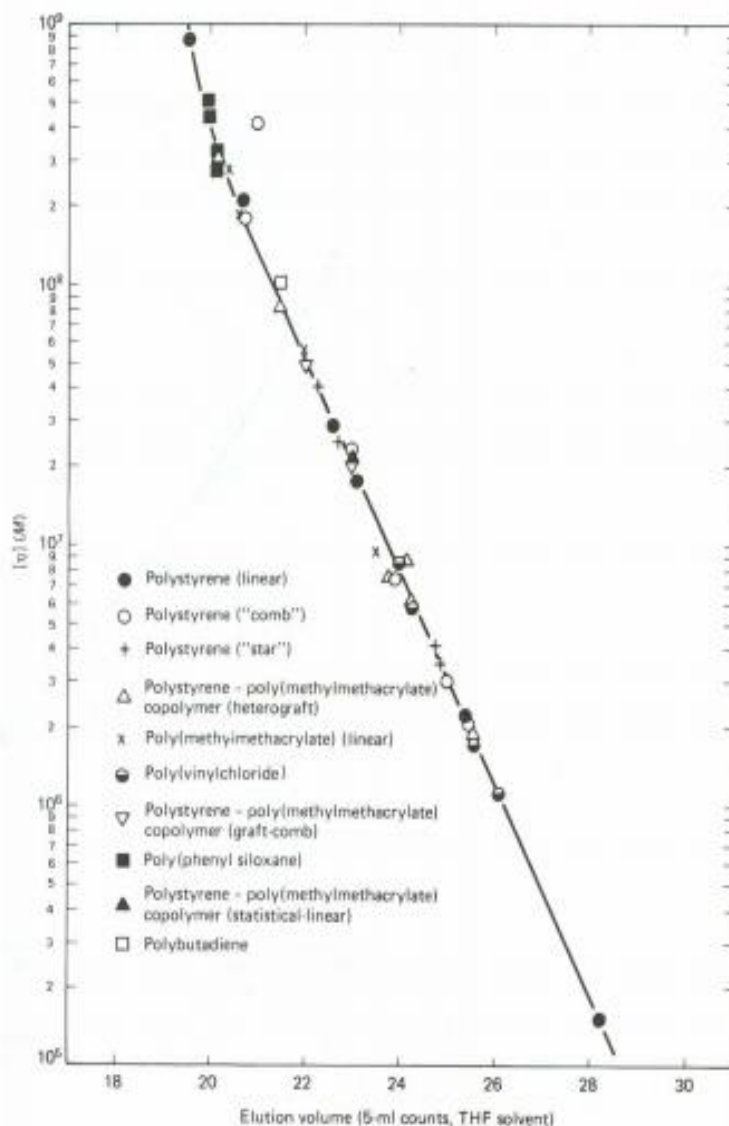
που οδηγεί στην σχέση

$$V_h = \text{const}[\eta]M \quad (\text{Εξίσωση 4.17})$$

Όπως αναφέρθηκε, η παράμετρος κλειδί για το διαχωρισμό των διαφόρων μακρομορίων του πολυμερούς είναι ο υδροδυναμικός τους όγκος V_h . Ο υδροδυναμικός όγκος όμως εξαρτάται όχι μόνο από το μοριακό βάρος των μακρομορίων αλλά και από την χημική τους σύσταση και δομή. Επομένως η βαθμονόμηση που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε δείγματα που έχουν την ίδια χημική σύσταση και δομή με τα πρότυπα που χρησιμοποιούνται για την βαθμονόμηση. Ο V_h από την παρακάτω σχέση του Flory:

$$V_h = [\eta]M = \Phi \left\langle S^2 \right\rangle^{3/2} \quad (\text{Εξίσωση 4.18})$$

όπου Φ είναι σταθερά (λέγεται σταθερά του Flory) και ίση με $2,5 \times 10^{23}$ όταν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ εκφράζεται σε dl g^{-1} και $\left\langle S^2 \right\rangle$ είναι το μέσο τετράγωνο της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Συνεπώς η γραφική παράσταση του $\log[\eta]M_w$ σε συνάρτηση του V_e θα ισχύει για όλα τα πολυμερή ανεξάρτητα χημικής σύστασης και δομής. Την παγκόσμια βαθμονόμηση ην εισήγαγε ο Benoit και οι συνεργάτες του το 1967 (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8.: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης⁴⁸

Παρόλη την ανυπαρξία προτύπων αστεροειδών για παράδειγμα ομόλογες σειρές με τον ίδιο αριθμό και διαφορετικό μοριακό βάρος κλάδων, η χρήση της παγκόσμιας βαθμονόμησης (universal calibration) που πρότειναν οι Benoit et al⁴⁹. Είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τον έλεγχο των υδροδυναμικών διαστάσεων των αστεροειδών συμπολυμερών. Η παγκόσμια βαθμονόμηση στηρίζεται στο γεγονός ότι ο πραγματικός παράγοντας

διαχωρισμού στη SEC είναι ο υδροδυναμικός όγκος V_h των πολυμερών, που είναι ανάλογος του γινομένου του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$ και του μοριακού βάρους M τους.

Έτσι προκύπτει η σχέση

$$\log V_h = a - bV_R \quad (\text{Εξίσωση 4.19})$$

Για τα αστεροειδή A_n και $A_n B_n$ ισχύει

$$\log V_h^{**} = a - bV_R^{**} \quad (\text{Εξίσωση 4.20})$$

$$\log V_h^* = a - bV_R^* \quad (\text{Εξίσωση 4.21})$$

όπου τα σύμβολα $*$ και $**$ αναφέρονται στα A_n και $A_n B_n$ αντίστοιχα. Αφαιρώντας κατά μελή τις εξισώσεις $\log V_h^{**} = a - bV_R^{**}$ και $\log V_h^* = a - bV_R^*$ προκύπτει ότι

$$\log \frac{V_h^{**}}{V_h^*} = b\Delta V_R \quad (\text{Εξίσωση 4.22})$$

όπου $\Delta V_R = V_R^* - V_R^{**}$. Η εξίσωση $\log \frac{V_h^{**}}{V_h^*} = b\Delta V_R$ δείχνει ότι υπάρχει άμεση σχέση των

υδροδυναμικών όγκων και της διαφοράς του όγκου έκλυσης των A_n και $A_n B_n$ αστεροειδών.

Οι Tsilialis and Ktoridis⁵⁰ συνδύασαν την θεωρία της παγκόσμιας βαθμονόμησης, την εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada MHS ($[\eta] = KM^a$) και τη σχέση του ιξωδομετρικού λόγου διακλάδωσης $g_v (g_v = [\eta]_s / [\eta]_l)$, όπου s και l αναφέρονται σε αστεροειδές και γραμμικό πολυμερές αντίστοιχα.

Παρακάτω δίνεται πως με τη βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να βρεθεί το μοριακό βάρος αγνώστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από το πρότυπο.

Ισχύει ότι:

$$V_{h,A} = V_{h,\Pi} \quad (\text{Εξίσωση 4.23})$$

Όπου $V_{h,A}$ και $V_{h,\Pi}$ υδροδυναμικός όγκος του αγνώστου πολυμερούς και του προτύπου αντίστοιχα. Προκύπτει ότι:

$$V_{h,A} = [\eta]_A M_{w,A} \text{ και } V_{h,\Pi} = [\eta]_\Pi M_{w,\Pi} \quad \text{Εξίσωση 4. (24)}$$

$$\text{ή } [\eta]_A M_{w,A} = [\eta]_\Pi M_{w,\Pi} \quad (\text{Εξίσωση 4.25})$$

επειδή $[\eta] = KM_w^a$ (Σχέση Mark-Houwink-Sakurada) προκύπτει:

$$K_A M_{w,A}^{a+1} = K_\Pi M_{w,\Pi}^{a+1} \quad (\text{Εξίσωση 4.26})$$

$$\text{και } M_{w,A} = \left(\frac{K_\Pi}{K_A} \right)^{\frac{1}{a+1}} (M_{w,\Pi})^{\frac{a'+1}{a+1}} \quad (\text{Εξίσωση 4.27})$$

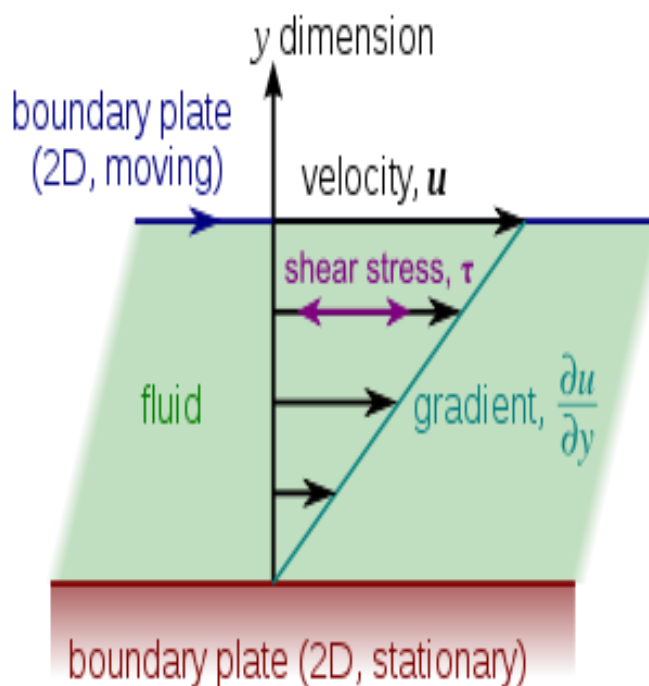
Οι σταθερές a και K είναι γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή και επομένως μπορεί να προσδιοριστεί το M του αγνώστου. Εννοείται ότι τα δείγματα με την ίδια δομή και σύσταση με τα πρότυπα πολυμερή δεν χρειάζεται η παγκόσμια καμπύλη αλλά μόνο η καμπύλη που συνδέει το M των προτύπων με τον όγκο έκλυσης τους.

4.2. Ιξωδομετρία Αραιών διαλυμάτων

Μια πολύ διαδεδομένη πειραματική τεχνική στην επιστήμη των πολυμερών είναι η ιξωδομετρία. Η μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων των πολυμερών μας επιτρέπει την συλλογή πληροφοριών που αφορούν τις διαστάσεις και τις αλληλεπιδράσεις τους με τους διαλύτες. Η ιξωδομετρία υπόκειται σε πολύ μικρά πειραματικά σφάλματα και αποτελεί μία από τις καταλληλότερες μεθόδους για την διερεύνηση της συμφωνίας μεταξύ θεωρίας και πειράματος. Ωστόσο, δεν απαιτεί πολύπλοκες και ακριβές εγκαταστάσεις και είναι σχετικά απλή στην εφαρμογή.

Η ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα αποτελεί μία από τις απλούστερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών. Ωστόσο παρέχει πλήθος χρήσιμων πληροφοριών όπως το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος, ως αδιατάρακτες διαστάσεις, την ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων κλπ. Επίσης με την ιξωδομετρία μπορούν να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη, φαινόμενα συσσωμάτωσης και μυκίλλωσης, η ύπαρξη διακλαδώσεων κ.α. Είναι φανερό από τα παραπάνω ότι η ιξωδομετρία κατέχει κεντρική θέση ανάμεσα στις μεθόδους χαρακτηρισμού των μακρομορίων.⁵¹

Το ιξώδες ενός καθαρού μη συμπιεζόμενου υγρού εκφράζει την αντίσταση του στη ροή, ορίζεται με τον ακόλουθο τρόπο (Σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.9.: Σχηματική αναπαράσταση της ροής ενός υγρού μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' για τον προσδιορισμό του ιξώδους.⁵²

Τίθεται μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων Α και Α' αποστάσεως y που κάθε ένα έχει εμβαδόν S. Το επίπεδο Α' αρχίζει να κινείται με την επίδραση της δύναμης F με ταχύτητα v. Η δημιουργούμενη βαθμίδα ταχυτήτων G' συνδέεται με την εξίσωση

$$G = \frac{dv}{dy} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{S} \quad (\text{Εξίσωση 4.28})$$

Και επομένως $\eta = \frac{F}{GS}$. Ένας άλλος απλούστερος τρόπος προσδιορισμού ιξώδους επιτυγχάνεται με την βοήθεια της παρακάτω σχέσης του Poiseuille, η οποία ισχύει για ροή υγρού μέσα σε τριχοειδή σωλήνα ακτίνας r και μήκος l:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l c} \quad (\text{Εξίσωση 4.29})$$

Όπου V ο όγκος του υγρού που εξέρχεται από τον τριχοειδή σωλήνα σε χρόνο t. p είναι η υδροστατική πίεση μεταξύ των άκρων του σωλήνα, η οποία είναι $p = \rho g l$, όπου ρ η πυκνότητα και g η σταθερά βαρύτητας.

Η εξίσωση του Poiseuille για ένα δεδομένο τριχοειδή σωλήνα παίρνει τη μορφή:

$$\eta = A t p \quad (\text{Εξίσωση 4.30})$$

Όπου A σταθερά που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σωλήνα και μπορεί να προσδιοριστεί με τη χρήση υγρών γνωστού ιξώδους.

Για να ισχύει η εξίσωση,

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + R T A_2 c \quad (\text{Εξίσωση 4.31})$$

όλη η δυναμική ενέργεια η οποία εφαρμόζεται στον τριχοειδή σωλήνα πρέπει να χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των δυνάμεων τριβής και μόνο, δηλαδή η δυναμική ενέργεια της στήλης να μην γίνεται κινητική ενέργεια του υγρού. Φυσικά πάντοτε, και η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\frac{\eta}{\rho t} = A - \frac{B}{t^2} \quad (\text{Εξίσωση 4.32})$$

όπου ο δεύτερος όρος της εξίσωσης διορθώνει τις μετατροπές της δυναμικής σε κινητική ενέργεια. Ο όρος B μειώνεται με την αύξηση του μήκους του τριχοειδούς, με την μείωση της ακτίνας του και τη μείωση του ύψους του διαλύματος. Επίσης με αύξηση του χρόνου ροής η

$\frac{\eta}{\rho t} = A - \frac{B}{t^2}$ πλησιάζει την $\eta = A t p$. Στην πράξη, τα εμπορικά διαθέσιμα ιξωδόμετρα είναι

φτιαγμένα κατά τέτοιον τρόπο ώστε η σταθερά B της κινητικής ενέργειας να είναι πολύ μικρή. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση $\eta = A t p$ μπορεί να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του ιξώδους αραιών διαλυμάτων πολυμερών. Εκτός από αυτήν την

προϋπόθεση, οι εξισώσεις $\eta = A t p$ και $\frac{\eta}{\rho t} = A - \frac{B}{t^2}$ προϋποθέτουν φυλλώδη ροή με

μηδενική ροή στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του τριχοειδούς, καθώς και ασυμπίεστοτητα του υγρού.

Οι συντελεστές A και B (και άρα η βαθμονόμηση) του ιξωδομέτρου προκύπτουν από την καμπύλη $\eta/t = f(1/r^2)$ για τουλάχιστον δύο υγρά γνωστού ιξώδους. Ο B προκύπτει από την κλίση της καμπύλης, ενώ ο A από την τεταγμένη επί την αρχή.

Όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε ένα διαλύτη, τότε το διάλυμα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο ιξώδες η από το ιξώδες του καθαρού διαλύτη η_o . Η αύξηση του ιξώδους εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του πολυμερούς.

Συνήθως εκφράζουμε την αύξηση του ιξώδους ενός διαλύτη λόγω της ύπαρξης του πολυμερούς, χρησιμοποιώντας το σχετικό ιξώδες η_r , που ορίζεται ως:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \quad (\text{Εξίσωση 4.33})$$

Όπου η_o είναι το ιξώδες του καθαρού διαλύτη, και η του διαλύματος⁴⁷ (για ονοματολογία ακολουθεί συγκεκριμένος Πίνακας 4.1.).

Πίνακας 4.1.: Ονοματολογία

Σύμβολο	Κοινή Ονομασία	Ονομασία κατά IUPAC	Ορισμός
η_r	Σχετικό Ιξώδες	Λόγος Ιξώδους	η/η_o
η_{sp}	Ειδικό Ιξώδες		$\eta - \frac{\eta_o}{\eta_o} = \eta_r - 1$
η_{red}	Ανοιγμένο Ιξώδες	Αριθμός Ιξώδους	η_{sp}/c
$[\eta]$	Εσωτερικό Ιξώδες	Οριακός Αριθμός Ιξώδους	$\lim \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \quad \eta \lim \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$
η_{inh}	Inherent Viscosity	Λογαριθμικός Αριθμός Ιξώδους	$\frac{\ln \eta_r}{c}$

Από την εξίσωση $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$ είναι φανερό ότι:

$$\eta_r = \frac{t\rho}{t_o\rho_o} \quad (\text{Εξίσωση 4.34})$$

όπου t_o είναι ο χρόνος ροής του διαλύτη, και ρ_o η πυκνότητα του διαλύτη. Για πολύ αραιά διαλύματα, οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη είναι σχεδόν ίσες, και η

$$\eta_r = \frac{t\rho}{t_o\rho_o} \quad (\text{Εξίσωση 4.35})$$

μετασχηματίζεται στην

$$\eta_r = \frac{t}{t_o} \quad (\text{Εξίσωση 4.36})$$

Το ειδικό ιξώδες η_{sp} ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t-t_0}{t_0} \quad (\text{Εξίσωση 4.37})$$

Το ειδικό ιξώδες είναι το μέτρο της αύξησης του ιξώδους λόγω της προσθήκης του πολυμερούς. Ο λόγος η_{sp}/c είναι το μέτρο της ειδικής ικανότητας του πολυμερούς να αυξάνει το ειδικό ιξώδες και στο όριο της άπειρης αραιώσης ορίζεται σαν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (\text{Εξίσωση 4.38})$$

Στην πράξη για τον προσδιορισμό του $[\eta]$ χρησιμοποιείται η εξίσωση Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (\text{Εξίσωση 4.39})$$

Φέρεται την γραφική παράσταση το η_{sp}/c σε συνάρτηση με c . Από την ευθεία που προκύπτει προσδιορίζεται το $[\eta]$ (προέκταση σε $c=0$ και η K_H (κλίση $= K_H [\eta]^2$) είναι η σταθερά Huggins. Η K_H είναι σταθερά για ένα ορισμένο διαλύτη και θερμοκρασία αλλά διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη και θερμοκρασία σε θερμοκρασία. Οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 0,3 (καλός διαλύτης ή υψηλή θερμοκρασία) και 0,5 (κακός διαλύτης ή χαμηλή θερμοκρασία). Το $[\eta]$ μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και από την εξίσωση του Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \quad (\text{Εξίσωση 4.40})$$

όπου K_K η σταθερά Kraemer. Το άθροισμα των δύο σταθερών $K_H + K_K = 0,5$.

Γενικά όμως, η εξίσωση $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c$ χρησιμοποιείται ευρύτερα έναντι της

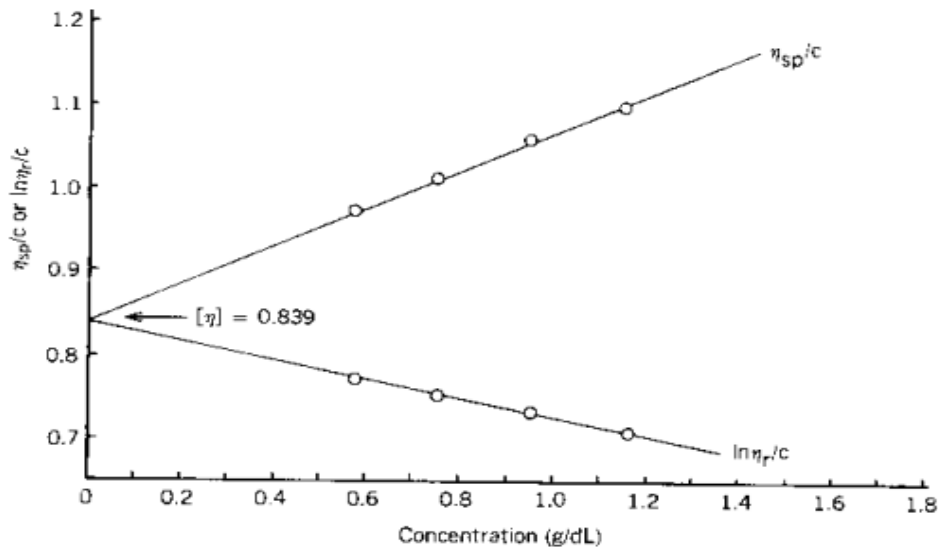
Εξίσωσης 4.20

Ο συνδυασμός των δύο ανωτέρω εξισώσεων φαίνεται σχηματικά στο (Σχήμα 4.10).

Πολλές άλλες εξισώσεις έχουν προστεθεί για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους. Μία από αυτές του Martin, δίνεται παρακάτω:

$$\log \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \log [\eta] + K'' [\eta] c \quad (\text{Εξίσωση 4.41})$$

Η εξίσωση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν διαγράμματα η_{sp}/c παρουσιάζουν σημαντική καμπύλωση, και κατά συνέπεια είναι δύσκολο η προέκταση σε $c=0$.



Σχήμα 4.10.:Τυπική καμπύλη του η_{sp}/c και $\ln \eta_r/c$ ως προς τη συγκέντρωση πολυισοπρενίου σε τετρανδροφουράνιο στους 30 °C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.⁴⁸

4.2.1. Προσδιορισμός του μοριακού βάρους από το εσωτερικό ιζώδες.

Το 1930, ο Staudinger και ο Heuer ήταν οι πρώτοι που επιχείρησαν να συσχετίσουν το ιζώδες $[\eta]$ με το μοριακό βάρος M του διαλυμένου πολυμερούς μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$[\eta] \propto M \quad (\text{Εξίσωση 4.42})$$

Αργότερα, πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για δύσκαμπτα πολυμερή, όπως η κυτταρίνη, με την οποία έκανε πειράματα ο Staudinger και ο Heuer. Το 1959 ο Mark έδειξε ότι τα εύκαμπτα πολυμερή ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$[\eta] = KX^a \quad (\text{Εξίσωση 4.43})$$

όπου K και a είναι σταθερές για δεδομένο πολυμερές, διαλύτη και θερμοκρασία, και X είναι ο βαθμός πολυμερισμού του εκάστοτε πολυμερούς. Η εξίσωση $[\eta] = KX^a$ είναι γνωστή σήμερα ως εξίσωση Mark-Houwink- Sakurada (M-H-S). Γενικά, για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει

$$0,5 \leq a \leq 0,8 \quad (\text{Εξίσωση 4.44})$$

Τιμές κοντά ή και μεγαλύτερες της μονάδας έχουν βρεθεί για λιγότερο εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες, όπως η κυτταρίνη και οι πολυηλεκτρολύτες. Κατά συνέπεια συντελεστής a είναι ένα μέτρο της ευκαμψίας του πολυμερούς. Οι τιμές K και a έχουν προσδιοριστεί για διάφορα πολυμερικά συστήματα, από το διάγραμμα του $\ln[\eta]$ σε συνάρτηση με το $\ln M$, για ομογενείς σειρές πολυμερικών δειγμάτων, δηλαδή πολυμερικά δείγματα που διέφεραν μόνο στο μοριακό βάρος, αλλά όχι στη δομή (Η σταθερά K εδώ είναι διαφορετική από εκείνη της Σχέσης $[\eta] = KX^a$, ώστε στην παρακάτω σχέση να γίνεται συσχέτιση μεταξύ εσωτερικού ιζώδους και μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος):

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln \overline{M}_w \quad (\text{Εξίσωση 4.45})$$

όπου K και a προσδιορίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα. Το ανωτέρω μοριακό βάρος προκύπτει από την σχέση:

$$X = \frac{\overline{M}_w}{M_o} \quad (\text{Εξίσωση 4.46})$$

Το $\overline{M}_w$ και το M_o είναι το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του πολυμερούς και το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας αντίστοιχα. Φυσικά, το μοριακό βάρος $\overline{M}_w$ πρέπει να έχει προσδιοριστεί με μία ανεξάρτητη μέθοδο όπως σκέδαση φωτός. Από τη στιγμή που προσδιοριστούν οι συντελεστές αυτοί, μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος ενός ομόλογου πολυμερούς από το εσωτερικό του ιξώδες.

Πρέπει να δοθεί προσοχή στη χρήση των συντελεστών M-H-S για πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος ($M \leq 20.000$), όπου υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Στην περίπτωση αυτή οι συντελεστές M-H-S δεν ισχύουν, επειδή τα πολυμερή συμπεριφέρονται περισσότερο σαν δύσκαμπτα πολυμερή, αφού το μοριακό τους βάρος δεν είναι αρκετό για να καμφθεί τουλάχιστον μία φορά η αλυσίδα, και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν Gaussian συμπεριφορά⁴⁸. Εκτός από τον παραπάνω λόγο, οι διαφοροποιήσεις μπορεί να οφείλονται και στην αύξηση του συντελεστή τριβής μεταξύ του μικρού μοριακού βάρους (MB) πολυμερούς και του διαλύτη. Καθώς το MB μικραίνει, πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, και η τριβή δεν είναι κυρίως μεταξύ διαλύτη-πολυμερούς αλλά και πολυμερούς-πολυμερούς. Αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη τιμή του $[\eta]$. Για παράδειγμα, για πολυστυρένια με μικρή κατανομή μοριακών βαρών (παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό), η σχέση M-H-S είναι $[\eta] \propto M^{0,5}$ όταν το $M < 10.000$, και $[\eta] \propto M^{0,75}$ για $25.000 < M < 1,5 \cdot 10^6$. Για να εξασφαλίσει κανείς την ισχύ της εξίσωσης M-H-S, δεν θα πρέπει να την εφαρμόζει για μοριακά βάρη πέρα από αυτά που μετρήθηκαν για την εξαγωγή της.

Ο Flory⁵⁴ έδειξε ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta] = K \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} = K M_v^a \quad (\text{Εξίσωση 4.47})$$

όπου N_i είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακό βάρος M_i και K και a οι συντελεστές M-H-S. Για τα περισσότερα πολυμερή το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι μεταξύ του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό και του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος. Από την εξίσωση $\ln[\eta] = \ln K + a \ln \overline{M}_w$ είναι φανερό ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι πιο κοντά στο μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται οι

τιμές M_w , αντί για το M_n όταν χρησιμοποιούνται πρότυπα με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών.

4.2.2. Προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας από το $[\eta]$ και το M_w

Η γυροσκοπική ακτίνα του διαλυμένου πολυμερούς $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ προσδιορίζεται από τη σχέση του Flory:

$$\langle S^2 \rangle^{3/2} = \frac{[\eta]M_w}{\Phi} \quad (\text{Εξίσωση 4.48})$$

όπου Φ η σταθερά του Flory.

4.2.3. Διαστάσεις μακρομοριακών αλυσίδων

Κατά τη συνθετική διαδικασία παρασκευάζονται πολυμερή με διαφορετικά μήκη, δηλαδή χαρακτηρίζονται από κατανομές μοριακών βαρών. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι κάθε πολυμερές μπορεί να πάρει διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο εξαιτίας των θερμικών κινήσεων σημαίνει ότι οι διαστάσεις μπορούν να χαρακτηριστούν μόνο ως μέσες τιμές χρησιμοποιώντας κατάλληλη στατική ανάλυση.

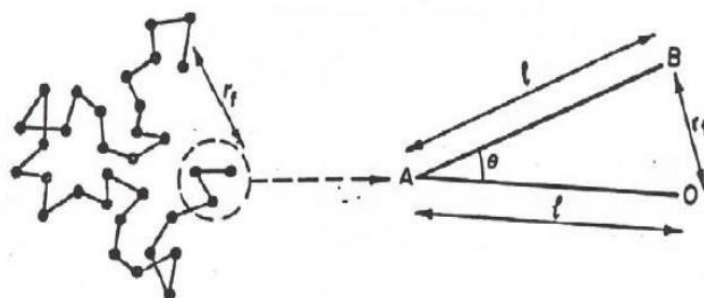
Δύο τέτοιες χαρακτηριστικές μέσες τιμές είναι η απόσταση από άκρο σε άκρο $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (end-to-end distance), και η μέση γυροσκοπική ακτίνα $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (radius of gyration). Ο πρώτος όρος εκφράζει την απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας. Ως διανυσματικό μέγεθος η μέση τιμή του μεγέθους είναι μηδενική, λόγω της τυχαίας κίνησης της αλυσίδας προς όλες τις διευθύνσεις. Για το λόγο αυτό λαμβάνεται η μέση τιμή των τετραγώνων της απόστασης από άκρο σε άκρο. Ενώ η πρώτη μέση τιμή αντιστοιχεί στις διαφορετικές διαμορφώσεις μίας αλυσίδας, η δεύτερη μέση τιμή αντιστοιχεί στη συνολική μέση τιμή που αναφέρεται σε όλες τις αλυσίδες. Η τετραγωνική ρίζα της μέσης αυτής τιμής αντιπροσωπεύει το μέσο μέτρο της απόστασης από άκρο σε άκρο για όλες τις πολυμερικές αλυσίδες. Αποδεικνύεται ότι τα δύο μεγέθη που ορίστηκαν παραπάνω συνδέονται μεταξύ τους με την απλή σχέση:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle S^2 \rangle^{1/2} \quad (\text{Εξίσωση 4.49})$$

Ο θεωρητικός προσδιορισμός των διαστάσεων των μακρομορίων είναι εφικτός αν υποθέσουμε ότι η αλυσίδα αποτελείται από n στοιχειώδη τμήματα που συνδέονται με δεσμούς μήκους 1. Χρησιμοποιούμε το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (random walk model). Σύμφωνα με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model) δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τις γωνίες των δεσμών ή τις περιστροφές γύρω από τους δεσμούς. Με άλλα λόγια η αλυσίδα είναι πλήρως ελεύθερη χωρίς να

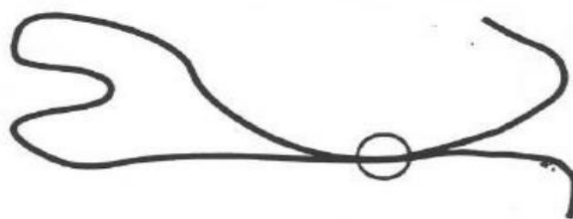
υπάρχουν κάποιοι περιοριστικοί παράγοντες (Σχήμα 4.11.) και η απόσταση από άκρο σε άκρο θα δίνεται από την σχέση:

$$r_f^2 = nl^2 \quad (\text{Εξίσωση 4.50})$$



Σχήμα 4.11.: Σχηματική αναπαράσταση προσδιορισμού της απόστασης από άκρο σε άκρο r_f ⁴⁸

Στην πραγματικότητα υπάρχουν περιορισμοί ως προς τις γωνίες μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας, ως προς τις περιστροφές γύρω από απλούς δεσμούς και παράλληλα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ή τμημάτων αυτών. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε μικρής (short range interactions) και μεγάλης εμβέλειας (long range interactions). Αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας είναι αυτές που οφείλονται σε γειτονικές δομικές μονάδες και μπορεί να είναι φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, όταν υπάρχουν γειτονικές ογκώδεις ομάδες ή ηλεκτροστατικής φύσης αν υπάρχουν φορτισμένες ή πολωμένες γειτονικές ομάδες. Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας περιλαμβάνουν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας μακρομοριακής αλυσίδας, τα οποία βρίσκονται αρκετά μακριά μεταξύ τους, αλλά λόγω της κίνησης του μακρομορίου μπορεί να βρεθούν κοντά το ένα στο άλλο (Σχήμα 4.12). Επίσης περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας και μορίων διαλύτη.



Σχήμα 4.12.: Μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας⁴⁸

Η αύξηση των διαστάσεων των μακρομοριακών αλυσίδων οφείλεται στην ύπαρξη αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αν λάβουμε μόνο εκείνες μικρής εμβέλειας και θεωρώντας ως θ την γωνία μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας τότε η εξίσωση $r_f^2 = nl^2$ γράφεται ως εξής:

$$\langle r^2 \rangle_f = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (\text{Εξίσωση 4.51})$$

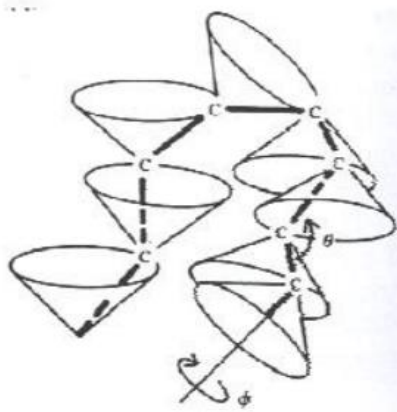
Σε αυτή την περίπτωση κάθε δεσμός είναι ελεύθερος να περιστραφεί στον κώνο σθένους του ατόμου της κύριας αλυσίδας γωνία φ όπως φαίνεται στο (Σχήμα 4.13)

Για το πολυαιθυλένιο (PE) η γωνία μεταξύ των ατόμων C είναι γνωστό ότι είναι $\theta \approx 109^\circ$, οπότε θα ισχύει και $\cos\theta \approx -1/3$. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση

$$\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle \overline{s^2} \rangle^{1/2} \text{ προκύπτει ότι:}$$

$$\langle \overline{r^2} \rangle_f = 2nl^2 \quad (\text{Εξίσωση 4.52})$$

Γίνεται επομένως κατανοητό ότι το PE έχει διπλάσιες διαστάσεις συγκρινόμενο με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας.



Σχήμα 4.13.: Μακρομοριακή αλυσίδα με γωνία θ μεταξύ των ατόμων και ελεύθερη περιστροφή κατά γωνία φ γύρω από τους δεσμούς C-C.⁴⁸

Λόγω στερεοχημικών απώσεων εμποδίζεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από ένα απλό δεσμό, οπότε ορισμένες γωνίες περιστροφής θα οδηγούν σε σταθερότερες ενεργειακά διαμορφώσεις. Αυτός ο περιορισμός μεταβάλλει και την έκφραση της απόστασης από άκρο σε άκρο ως εξής:

$$\langle \overline{r^2} \rangle_f = nl^2 \left(\frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos\varphi \rangle}{1 + \langle \cos\varphi \rangle} \right) \quad (\text{Εξίσωση 4.53})$$

ως $\langle \cos\varphi \rangle$ ορίζεται η μέση τιμή του συνημίτονου της γωνίας περιστροφής φ . Οι διαστάσεις που προκύπτουν από την παραπάνω εξίσωση αποκαλούνται **αδιατάρακτες διαστάσεις** (unperturbed dimensions), είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε πολυμερικό υλικό και προκύπτουν μόνο αν θεωρήσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι αμελητέες.

Οι σημαντικότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι εκείνες μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Οδηγούν σε αύξηση των διαστάσεων εξαιτίας του φαινομένου του αποκλεισμένου όγκου (ο όγκος δηλαδή όπου δεν μπορεί να βρεθεί το κέντρο βάρους του μακρομορίου, λόγω ύπαρξης γειτονικών μακρομορίων).

Η σχέση $r_f^2 = nl^2$ περιγράφει τις διαστάσεις του πολυμερούς θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν

αλληλεπιδράσεις. Αντίθετα στη σχέση $\left\langle \overline{r^2} \right\rangle_f = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \varphi \rangle}{1 + \langle \cos \varphi \rangle} \right)$

έχει θεωρηθεί η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων, που οφείλεται σε ομάδες ατόμων ή άτομα που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Οι διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση χαρακτηρίζονται ως αδιατάρακτες διαστάσεις. Οι συνθήκες αυτές κατά τις οποίες οι μακρομοριακές αλυσίδες υιοθετούν τις αδιατάρακτες διαστάσεις αναφέρονται ως συνθήκες θ.

Εκτός όμως από τις αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση υπάρχουν και οι αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση (long range interactions), που οφείλονται σε ομάδες οι οποίες δε συνδέονται με χημικό δεσμό μεταξύ τους, αλλά απέχουν αρκετές μονομερικές μονάδες. Εδώ περιλαμβάνονται και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Όσο πιο ισχυρές είναι αυτές οι αλληλεπιδράσεις τόσο περισσότερο εισχωρεί ο διαλύτης στο πολυμερικό κουβάρι προκαλώντας τη διόγκωσή του και κατ' επέκταση την αύξηση των διαστάσεων του. Όταν ο διαλύτης είναι καλός για ένα πολυμερές οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη υπερτερούν των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς, οι οποίες οδηγούν σε συρρίκνωση του μακρομορίου.

4.2.4. Προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων

Ο προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η ακριβέστερη μέθοδος περιλαμβάνει την ιξωδομετρία σε συνθήκες θ. Το εσωτερικό ιξώδες στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2} \quad (\text{Εξίσωση 4.54})$$

όπου η σταθερά K_θ δίνεται από τη σχέση: $K_\theta = \Phi_0 \left\langle \frac{\overline{r_0^2}}{M} \right\rangle^{\frac{3}{2}}$ (Εξίσωση 4.55)

Το Φ_0 είναι μία παγκόσμια σταθερά η οποία αποκαλείται σταθερά Flory. Μέσω των

εξισώσεων $[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$ και $K_\theta = \Phi_0 \left\langle \frac{\overline{r_0^2}}{M} \right\rangle^{\frac{3}{2}}$ προσδιορίζεται πειραματικά η K_θ και στη

συνέχεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Ωστόσο η εργασία σε συνθήκες θ είναι δύσκολη πειραματικά και πολλές φορές είναι δύσκολο να βρεθεί ο διαλύτης θ, ενώ άλλες φορές η θερμοκρασία θ είναι μεγαλύτερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Για τους παραπάνω λόγους επιδιώκεται η εύρεση των αδιατάρακτων διαστάσεων με εργασία σε καλούς διαλύτες. Έτσι έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι που επιχειρούν να διαχωρίσουν την επίδραση του καλού διαλύτη, ώστε να

προκύψουν οι αδιατάρακτες διαστάσεις. Η απλούστερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή που προτάθηκε από τους Stockmayer-Fixman:

$$\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}} = K_{\theta} + 0.51\Phi_{\theta}BM^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Εξίσωση 4.56})$$

όπου το B είναι μία σταθερά για συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη και σχετίζεται με το βαθμό επέκτασης που προκαλεί στη μακρομοριακή αλυσίδα. Έτσι μέσω της γραφικής παράστασης $[\eta]M^{-1/2} = f(M^{1/2})$ μπορεί να προσδιοριστεί η K_{θ} και κατά συνέπεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

4.2.5. Προσδιορισμός της ευκαμψίας μακρομορίων

Η υδροδυναμική θεωρία⁵⁴ των Fox- Flory συνδέει το εσωτερικό ιξώδες με το συντελεστή ευκαμψίας μέσω της εξίσωσης:

$$[\eta] = K_{\theta}M^{1/2}\alpha^3 \quad (\text{Εξίσωση 4.57})$$

Μέσω της εξίσωσης αυτής μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός του συντελεστή ευκαμψίας. Συνδυασμός των εξισώσεων $[\eta]_{\theta} = K_{\theta}M^{1/2}$ και $[\eta] = K_{\theta}M^{1/2}\alpha^3$ δίνει:

$$\alpha^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \quad (\text{Εξίσωση 4.58})$$

Εφόσον είναι γνωστές οι αδιατάρακτες διαστάσεις του πολυμερούς τότε μπορούν μέσω του α να υπολογιστούν και οι διαστάσεις σε καλό διαλύτη.

Μία άλλη παράμετρος που περιγράφει την ευκαμψία της μακρομοριακής αλυσίδας είναι ο χαρακτηριστικός λόγος, C_{∞} που εισήγαγε ο Flory :

$$C_{\infty} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{\langle \overline{r^2} \rangle_0}{Ni^2} \right) \quad (\text{Εξίσωση 4.59})$$

Όπου N= αριθμός της κύριας αλυσίδας.

l = μέσο μήκος δεσμών.

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του χαρακτηριστικού λόγου τόσο μεγαλύτερη η ακαμψία της μακρομοριακής αλυσίδας. Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις $[\eta]_{\theta} = K_{\theta}M^{1/2}$ και $K_{\theta} = \Phi_0 \left(\frac{\overline{r_0^2}}{M} \right)^{3/2}$

είναι δυνατό με ιξωδομετρικές μετρήσεις να προσδιοριστεί η τιμή του χαρακτηριστικού λόγου.

$$C_{\infty} = \left(\frac{K_{\theta}}{\Phi} \right)^{3/2} \frac{mb}{l^2} \quad (\text{Εξίσωση 4.60})$$

Όπου $mb = M/n$ το μέσο μοριακό βάρος ανά δεσμό της κύριας αλυσίδας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Για την συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές χαρακτηρισμού. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) και Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων για την μελέτη δεκαεπτά (17) δειγμάτων. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν:

Επτά (7) δείγματα από την Ερευνητική εργασία της Ασωνίτη Αναστασίας, γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και ένα συμμετρικό γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου ABA, καθώς επίσης και δέκα (10) δείγματα από τη Διδακτορική διατριβή του Διδάκτορα Ντάρρα Χρήστου, γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃, που χωρίζονται με βάση το συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS') f_{ps} , στις ακόλουθες 11 ομάδες.

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και ένα συμμετρικό γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου ABA.

- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,25$
- Τρία (3) δείγματα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,50$
- Δύο (2) δείγματα PS-PI-PS' με $f_{ps}=0,70$
- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS και $f_{ps}=0,80$

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃

- Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,40$
 - Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,50$
 - Ένα (1) δείγμα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,60$
 - Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,70$
 - Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,80$
- όπου f_{ps} αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS')

5.1. Μοριακός Χαρακτηρισμός

Ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών είναι απαραίτητος, γιατί οι δύο αυτές παράμετροι καθορίζουν κατά κύριο λόγο τις ιδιότητες ενός πολυμερούς και επομένως τις εφαρμογές του. Στη βιομηχανία πλαστικών χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις μέθοδοι προσδιορισμού των μοριακών αυτών παραμέτρων, λόγω της απλότητας και της ταχύτητας τους. Οι μέθοδοι αυτοί είναι η χρωματογραφία μέσω πηκτής GPC (Gel Permeation Chromatography) ή καλύτερα χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC (Size Exclusion Chromatography), η ωσμομετρία μεμβράνης (Membrane Osmometry, MO) και τάσης ατμών (Vapor Pressure Osmometry, VPO) και η ιξωδομετρία διαλυμάτων. Με SEC

προσδιορίζονται τα διάφορα μέσα μοριακά βάρη (M_w : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, M_n : μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό, M_z : μέσο z-μοριακό βάρος) και οι κατανομές μοριακών βαρών ($I_w = M_w/M_n$, $I_z = M_z/M_w$), με MO και VPO το M_n και ο δεύτερος συντελεστής Virial (A_2). Τέλος, με ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος M_v και οι διαστάσεις των πολυμερών σε διάλυμα, ενώ με αυτόματη ιξωδομετρία προσδιορίζεται το δυναμικό ιξώδες, η διατμητική τάση και ο ρυθμός παραμόρφωσης.

5.2. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον συγκεκριμένο μοριακό χαρακτηρισμό είναι το “PL-GPC 50” από την εταιρία Polymer Laboratories. Ο διαλύτης που αποτελεί την κινητή φάση ήταν το THF και η ταχύτητα ροής 1ml/min. Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις στήλες συνδεδεμένες σε σειρά του τύπου PLgel 5 μ m mixed-C με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και με πορώδες της τάξης 10^2 - 10^6 Å. Ο χαρακτηρισμός έλαβε χώρα με διαλύτη THF στους 35 °C και βαθμονόμηση οργάνου με πρότυπα πολυστυρενίου (PS). Επομένως προσδιορίστηκε με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό της συστάδας του πρώτου πολυστυρενίου $\overline{M}_n^{PS}$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα πρότυπα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν στην βαθμονόμηση της χρωματογραφίας SEC ήταν γραμμικά. Με βάση την βιβλιογραφία⁴⁸ είναι γνωστοί οι συντελεστές σύμφωνα με τους οποίους διαιρείται η τιμή του $\overline{M}_n$ ή $\overline{M}_w$ ώστε να γίνει άμεση σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου στα οποία βασίζεται η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας, εξαιτίας των διαφορετικών υδροδυναμικών όγκων των υπόλοιπων συστάδων.

Ο διαλύτης του οργάνου είναι το THF, οι στήλες είναι τύπου PLgel 5 μ m Mixed (300x5 mm) καθώς και μία προστήλη PLgel-column guard και η ροή είναι 1 ml/min. Η διάρκεια κάθε μέτρησης είναι 35 λεπτά και η συγκέντρωση των δειγμάτων κυμαίνεται από 0,1-0,5 w/v.

Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκε έλεγχος των μοριακών βαρών με χρήση Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για να υπολογιστεί το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό $\overline{M}_n$ και κατά βάρος $\overline{M}_w$ καθώς επίσης και η κατανομή μοριακών βαρών (I). Να σημειωθεί ότι τα μέσα μοριακά βάρη δεν είναι ενδεικτικά αλλά προσεγγίζουν με μεγάλη ακρίβεια τα πραγματικά αφού η βαθμονόμηση του οργάνου (SEC) έχει πραγματοποιηθεί με πρότυπα πολυστυρενίου (PS) ίδιας δηλαδή χημικής σύστασης και αρχιτεκτονικής με το προς εξέταση πολυμερές.

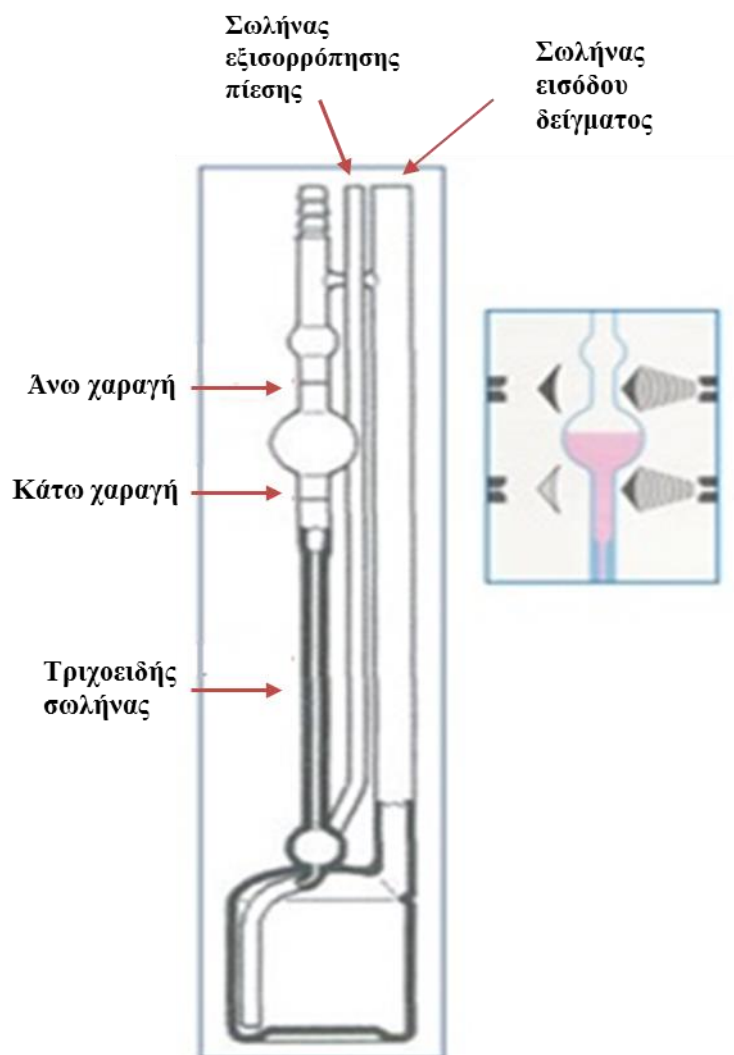
5.3. Ιξωδομετρία Αραιών διαλυμάτων- Πειραματική διάταξη

Το εσωτερικό ιξώδες των διαλυμάτων προσδιορίστηκε με Ιξωδομετρία αραιώσεων (Ubbelohde). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, χρησιμοποιώντας την παρακάτω οργανολογία:

- Γυάλινο τριχοειδές ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde, το οποίο λειτουργεί ανεξάρτητα από τον όγκο του υγρού και επιτρέπει εντός του ιξωδομέτρου παρασκευή των διαλυμάτων με διαδοχικές αραιώσεις του αρχικού διαλύματος.
- Θερμοστατούμενο λουτρό 30°C
- Θερμοστάτης του λουτρού
- Χρονόμετρο χειρός
- Πουάρ για αναρρόφηση
- Αναλυτικός ζυγός
- Σύριγγες των 10ml και 20ml.
- Φίλτρα PTFE με διάμετρο πόρων 0.2μm
- Τολουόλιο, το οποίο τέθηκε υπό επαναροή με υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) για τουλάχιστον 4 ώρες.

5.3.1. Τυπική μέτρηση χρόνου ροής

- Φέρεται το υγρό πέρα από την χαραγή και αφήνεται σε ελεύθερη ροή υπό την επίδραση της βαρύτητας.
- Το χρονόμετρο ενεργοποιείται και αρχίζει να μετρά μόλις ο μηνίσκος του υγρού περάσει την άνω χαραγή.
- Το χρονόμετρο ενεργοποιείται και σταματά να μετρά μόλις ο μηνίσκος του υγρού περάσει την κάτω χαραγή (Σχήμα 5.1)



Σχήμα 5.1.: Γυάλινο ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde⁴⁹

5.3.2. Παρασκευή διαλυμάτων για χαρακτηρισμό

Μετρήθηκαν διαλύματα τεσσάρων έως πέντε συγκεντρώσεων. Τα διαλύματα αυτά προέκυψαν από αραιώση αρχικών πυκνότερων διαλυμάτων πολυμερών που είχαν παρασκευαστεί με ζύγιση ορισμένης ποσότητας πολυμερούς προσθήκη κατάλληλης ποσότητας διαλύτη. Το πολυμερές αφέθηκε για πλήρη διάλυση για μία έως τρεις μέρες και οι αραιώσεις έγιναν σταθμικά λίγο πριν τις μετρήσεις. Η κατά βάρος προς όγκο συγκέντρωση του πολυμερούς υπολογίστηκε βάσει της πυκνότητας του διαλύτη που θεωρείται ίση με αυτή του διαλύματος εφόσον αυτό είναι αραιό. Το σχετικό ιξώδες του πιο πυκνού διαλύματος (του αρχικού) δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 1.7 γιατί τότε δεν ισχύει η γραμμική εξάρτηση του ανηγμένου ιξώδους από την συγκέντρωση του Huggins, λόγω του ότι τότε το διάλυμα θεωρείται πυκνό και πρέπει να ληφθεί υπόψη ο τρίτος συντελεστής Virial (A_3), καθώς και του πιο αραιού (του τελευταίου) να βρίσκεται πάνω από την τιμή 1.07, διαφορετικά το διάλυμα θεωρείται πολύ αραιό και συμπεριφέρεται ως καθαρός διαλύτης.

5.3.3. Προφυλάξεις για λήψη ακριβών αποτελεσμάτων

- Το λουτρό σταθερής θερμοκρασίας να λειτουργεί σωστά.
- Το ιξωδόμετρο πρέπει να είναι καθαρό και κάθετα τοποθετημένο.
- Τα διαλύματα να διηθούνται πριν από τη χρήση τους για την απομάκρυνση τυχόν σωματιδίων.
- Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην μέτρηση του χρόνου ροής του διαλύτη, αφού ο διαλύτης είναι ο διαιρέτης για τον υπολογισμό του ιξώδους.

5.3.4. Μετρήσεις

Οι μετρήσεις έγιναν στους 30°C σε υδρόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας $\pm 0,02^\circ\text{C}$. Αυτό που ενδιαφέρει περισσότερο δεν είναι τόσο να γνωρίζουμε με ακρίβεια την θερμοκρασία των μετρήσεων, αλλά να κάνουμε όλες τις μετρήσεις στην ίδια θερμοκρασία επειδή το απόλυτο ιξώδες είναι πολύ ευαίσθητο σε μια αλλαγή της θερμοκρασίας.

Αρχικά μετρήθηκε ο χρόνος ροής του διαλύτη και στη συνέχεια τους χρόνους διέλευσης τεσσάρων ή πέντε διαλυμάτων που προέρχονται δια της αραιώσης του αρχικού διαλύματος. Το σφάλμα τότε δεν υπερβαίνει το 0,3%.

Το διάλυμα εισάγεται με τη χρήση σύριγγας που περιέχει φίλτρο PTFE με διάμετρο 0,2μm στο δοχείο αραιώσεων του ιξωδομέτρου μέσω του σωλήνα εισόδου δείγματος (Σχήμα 5.1). Τοποθετείται το ιξωδόμετρο μέσα στο λουτρό και αφήνεται ώστε να αποκτήσει τη θερμοκρασία. Με τη χρήση του πουάρ στο σωλήνα με το τριχοειδές και φράζοντας τον σωλήνα εξισορρόπησης πίεσης (Σχήμα 5.1) γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος μέχρι ο μηνίσκος να φτάσει στον υποδοχέα υπερχειλίσσης. Ελευθερώνονται οι σωλήνες εξισορρόπησης πίεσης και τριχοειδούς και μετράται ο χρόνος ροής, από την άνω στην κάτω χαραγή (Σχήμα 5.1.), με τη χρήση ηλεκτρονικού χρονομέτρου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ώστε να εξαλειφτεί η πιθανότητα σφάλματος.

Υπολογίζεται η ποσότητα του πυκνού διαλύματος που τοποθετήθηκε στο ιξωδόμετρο και στη συνέχεια η ποσότητα καθαρού διαλύτη που πρέπει να προστεθεί, με βάση το νόμο των αραιώσεων ($C_0V_0=C_1V_1$). Εφόσον υπολογιστεί ο όγκος, ζυγίζεται πάλι για την εύρεση της μάζας και στην συνέχεια την εύρεση του όγκου του διαλύτη που προστέθηκε για να υπολογιστεί η νέα συγκέντρωση (C_1) και ο όγκος (V_1). Το διάλυμα αναδεύεται ώστε να γίνει ομογενές και αναγράφονται οι νέες μετρήσεις.

5.3.5. Καθαρισμός Ιξωδομέτρου

Είναι πολύ σημαντικό να καθαρίζεται το ιξωδόμετρο μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, για το λόγο ότι, αν μείνει στερεό πολυμερές στον τριχοειδή σωλήνα είναι αδύνατον να απομακρυνθεί. Αφού απομακρυνθεί το διάλυμα της τελευταίας μέτρησης, προστίθενται 20ml καθαρού διαλύτη, ο οποίος αναρροφάται με το πουάρ στον τριχοειδή

σωλήνα, όπως γινόταν και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Αφήνεται να αδειάσει ο τριχοειδής σωλήνας, απομακρύνεται ο διαλύτης από το ιξωδόμετρο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο φορές. Έπειτα γεμίζεται με τολουόλιο το ιξωδόμετρο και καλύπτονται οι σωλήνες με αλουμινόχαρτο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

6.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με δύο (2) τεχνικές χαρακτηρισμού.

- Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)
- Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων.

Τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό $\overline{M}_n$ το κατά βάρος $\overline{M}_w$ και οι κατανομές των μοριακών βαρών που υπολογίστηκαν μέσω της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC). Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε το συγκεκριμένο μοριακό χαρακτηρισμό είναι το “PL-GPC 50” από την εταιρία Polymer Laboratories. Ο διαλύτης που αποτελεί την κινητή φάση ήταν το THF και η ταχύτητα ροής 1ml/min. Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις στήλες συνδεδεμένες σε σειρά του τύπου PLgel 5μm mixed-C με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και με πορώδες της τάξης 10^2 - 10^6 Å. Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε με διαλύτη THF στους 35°C και βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα πολυστυρενίου (PS). Επομένως πραγματοποιήθηκε με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό $\overline{M}_n$. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι γνωστοί οι συντελεστές με τους οποίους διαιρείται η τιμή του $\overline{M}_n$ ή $\overline{M}_w$ ώστε να γίνει άμεση σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου στα οποία βασίζεται η βαθμονόμηση της χρωματογραφίας εξαιτίας των διαφορετικών υδροδυναμικών όγκων. Ο διαλύτης του οργάνου είναι το THF οι στήλες είναι τύπου PLgel 5 μm Mixed (300*5nm) καθώς και μία προστήλη PLgel-column guard και η ροή είναι 1 ml/min. Η διάρκεια κάθε μέτρησης είναι 35 λεπτά και η συγκέντρωση των δειγμάτων κυμαίνεται από 0,1-0,5 w/v.

Η τεχνική της SEC είναι μία τεχνική για τον χαρακτηρισμό των μέσων μοριακού βαρών και της κατανομής, του μοριακού βάρους των πολυμερών. Ο διαχωρισμός βασίζεται στο διαφορετικό μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα όπως αυτό εκφράζεται από τον υδροδυναμικό όγκο V_h . Ο χρόνος έκλουσης των μακρομορίων είναι αντιστρόφως ανάλογος του V_h (η του μοριακού βάρους για την ομόλογη σειρά)

Τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν είναι τα εξής:

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και ένα συμμετρικό γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου ABA.

- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,25$
- Τρία (3) δείγματα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,50$

- Δύο (2) δείγματα PS-PI-PS' με $f_{ps}=0,70$
- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS και $f_{ps}=0,80$

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃

- Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,40$
- Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,50$
- Ένα (1) δείγμα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,60$
- Τρία (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,70$
- Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,80$

όπου f_{ps} αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS')

Πίνακας 6.1:. Αποτελέσματα Μοριακού χαρακτηρισμού, μέσω Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

A/A	Τύπος Δείγματος	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	I	$f_{PS+PS'}$	$\varphi_{PS+PS'}$
1	PS-b-PI-b-PS	126.300	132.600	1.05	0,80	0,77
2	PS-b-PI-b-PS'	42.500	44.600	1.05	0,50	0,50
3	PS-b-PI-b-PS'	48.900	51.800	1.06	0,70	0,67
4	PS-b-PI-b-PS'	58.000	60.900	1.05	0,70	0,68
5	PS-b-PI-b-PS'	134.400	139.700	1.04	0,68	0,69
6	PS-b-PI-b-PS'	100.000	104.000	1.04	0,50	0,43
7	PS-b-PI-b-PS'	100.200	105.200	1.05	0,50	0,45
8	PS-b-PI-b-PS'	111.800	115.150	1.06	0,40	0,84
9	P-b-PI-b-PS'	141.800	151.700	1.07	0,25	0,23
10	PS-b-PI-b-PS'	152.500	157.000	1.03	0,60	0,58
11	PS-b-PS-b-PS'	196.600	202.500	1.03	0,51	0,52
12	PS-b-PI-b-PS'	228.000	237.100	1.04	0,40	0,42
13	PS-(PI-b-PS') ₂	124.400	131.900	1.06	0,60	0,82
14	PS-(PI-b-PS') ₂	143.000	148.800	1.04	0,70	0,71
15	PS-(PI-b-PS') ₂	243.000	255.150	1.05	0,42	0,42
16	PS-(PI-b-PS') ₃	207.000	213.000	1.03	0,53	0,52
17	PS-(PI-b-PS') ₃	281.500	292.800	1.04	0,40	0,41

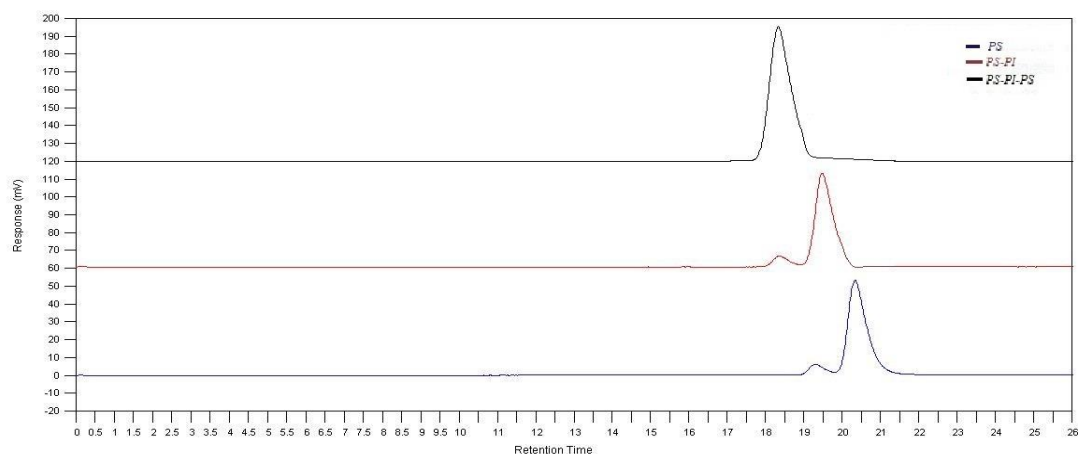
6.2. Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Όλα τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών εφοδιασμένη με ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (RI) και σκέδασης φωτός λείζερ δύο γωνιών (DALLS) από όπου προκύπτουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα μέσα μοριακά βάρη $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$, I (κατανομή μοριακών βαρών). Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον συγκεκριμένο μοριακό χαρακτηρισμό είναι το “PL-GPC 50” από την εταιρία Polymer Laboratories. Ο διαλύτης που αποτελεί την κινητή φάση ήταν το τετραϋδροφουράνιο (THF) και η ταχύτητα ροής 1ml/min. Χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε περίπτωση τρεις στήλες συνδεδεμένες σε σειρά του τύπου PLgel 5μm mixed-C με πορώδες υλικό δικτυωμένο πολυστυρένιο και με πορώδες διαστάσεων 10^2 - 10^6 Å.

Ο χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF) στους 35°C και η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα πολυστυρενίου (PS) (με $\bar{M}_p$ που κυμαίνεται από 580 g/mol έως 3,000,000g/mol). Επομένως προσδιορίστηκε με ακρίβεια το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό. Με βάση τη βιβλιογραφία είναι γνωστοί οι συντελεστές σύμφωνα με τους οποίους διαιρείται η τιμή του $\bar{M}_n$ ώστε να γίνει άμεση σύγκριση με τα πρότυπα πολυστυρενίου στα οποία βασίζεται η βαθμονόμηση της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), εξαιτίας της διαφοράς στον υδροδυναμικό όγκο. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής με τον οποίο διαιρείται το $\bar{M}_n$ με βάση τον αριθμό κατάταξης από τον παραπάνω πίνακα 6.1. για τα πρώτα επτά (7) δείγματα ισούται με 1,15 και για τα επόμενα δέκα (10) δείγματα ισούται με 1,25.

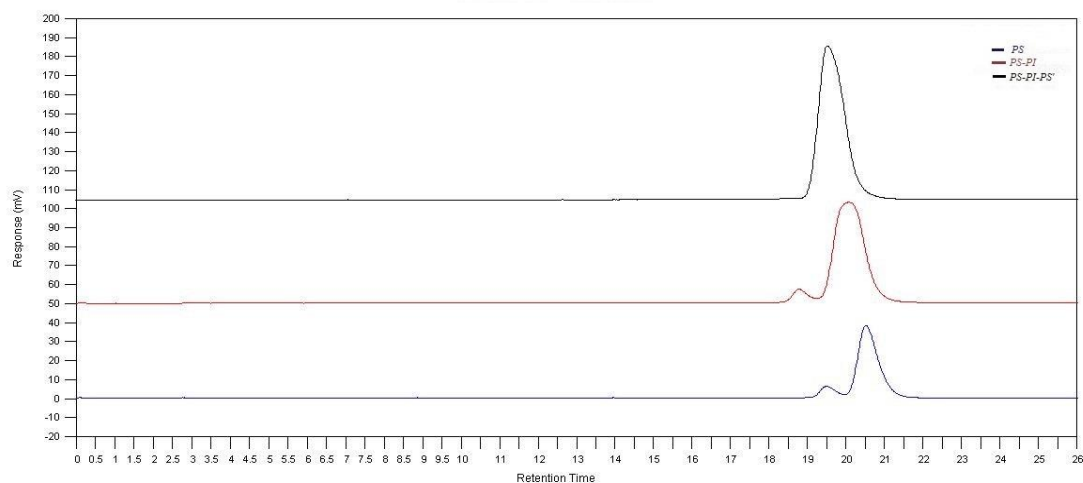
Ακολουθούν τα χρωματογραφήματα από την SEC για τον σύνολο των δεκαεπτά (17) δειγμάτων.

Δείγμα 1- Συμμετρικό Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS



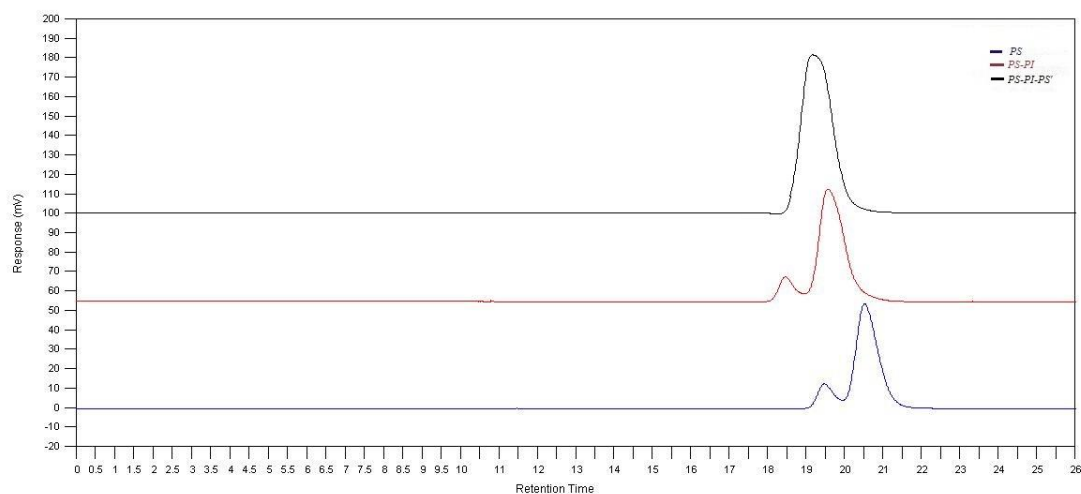
Σχήμα 6.1.: Χρωματογραφήματα SEC του PS (μπλε), PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS (μαύρο), δείγμα 1 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 2-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



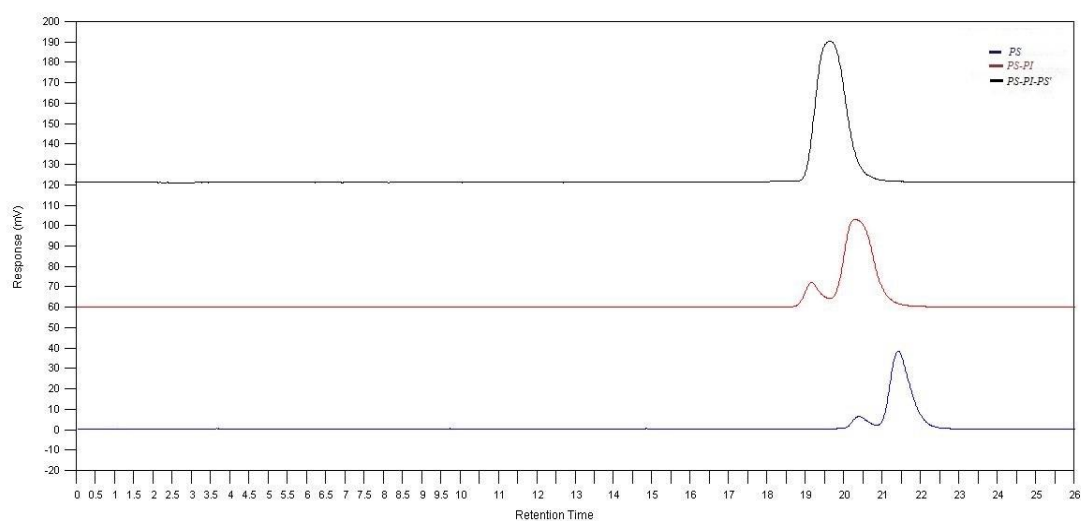
Σχήμα 6.2.: Χρωματογραφήματα SEC του PS (μπλε), PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μαύρο) δείγμα 2 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 3-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-*b*-PI-*b*-PS'



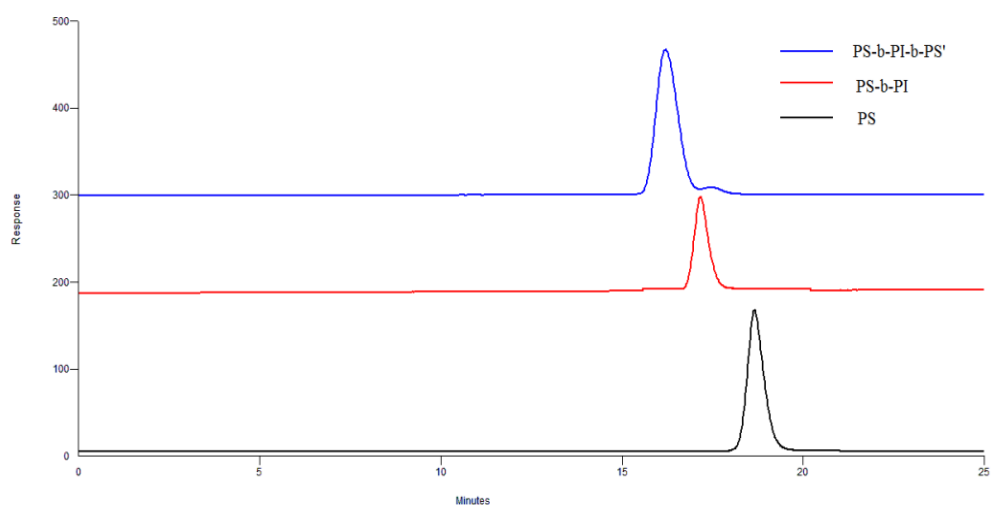
Σχήμα 6.3.: Χρωματογραφήματα SEC του PS(μπλε), PS-*b*-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς PS-*b*-PI-*b*-PS' (μαύρο), δείγμα 3 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 4-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-*b*-PI-*b*-PS'



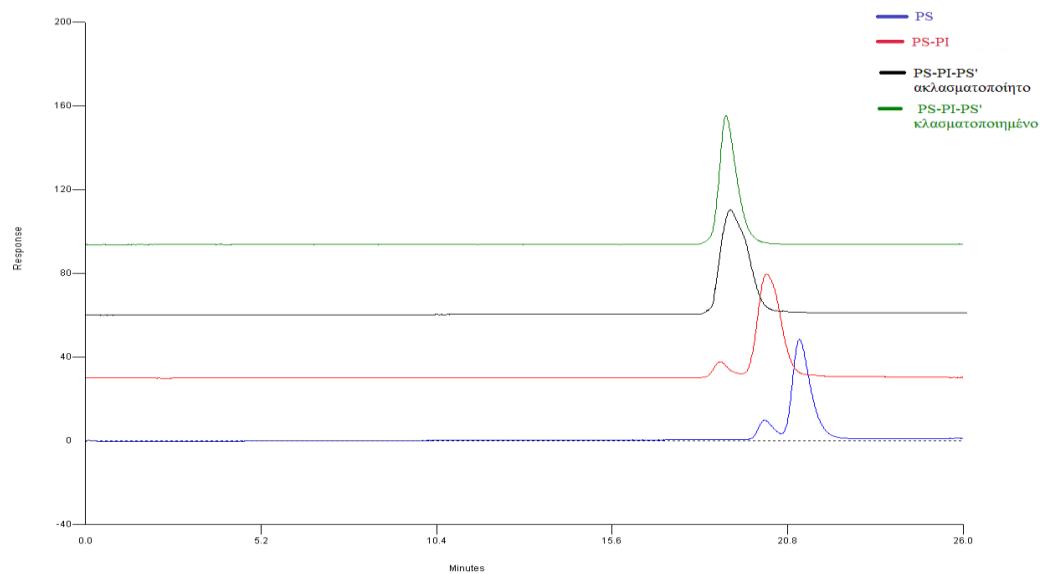
Σχήμα 6.4.: Χρωματογραφήματα SEC του PS (μπλε), PS-*b*-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισταδιακού συμπολυμερούς PS-*b*-PI-*b*-PS' (μαύρο), δείγμα 4 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 5- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



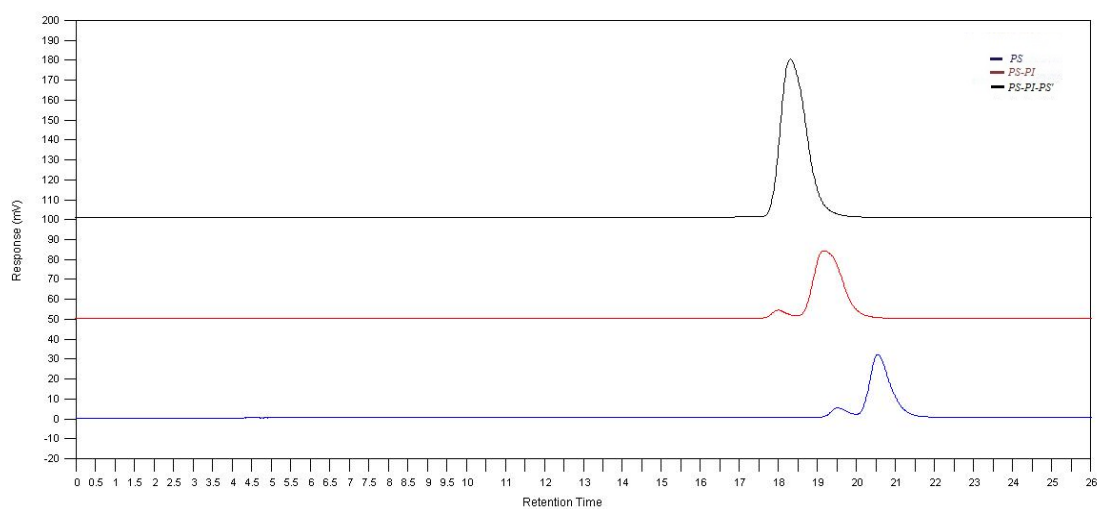
Σχήμα 6.5: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) δείγμα 5 του πίνακα 6.1

Δείγμα 6-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



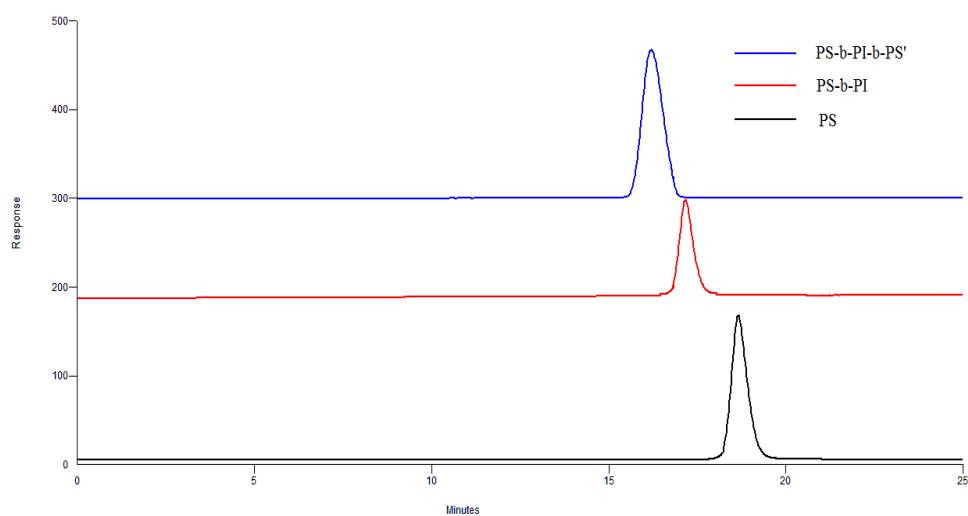
Σχήμα 6.6.: Χρωματογραφήματα SEC του PS (μπλε), PS-b-PI (κόκκινο), του ακλασματοποίητου τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μαύρο) και του κλασματοποιημένου PS-b-PI-b-PS' (πράσινο), δείγμα 6 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 7- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



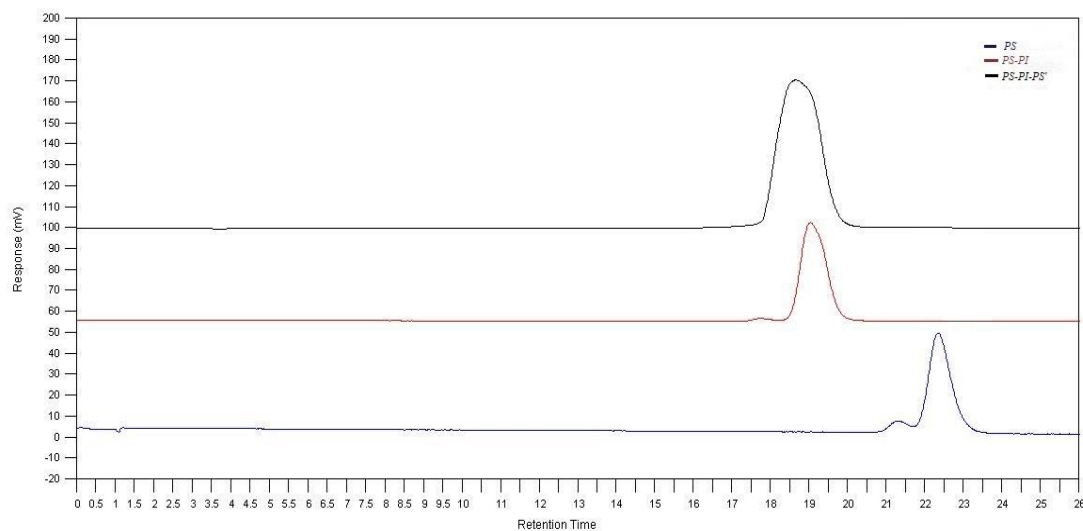
Σχήμα 6.7.: Χρωματογραφήματα SEC του PS (μπλε), PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τριυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μαύρο) δείγμα 7 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 8- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



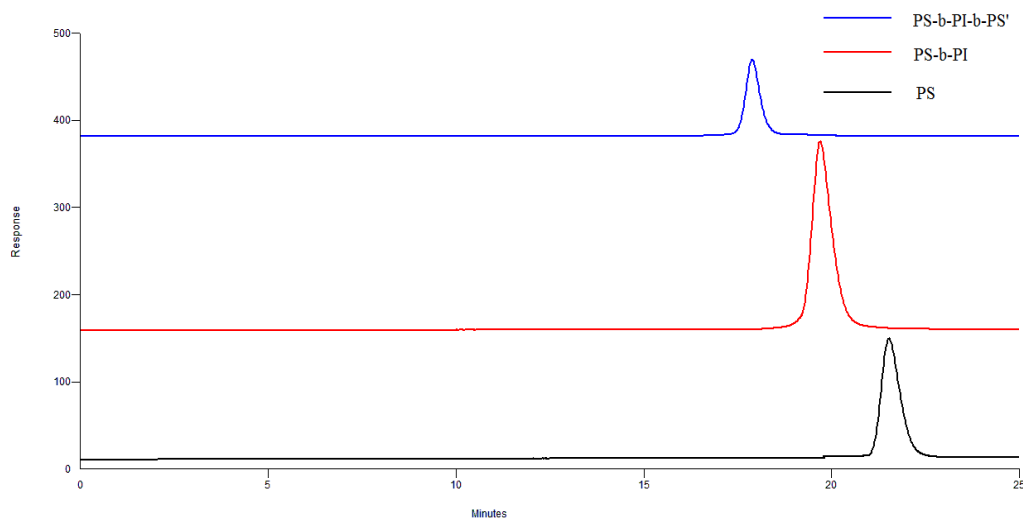
Σχήμα 6.8.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τριυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) δείγμα 8 του πίνακα 6.1

Δείγμα 9- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



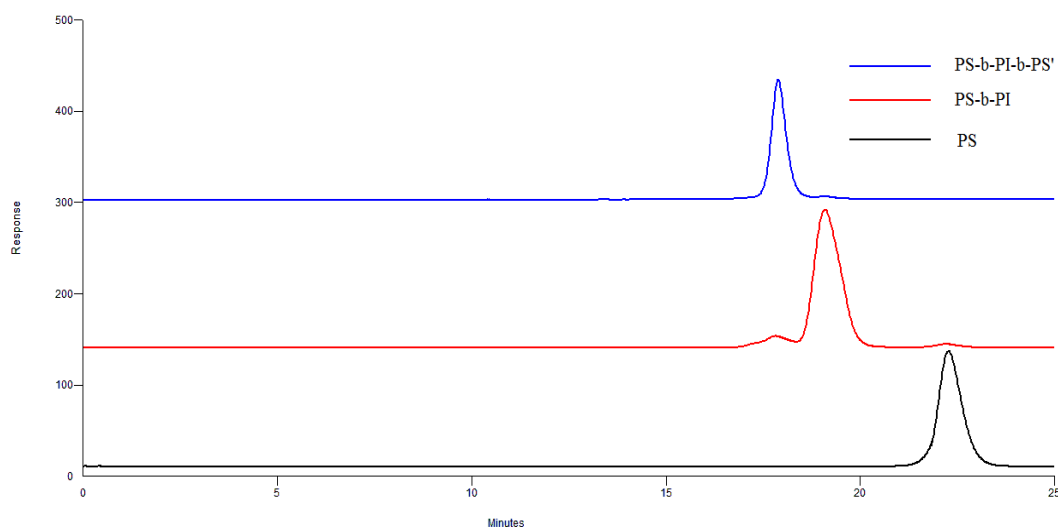
Σχήμα 6.9.: Χρωματογραφήματα SEC του PS (μπλε), PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τριυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μαύρο), δείγμα 9 του πίνακα 6.1

Δείγμα 10- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



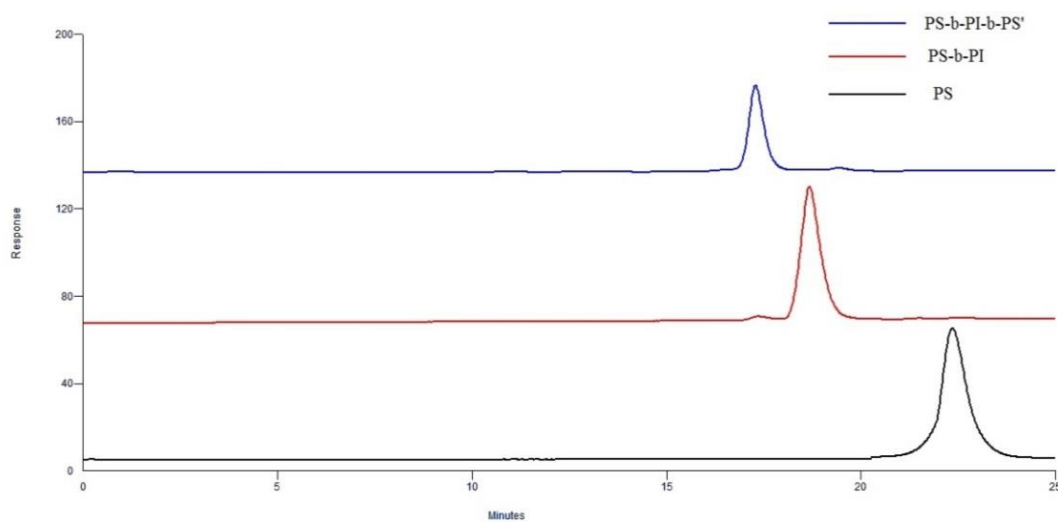
Σχήμα 6.10.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τριυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) δείγμα 10 του πίνακα 6.1

Δείγμα 11- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



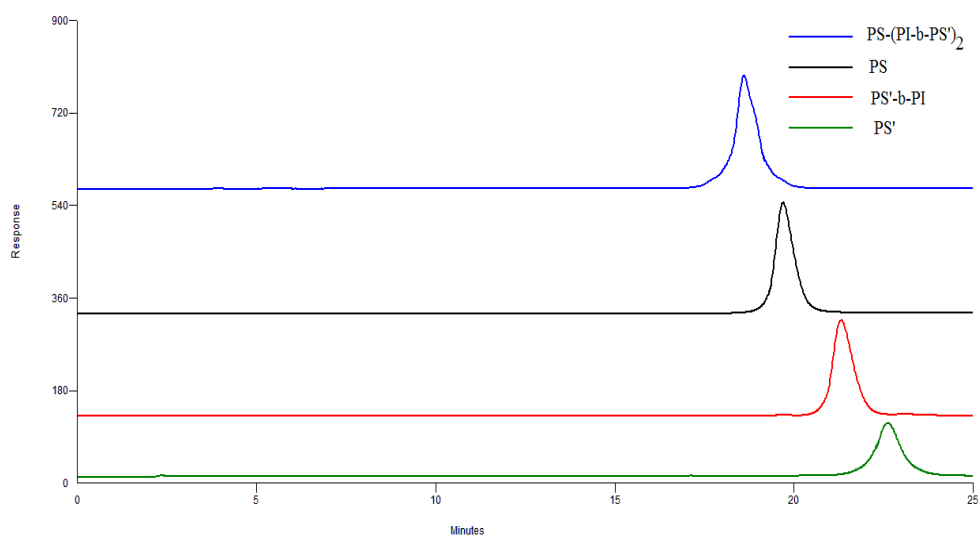
Σχήμα 6.11.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε) δείγμα 11 του πίνακα 6.1

Δείγμα 12- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'



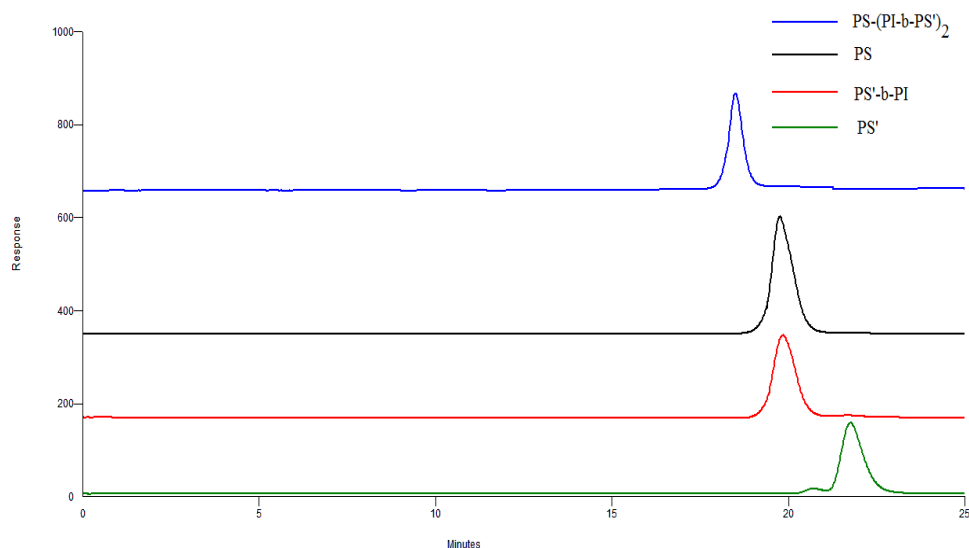
Σχήμα 6.12.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), κλάδου PS-b-PI (κόκκινο) και του τελικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS' (μπλε), δείγμα 12 του πίνακα 6.1.

Δείγμα 13- Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂



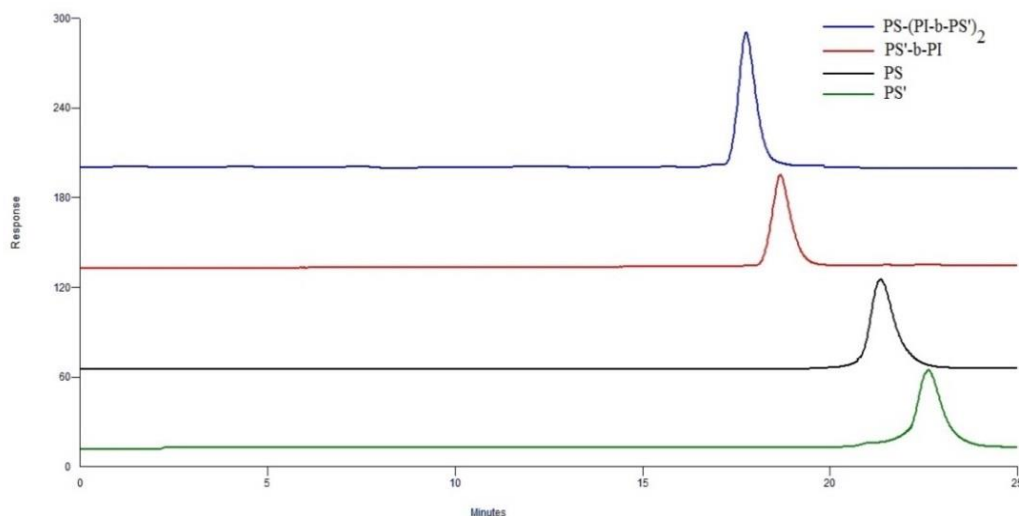
Σχήμα 6.13.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του διςσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το CH₃SiCl₃ και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')₂ (μπλε) δείγμα 13 του πίνακα 6.1

Δείγμα 14- Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂



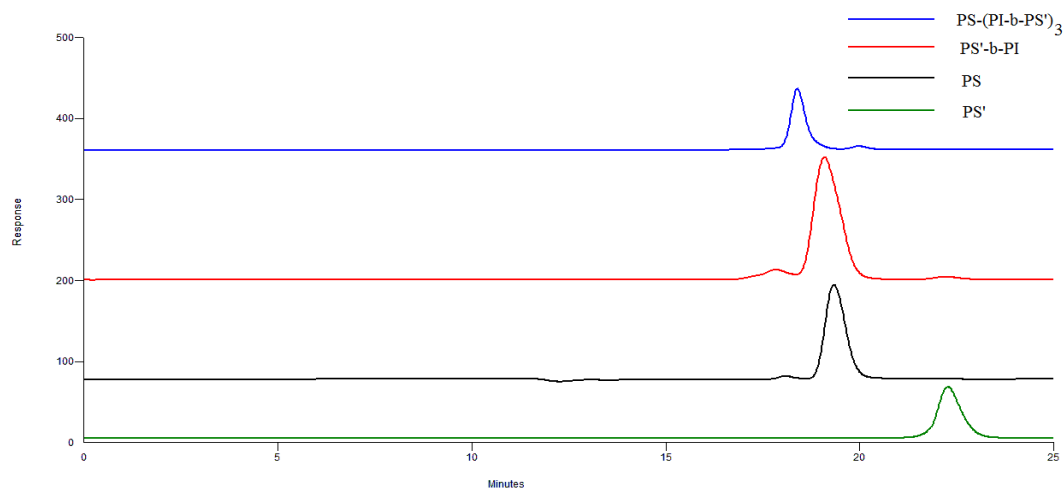
Σχήμα 6.14.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του διςσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το CH₃SiCl₃ και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')₂ δείγμα 14 του πίνακα 6.1

Δείγμα 15- Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂



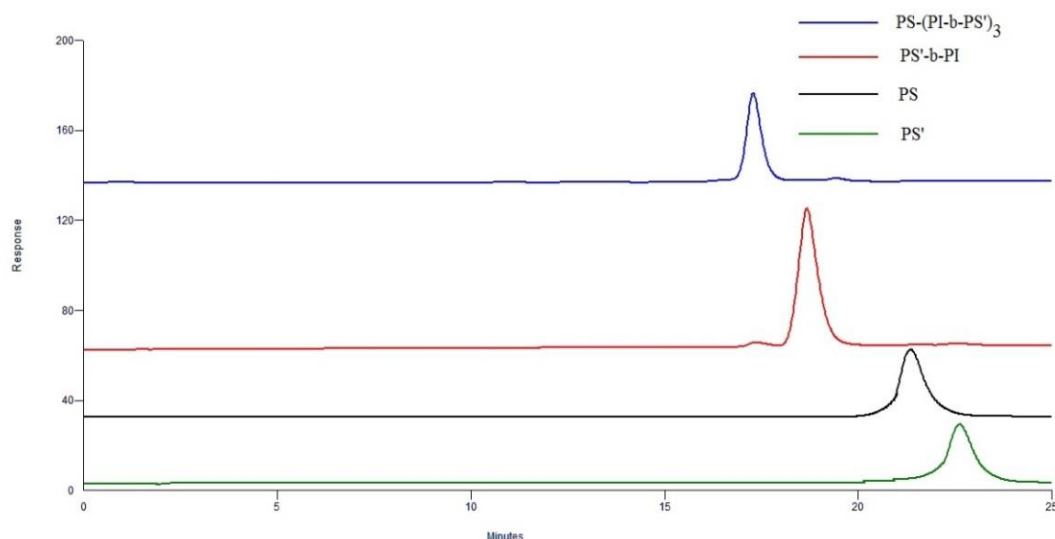
Σχήμα 6.15:Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το CH₃SiCl₃ και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')₂ (μπλε) δείγμα 15 του πίνακα 6.1

Δείγμα 16- Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₃



Σχήμα 6.16:Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το SiCl₄ και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')₃ δείγμα 16 του πίνακα 6.1

Δείγμα 17- Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₃



Σχήμα 6.17.: Χρωματογραφήματα SEC του αρχικού PS (μαύρο), του PS' (πράσινο), του δισυσταδικού κλάδου PS'-b-PI (κόκκινο) που συζεύχθηκε με το αρχικό PS κατόπιν αντίδρασης με το SiCl₄ και του τελικού μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς του τύπου PS-(PI-b-PS')₃ (μπλε) δείγμα 17 του πίνακα 6.1

Από τα παραπάνω χρωματογραφήματα, προκύπτουν σημαντικές παρατηρήσεις. Αριθμός κατάταξης δειγμάτων με βάση τον Πίνακα 6.1. Τα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή τα χρωματογραφήματα του τελικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS ή PS-b-PI-b-PS' εμφανίζονται σε μικρότερο χρόνο έκλουσης σε σχέση με το αρχικό ομοπολυμερές PS και τα δισυσταδικά συμπολυμερή (PS-b-PI). Ο μικρότερος χρόνος έκλουσης αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο και επομένως σε αύξηση του μέσου μοριακού βάρους κατά την προσθήκη της δεύτερης ποσότητας στυρενίου μετά την επιτυχή σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών (χρωματογραφήματα κόκκινου χρώματος σε όλες τις περιπτώσεις). Ακόμα, παρατηρείται ότι στα χρωματογραφήματα του πρώτου κλάδου (PS) καθώς και του συμπολυμερούς PS-b-PI εμφανίζεται μια μικρή κορυφή στα αριστερά η οποία αντιστοιχεί στην εμφάνιση διμερών. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών του πρώτου κλάδου και του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI λαμβάνει χώρα μερική απενεργοποίηση ενεργών κέντρων με σχηματισμό διμερών.

Τα χρωματογραφήματα που αντιστοιχούν στα τρισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI-b-PS και PS-b-PI-b-PS' εμφανίζουν μία και μοναδική κορυφή εξαιτίας του ελεγχόμενου τρόπου τερματισμού των τελικών τρισυσταδικών συμπολυμερών.

Για όλα τα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή τα χρωματογραφήματα του τελικού συμπολυμερούς PS-b-PI-b-PS ή PS-b-PI-b-PS' εμφανίζονται σε μικρότερο χρόνο έκλουσης σε σχέση με το αρχικό ομοπολυμερές PS και τα δισυσταδικά συμπολυμερή (PS-b-

PI) που αποτελούν τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης ανιοντικού πολυμερισμού μέσω της διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Ο μικρότερος χρόνος έκλουσης αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο και επομένως σε αύξηση του μέσου μοριακού βάρους κατά την προσθήκη της δεύτερης ποσότητας στυρενίου μετά την επιτυχή σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών (χρωματογραφήματα κόκκινου χρώματος σε όλες τις περιπτώσεις). Ακόμα, παρατηρείται ότι στα χρωματογραφήματα του πρώτου κλάδου (PS) καθώς και του συμπολυμερούς PS-b-PI εμφανίζεται μια μικρή κορυφή στα αριστερά η οποία αντιστοιχεί στην εμφάνιση διμερούς. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών του πρώτου κλάδου και του ενδιάμεσου δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI λαμβάνει χώρα μερική απενεργοποίηση ενεργών κέντρων με σχηματισμό διμερών.

Τα χρωματογραφήματα που αντιστοιχούν στα τρισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI-b-PS και PS-b-PI-b-PS' εμφανίζουν μία και μοναδική κορυφή εξαιτίας του ελεγχόμενου τρόπου τερματισμού των τελικών τρισυσταδικών συμπολυμερών.

Τα χρωματογραφήματα των οποίων οι καμπύλες εμφανίζονται συμμετρικές με μικρό εύρος, επιδεικνύει την στενή κατανομή μοριακών βαρών.

6.3. Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων

Η σχέση ανάμεσα στο εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος μπορεί να εκφραστεί κυρίως από την εξίσωση Mark-Houwink $[\eta]=kM^a$, όπου παράμετροι k και a σταθερές που για μεγάλο συστημάτων βρίσκονται στο Polymer Handbook. Παρουσιάζονται οι μέθοδοι προσδιορισμού του εσωτερικού ιξώδους του πολυμερούς, $[\eta]$ και οι σχέσεις του με τον συντελεστή μοριακής επεκτατικότητας, α , τον υδροδυναμικό όγκο V_h και την γυροσκοπική ακτίνα R_g (Θεωρία Fox- Flory).

Δημιουργούμε πρώτα ένα πίνακα των μεγεθών c , χρόνο(sec) η_t , η_{sp}/c και $\ln \eta_t/c$. Τοποθετούμε στο ίδιο διάγραμμα τις καμπύλες του η_{sp}/c και $\ln \eta_t/c$ συνάρτηση του C . Από την κοινή και στις δύο καμπύλες τεταγμένη επί την αρχή προσδιορίζουμε το $[\eta]$ και από τις κλίσεις, τις σταθερές k (Huggins) και K (Kraemer). Συγκρίνουμε με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Με βάση την τιμή του $[\eta]$, υπολογίζεται η μέση ιξωδομετρική μάζα, M_v του μελετώμενου πολυμερούς. Χρησιμοποιείται η εξίσωση MHS για την γυροσκοπική ακτίνα των μακρομορίων. Έπειτα υπολογίζεται η μέση απόσταση από άκρο σε άκρο. Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι τα εξής:

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και ένα συμμετρικό γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου ABA.

- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,25$
- Τρία (3) δείγματα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,50$
- Δύο (2) δείγματα PS-PI-PS' με $f_{ps}=0,70$
- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS και $f_{ps}=0,80$

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃

- Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,40$
- Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,50$
- Ένα (1) δείγμα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,60$
- Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,70$
- Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,80$
όπου f_{ps} αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS')

Παρακάτω αναγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων, για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

➤ Δείγμα 1- Συμμετρικό Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS

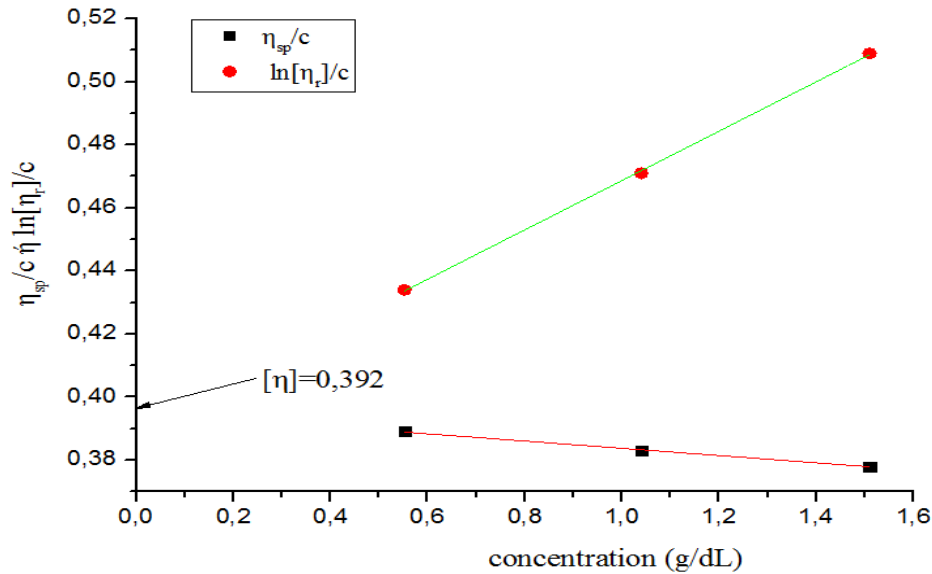
Για το δείγμα 1, γραμμικό συμμετρικό συμπολυμερές PS-PI-PS', λήφθηκαν για διάφορες συγκεντρώσεις οι παρακάτω χρόνοι βάση των ποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6.2. Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για δείγμα 1.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
1,510	361,2	1,77	0,77	0,570	0,378	0,509
1,040	304,2	1,49	0,49	0,398	0,383	0,469
0,552	254,4	1,24	0,24	0,215	0,389	0,431

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,997 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,392$ dL/g.



Σχήμα 6.18. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln \eta_r/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c \quad (\text{Εξίσωση 6.1 και 6.2})$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,395 - 0,011c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,390 + 0,0782c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = -0,073$ και $K_K = 0,514$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,441$ τιμή με σχετικά μεγάλη απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς. Η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί σε πειραματικό σφάλμα

Η τιμή της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\left\langle \overline{S}^2 \right\rangle^{3/2} = \frac{[\eta] \overline{M}_w}{\Phi} \quad (\text{Εξίσωση 6.3})$$

Όπου Φ η σταθερά Flory και ισούται με $2,5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ και $\overline{M}_w$ το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος από τη χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), και βρέθηκε

$\overline{M}_w = 132.000 \text{ g/mol}$,. Από επίλυση συνεπάγεται η τιμή της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας:

$$\left\langle \overline{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 27,49 \text{ nm}$$

Εφόσον έχει υπολογιστεί η μέση γυροσκοπική ακτίνα προσδιορίζεται η μέση απόσταση από άκρο σε άκρο με την παρακάτω σχέση:

$$\left\langle r^2 \right\rangle^{1/2} = \sqrt{6} \left\langle s^2 \right\rangle^{1/2} \quad (\text{Εξίσωση 6.4})$$

Τα αποτελέσματα της μέσης απόστασης από άκρο σε άκρο παρατίθενται συνοπτικά, για όλα τα δείγματα, στους Πίνακες 6.19-6.20.

➤ **Δείγμα 2-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

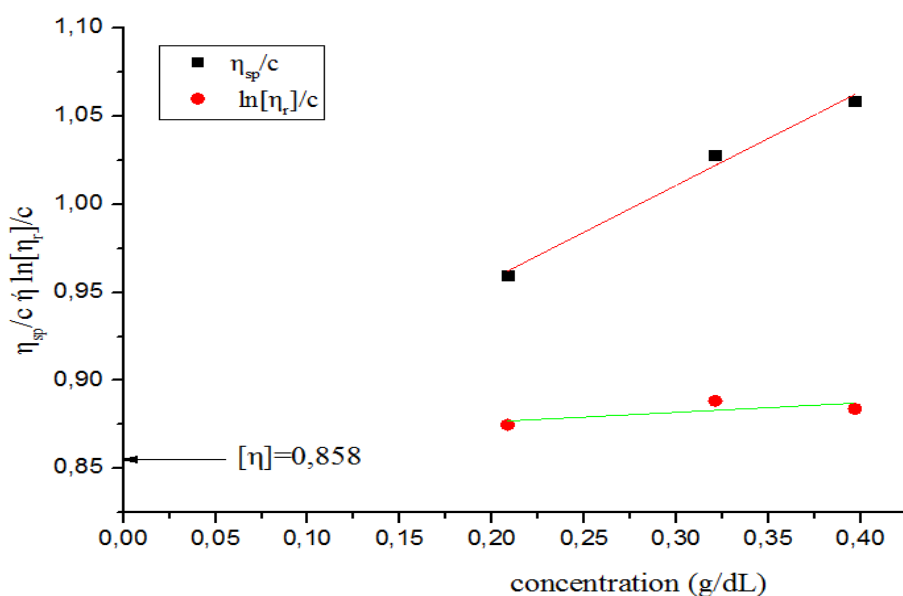
Για το δείγμα 2, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 2.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,400	316,8	1,55	0,55	0,438	1,053	0,857
0,342	303,0	1,48	0,48	0,392	1,022	0,858
0,225	260,4	1,27	0,27	0,239	0,951	0,854

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,994 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,858\text{dL/g}$.



Σχήμα 6.19.: Τοπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \text{ και } \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,851 + 0,532c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,865 - 0,176c$$

Κλίση της ευθείας Huggins= $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer= $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,734$ και $K_K = -0,235$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,499$ πολύ κοντά από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S^2} \right\rangle^{1/2} = 24,82 \text{ nm}$$

➤ Δείγμα 3-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'

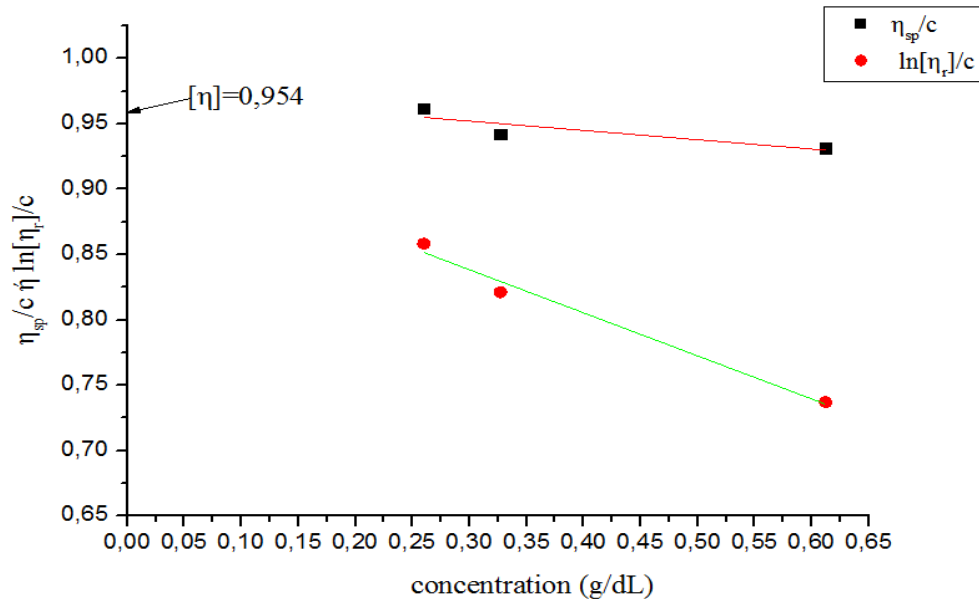
Για το δείγμα 3, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα3.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,648	319,2	1,570	0,570	0,98	0,931	0,737
0,342	267,0	1,308	0,308	0,822	0,941	0,821
0,256	255,6	1,250	0,250	0,8523	0,961	0,858

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,997 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,954 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.20.: Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C . Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,973 + 0,521 c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,937 - 0,070 c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,550$ και $K_K = -0,079$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,471$ υπάρχει μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 27,03 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 4- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

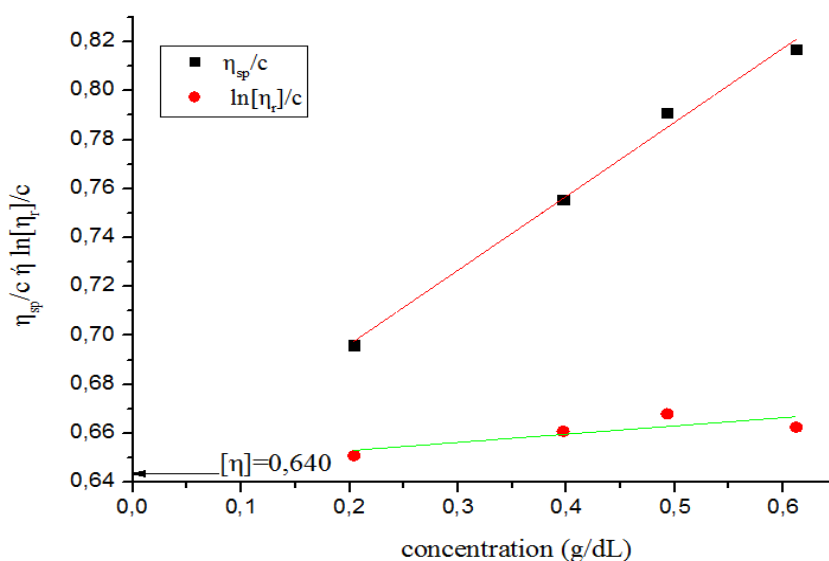
Για το δείγμα 4, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6.5. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 4.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,602	331,2	1,6	0,6	0,470	0,819	0,658
0,491	313,8	1,53	0,53	0,425	0,793	0,663
0,401	301,8	1,47	0,47	0,385	0,752	0,661
0,203	253,8	1,24	0,24	0,2151	0,662	0,649

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,989 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,640$ dL/g.



Σχήμα 6.21.: Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \text{ και } \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,635 + 0,302c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,646 - 0,109c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,749$ και $K_K = -0,251$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,498$ πολύ κοντά από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς. Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 24,98 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 5-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

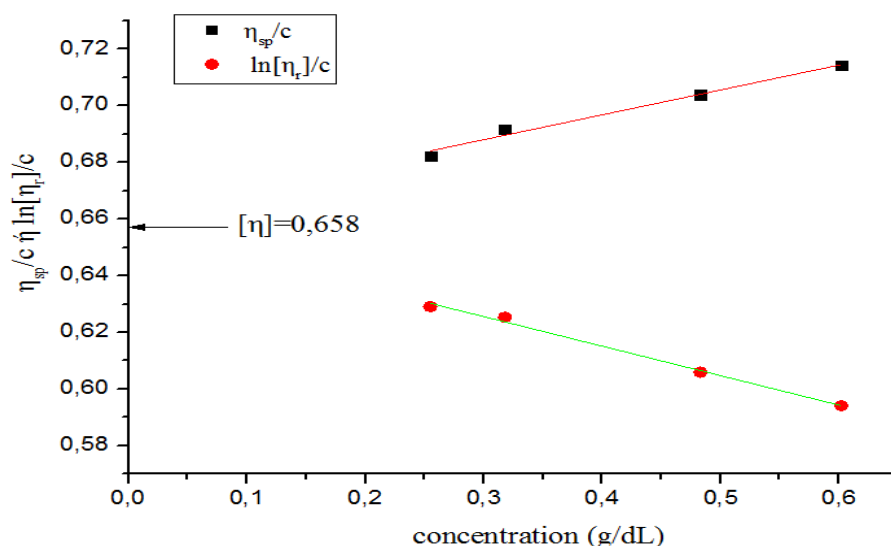
Για το δείγμα 5, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6.6. Αποτελέσματα ιζοδομετρίας για δείγμα 5.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,610	91,2	1,40	0,40	0,336	0,712	0,580
0,497	84,6	1,30	0,30	0,262	0,702	0,603
0,303	79,8	1,26	0,26	0,231	0,695	0,622
0,250	77,4	1,22	0,22	0,198	0,683	0,631

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,979 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,658$ dL/g.



Σχήμα 6.22.: Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,661 + 0,315c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,656 - 0,104c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,722$ και $K_K = -0,241$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,481$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 29,75 \text{ nm}$$

➤ Δείγμα 6-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'

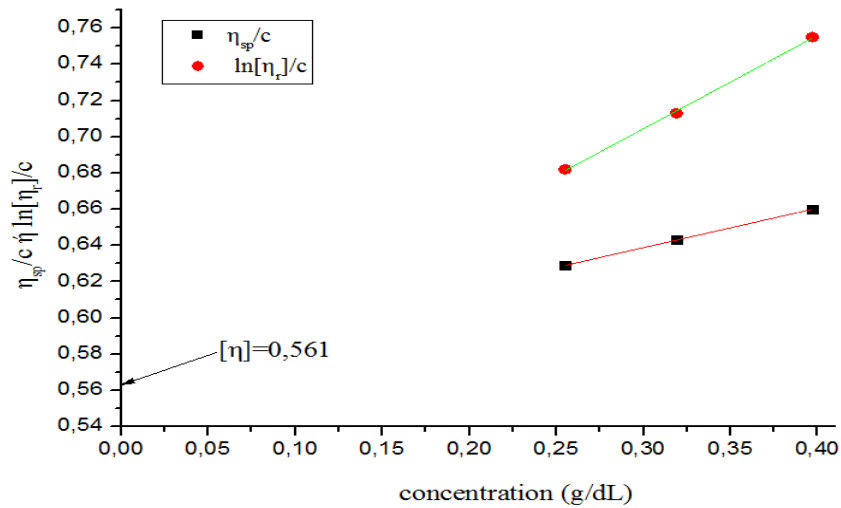
Για το δείγμα 6, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.7. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 6.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	ln(η_r)	η_{sp}/c	ln(η_r)/c
0,400	82,2	1,300	0,300	0,262	0,660	0,775
0,315	77,4	1,228	0,228	0,205	0,640	0,713
0,255	74,0	1,174	0,174	0,160	0,629	0,680

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,999 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,561 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.23. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,573 + 0,326c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,549 - 0,151c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,993$ και $K_K = -0,501$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,492$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 28,57 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 7-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

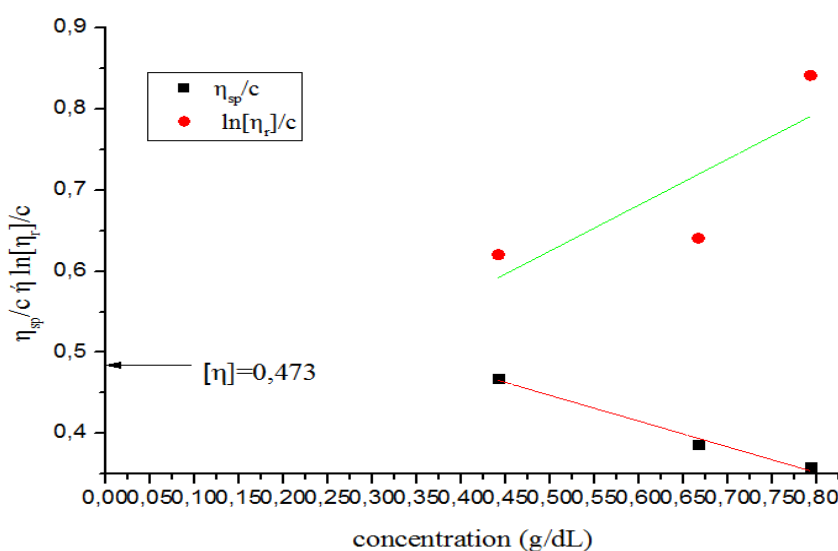
Για το δείγμα 7, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6.8. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 7

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,793	272,4	1,330	0,330	0,285	0,416	0,821
0,667	264,0	1,294	0,294	0,257	0,435	0,602
0,442	252,0	1,230	0,230	0,207	0,447	0,602

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,769 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,473$ dL/g.



Σχήμα 6.24.: Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,606 + 0,317c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,341 - 0,350c$$

Κλίση της ευθείας Huggins= $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer= $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,863$ και $K_K = -0,387$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,473$ τιμή με σχετικά μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 27,10 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 8-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

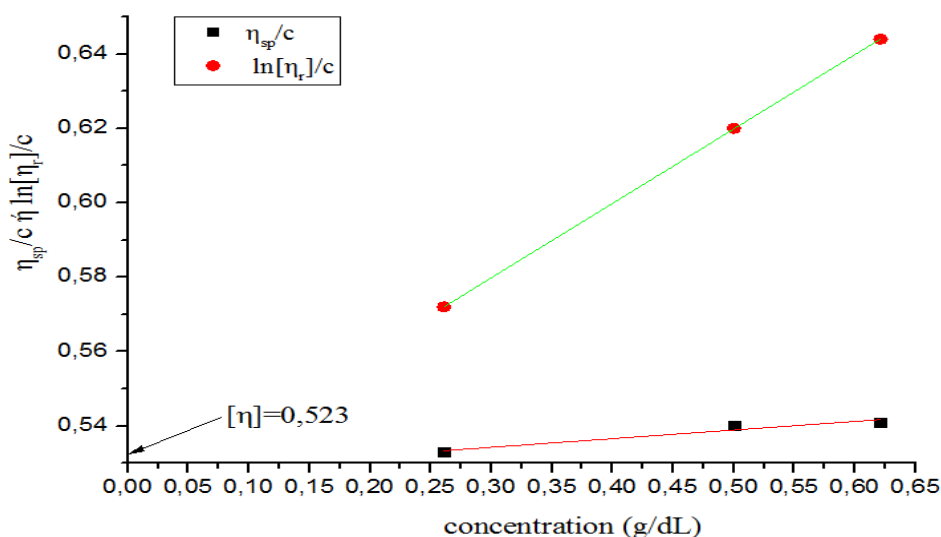
Για το δείγμα 8, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.9. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 8.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,621	88,8	1,400	0,400	0,336	0,541	0,644
0,500	82,8	1,310	0,310	0,200	0,540	0,620
0,261	72,6	1,150	0,150	0,139	0,533	0,572

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,951 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,523 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.25. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,527 + 0,159c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,519 - 0,022c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,574$ και $K_K = -0,081$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,493$ πολύ κοντά από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 28,88 \text{ nm}$$

➤ Δείγμα 9- Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'

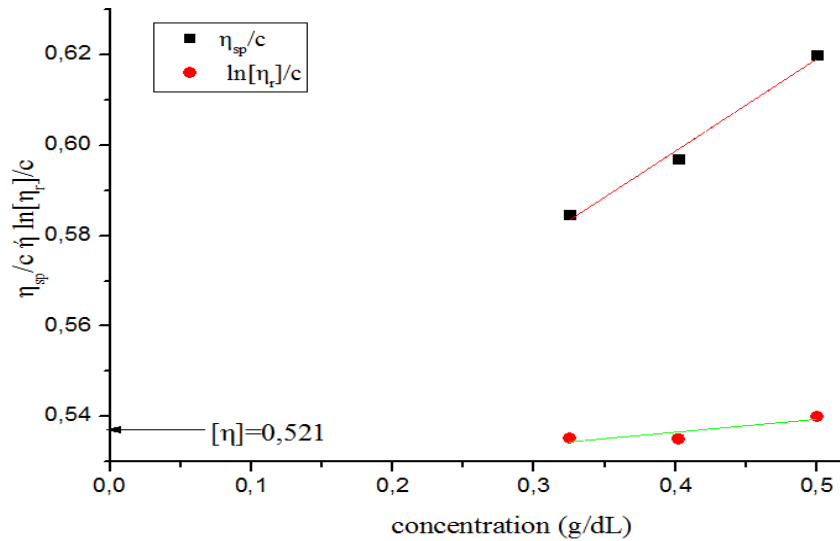
Για το δείγμα 9, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6.10. Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για δείγμα 9.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	ln(η_r)	η_{sp}/c	ln(η_r)/c
0,500	259,8	1,27	0,27	0,239	0,619	0,540
0,404	253,8	1,24	0,24	0,215	0,594	0,538
0,327	248,3	1,21	0,21	0,190	0,582	0,527

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,994 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,521 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.26.:Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,517 + 0,203c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,525 - 0,080c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,760$ και $K_K = -0,290$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,470$ σχετικά μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S^2} \right\rangle^{1/2} = 31,61 \text{ nm}$$

➤ Δείγμα 10-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'

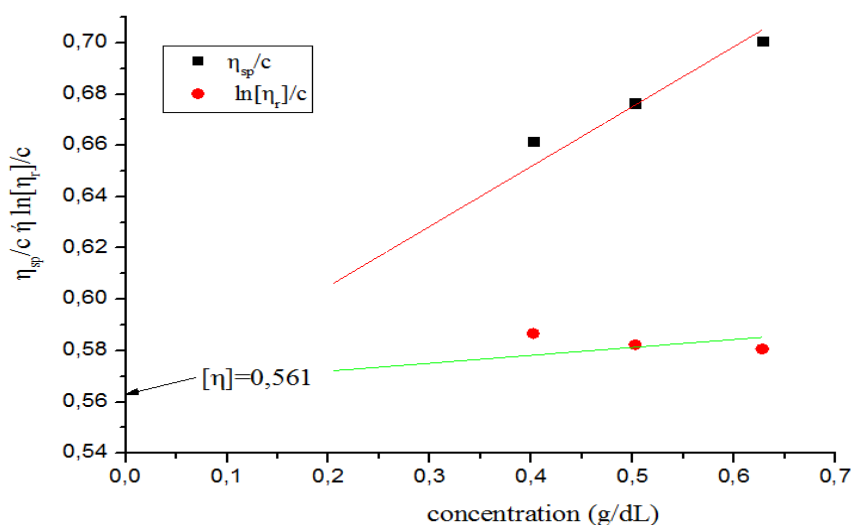
Για το δείγμα 10, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.11. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 10

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,632	265,2	1,300	0,300	0,292	0,697	0,573
0,500	258,0	1,260	0,260	0,231	0,672	0,567
0,400	252,6	1,230	0,230	0,207	0,661	0,582

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,899 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,561$ dL/g.



Σχήμα 6.27. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,558 + 0,233c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,565 - 0,083c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,749$ και $K_K = -0,260$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,489$ πολύ κοντά από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 32,78 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 11-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

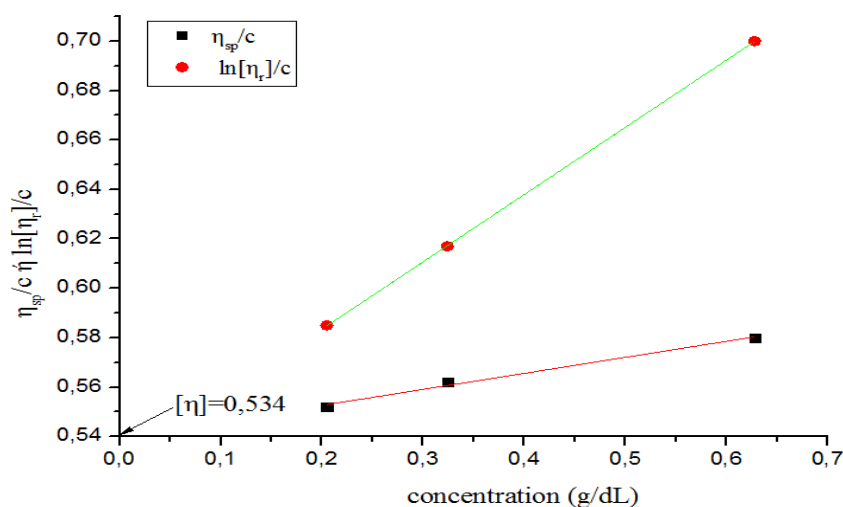
Για το δείγμα 11, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.12. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 11.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,628	91,2	1,440	0,440	0,364	0,580	0,700
0,324	76,2	1,200	0,200	0,182	0,562	0,617
0,205	70,8	1,120	0,120	0,113	0,552	0,585

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,992 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,534$ dL/g.



Σχήμα 6.28. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \text{ και } \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,539 + 0,175c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,529 - 0,030c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,603$ και $K_K = -0,107$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,496$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S^2} \right\rangle^{1/2} = 35,10 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 12-Ασύμμετρο Γραμμικό Συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS'**

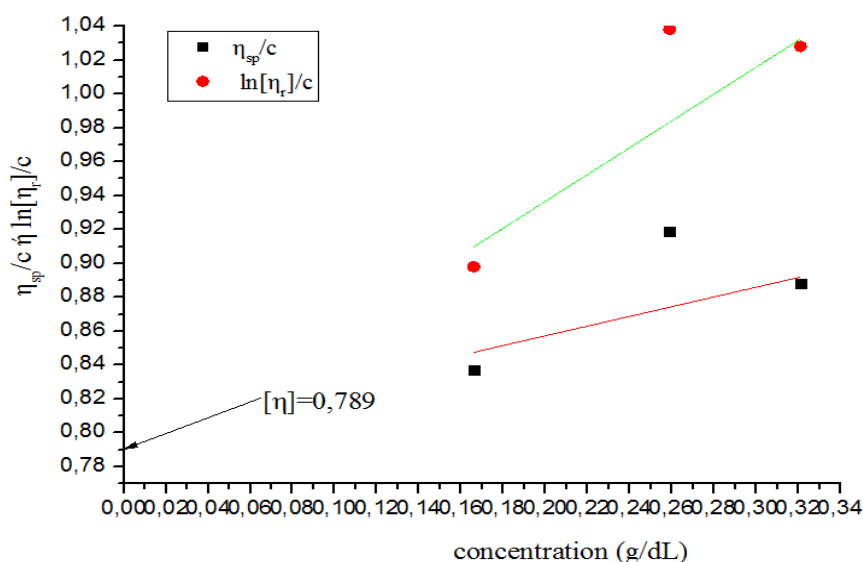
Για το δείγμα 12, ασύμμετρο γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI-b-PS', λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.13. Αποτελέσματα ιξωδομετρίας για δείγμα 12.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,321	84,0	1,33	0,33	0,285	0,888	1,028
0,259	80,4	1,27	0,27	0,239	0,919	1,038
0,166	73,0	1,15	0,15	0,139	0,837	0,898

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,809 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,789 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.29. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C . Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,800 + 0,348c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,778 - 0,028c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,543$ και $K_K = -0,046$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,497$ πολύ κοντά από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S^2} \right\rangle^{1/2} = 42,13 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 13- Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂**

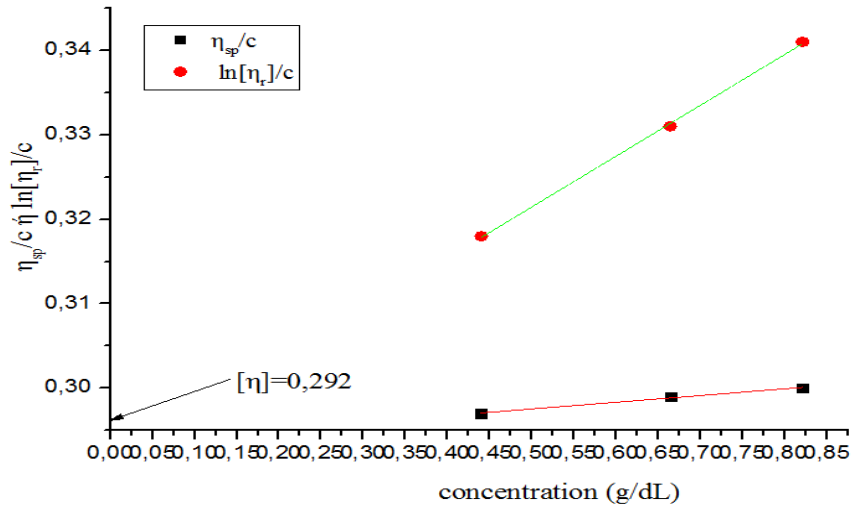
Για το δείγμα 13, μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂ λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.14. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 13

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	ln(η_r)	η_{sp}/c	ln(η_r)/c
0,821	81,0	1,28	0,280	0,246	0,300	0,341
0,664	77,4	1,22	0,220	0,198	0,299	0,331
0,440	72,0	1,14	0,140	0,131	0,297	0,318

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,991 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,292 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.30.: Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30^0C . Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,293 + 0,050c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,291 - 0,009c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,588$ και $K_K = -0,107$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,481$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 23,81 \text{ nm}$$

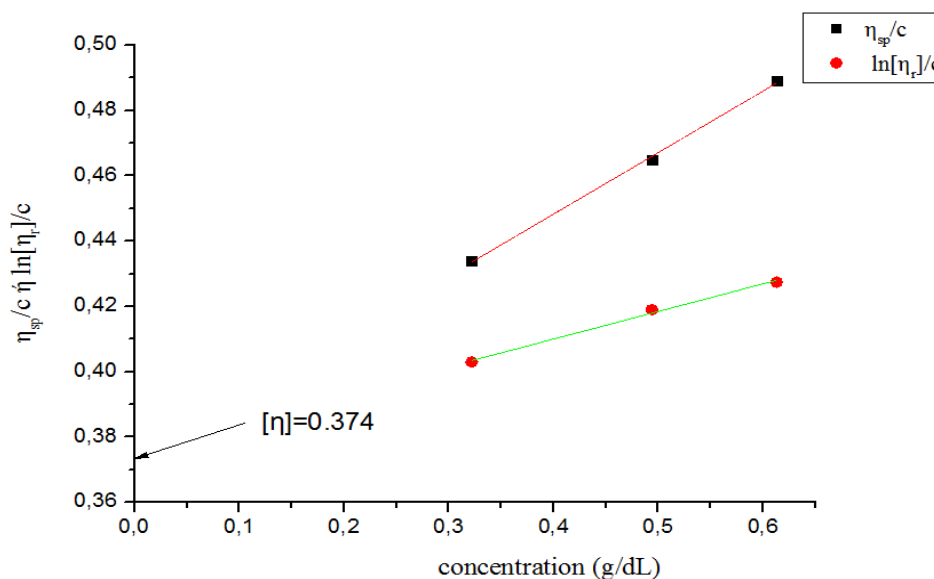
➤ **Δείγμα 14-Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂**

Για το δείγμα 14, μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂, λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.15. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 14.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,613	83,4	1,30	0,30	0,262	0,489	0,421
0,494	78,6	1,24	0,24	0,215	0,464	0,418
0,322	72,6	1,15	0,15	0,139	0,434	0,403

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C. Η γραμμικότητα είναι 0,998 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,374$ dL/g.



Σχήμα 6.31. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,372 + 0,188c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,376 - 0,125c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 1,362$ και $K_K = -0,886$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,476$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας ,από λύση της Εξίσωσης 6.3,ισούται με:

$$\left\langle \overline{S^2} \right\rangle^{1/2} = 28,13 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 15-Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂**

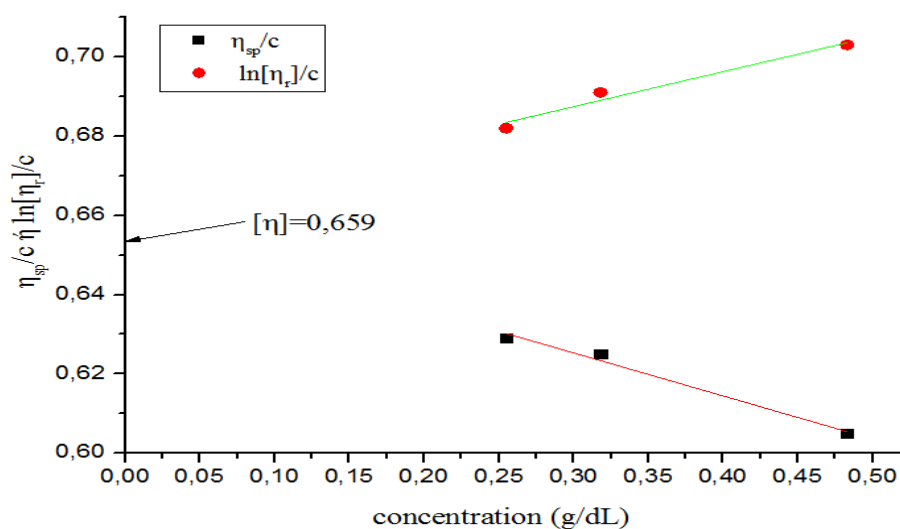
Για το δείγμα 15, μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₂, λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάσει των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.16. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 15.

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,483	85,0	1,340	0,340	0,292	0,605	0,703
0,318	77,0	1,220	0,220	0,198	0,625	0,691
0,255	74,0	1,174	0,174	0,160	0,629	0,682

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,958 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,659$ dL/g.



Σχήμα 6.32. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,657 + 0,108c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,660 + 0,088c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H[\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K[\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 0,250$ και $K_K = 0,202$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,452$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 40,66 \text{ nm}$$

➤ Δείγμα 16-Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₃

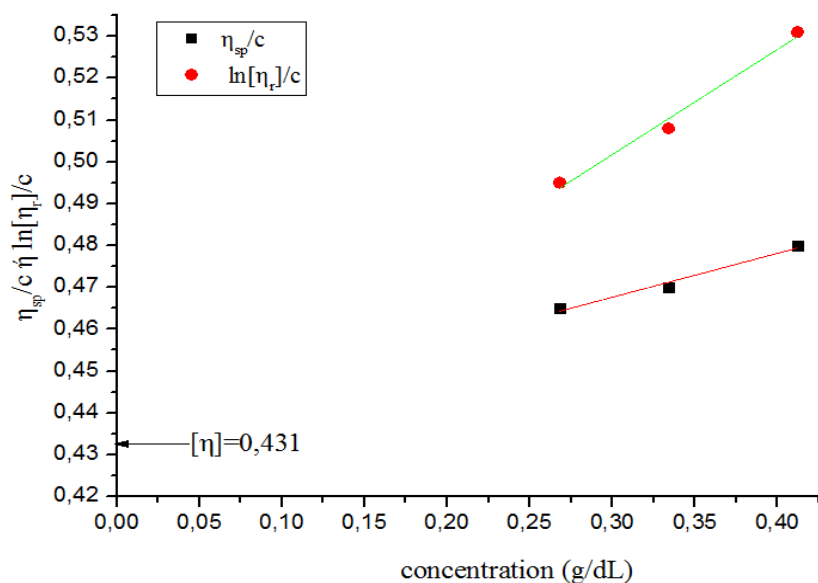
Για το δείγμα 16, μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₃, λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.17. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 16

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} ($\eta_r - 1$)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,412	76,8	1,219	0,219	0,198	0,480	0,531
0,334	73,8	1,170	0,170	0,157	0,470	0,508
0,268	71,4	1,133	0,133	0,124	0,465	0,495

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,967 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιζώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,431 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 6.33. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30°C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,436 + 0,251c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,426 - 0,152c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = 1,321$ και $K_K = -0,839$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,482$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \overline{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 33,23 \text{ nm}$$

➤ **Δείγμα 17-Μικτόκλωνο Αστεροειδές Συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₃**

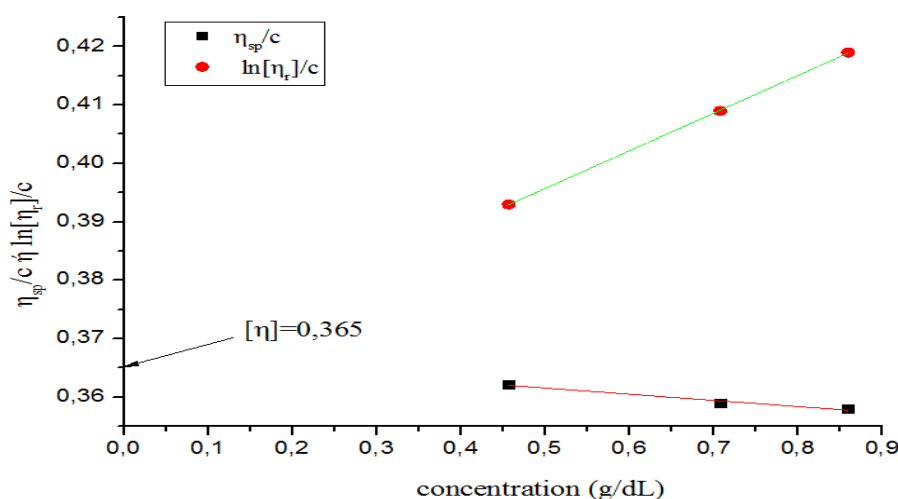
Για το δείγμα 17, μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές PS-(PI-b-PS')₃, λήφθηκαν οι παρακάτω χρόνοι βάση των οποίων εξήχθησαν τα τελικά αποτελέσματα

Πίνακας 6.18. Αποτελέσματα ιζωδομετρίας για δείγμα 17

C (g/dL)	χρόνος (sec)	η_r (t-t ₀)	η_{sp} (η_r-1)	$\ln(\eta_r)$	η_{sp}/c	$\ln(\eta_r)/c$
0,860	85,8	1,361	0,361	0,308	0,358	0,419
0,708	81,6	1,290	0,29	0,254	0,359	0,409
0,451	74,4	1,180	0,180	0,165	0,362	0,393

Το διάγραμμα η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C.

Η γραμμικότητα είναι 0,977 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,365$ dL/g.



Σχήμα 6.34. Τυπική καμπύλη η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς την συγκέντρωση του δείγματος σε τολουόλιο 30⁰C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση των εξισώσεων των δύο ευθειών που βρέθηκαν πειραματικά.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,366 - 0,002c \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,363 + 0,064c$$

Κλίση της ευθείας Huggins = $K_H [\eta]^2$ και η κλίση της ευθείας Kraemer = $K_K [\eta]^2$.

Επομένως προκύπτει ότι: $K_H = -0,015$ και $K_K = 0,488$. Το άθροισμα $K_H + K_K = 0,473$ μικρή απόκλιση από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από λύση της Εξίσωσης 6.3, ισούται με:

$$\left\langle \bar{S}^2 \right\rangle^{1/2} = 34,96 \text{ nm}$$

Παρακάτω (Πίνακας 6.19-6.20) παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα της Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων, καθώς και κάποια χρήσιμα μεγέθη από την Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).

Πίνακας 6.19. Τελικά αποτελέσματα μοριακού βάρους κατά βάρος ($\overline{M}_w$) κλάσμα όγκου, εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, μέση γυροσκοπική ακτίνα και μέση απόσταση από άκρο σε άκρο, για συμμετρικά και ασύμμετρα συμπολυμερή.

A/A	Τύπος Δείγματος	$\overline{M}_w$ ολικό (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PS) (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PI) (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PS') (g/mol)	$\overline{M}_n$ ολικό (g/mol)	$\varphi_{PS+PS'}$	$[\eta]$ (dL/g)	$\langle \overline{s^2} \rangle^{1/2}$ (nm)	$\langle \overline{r^2} \rangle^{1/2}$ (nm)
1	PS-b-PI-b-PS	132.600	48.900	24.500	52.900	126.300	0,77	0,392	27,49	67,33
2	PS-b-PI-b-PS'	44.600	30.400	7.100	5.000	42.500	0,50	0,858	24,82	60,79
3	PS-b-PI-b-PS'	51.800	29.000	14.500	5.100	48.900	0,67	0,954	27,03	66,20
4	PS-b-PI-b-PS'	60.900	16.000	17.000	25.000	58.000	0,68	0,640	24,98	61,18
5	PS-b-PI-b-PS'	100.100	81.500	42.300	10.500	134.400	0,69	0,658	29,75	72,87
6	PS-b-PI-b-PS'	104.000	40.000	50.000	10.000	100.000	0,43	0,561	28,57	69,98
7	PS-b-PI-b-PS'	105.200	30.100	50.000	20.100	100.200	0,45	0,473	27,10	66,38
8	PS-b-PI-b-PS'	115.150	79.2000	20.600	12.000	111.800	0,84	0,523	28,88	70,74
9	P-b-PI-b-PS'	151.700	11.900	105.500	24.400	141.800	0,23	0,521	31,61	77,42
10	PS-b-PI-b-PS'	157.000	82.000	61.000	9.500	152.500	0,58	0,561	32,78	80,29
11	PS-b-PS-b-PS'	202.500	82.000	95.600	19.000	196.600	0,52	0,534	35,10	85,97
12	PS-b-PI-b-PS'	237.100	80.500	137.400	10.100	228.000	0,42	0,789	42,13	103,19

Πίνακας 6.20. Τελικά αποτελέσματα μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος ($\overline{M}_w$) (συνολικό και κάθε συστάδας ξεχωριστά,) κλάσμα όγκου, εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, μέσης γυροσκοπικής ακτίνας και μέσης απόστασης από άκρο σε άκρο, για μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου $PS-(PI-PS')_2$ και $PS-(PI-PS')_3$.

A/A	Τύπος Δείγματος	$\overline{M}_w$ ολικό (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PS) (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PI) (g/mol)	$\overline{M}_n$ (PS') (g/mol)	$\overline{M}_n$ ολικό (g/mol)	$\varphi_{PS+PS'}$	$[\eta]$ (dL/g)	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (nm)
13	$PS-(PI-b-PS')_2$	131.900	79.200	11.750	10.860	124.400	0,82	0,292	24,88	60,94
14	$PS-(PI-b-PS')_2$	148.800	81.500	20.800	10.000	143.000	0,71	0,374	28,13	68,90
15	$PS-(PI-b-PS')_2$	255.150	82.000	70.000	10.500	243.000	0,42	0,659	40,66	99,59
16	$PS-(PI-b-PS')_3$	213.000	81.000	31.500	10.500	207.000	0,52	0,431	33,23	81,39
17	$PS-(PI-b-PS')_3$	292.800	80.500	56.000	11.010	281.500	0,41	0,365	34,96	85,63

Με τη μέθοδο της ιζοδομετρίας αραιών διαλυμάτων προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των δειγμάτων σε διάλυμα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για διαλύτη τολουόλιο θεωρούνται ικανοποιητικά δεδομένου ότι όλες οι μετρήσεις των δειγμάτων οδηγούν σε τιμές $K_H + K_K$ πολύ κοντά στην αναμενόμενη τιμή 0,5 που με βάση την βιβλιογραφία⁵⁶ είναι η τιμή για καλό διαλύτη. Το τολουόλιο είναι καλός διαλύτης τόσο για το πολυστυρένιο και για το πολυ(ισοπρένιο) με βάση τις παραμέτρους διαλυτότητας [$\delta_{tol} = 8.3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, $\delta_{PS} = 8.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ και $\delta_{PI} = 8.2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$]. Από τις παραμέτρους διαλυτότητας είναι φανερό πως το τολουόλιο εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς το PI σε σχέση με το PS αλλά και τα δύο πολυμερή εμφανίζουν πολύ καλή διαλυτότητα στο συγκεκριμένο διαλύτη.⁵⁶

Παρατηρείται ότι η μεταβολή της γυροσκοπικής ακτίνας εξαρτάται από το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος. Η εξάρτηση αυτή φαίνεται να είναι ανάλογη και όχι αντιστρόφως ανάλογη διότι όσο μεγαλώνει το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος αυξάνεται και η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας. Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και με τη μέση απόσταση από άκρο σε άκρο, κάτι αναμενόμενο καθώς υπάρχει πλήρης εξάρτηση της μέσης απόστασης από άκρο σε άκρο με τη μέση γυροσκοπική ακτίνα (Εξίσωση 6.4)

Επιπλέον σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και το κλάσμα μάζας κάθε συστάδας καθώς όπως φαίνεται και στον Πίνακα 6.19 για γραμμικά συμπολυμερή ίδιας μορφολογίας και παραπλήσιου συνολικού μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό, εμφανίζονται διαφοροποιήσεις στα μοριακά τους χαρακτηριστικά εξαιτίας της διαφορετικής τους περιεκτικότητας σε πολυστυρένιο. Παρατηρείται επίσης, ότι τα δείγματα με υψηλότερο κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (παράδειγμα: δείγμα 3) εμφανίζει υψηλότερο εσωτερικό ιζώδες και μέση γυροσκοπική ακτίνα σε σχέση με αυτό (δείγμα 2) με μικρότερο κλάσμα μάζας πολυστυρενίου. Αυτό οφείλεται στις στερεοχημικές απώσεις των πλευρικών βενζολικών ομάδων των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου που είναι αρκετά ογκώδεις από αυτές του πολυ(ισοπρενίου) (μεθυλομάδα).

Όσον αφορά στο εσωτερικό ιζώδες $[\eta]$ εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των πολυμερικών αλυσίδων γι αυτό άλλωστε διαφέρει ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς, την αρχιτεκτονική (γραμμικό έναντι μη γραμμικού) και με τον αριθμό των κλάδων στα μικτόκλωνα αστεροειδή. Είναι γνωστό ότι τα αστεροειδή πολυμερή έχουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο και μέση γυροσκοπική ακτίνα και ως αποτέλεσμα το εσωτερικό τους ιζώδες είναι μικρότερο από αυτό των γραμμικών ομοίων τους (ίδιο μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και κατανομή).

Οι τιμές του εσωτερικού ιζώδους των αστεροειδών πολυμερών υπολογίστηκαν ώστε η παράμετρος g' να είναι μικρότερη της μονάδας αν οι τιμές διαιρεθούν με τις αντίστοιχες των γραμμικών πολυμερών με βάση την εξίσωση⁵⁷:

$$g = [\eta]_{br} / [\eta]_{lin}$$

Αυτές οι τιμές είναι απόλυτα λογικές και συναφείς με την βιβλιογραφία και με τις μετρήσεις μέσω της ιξωδομετρίας σε ίδιο διαλύτη και θερμοκρασία. Επίσης η τιμή g είναι πιο επιρρεπής στην ασυμμετρία των κλάδων οπότε έχει σαν αποτέλεσμα στα ασύμμετρα πολυμερή το g να αυξάνεται κατά πολύ.

Παρατηρείται λοιπόν, μείωση του εσωτερικού ιξώδους στα μικτόκλωνα αστεροειδή σε σχέση με τα γραμμικά, με αύξηση των κλάδων να συνεπάγεται μικρότερο εσωτερικό ιξώδες όταν τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά (κλάσμα μάζας και μέσο μοριακό βάρος) κυμαίνονται σε παραπλήσιες τιμές.

Συμπεράσματα- Μελλοντικοί Στόχοι

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας χαρακτηρίστηκαν γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή συμμετρικά και ασύμμετρα του τύπου ABA ABA' (όπου A και A':PS, B:PI) και μικτόκλωνα ασύμμετρα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A(BA')_n με n = 2 και 3 (όπου A και A':PS, B:PI). Ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με δύο (2) τεχνικές χαρακτηρισμού, Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) και Ιξωδομετρία Αραιών διαλυμάτων.

Η Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα τελικά συμπολυμερή (γραμμικά τρισυσταδικά και αστεροειδή) παρουσιάζουν ομοιογένεια τόσο ως προς την σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος. Όλα τα πολυμερή που μελετήθηκαν με μοριακό χαρακτηρισμό μπορούν να θεωρηθούν πρότυπα πολυμερή αφού η κατανομή μοριακών βαρών λαμβάνει τιμές μικρότερες του 1,1.

Από την ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων συμπεραίνεται ότι η μεταβολή της γυροσκοπικής ακτίνα και η μέση απόσταση από άκρο σε άκρο, εξαρτάται από το μοριακό βάρος κατά βάρος καθώς υπάρχει πλήρης εξάρτηση τους από το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος.

Επιπλέον σημαντικό ρόλο φαίνεται να παρουσιάζει και το κλάσμα μάζας κάθε συστάδας καθώς όπως φαίνεται και στους πίνακες 6.19 και 6.20 για συμπολυμερή ίδιας μορφολογίας και παραπλήσιου μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό. Τα δείγματα με υψηλότερο κλάσμα μάζας πολυστυρενίου εμφανίζουν μικρότερο ιξώδες και μέση γυροσκοπική ακτίνα σε σχέση με αυτά με μικρότερο κλάσμα μάζας πολυστυρενίου.

Όσον αφορά το εσωτερικό ιξώδες [η] εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των πολυμερικών αλυσίδων γι αυτό άλλωστε διαφέρει ανάλογα με το μέσο μοριακό βάρος, την αρχιτεκτονική και με τον αριθμό των κλάδων στα μικτόκλωνα αστεροειδή. Ως αποτέλεσμα τα μικτόκλωνα αστεροειδή εμφάνισαν χαμηλότερο ιξώδες σε σύγκριση με τα αντίστοιχα γραμμικά.

Άμεσος μελλοντικός στόχος είναι η μελέτη αραιών διαλυμάτων σε συνθήκες θ, με την τεχνική της ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων, με σκοπό την εύρεση των αδιατάρακτων διαστάσεων καθώς και βελτίωση των αποτελεσμάτων. Το μειονέκτημα της εργασίας σε συνθήκες θ είναι δύσκολη πειραματικά για το γεγονός ότι είναι δύσκολο να βρεθεί διαλύτης θ, ενώ άλλες φορές η θερμοκρασία θ είναι μεγαλύτερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιδιώκεται η εύρεση των αδιατάρακτων διαστάσεων με εργασία σε καλούς διαλύτες. Γι' αυτό το λόγο έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι που επιχειρούν να διαχωρίσουν την επίδραση του καλού διαλύτη, ώστε να προκύψουν οι αδιατάρακτες διαστάσεις,

Τέλος ένας άλλος μελλοντικός στόχος είναι η μελέτη της συμπεριφοράς και η αλληλεπίδραση των πολυμερών αυτών, σε διάφορους διαλύτες και συστήματα διαλυτών που θα μπορούσαν να είναι εκλεκτικά για μία από τις δύο πολυμερικές αλυσίδες.

Βιβλιογραφία

- 1 J.H.Clark,D.J.Macquarrie,*handbook of green chemistry and technology*, John Wiley and Sons, (2008)
- 2 J. E. L. Roovers, *J. Polym. Sci.* 12, 2521 (1974)
- 3 J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* 7, 443 (1974)
- 4 L. J. Fetters, M. Morton, *Macromolecules* 7, 552 (1974).
- 5 M. Morton, L.J. Fetters:*Rubber Chem. and Tech.* 48,359, (1975).
- 6 D. J Worsfold, J.G Zilliox, P Rempp, *Canad J. Chem.* 47, 3379 (1969).
- 7 R.S. Saunders, R. E. Cohen, S.J. Wang, R.R Schrock, *Macromolecules* 20, 1473 (1987).
- 8 R. W. Pennisi, L. J. Fetters, *Macromolecules* 21, 1094 (1988)
- 9 N.Hadjichristidis, S.Pispas, G.Floudas, *Book copolymers:synthetic strategies, physical properties, and application*, Wiley, 2003.
- 10 P.Painter C. and M. Coleman , *Fundamentals of Polymer Science*, p14, CRC Press, 1997,
- 11 V.Bellas ,M.Rehahn,*Block Copolymer Synthesis via Chemoselective Stepwise Coupling Reactions*, Marcomolecular Chemistry and Physics (2009)
- 12 F.Mayo, R. Lewis, M.Frederick ,*Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of monomers in Copolymerization; The Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate*, J.Am.Chem. (1944)
- 13 Q. Zheng,Y.Pang,D. Jai,*Polymeric Materials Science & Engineering* 5,(1998)
- 14 E.Hershkovitz, A.Tannenbaum,R.Tannenbaum,*Adsorption of block co-polymers from selective solvents on curved surfaces*,Marcomeleules,(2008).
- 15 R.Adhikari,et al. *Macromolecules*,35,6485-6591(2002)
- 16 P. Dreyfuss,L.J.Fetters,D.R. Hansen,J.Rubber,*Chem. Technology*,53,738,(1980)
- 17 O.Okay,W.Funke, *Macromolecules* 23,2623(1990)
- 18 H.Iatrou,N.Hadjichristidis,*Macromolecules* 26,2479,(1993)
- 19 S.Kanaoka,T.Omura,M.Sawamoto,T.Higashimura,*Macromolecules* 25,6407(1992)
- 20 R.S.Saunders,R.E.Cohen,S.J.Wang,R.R.Schrock,Macromoleculus 20,1473,(1987)
- 21 M.E.Coustet,*Sinthesis y propiedades de copolimeros en bloque constituidos por bloque hidrofílico-hidrofóbico*,p.123,Polymer Research Laboratory,(2008)
- 22 F.A.Taromi,P.Rempp,*Makromoleculs Chemistry*, 190,1791,(1989)
- 23 Z.Grubisic,P.Rempp,H.Benoit,*Journal of Polymers Science B,Polymers Letter* 5,753(1967)
- 24 M.G.Bouldin,J.H.Collins,A.Berker,*Journal Rubber Chemisty Technology*,64,577(1991)
- 25 A.Piazza,A.Acrozzi,C.Verga,*Journal Rubber Chemistry. Technology* 53,p.994(1980)
- 26 J.G.Zilliox,P.Rempp,J.Parrod,J.,*Polymers Science*,22,145,(1968)
- 27 R.Fayt,R.Jerome,P.Teyssie,J. *Polymers Science*,19,79,Polymers Letters,(1981)
- 28 P.W.Dufton,*Thermoplastic elastomers*,Rapra Technology Ltd,(2001)
- 29 G.Holden,*Understanding thermoplastic elastomers*,Hanser&Hanser,Gardener,(2000)
- 30 G.Holden,N.P.Lagga,R.P.Qurik,H.E.Schroeder,*Thermoplastic elastomers*,Hanser&Hanser,Gardener,(1996)
- 31 R.C.Puydak,*2nd International Conference on Thermoplastic Elastomer Markets and Products*
- 32 M.J.Modic,L.A.Pottick,*World thermoplastic elastomers*,47(1991)
- 33 N.R.Legge,G.Holden,H.E.Schroeder,*Thermoplastic elastomers: a Comprehensive Review*,p.574,Carl Hanser Verlag,(1987)
- 34 K.Venkataswamy,R.Varma,W.Ripple,*Over molding of thermoplastic elastomers: engineered solutions for consumer product differentiation*,McHenry,(2007)
- 35 World Thermoplastic Elastomers-Demand and Sales Forecasts,Market Share,Market Size and sales market Leader
- 36 K.E.Kear,*Developments in thermoplastic elastomers*,Chemtec,(2003)
- 37 F.James,B.Patterson,*International Symposium on Packaging Materials*,p.176,(1991)
- 38 J.W.Klein,J.P.Lamps,Y.Gnanou,P.Rempp,*Polymer* 32,2278(1991)
- 39 C.Tsitsilianis,D.Papanagopoulos,P.Lutz,*Polymer* 36,3745(1995)
- 40 J.Wang,R.Jerome,R.Warin,P.Teyssie,*Macromolecules* 26,5984(1993)
- 41 X.Wang,J.E.Hall,S.Warren,J.Krom,J.M.Magistrelli,*Macromolecules*,40,499-508,(2007)
- 42 R.B.Seymour,C.E.Carraher,*Polymer Chemistry*,Marcel Dekker,(1981)
- 43 G.Odian,*Principles of Polymerization*,J.Wiley and Sons,(2004)
- 44 Α.Ντόντος,*Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση*,Εκδ.Κωσταράκης,(2012)
- 45 F.A.Bovey,F.H.Winslow,*Macromolecules- An Introduction to Polymer Science*,Academic Press,(1979)

- 46 Α.Ασωνίτη, *Ερευνητική Εργασία Διπλ. Ειδ. «Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών και αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου ABA' και (ABA')₃*, (2015)
- 47 Χ.Ντάρας, *Διδακτορική διατριβή «Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών τρισταδικών συμπολυμερών του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃*, (2014)
- 48 C.Paul, T.Hiemenz, P.Lodge “*Χημεία πολυμερών*”, (2014)
- 49 Α.Αυγερόπουλος, *Σημειώσεις Μαθήματος: «Εργαστήριο Υλικών V»* (2015)
- 50 R.A. Meyer, *Size-exclusion Chromatography of Polymers*, Bernd Trathnigg in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p.8008-8034, John Wiley & Sons Ltd, (2000)
- 51 C.Tsitsilianis, A.Ktoridis, *Macromolecules*, 15, 845 (1994)
- 52 ASTM D 2161, *Standard Practice for Conversion of Kinematic Viscosity to Saybolt Universal Viscosity or to Saybolt Furol Viscosity*, p.1 (2005)
- 53 J.O.Hirshfelder, C.F.Curtis, R.B.Bird, *Molecules theory of gases and liquids* (1964)
- 54 E.Hatschek *The viscosity of liquids*, Van Nostrand, (1928)
- 55 P.J.Flory, *Principles of Polymer Science*, Cornell University Press, (1953)
- 56 J.Brandrup, K.Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd edition, (1989)
- 57 G.Polymeropoulos, D.Moschovas, A.Kati, A.Karanastasis, S.Pelekanou, P. Christakopoulos, G.Sakelariou, A.Augeropoulos, *Polymers Chemistry*, 27432 (2014)

Περίληψη

Στην παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός συμμετρικών, ασύμμετρων συμπολυμερών κατά συστάδες του τύπου (PS-b-PI-b-PS) και (PS-b-PI-b-PS') όπου PS η συστάδα του πολυστυρενίου και PI η συστάδα του πολυ(ισοπρενίου) καθώς επίσης και γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A(BA')₂ και A(BA')₃, όπου A, A': πολυστυρένιο (PS) και B: πολυ(ισοπρένιο) (PI). Συνολικά μελετήθηκαν δεκαεπτά (17)

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και ένα συμμετρικό γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου ABA.

- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,25$
- Τρία (3) δείγματα PS-PI-PS' και $f_{ps}=0,50$
- Δύο (2) δείγματα PS-PI-PS' με $f_{ps}=0,70$
- Ένα (1) δείγμα PS-PI-PS και $f_{ps}=0,80$

Γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου ABA' και μη γραμμικών μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών των τύπων A(BA')₂ και A(BA')₃

- Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,40$
- Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,50$
- Ένα (1) δείγμα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,60$
- Τρία (3) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,70$
- Δύο (2) δείγματα PS(PI-b-PS')_n όπου $n=1,2,3$ και $f_{ps}=0,80$
όπου f_{ps} αντιστοιχεί στο συνολικό κλάσμα μάζας πολυστυρενίου (PS+PS')

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών πραγματοποιήθηκε με δύο (2) τεχνικές, την Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) και την Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα πολυμερή αυτά μπορούν να χαρακτηριστούν ως πρότυπα πολυμερή αφού εμφάνισαν ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος.

Επίσης, η μελέτη και η συμπεριφορά των μακρομορίων όταν αυτά βρίσκονται διαλυμένα σε ένα διαλύτη, με την τεχνική της Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων, προέκυψε το συμπέρασμα, ότι τα αποτελέσματα των μετρήσεων για διαλύτη τολουόλιο θεωρούνται ικανοποιητικά. Η μεταβολή της γυροσκοπικής ακτίνας εξαρτάται από το μοριακό βάρος κατά βάρος, και η εξάρτηση αυτή φαίνεται να είναι αναλογική για το λόγο ότι όσο μεγαλώνει το μοριακό βάρος κατά βάρος τόσο αυξάνεται η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, ωστόσο το ίδιο φαίνεται να συμβαίνει και με τη μέση απόσταση από άκρο σε άκρο, κάτι αναμενόμενο καθώς υπάρχει πλήρης εξάρτηση της μέσης απόστασης από άκρο σε άκρο με τη μέση γυροσκοπική ακτίνα.

Ένα ακόμη σημαντικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των πολυμερικών αλυσίδων γι αυτό άλλωστε διαφέρει ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς με το αν είναι γραμμικό και με τον αριθμό των κλάδων στα μικτόκλιωνα αστεροειδή.

Abstract

The purpose of this master thesis was the characterization of linear asymmetric triblock copolymers of the ABA' and ABA type (A and A':PS, B:PI) and asymmetric miktoarm star copolymer A(BA')_n type (A and A':PS, B:PI) where n = 2 and 3. Seventeen (17) samples were characterized which were categorized in eleven different sets depending on the overall mass fraction of the polystyrene (PS+PS'), f_{PS} :

Linear asymmetric triblock copolymers of the ABA' type (A and A':PS, B:PI)

- One (1) samples of the PS-PI-PS' και $f_{PS}=0,25$
- Three (3) sample of the PS-PI-PS' και $f_{PS}=0,50$
- Two (2) sample of the PS-PI-PS' με $f_{PS}=0,70$
- One (1) sample of the PS-PI-PS και $f_{PS}= 0,80$

Linear asymmetric triblock copolymers of the ABA' type (A and A':PS, B:PI) and miktoarm star-copolymer A(BA')_n type (A and A':PS, B:PI) where n = 2 and 3

- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')_n type where n = 1,2,3 and $f_{PS} = 0,40$
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')_n type where n = 1,2,3 and $f_{PS} = 0,50$
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')_n type where n = 1,2,3 and $f_{PS} = 0,60$
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')_n type where n = 1,2,3 and $f_{PS} = 0,70$
- Three (3) samples of the PS-(PI-PS')_n type where n = 1,2,3 and $f_{PS} = 0,80$

The molecular characterization of the final polymers was achieved via size exclusion chromatography (SEC), and Viscometry leading to the conclusion that they can be considered model polymers exhibited high molecular and compositional homogeneity.

Also the research and behavior of macromolecules when they are dissolved in a solvent, with the technique of dilute solution viscometry, it was concluded that the effects of the solvent for toluene measurements are considered satisfactory. The change in the radius of gyration depends on the molecular weight by weight and this dependence appears to be proportional to the reason that the greater the molecular weight by weight of the higher the value of gyro radius, but the same seems to happen with the average distance from end to end, something expected as there is complete dependence the average distance from end to end with the average radius of gyration.

Another important conclusion is that the viscosity of a fluid $[\eta]$ depends on the size and shape of the polymer chains so also vary depending upon the molecular weight of the polymer to whether it is linear to the number of branches in miktoarm star-copolymer.

