

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Εκτός από την ιξωδοελαστική συμπεριφορά είναι επιθυμητή η γνώση της συμπεριφοράς των πολυμερών σε μεγάλες παραμορφώσεις. Ο μηχανικός σε μεγάλο βαθμό θα πρέπει να μπορεί να περιγράψει τις τελικές ιδιότητες των πολυμερών (αντοχή σε θραύση, τάση διαρροής, λαίμωση, κόπωση, κλπ.).

Συχνά ένα υλικό καθίσταται ακατάλληλο για χρήση είτε λόγω υπερβολικής παραμόρφωσης είτε λόγω θραύσης και για το λόγο αυτό τόσο η υπερβολική παραμόρφωση όσο και η θραύση αναφέρονται συνολικά ως *μηχανική αστοχία*.

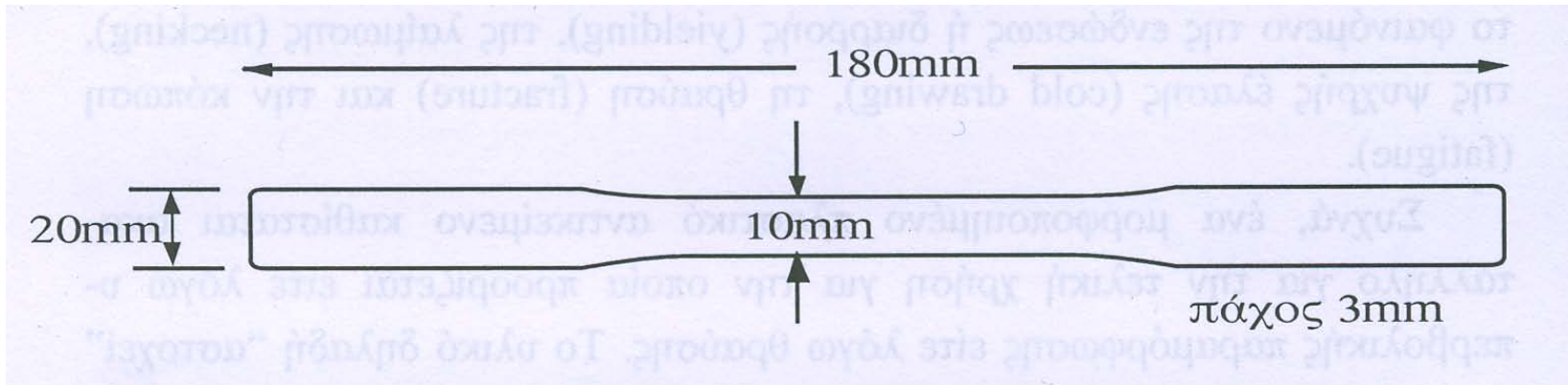
Η απόλυτη κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών και ιδιαίτερα η σύνδεσή της με της δομή τους, αποτελεί ακόμα και σήμερα ένα εξαιρετικά σημαντικό τομέα έρευνας χωρίς όμως να έχουμε καταφέρει να επιλύσουμε επαρκώς το πρόβλημα.

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το βασικό ζητούμενο για την πρόρρηση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι το διάγραμμα τάσης ( $\sigma$ ) – επιμήκυνσης/παραμόρφωσης ( $\epsilon$ ). Η πλέον διαδεδομένη δοκιμή για την καταγραφή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης είναι η δοκιμή του εφελκυσμού.

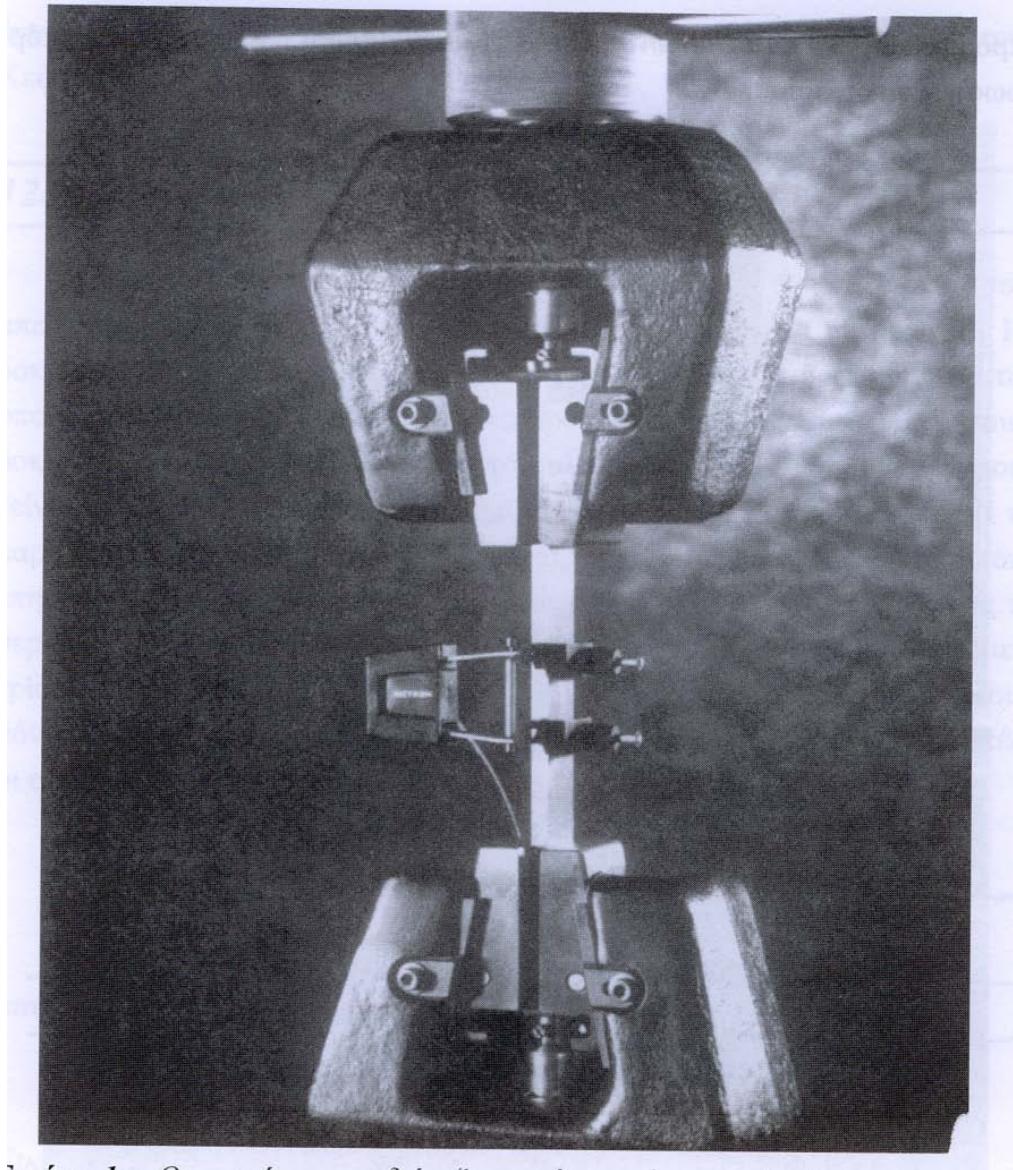
Θα πρέπει να τονίσουμε ότι υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή ενός διαγράμματος τάσης – παραμόρφωσης όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός επιμήκυνσης, η προϊστορία του υλικού, η γεωμετρία του δοκιμίου, η εξωτερική πίεση και το περιβάλλον. Είναι προφανές πως το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης είναι πρακτικά άχρηστο αν δεν είναι γνωστές με σαφήνεια οι συνθήκες κατά τη δοκιμή.

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



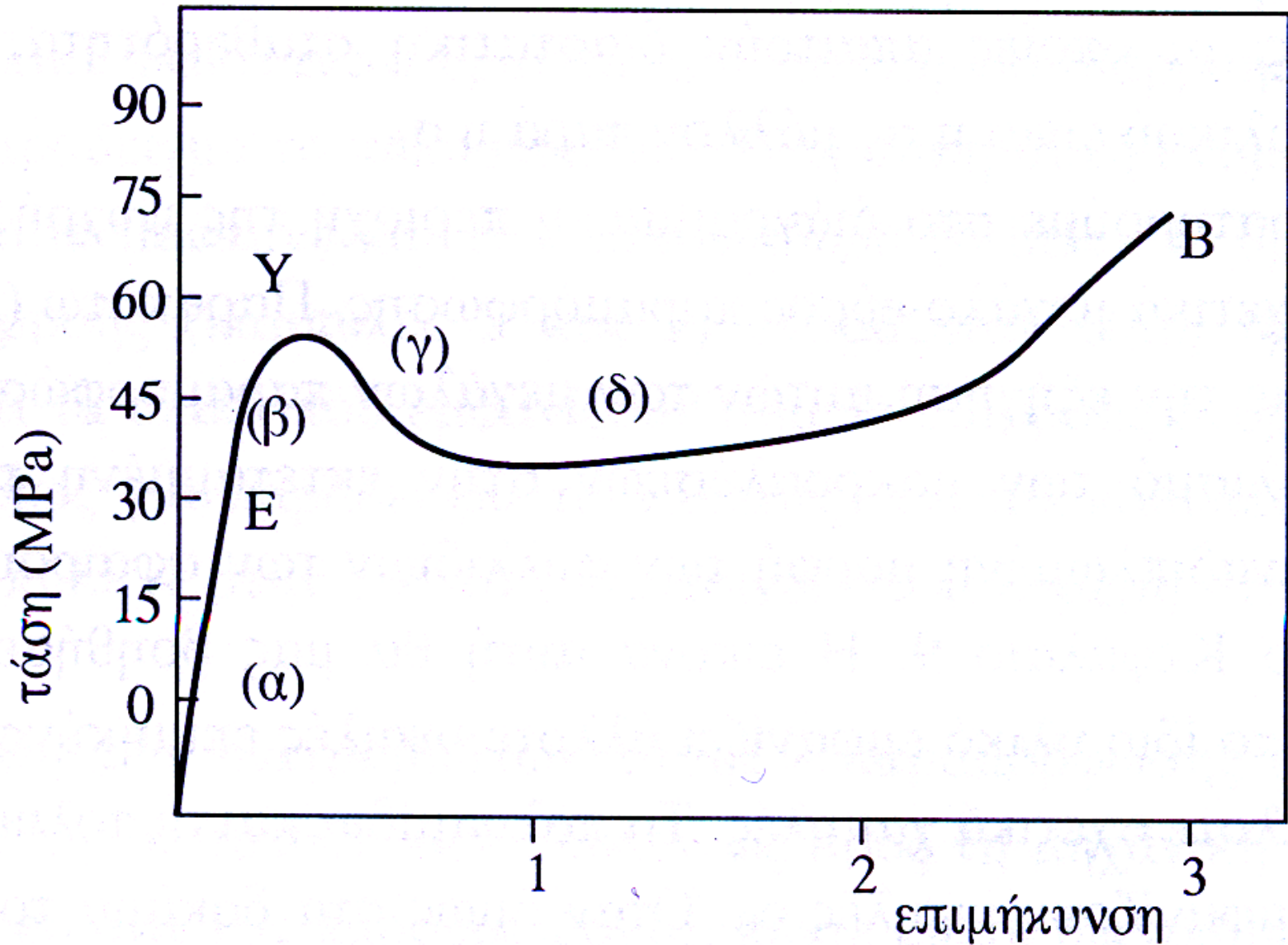
Πρότυπο δοκίμιο για τον εφελκυσμό κατά ASTM D638, M-I

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

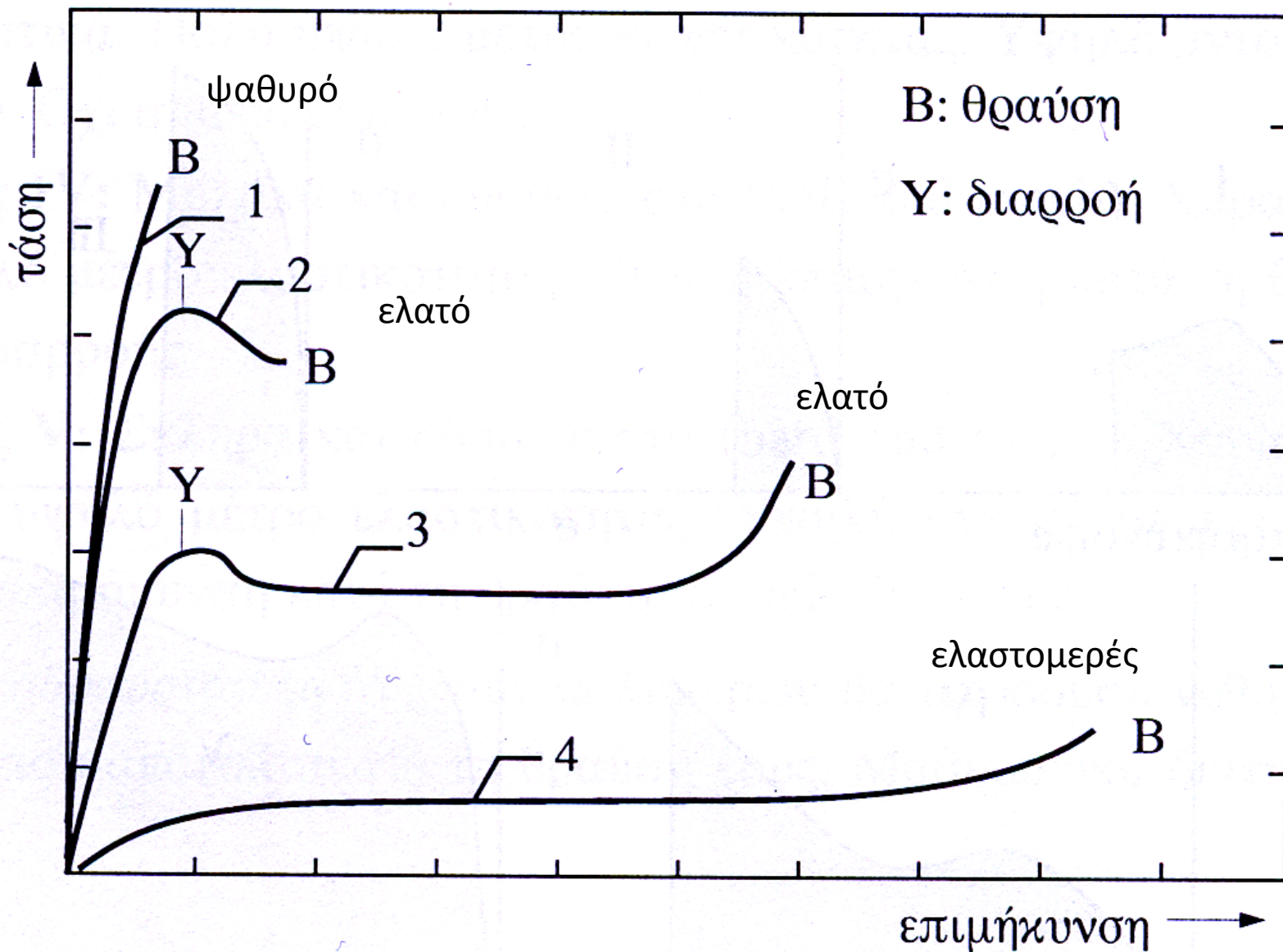




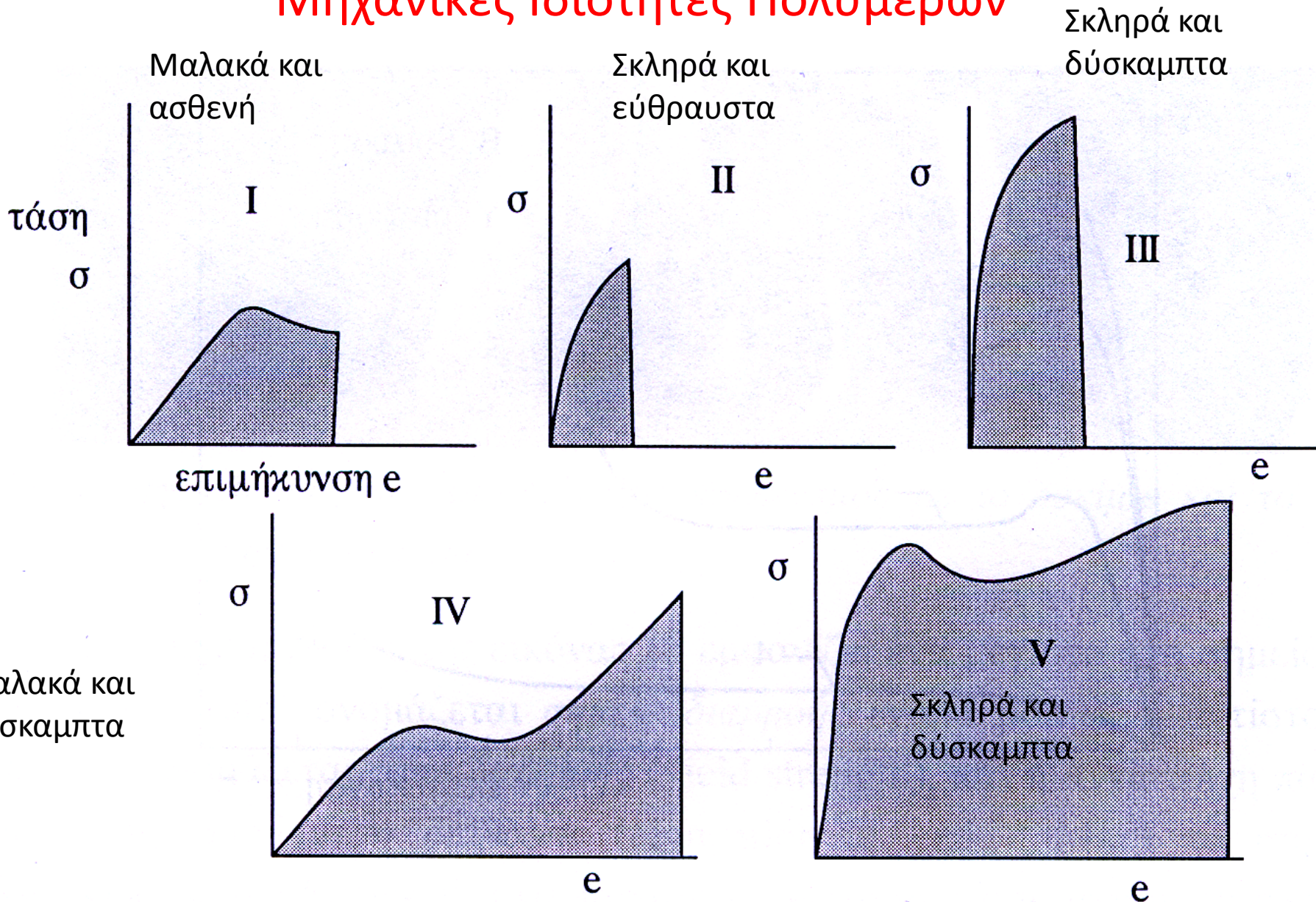
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών





# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η μορφή των διαγραμμάτων τάσης – παραμόρφωσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την κατάταξη των υλικών ως προς τη μηχανική τους συμπεριφορά. Με βάση το προηγούμενο διάγραμμα έχουμε:

- Τύπος I → Μαλακά και ασθενή (soft and weak). Χαρακτηριστικά : χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Σημείο διαρροής.
- Τύπος II → Σκληρά και εύθραυστα (hard and brittle). Χαρακτηριστικά : υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Όχι σημείο διαρροής.
- Τύπος III → Σκληρά και στιβαρά ή δύσκαμπτα (hard and strong). Χαρακτηριστικά : Πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Όχι σημείο διαρροής.
- Τύπος IV → Μαλακά και δύσθραυστα (soft and tough). Χαρακτηριστικά : Χαμηλό μέτρο ελαστικότητας. Υψηλή επιμήκυνση κατά τη θραύση. Σημείο διαρροής.
- Τύπος V → Σκληρά και δύσθραυστα (hard and tough). Χαρακτηριστικά : Πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Υψηλή επιμήκυνση κατά τη θραύση. Σημείο διαρροής.

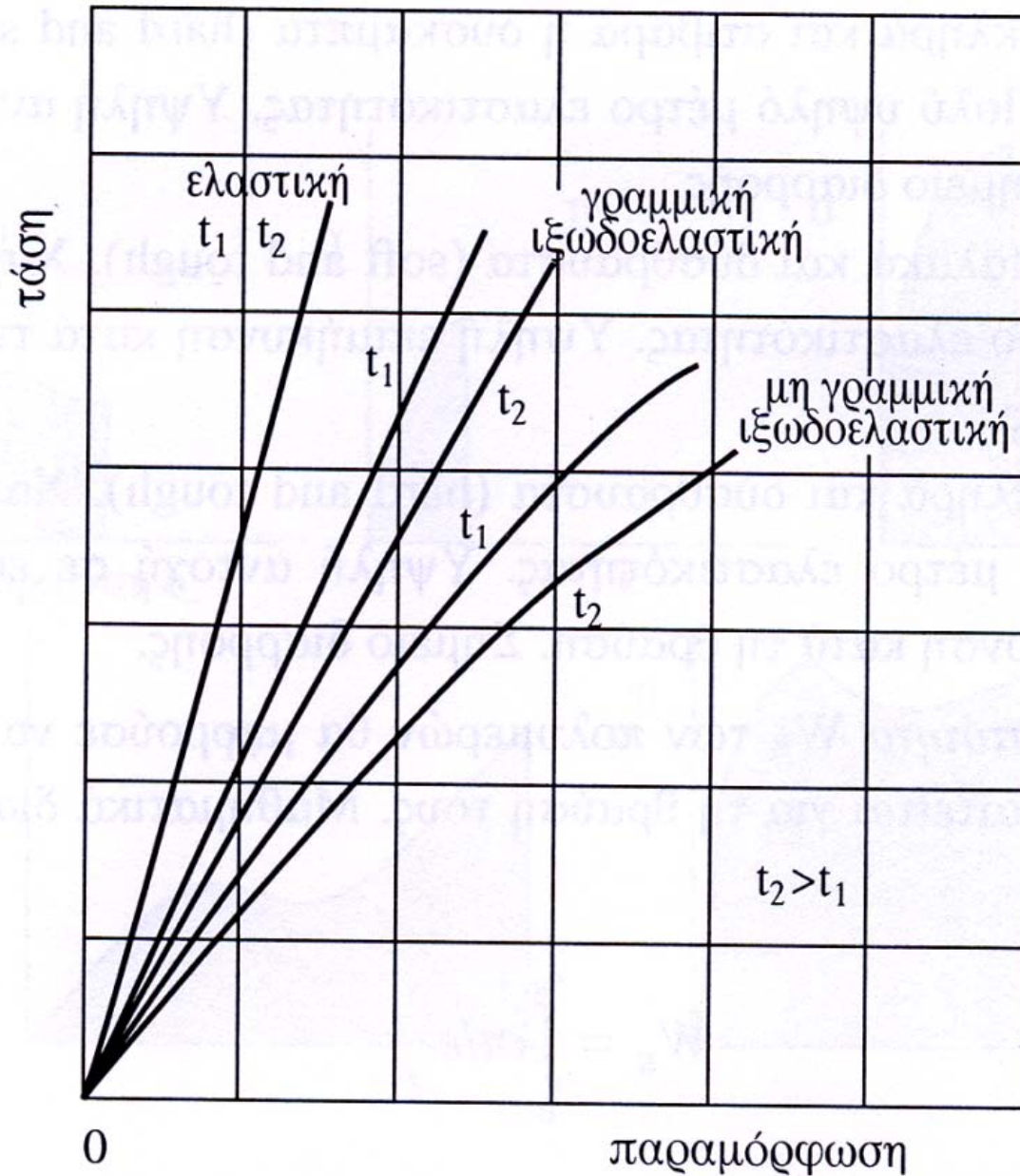
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η δυσθραυστότητα των πολυμερών θα μπορούσε να ορισθεί ως η ενέργεια που απαιτείται για τη θράυση τους. Μαθηματικά είναι το εμβαδόν της επιφάνειας στα διαγράμματα τάσης – επιμήκυνσης. Γενικά μεγάλη δυσθραυστοτητα έχουν τα υλικά τα οποία είναι ελατά (έχουν δηλαδή σημείο διαρροής).

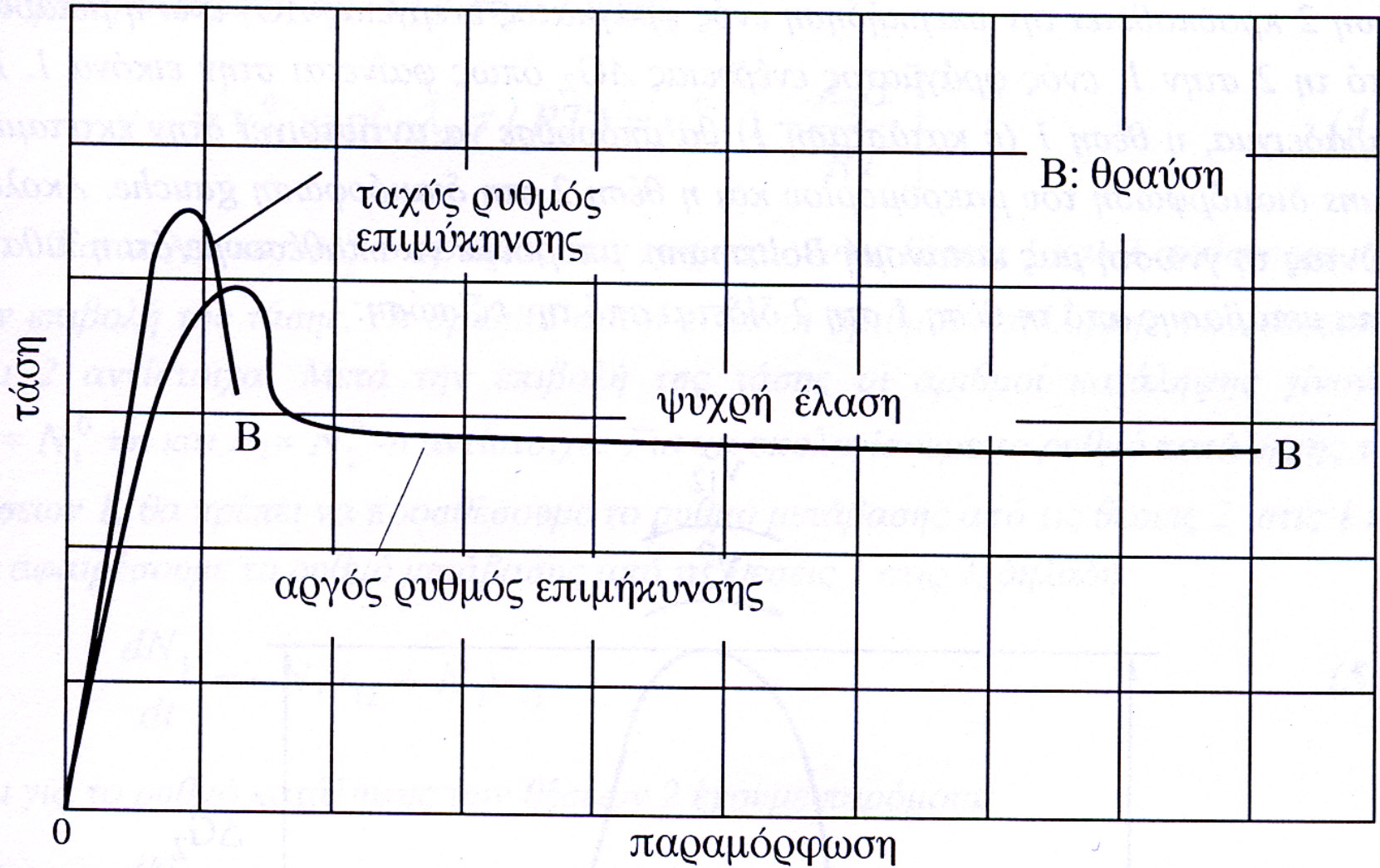
Η δυσθραυστότητα ενός υλικού είναι μία σημαντική ιδιότητα ευαίσθητη στις εσωτερικές ατέλειες ή στις επιφανειακές εγκοπές. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η δυσθραυστότητα έχει διαφορετικό ορισμό ανάλογα με τη δοκιμή. Διαφορετικοί μηχανισμοί έχουν μεγάλο ρόλο στην αύξηση ή μείωση της δυσθραυστότητας.



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

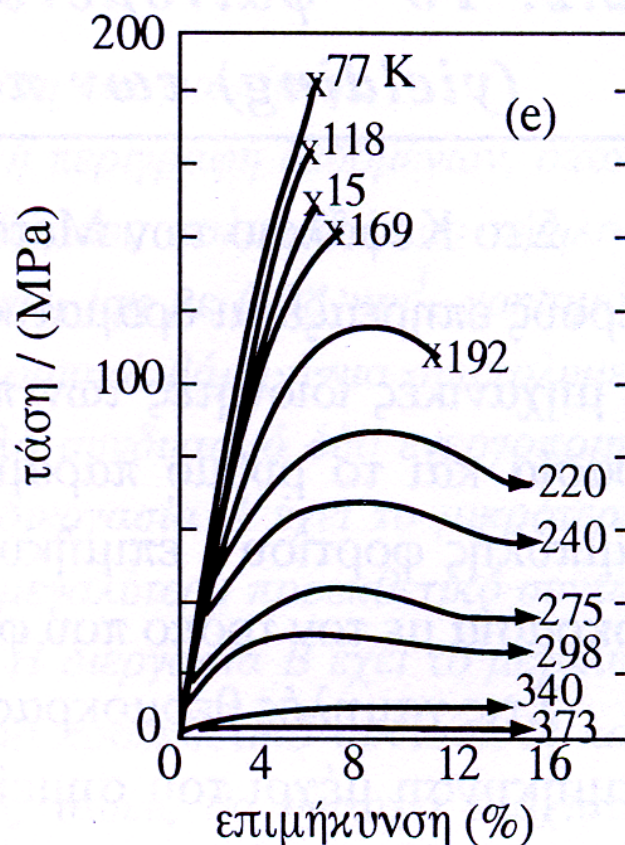
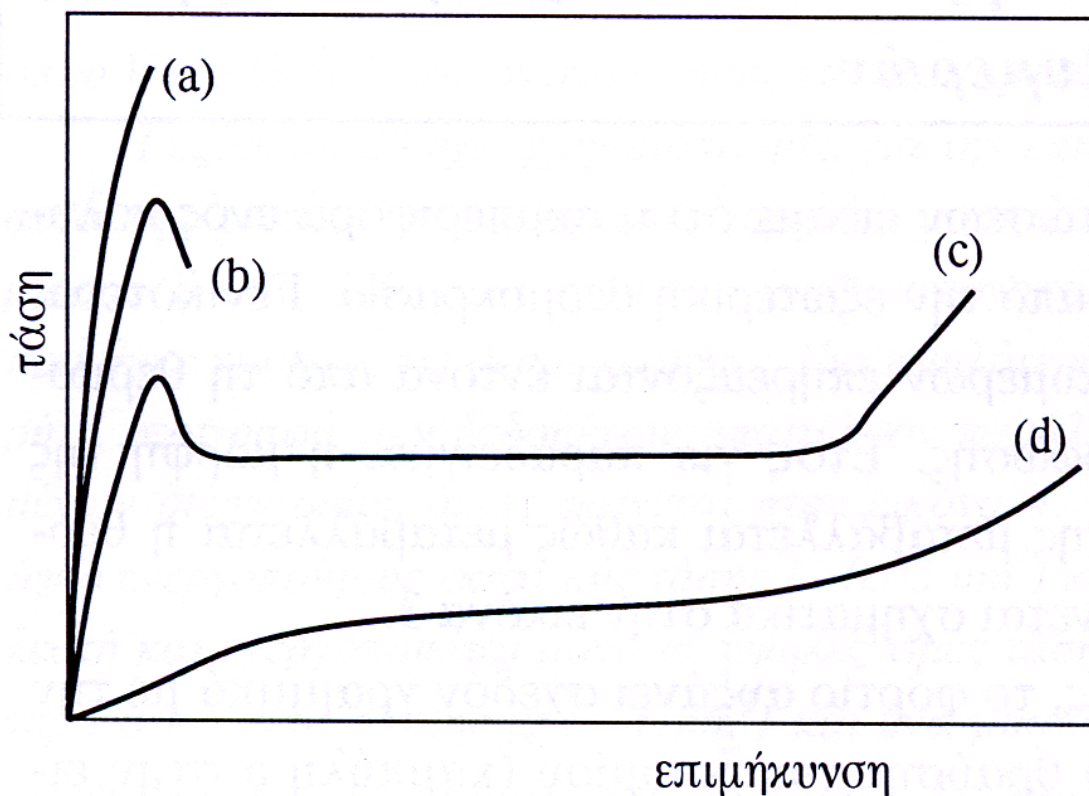


# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Έχουμε ήδη δει ότι η συμπεριφορά των πολυμερών επηρεάζεται δραματικά από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα οι μηχανικές ιδιότητες αλλάζουν δραματικά με μεταβολές της θερμοκρασίας στα πολυμερή και παρόμοια είναι και η επίδραση του ρυθμού παραμόρφωσης.





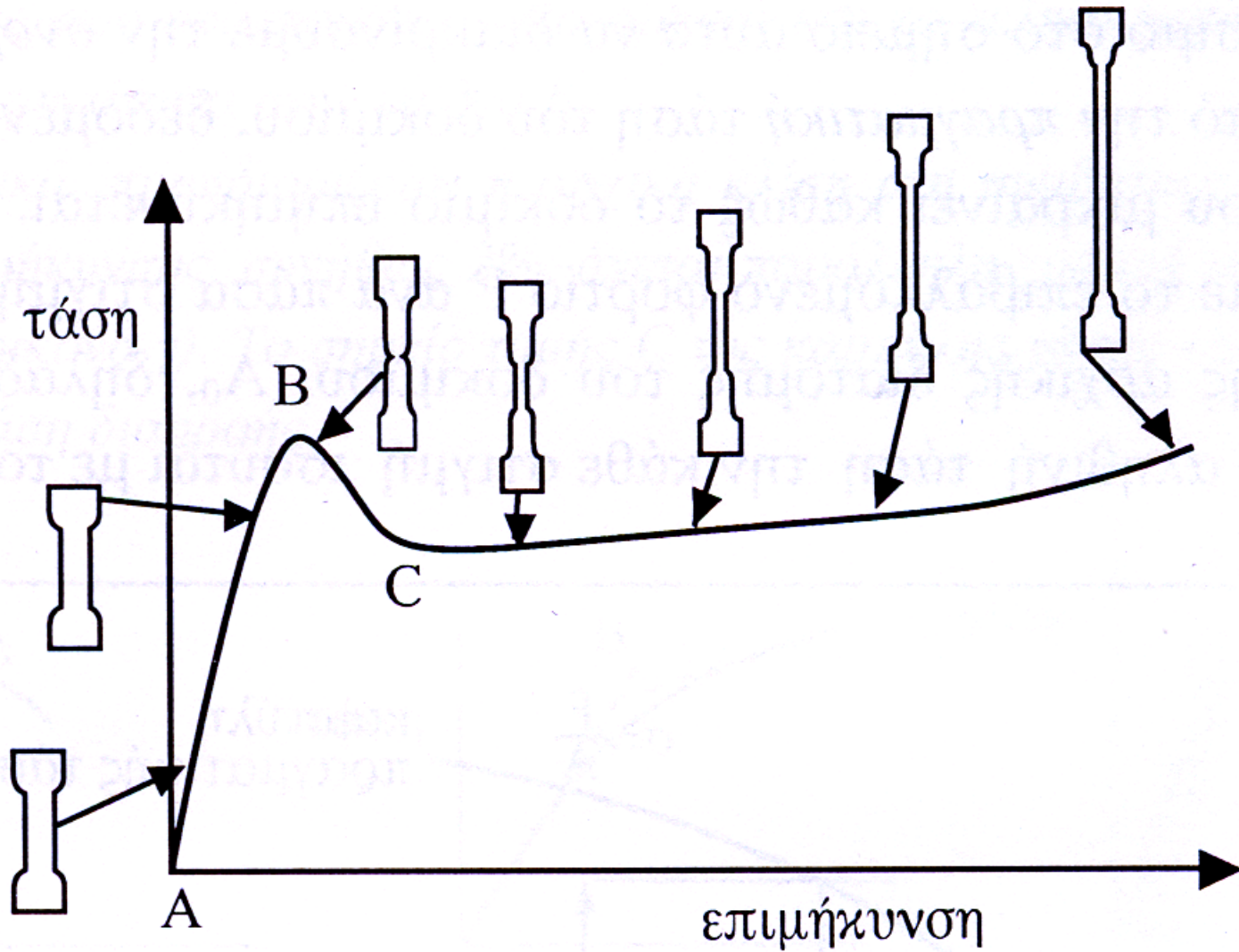
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Μέχρι πρόσφατα το φαινόμενο της ενδώσεως ή διαρροής (yielding) στα πολυμερή αντιμετωπιζόταν ως μία συνήθης διεργασία ιξώδους ροής ή εκτεταμένης παραμόρφωσης πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η διαρροή του υλικού αποδιδόταν συχνά σε μία μαλάκυνση τλου υλικού λόγω τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας του και αναφερόταν ως τοπική 'τήξη'.

Η σημερινή κατάσταση αντιμετωπίζει τη διαρροή στα πολυμερή και στα μεταλλικά υλικά ως αποτέλεσμα της επιβαλλόμενης διάτμησης (shear yielding). Η βασικότερη διαφορά μεταξύ πολυμερών και μεταλλικών υλικών είναι η επίδραση της υδροστατικής πίεσης. Στα πολυμερή αυτή είναι σημαντική ενώ στα μέταλλα είναι ανεπαίσθητη.

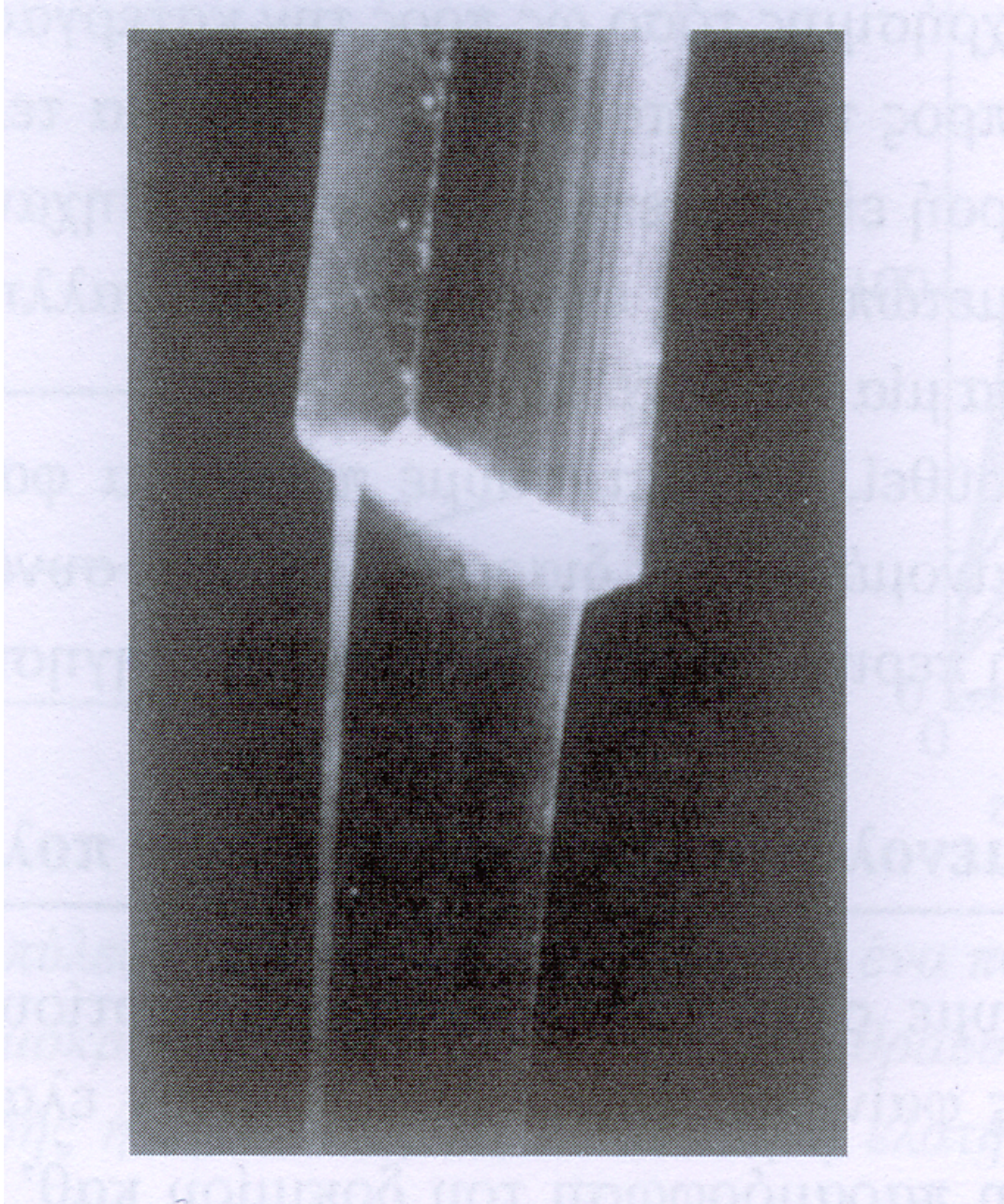
Στα πολυμερή εκτός από την παραμόρφωση λόγω διάτμησης η οποία είναι μία παραμόρφωση σταθερού όγκου, εμφανίζεται και ένας άλλος μηχανισμός διαρροής που καλείται μηχανισμός μικρορωγματώσεως (crazing), και οδηγεί σε αύξηση του όγκου λόγω της δημιουργίας ρωγμών.

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



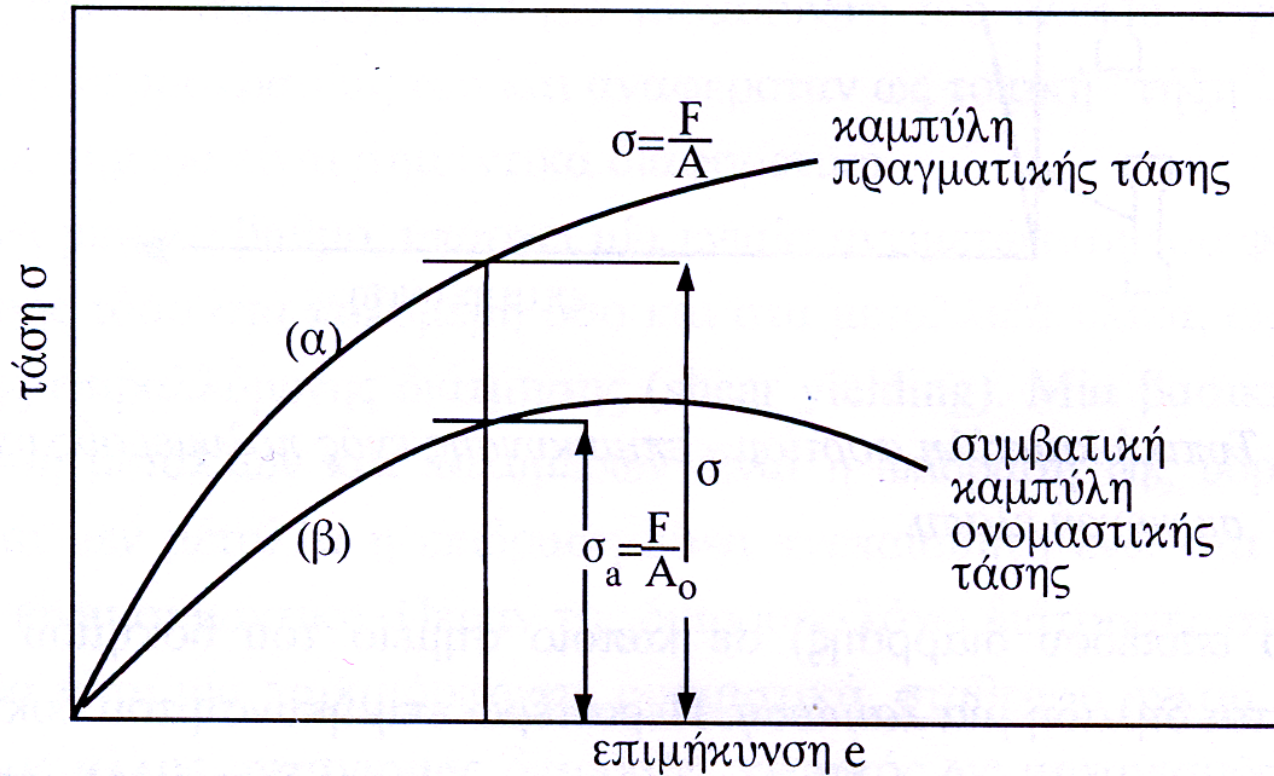


# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών





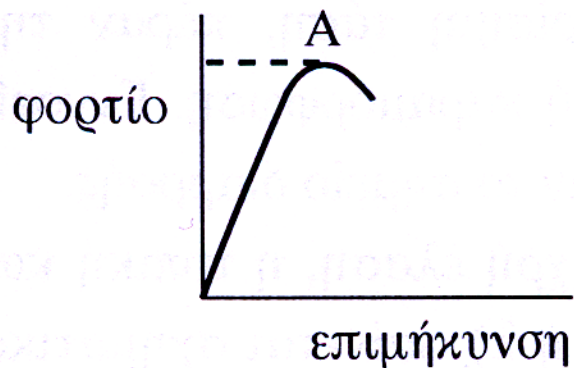
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



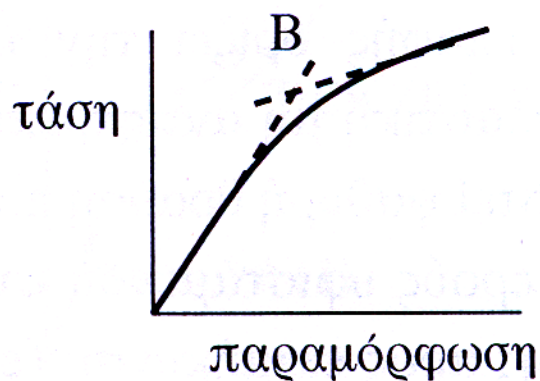


# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

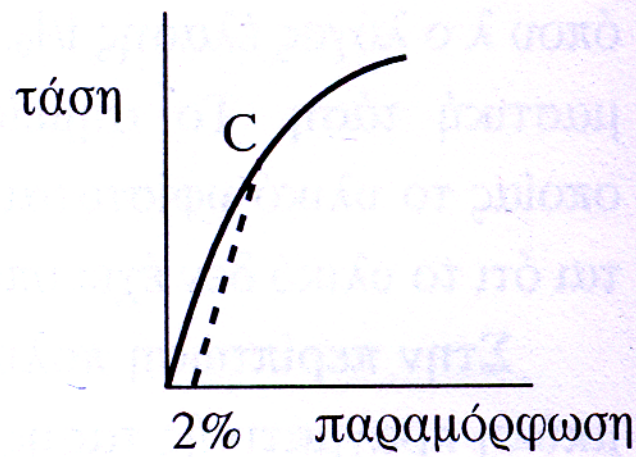
Η τάση διαρροής όταν η καμπύλη εμφανίζει μέγιστο ορίζεται ως η τάση που αντιστοιχεί σε αυτό το μέγιστο. Όταν η καμπύλη δεν εμφανίζει μέγιστο τότε η τάση διαρροής ορίζεται από το σημείο τομής των εφαπτομένων στο αρχικό και τελικό τμήμα της συμβατικής καμπύλης. Εναλλακτικά προσδιορίζεται η αρχική κλίση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



(α)



(β)



(γ)

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Έστω ότι η παραμόρφωση του υλικού λαμβάνει χώρα υπό σταθερό όγκο. Αν  $l_0$  είναι το αρχικό μήκος του δοκιμίου και  $l$  όταν η διατομή του είναι  $A$  τότε ισχύει:

$$A_0 l_0 = A l = A(l_0 + \Delta l) = A l_0 (1 + e)$$

Επομένως, ανά πάσα στιγμή ισχύει:

$$A = A_0 / (1 + e)$$

Και αφού  $\sigma = F/A \rightarrow F = A_0 \sigma / (1 + e)$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει για το μέγιστο φορτίο στο σημείο διαρροής ότι

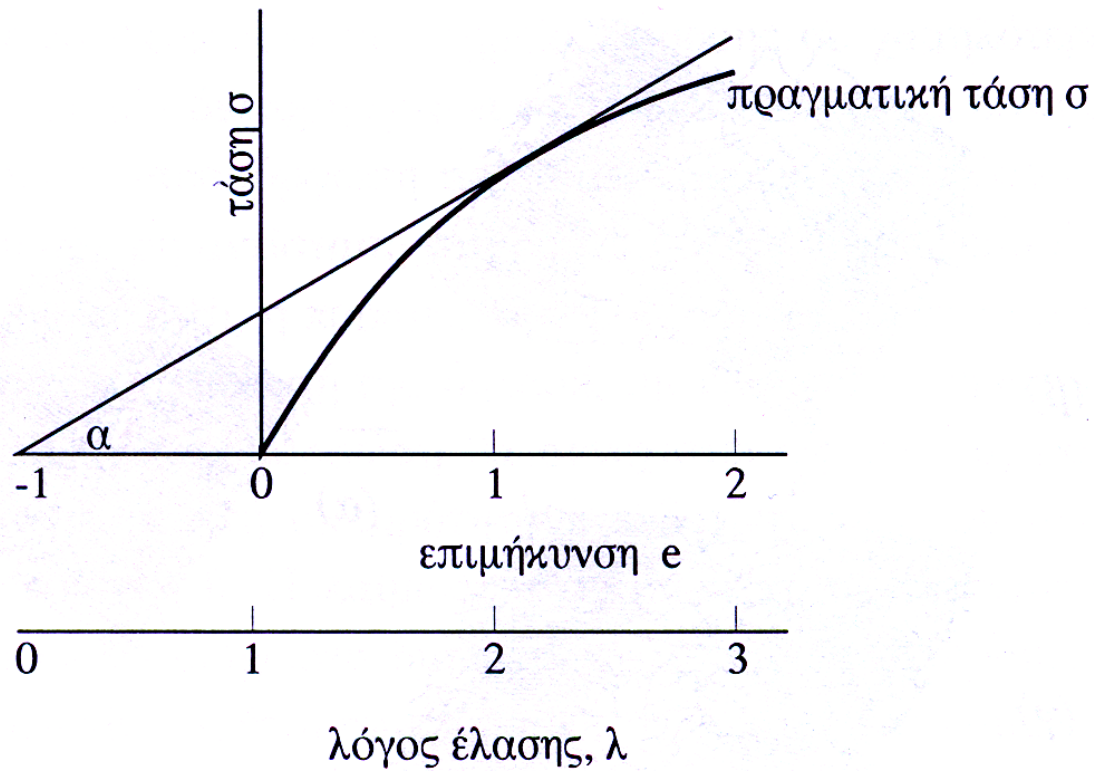
$$\frac{dF}{de} = \frac{A_0}{(1+e)^2} \left[ (1+e) \frac{d\sigma}{de} - \sigma \right] = 0 \rightarrow$$

$$\frac{d\sigma}{de} = \frac{\sigma}{1+e}$$

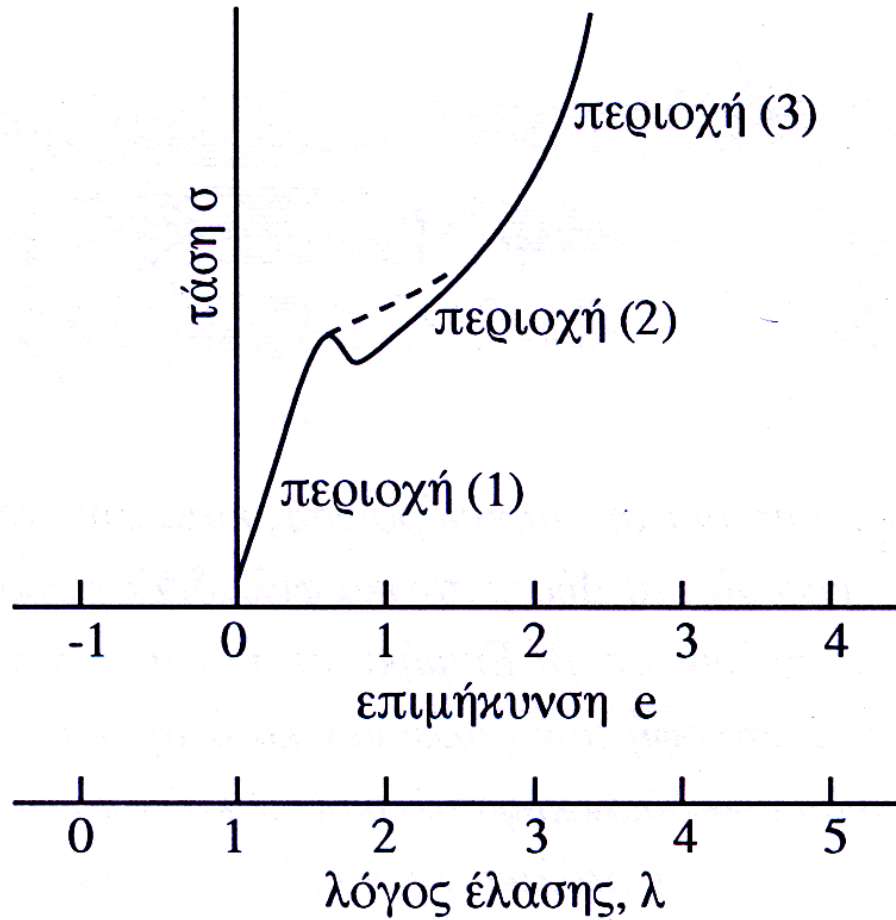


# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η εξίσωση αυτή μας οδηγεί στην ανάλυση Considere η οποία δίνει με απλό τρόπο την κρίσιμη τάση (την πραγματική τάση στο σημείο διαρροής).



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



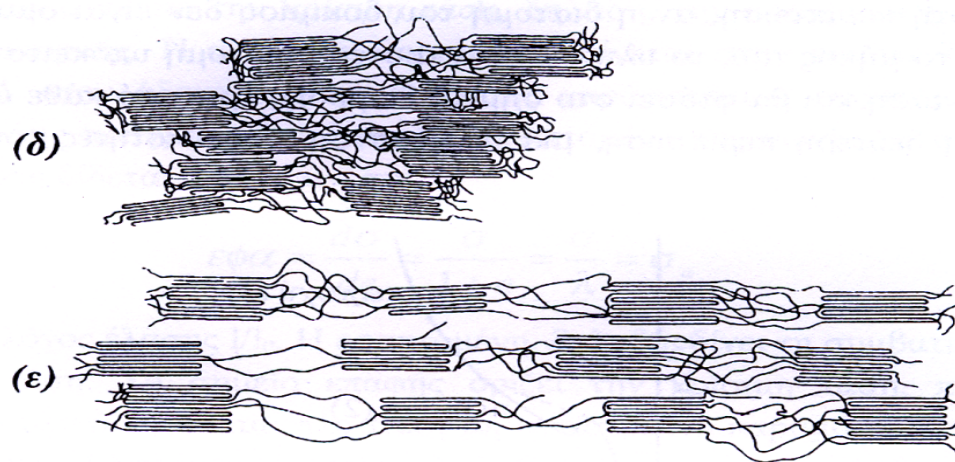
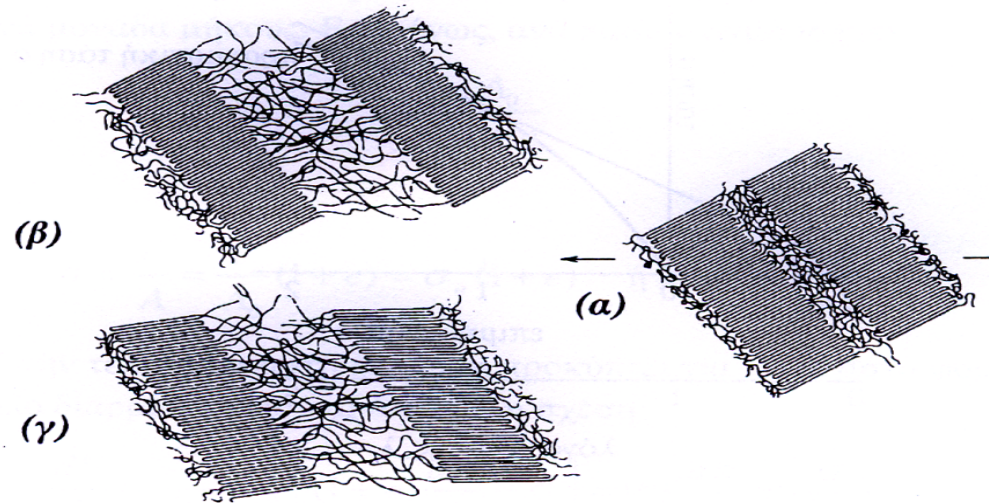
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Γενικά η λαίμωση μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους:

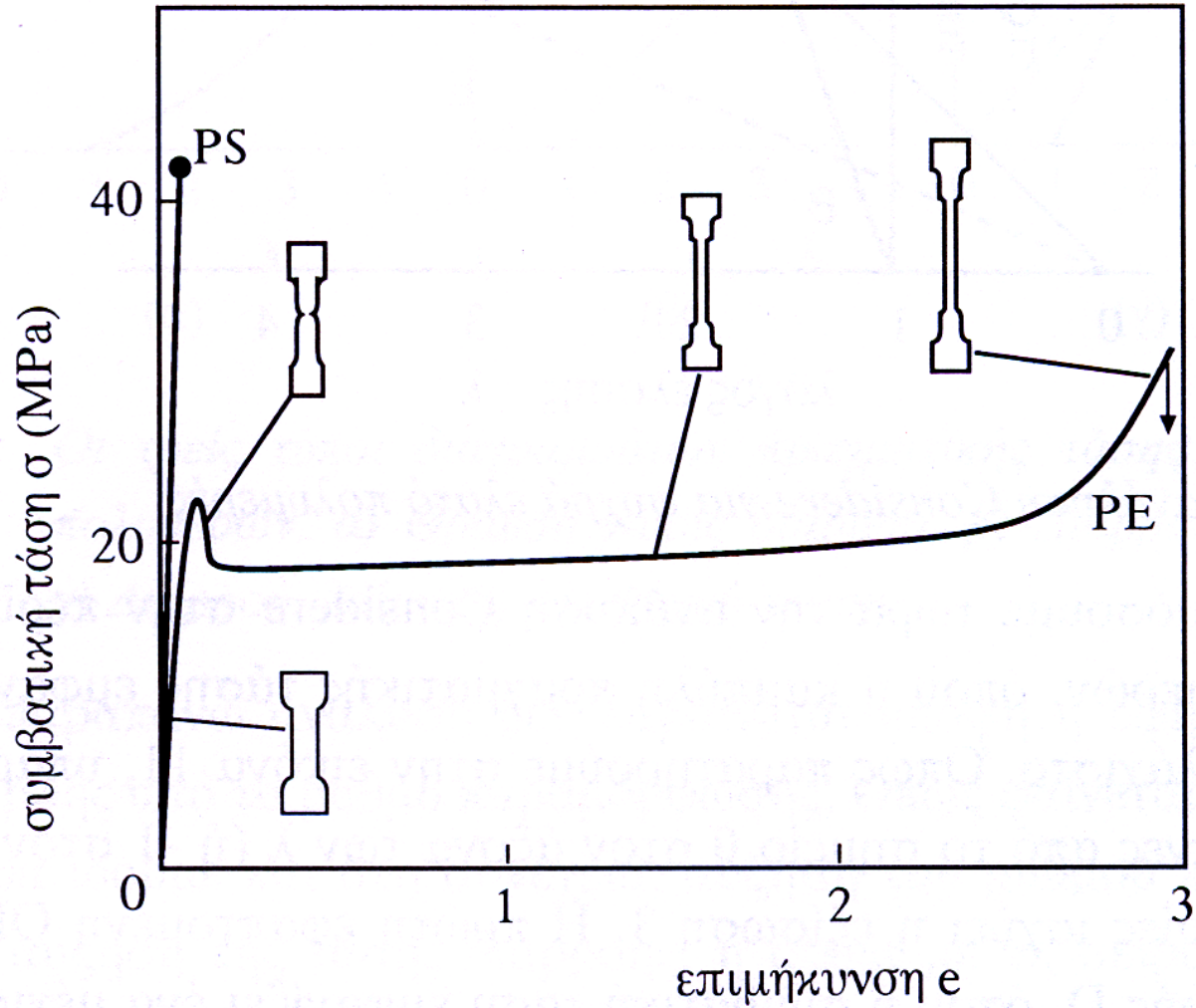
1. Στην πρώτη περίπτωση αν η διατομή του δοκιμίου δεν είναι ομοιόμορφη σε όλο το μήκος του, τότε το σημείο με τη μικρότερη διατομή υπόκεινται σε μεγαλύτερη τάση και φτάνει στο σημείο διαρροής γρηγορότερα.
2. Στη δεύτερη περίπτωση μία διακύμανση στις ιδιότητες του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε μία τοπική μείωση της τάσης διαρροής οπότε το υλικό φτάνει στο σημείο διαρροής σε χαμηλότερο φορτίο

Από τη στιγμή που μία διατομή φτάνει στο σημείο διαρροής, η τοπική παραμόρφωση θα συνεχιστεί μέχρι το σημείο που το υλικό θα υποστεί strain hardening.

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

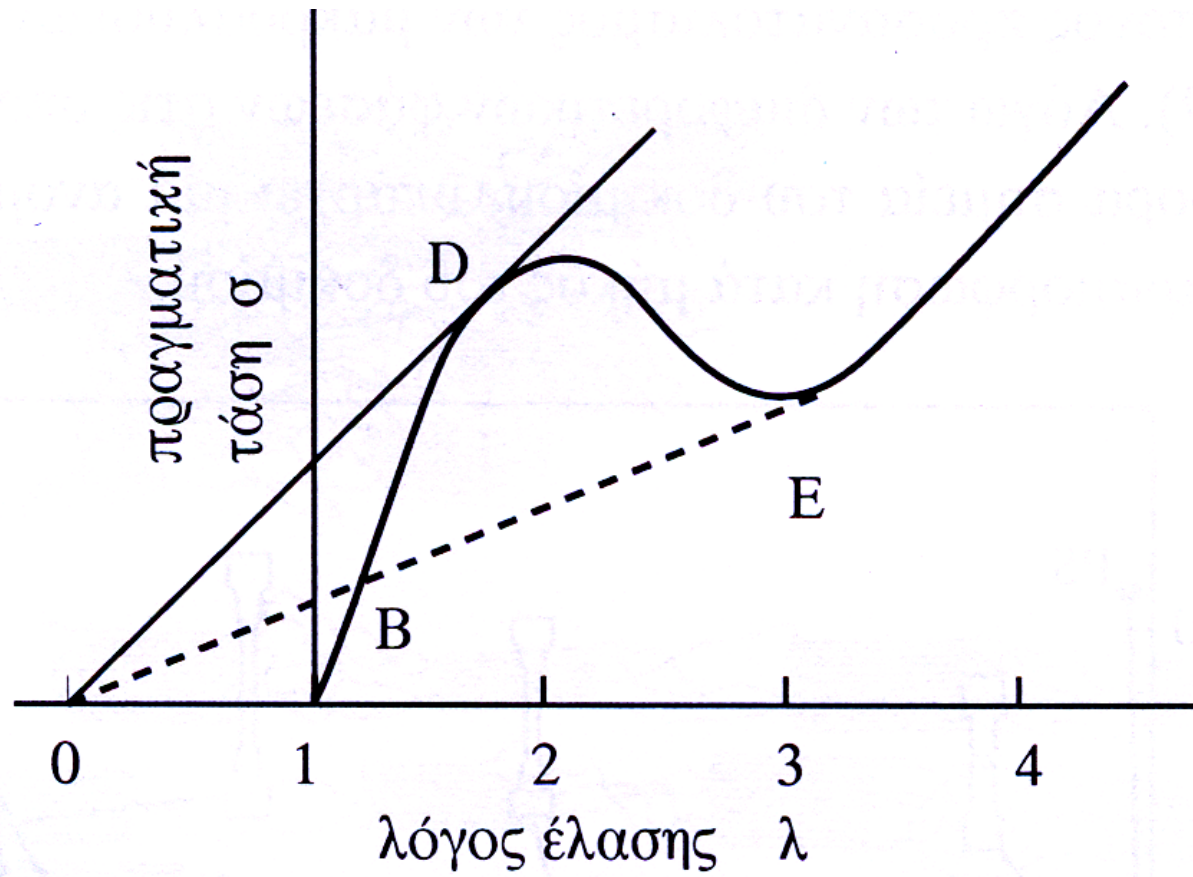


# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών





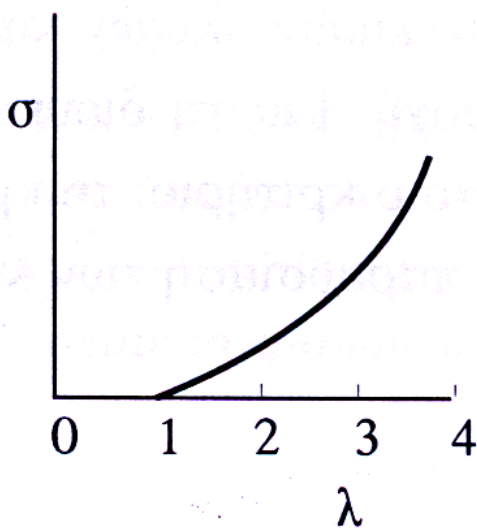
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



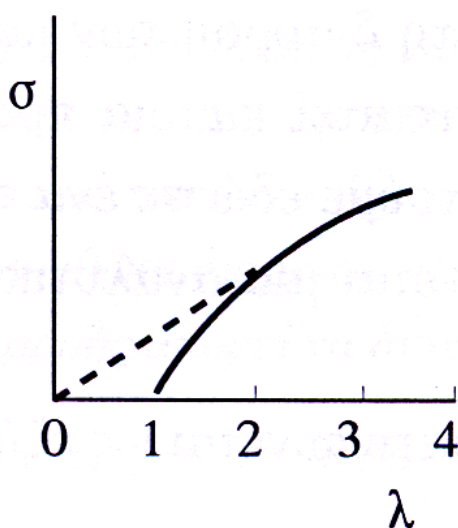
# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η ανάλυση Considere μπορεί να χρησιμοποιηθεί γενικά για να χαρακτηριστεί ένα υλικό. Υπάρχουν τρεις περιπτώσεις όπως φαίνεται στο σχήμα:

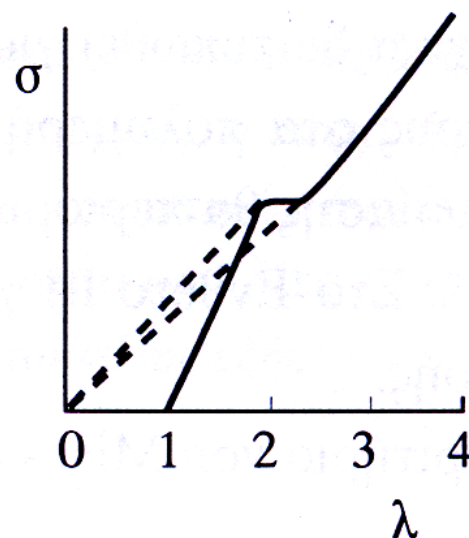
- $d\sigma/d\lambda > \sigma/\lambda$  για όλη την καμπύλη. Σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει λαίμωση
- $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$  μόνο σε ένα σημείο. Η λαίμωση εμφανίζεται μετά από αυτό το σημείο. Το υλικό θραύεται προ της ψυχρής ελάσεώς του.
- $d\sigma/d\lambda = \sigma/\lambda$  σε δύο σημεία. Το υλικό υφίσταται λαίμωση μεταξύ των δύο αυτών σημείων και ακολούθως ψυχρή έλαση μετά το δεύτερο σημείο.



(α)



(β)



(γ)

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στην ανάλυση Considere δεν λαμβάνεται υπόψη η εξάρτηση του σημείου διαρροής από το ρυθμό παραμόρφωσης. Αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης οδηγεί σε αύξηση της τάσης διαρροής, η οποία με τη σειρά της τείνει να σταθεροποιήσει τη λαιμωση.

Μία δεύτερη παράμετρος που δεν λαμβάνεται υπόψη είναι η μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε θερμική ενέργεια τοπικά που οδηγεί σε μερικές περιπτώσεις σε αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά.

Η σχετική σημασία των δύο αυτών παραμέτρων εξαρτάται από το υλικό, τη γεωμετρία του και τις συνθήκες της δοκιμής.

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το φαινόμενο της διαρροής δεν εμφανίζεται μόνο σε ημικρυσταλλικά πολυμερή αλλά και σε άμορφα, οπότε ο μηχανισμός που συζητήσαμε πρέπει να εξηγηθεί γενικότερα.

Μία πρώτη βασική εξήγηση είναι η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας λόγω του εξασκούμενου φορτίου. Αυτό είναι σημαντικό για μεγάλους ρυθμούς παραμόρφωσης αλλά όχι για μικρούς. Όμως η λαίμωση εμφανίζεται και για μικρούς ρυθμούς παραμόρφωσης.

Η τάση διαρροής των θερμοπλαστικών μεταβάλλεται ευρέως ανάλογα με τη μοριακή τους δομή. Η μεθυλενομάδα δίνει ευκαμψία στην αλυσίδα ενώ μία αρωματική ομάδα δυσκαμψία. Επίσης ισχυρές μοριακές δυνάμεις όπως αυτές του υδρογόνου αυξάνουν την ακαμψία. Η κρυσταλλικότητα επίσης αυξάνει την τάση διαρροής.



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το strain hardening έχει δύο πιθανές αιτίες/πηγές:

1. Η έλαση προκαλεί μοριακό προσανατολισμό των μακροαλυσίδων (συμβαίνει και σε ημικρυσταλλικά και σε άμορφα πολυμερή).
2. Η παραμόρφωση μπορεί να οδηγήσει σε κρυστάλλωση παρόμοια με αυτή που συμβαίνει στα ελαστομερή υλικά σε υψηλούς βαθμούς παραμόρφωσης.

Στην πράξη το φαινόμενο τόσο της διαρροής όσο και της ψυχρής έλασης παραμένει ανεξήγητο.

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Γενικά η διαρροή είναι ένα φαινόμενο το οποίο δεν εμφανίζεται μόνο κάτω από μονοαξονική τάση. Στη γενικότερη μορφή του το φαινόμενο εμφανίζεται κάτω από πολυαξονική τάση. Η σημασία της διαρροής είναι δε σημαντική διότι η αντίσταση του υλικού στη θραύση προσδιορίζεται από την ανάπτυξη μίας ζώνης διαρροής στην περιοχή του άκρου της ρωγμής και σε αυτό το σημείο αναπτύσσεται τριαξονική τάση.

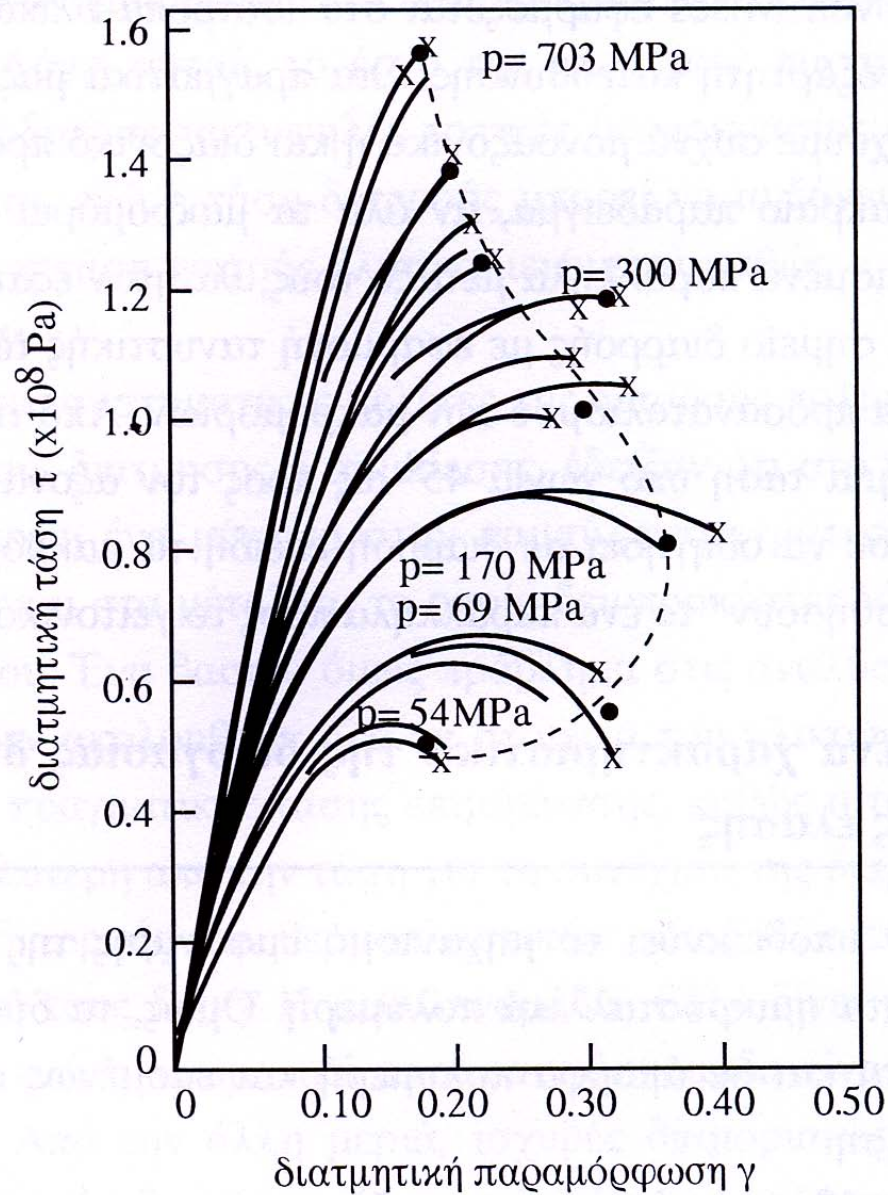
Γενικά στα πολυμερή χρησιμοποιούνται τα ίδια κριτήρια για την εμφάνιση διαρροής όπως και στα μέταλλα, αλλά απαιτείται μεγάλη προσοχή. Το κυριότερο κριτήριο είναι αυτό του von Mises και διατυπώνεται ως εξής:

$$(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) \geq 6C^2$$

Για τα μέταλλα το C είναι μία σταθερά αλλά για τα πολυμερή εξαρτάται από την υδροστατική πίεση, τη θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης. Στην απλή περίπτωση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι:

$$C = C_0 + C_1 p, \quad p = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3$$

# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ένα από τα πιο σημαντικά φαινόμενα στα πολυμερή είναι αυτό της θραύσης διότι προσδιορίζει τη διάρκεια ζωής του υλικού. Διακρίνονται δύο είδη θραύσης στα πολυμερή. Η ψαθυρή και η ελατή θραύση. Εξ αυτών η ψαθυρή είναι και η πιο επικίνδυνη λόγω της μη ύπαρξης προειδοποιητικών σημαδιών πριν τη θραύση.

Γενικά στα πολυμερή η θραύση μπορεί να είναι ψαθυρή ή όλκιμη όχι μόνο ανάλογα με το πολυμερές αλλά και ανάλογα με της συνθήκες της φόρτισης (θερμοκρασία, ρυθμός παραμόρφωσης, πεδίο τάσεων, φύσης προσθέτων, κλπ.

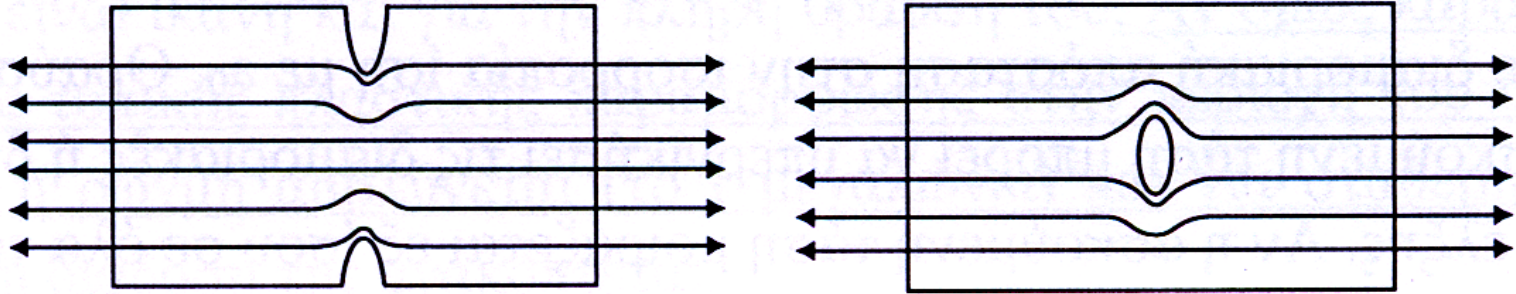
Υπάρχουν δύο βασικές προσεγγίσεις στη μελέτη της θραύσης των πολυμερών. Η πρώτη εξετάζει μοριακά το φαινόμενο ενώ η δεύτερη είναι αυτή του συνεχούς μέσου (μηχανική της θραύσης).

Γενικά η μοριακή θεώρηση οδηγεί σε υψηλότερες εκτιμήσεις δυσθραυστότητας από αυτές που προκύπτουν στην πράξη λόγω μικροσκοπικών ατελειών, γεωμετρικών ασυνεχειών, κλπ. Η μηχανική της θραύσης είναι περισσότερο κοντά στην πραγματικότητα αλλά πάντα θα πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη και την ειδική μοριακή διαμόρφωση των πολυμερών.



# Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Κάθε υλικό περιέχει έναν αριθμό αταξιών ή δομικών ατελειών στη μάζα του και σε αυτά τα σημεία αναπτύσσονται υψηλές συγκεντρώσεις τάσης (stress concentration). Σε αυτά τα σημεία το υλικό αστοχεί λόγω της υψηλής αύξησης τάσης, και υλικά χωρίς τέτοιες ατέλειες θραύονται δύσκολα.



$$K_t = 1 + 2\sqrt{\frac{\alpha}{r}} \cong 2\sqrt{\frac{\alpha}{r}}, \alpha \gg r$$

$$\sigma_c = \sigma K_t$$



# Τεχνικές Διεξαγωγής Πολυμερισμού

## (Κεφάλαιο 5: Βιβλίο Καθηγητή Κ. Παναγιώτου)

Εκτός των συνηθισμένων προβλημάτων σε εγκαταστάσεις σύνθεσης οργανικών ενώσεων, στην περίπτωση των πολυμερισμών υπάρχουν και επιπλέον προβληματισμοί λόγω της φύσης των πολυμερών και των πρώτων υλών:

- **Τοξικά μονομερή** (π.χ.: ακρυλονιτρίλιο εξίσου τοξικό με ανόργανες κυανιούχες ενώσεις)
- **Εύφλεκτα υλικά** (π.χ.: καταλύτες Ziegler-Natta με τριαιθυλαργίλιο  $[Al(CH_3)_3]$  που με απλή έκθεση στον αέρα εκρήγνυται)
- **Δυσάρεστη οσμή** (π.χ.: ακρυλεστέρες σε μικρές συγκεντρώσεις και περιεκτικότητες εμφανίζουν έντονη οσμή)
- **Αδυναμία καθαρισμού από τα μικρά μόρια** (με τις κλασσικές μεθόδους: απόσταξη, ανακρυστάλλωση, εκχύλιση, οπότε οι πρώτες ύλες – μονομερή, εκκινητές κλπ.- υπάρχουν και στο τελικό προϊόν)

# Βασικά προβλήματα κατά τον πολυμερισμό

- Έλεγχος ιξώδους (κλασικός πολυμερισμός με έναρξη από σύστημα χαμηλού ιξώδους καταλήγει σε πολύ ιξώδες σύστημα αλλάζοντας εντελώς τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του. Π.χ.: Αλυσωτός πολυμερισμός οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου Trommsdorff: δυσκολία στην κίνηση των μακροριζών, πιο εύκολα αντιδρούν με μονομερές παρά με άλλη μακρόριζα, άρα αύξηση της ταχύτητας πολυμερισμού και  $MB, I = 2-5$ )
- Έλεγχος της θερμοκρασίας (αν έχουμε πολυμερισμό με μετατροπή διπλών δεσμών σε απλούς, η εκλυόμενη θερμότητα και η ανύψωση της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Μεταβολή της  $T$  φτάνει ως και  $400^{\circ}\text{C}$  και πολλές φορές μεταβάλλει την κατανομή μοριακών βαρών)
- Έλεγχος της πυκνότητας (τα πολυμερή έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα μονομερή λόγω μετατροπής των δεσμών Van der Waals σε μικρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς)

Με βάση τα παραπάνω ο μηχανικός-σχεδιαστής των αντιδραστήρων πολυμερισμού πρέπει να είναι ιδιαίτερα καταρτισμένος και προσεκτικός κατά την διαμόρφωσή τους



## Τα πολυμερή έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα μονομερή

(Οι δεσμοί van der Waals μετατρέπονται σε μικρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς). Η συρρίκνωση αυτή άλλες φορές είναι πρόβλημα άλλες όχι (π.χ. βοηθά στην παρακολούθηση προόδου της αντίδρασης).

**Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω προβλήματα έχουμε την ανάπτυξη τεσσάρων (4) κατηγοριών τεχνικών διεξαγωγής πολυμερισμού σε βιομηχανική κλίμακα:**

- **Πολυμερισμός μάζας** (η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται στην μάζα του μονομερούς ή μονομερών)
- **Πολυμερισμός διαλύματος** (η αντίδραση πολυμερισμού γίνεται σε διάλυμα μονομερούς ή μονομερών)
- **Πολυμερισμός αιωρήματος** (η αντίδραση πολυμερισμού διεξάγεται σε υδατικά αιωρήματα μονομερών)
- **Πολυμερισμός γαλακτώματος** (το μονομερές ή μονομερή φέρονται με την μορφή γαλακτώματος σε υδατική φάση)

Θα εξεταστούν συνοπτικά οι τρεις πρώτες τεχνικές και εκτενέστερα ο πολυμερισμός γαλακτώματος όπου μεταβάλλεται το κινητικό σχήμα της αντίδρασης πολυμερισμού

## ΠΟΙΑ ΤΕΧΝΙΚΗ ΘΑ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΕΙ;

**Σκοπός: Άριστη μεθόδευση της παραγωγής των πολυμερών**

Επομένως για την επιλογή της τεχνικής και του αντιδραστήρα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

- Το είδος του μονομερούς ή των μονομερών
- Το είδος και ο μηχανισμός της αντίδρασης πολυμερισμού
- Τις επιθυμητές ιδιότητες και την επιθυμητή μορφή του πολυμερούς
- Το παραγόμενο πολυμερές να είναι έτοιμο προς χρήση

## Συμπεράσματα κινητικής ριζικού πολυμερισμού

- ✓ Ο σχηματισμός ενός μακρομορίου γίνεται ευθύς αμέσως μόλις σχηματιστεί μια ελεύθερη ρίζα. Σε κάθε στιγμή, το σύστημα περιέχει το μονομερές και το αδρανές πολυμερές και μικρή μόνο ποσότητα αναπτυσσόμενων μακροριζών. Αύξηση του χρόνου πολυμερισμού αυξάνει την απόδοση σε πολυμερές και όχι το μοριακό βάρος. Όταν όμως η απόδοση σε πολυμερές είναι μεγάλη (προς το τέλος του πολυμερισμού), το μεγάλο ιξώδες του διαλύματος ελαττώνει την ταχύτητα τερματισμού των μακροριζών και έτσι προς το τέλος του πολυμερισμού σχηματίζονται μακρομόρια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από ότι στην αρχή.
- ✓ Αύξηση της συγκέντρωσης σε εκκινμητή ή αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού αλλά ελαττώνει το μοριακό βάρος.
- ✓ Αύξηση της συγκέντρωσης σε μονομερές αυξάνει την ταχύτητα πολυμερισμού και το μοριακό βάρος.
- ✓ Οι αντιδράσεις μεταφοράς ελαττώνουν το μοριακό βάρος χωρίς να επηρεάσουν αισθητά την ταχύτητα πολυμερισμού.
- ✓ Ο στατιστικός χαρακτήρας του πολυμερισμού με ελεύθερες ρίζες οδηγεί σε πολυμερή με κατανομή μοριακών βαρών συνήθως  $I = M_w/M_n = 1.5-2$  (μερικές φορές  $I = 2-5$  και σπάνια  $I = 5-10$ ).

# ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΜΑΖΑΣ

(bulk polymerization)

**Στον αντιδραστήρα βρίσκονται: μονομερές και πολυμερές**

(αν είναι αλυσωτός ο πολυμερισμός θα υπάρχει και ο εκκινητής)

**Άρα απλή τεχνική με έλεγχο και μικρή ποσότητα ακαθαρσιών στο τελικό προϊόν. Μεγάλη δυσκολία στον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος.**

**Αύξηση ιξώδους:** ισχυρή και προσεκτική ανάδευση του μίγματος

**Έλεγχος θερμοκρασίας:** αν όχι τότε διάσπαση, αποχρωματισμός, μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών, υψηλές επιταχύνσεις της αντίδρασης εξαιτίας θερμών τοπικών περιοχών στον αντιδραστήρα

**Το μονομερές μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο.**

**Περιορισμένη εφαρμογή για στερεά ενώ κύρια η χρήση του για υγρά μονομερή.**



## ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΕΝΑΝΤΙ ΥΠΟΛΟΙΠΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

- Απλές εγκαταστάσεις
- Γρήγορες αντιδράσεις που οδηγούν σε πλήρη μετατροπή του μονομερούς σε πολυμερές
- Υψηλή καθαρότητα του πολυμερούς
- Το πολυμερές λαμβάνεται ως τήγμα σε άμεσα επεξεργάσιμη μορφή

**Σταδιακές αντιδράσεις:** ελαφρώς εξώθερμες και μικρές τιμές ιξώδους στα τελικά πολυμερή, άρα καλή η ανάδευση και ο έλεγχος της αντίδρασης (π.χ. πολυεστέρες, πολυαμίδια). Αν χρήση διαλύματος μονομερούς ο πολυμερισμός ξεκινά ως διαλύματος και συνεχίζεται ως μάζας. Ο διαλύτης απομακρύνεται με απόσταξη στα αρχικά στάδια αντίδρασης (π.χ. Nylon 6,6)

**Αλυσωτές αντιδράσεις:** Στην περίπτωση βινυλικών μονομερών δυσκολίες

- Ο ρυθμός των αντιδράσεων επηρεάζεται από την θερμοκρασία
- Πολύ γρήγορες αντιδράσεις
- Πολύ υψηλό ιξώδες
- Χρήση για ριζικούς παρά για ιοντικούς πολυμερισμούς
- Πολύ εξώθερμες

Παρά τις δυσκολίες στις αλυσωτές αντιδράσεις ο πολυμερισμός μάζας χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό των: αιθυλενίου, στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα

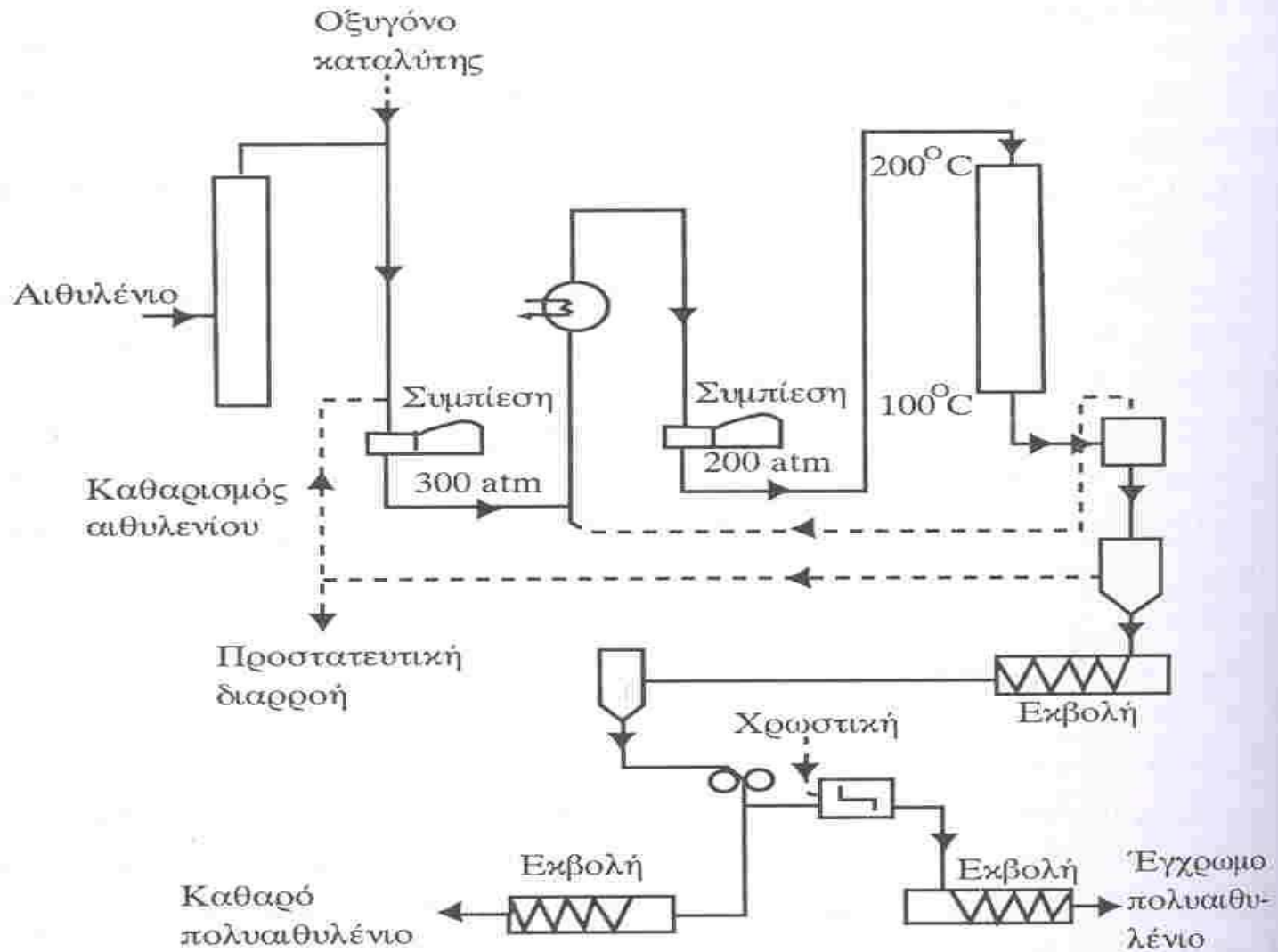
## Πολυμερισμός αιθυλενίου

Γίνεται σε υψηλές πιέσεις (1000 – 3000 atm) και θερμοκρασίες πάνω από σημείο τήξης ( $T_m = 110^\circ\text{C}$  για PE μέσης κρυσταλλικότητας). Προκύπτει PE διαλυτό. Σε ημιβιομηχανική κλίμακα παρασκευάζεται σε **αυλωτούς αντιδραστήρες** (εσωτ. διάμετρος 5mm, μήκος 20m) Η μικρή διάμετρος επιτρέπει καλύτερο έλεγχο θερμοκρασίας ( $T = \text{σταθερή} = 175^\circ\text{C}$ ).

$t = 45 \text{ sec}$ , % μετατροπής  $\sim 20\%$  (για παραγωγή 3kg/h)

Στην άκρη του αυλού υπάρχει βαλβίδα, ανοίγεται, μείωση πίεσης με απομάκρυνση μονομερούς-πολυμερούς, διαχωρισμός πολυμερούς από μονομερές (ανακυκλώσιμο).  $I \sim 1.5-2$  (λόγω ελέγχου  $T$  και μικρού ποσοστού μετατροπής)

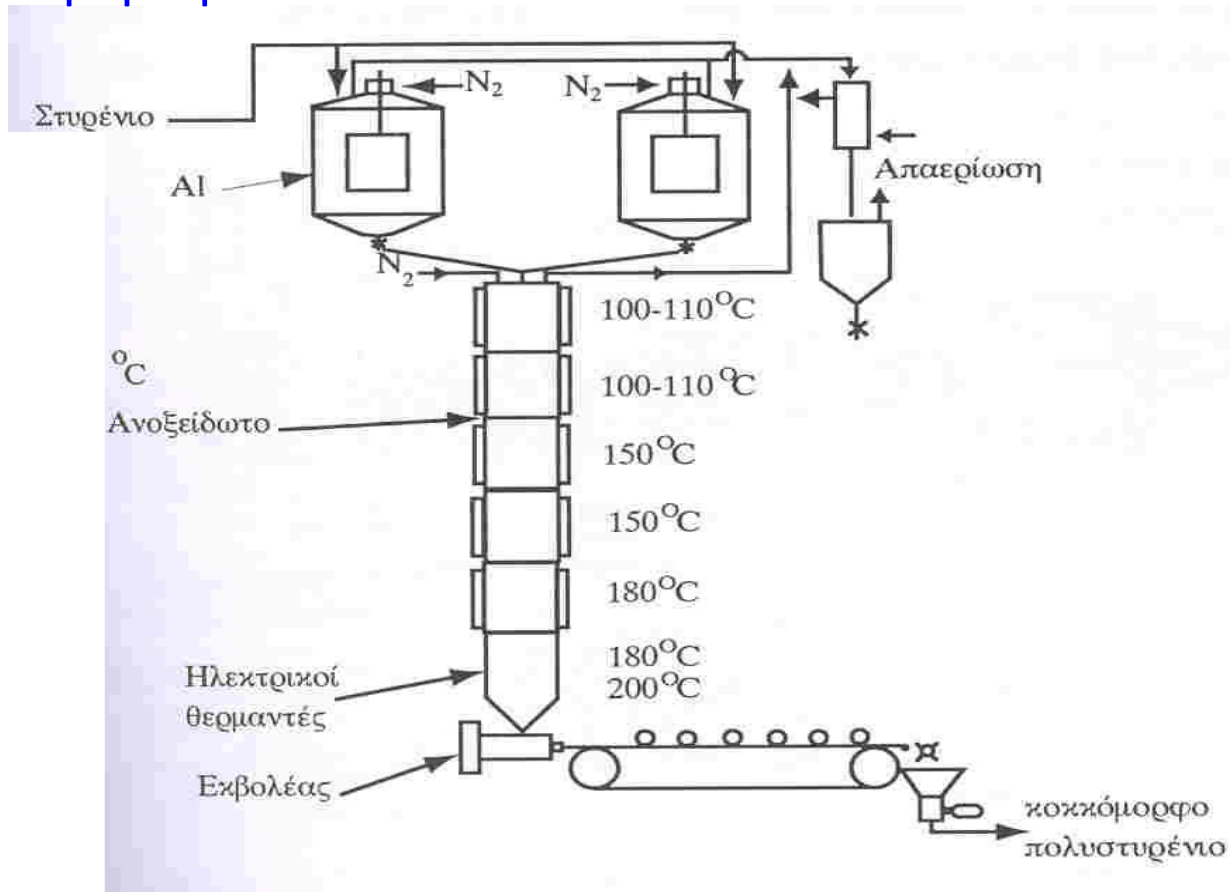
Σε βιομηχανική κλίμακα οι αντιδραστήρες έχουν τεράστιες διαστάσεις (μήκος  $\sim 1000\text{m}$ , εσωτερική διάμετρο  $\sim 5\text{cm}$ ) με μειονέκτημα την λήψη δικτυωμένων δόμων (LDPE)



Διάγραμμα ροής πολυμερισμού PE σε υψηλή πίεση

# Πολυμερισμός στυρενίου-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα

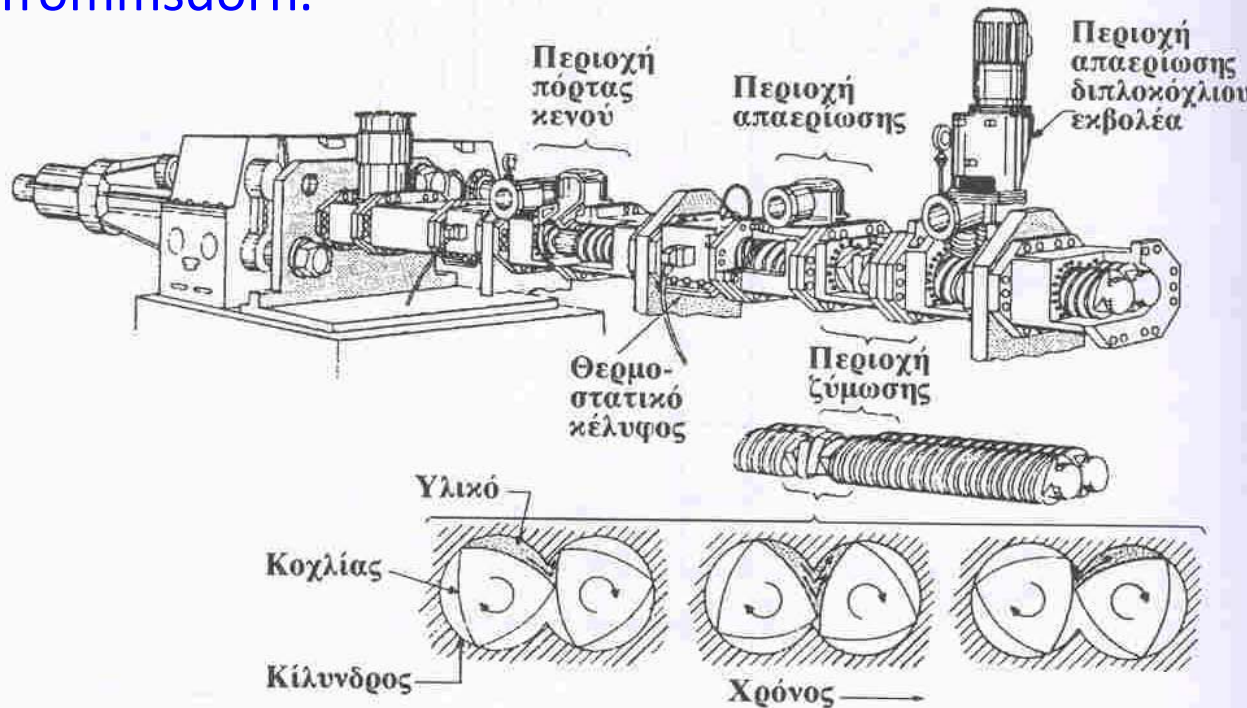
Το πρόβλημα απαγωγής θερμότητας αντιμετωπίζεται με διεξαγωγή του πολυμερισμού σε δύο στάδια



Το St πολυμερίζεται στους 80°C και 30-35% μετατροπή υπό ανάδευση (**προπολυμεριστής**), το ιξώδες μίγμα κατέρχεται σε κύλινδρο με συνεχώς αυξανόμενη T, μέχρι την έξοδο όπου ~100% μετατροπή

**Σε πολυμερή μικρού μοριακού βάρους**, το αντιδρών μίγμα μεταφέρεται από τον αντιδραστήρα με την βοήθεια εκβολών και σχετικά υψηλών πιέσεων. Π.χ. το Nylon 6,6 έχει χαμηλό  $\xi$ ώδες σε  $T > T_m$ , οπότε προωθείται κατευθείαν από τον αντιδραστήρα προς την παραγωγή ινών.

**Σε πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους**, το αντιδρών μίγμα μεταφέρεται από τον αντιδραστήρα και ελέγχεται η θερμοκρασία με την βοήθεια ειδικών διατάξεων (κλασικοί εκβολείς). Χρήση υψηλών  $T$  προς το τέλος για ευκολία ροής, ολοκλήρωσης της αντίδρασης και περιορισμό του φαινόμενου Trommsdorff.



**Διπλοκόχλιος  
εκβολέας  
αντιδραστήρας**



## Πολυμερισμός μάζας χωρίς ανάδευση Προκύπτουν: Φύλλα, Κύλινδροι, αυλοί, κλπ.

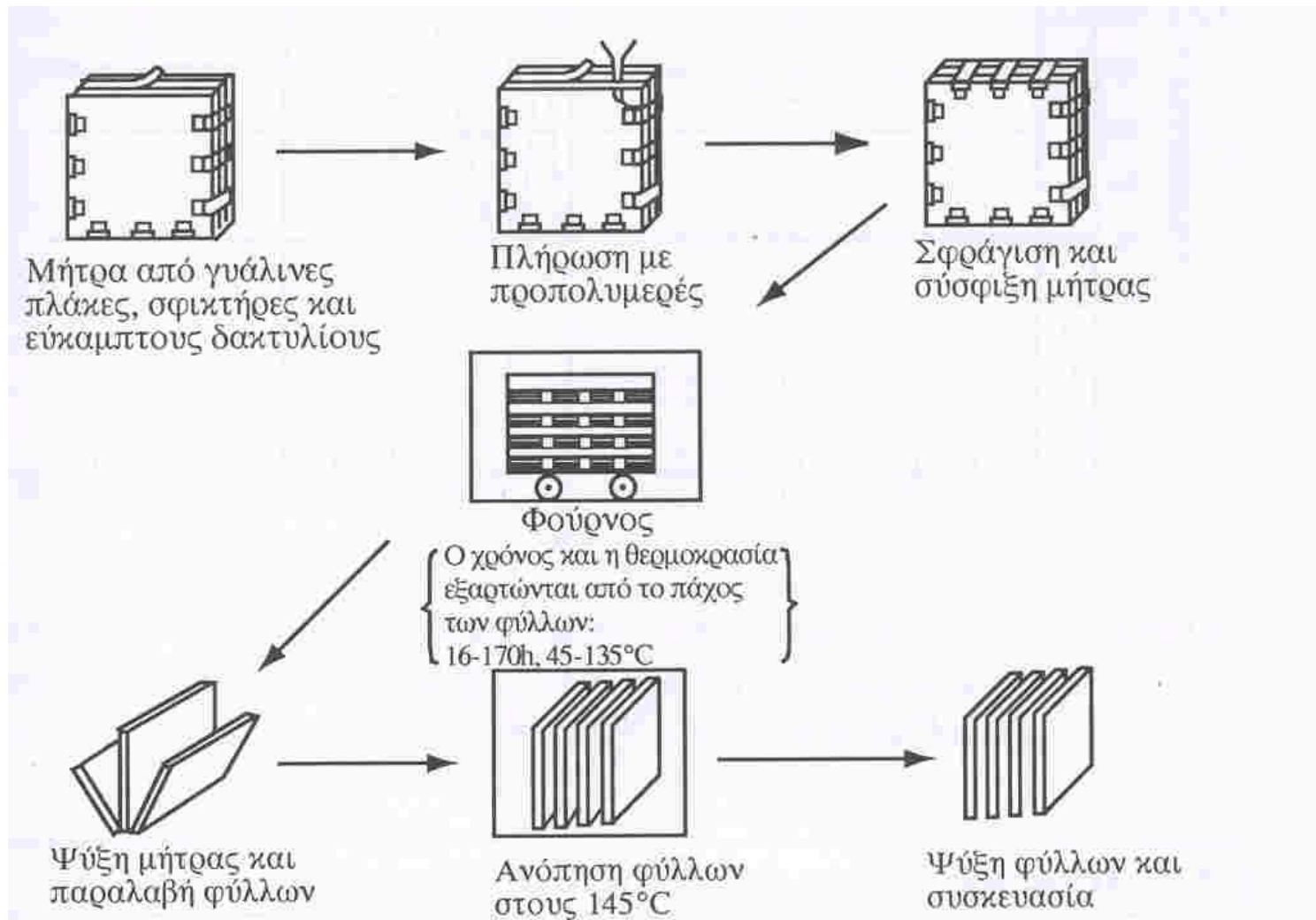
### Παραδείγματα:

Πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεύδης σε καλούπια υπό πίεση  
Σχηματισμός φύλλων plexiglass [πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα)] Στην  
δεύτερη περίπτωση εκμεταλλευόμαστε το φαινόμενο Trommsdorff για να  
πάροουμε μόρια με μεγάλο μοριακό βάρος και επομένως ανθεκτικό υλικό. Το  
μεγάλο ιξώδες απαγορεύει την λήψη αυτών των φύλλων με άλλες τεχνικές  
μορφοποίησης.

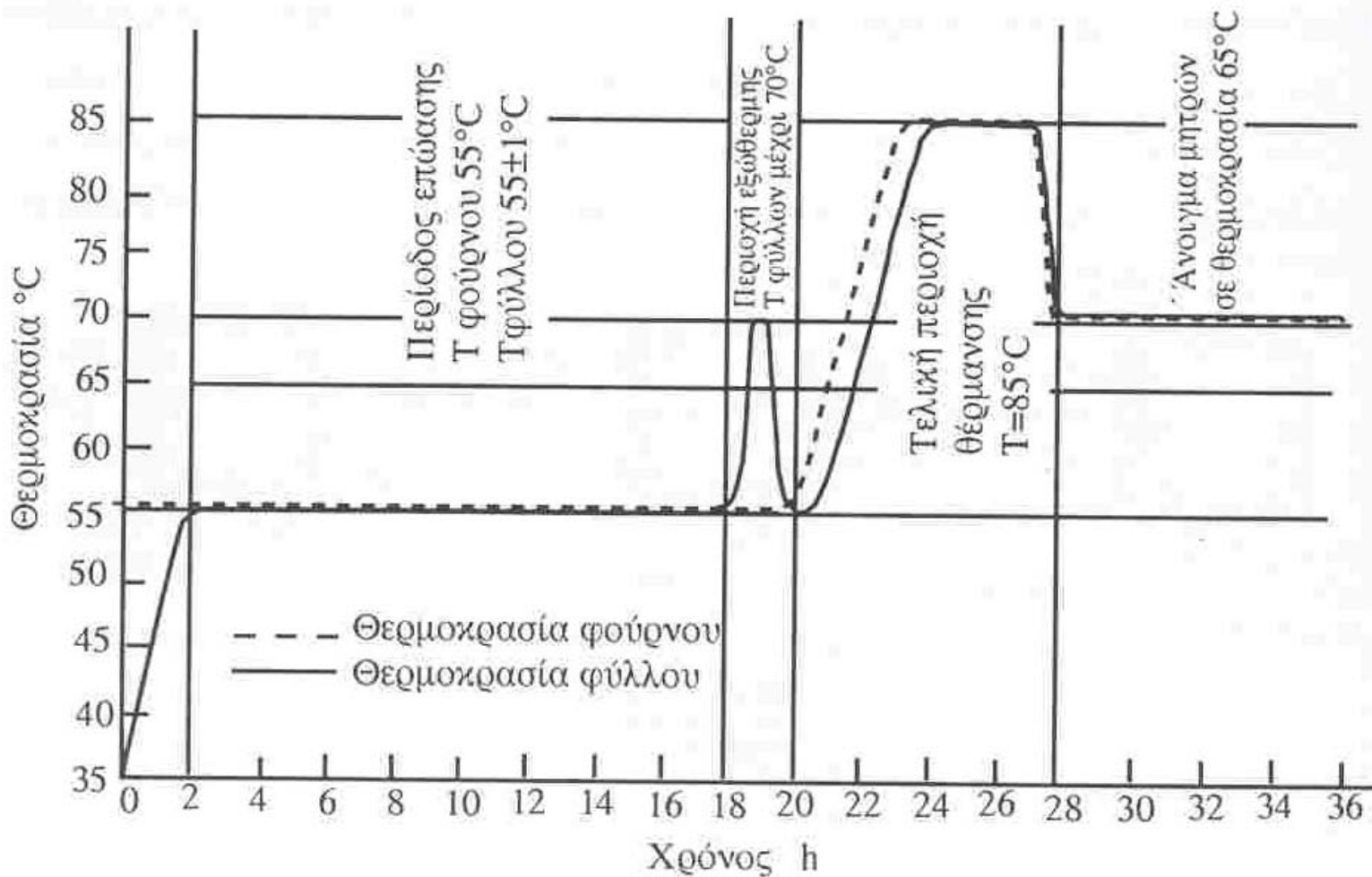
### Προβλήματα

- Απαγωγή θερμότητας για παρεμπόδιση βρασμού του  
μονομερούς, που θα άφηνε φυσαλίδες στο φύλλο
- Ολική μετατροπή μονομερούς
- Συρρίκνωση ~20% κατά τον πολυμερισμό

Μερική επίλυση των παραπάνω με πλήρωση της μήτρας του  
αντιδραστήρα όχι μόνο με μονομερές αλλά με μίγμα μονομερούς-  
πολυμερούς μικρού MB (~10-30% πολυμερές) και εκκινητή



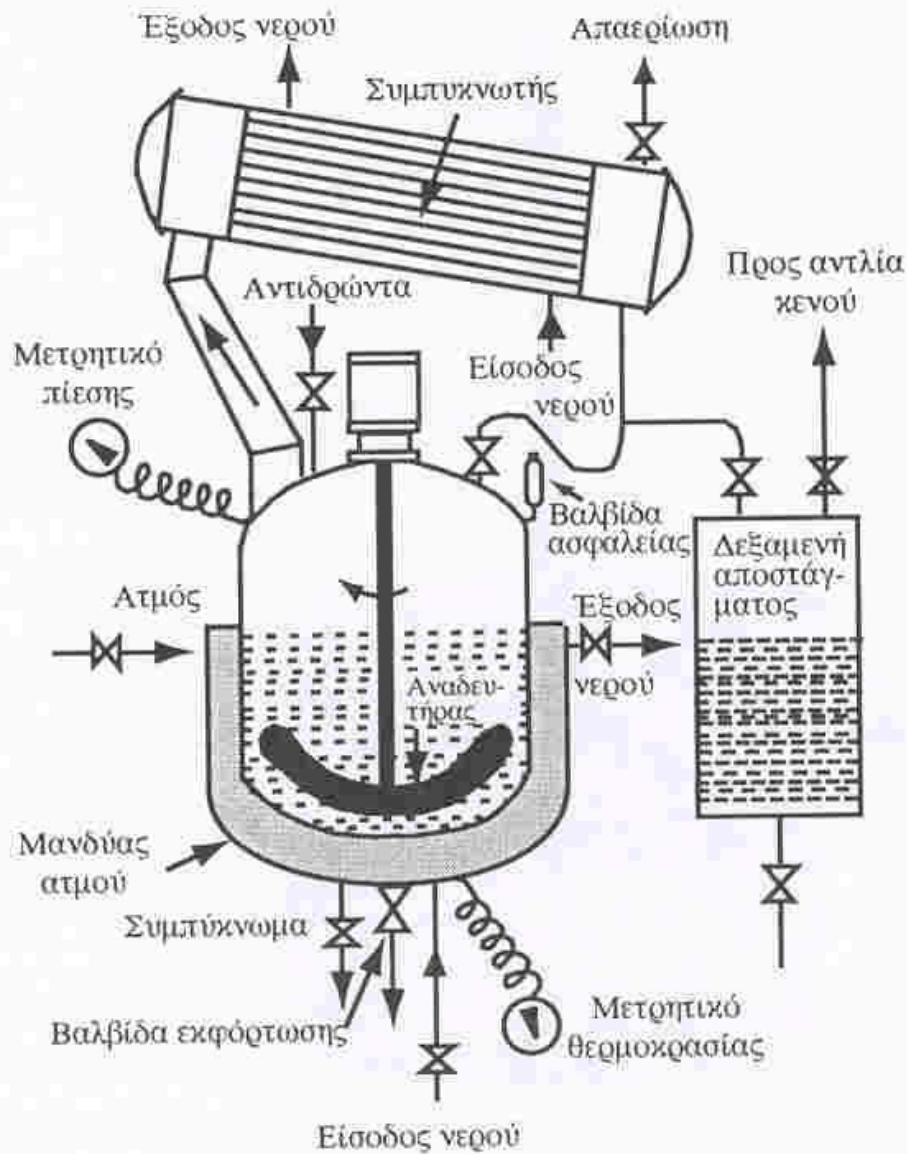
**Σχηματικό διάγραμμα της πορείας παραγωγής φύλλων PMMA**



Η ρύθμιση της θερμοκρασίας είναι καθοριστικής σημασίας για λήψη προϊόντος καλής ποιότητας. Στο Σχήμα φαίνεται προγραμματισμός της T του αντιδραστήρα για παραγωγή φύλλων πάχους 6mm. Η T = σταθερή μέχρι πάστωση φύλλων και εμφάνιση φαινομένου Trommsdorff. Κατόπιν άνοδο στους 80-110°C για ολική μετατροπή μονομερούς σε πολυμερές, μείωση στους 60-65°C, άνοιγμα μήτρας και λήψη του φύλλου plexiglass.

# ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

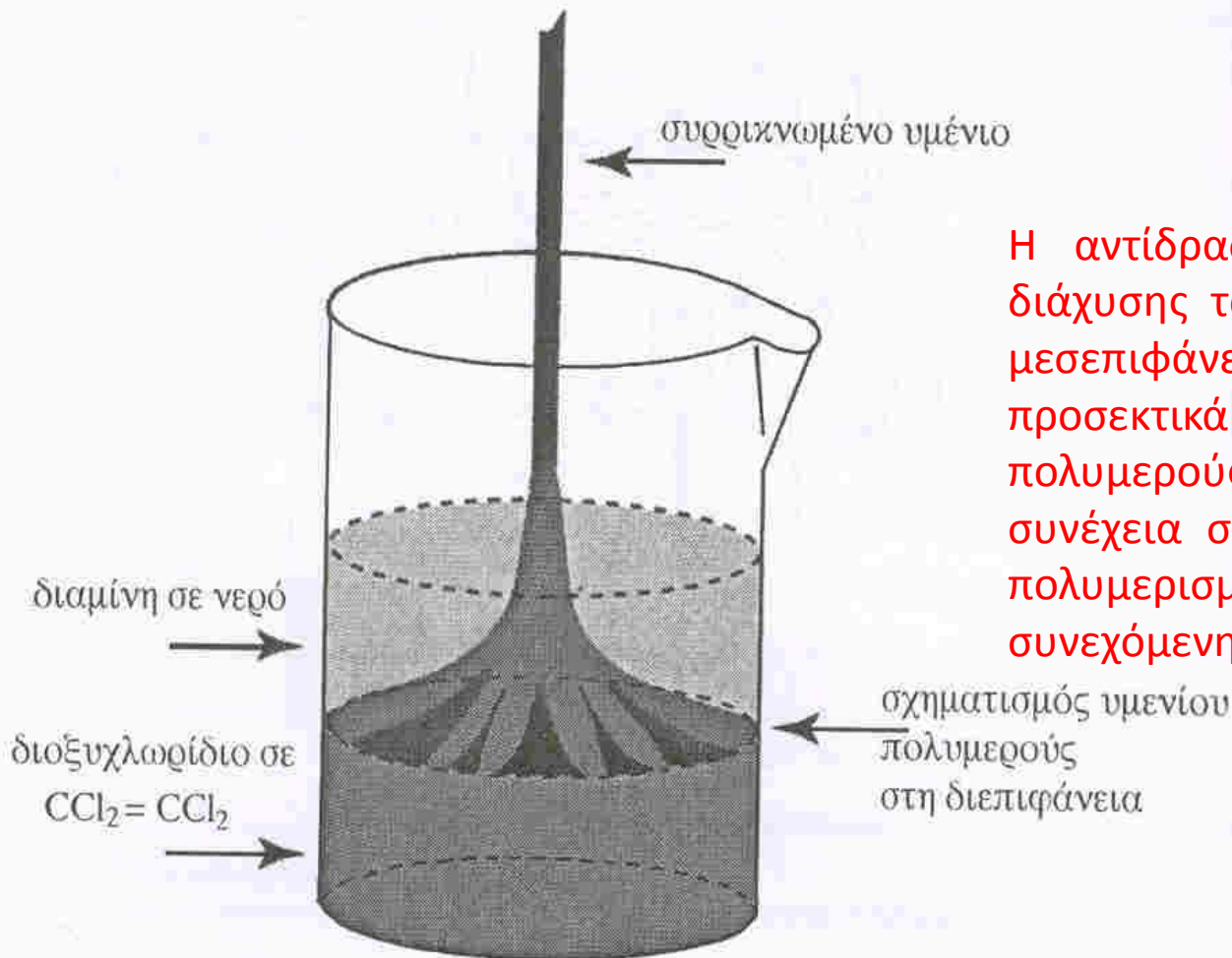
- Πολλά από τα προβλήματα και μειονεκτήματα του πολυμερισμού μάζας λύνονται με τον πολυμερισμό παρουσία διαλύτη. Η αύξηση του ιξώδους στο σύστημα είναι πολύ μικρότερη από τον πολυμερισμό μάζας και η απαγωγή θερμότητας είναι ευκολότερη (με μερική εξάτμιση, συμπύκνωση, επανακυκλοφορία του διαλύτη).
- Σε όλους τους τύπους πολυμερισμού διαλύματος το μονομερές είναι διαλυτό στο διαλύτη ενώ το πολυμερές ή/και ο εκκινητής είναι διαλυτά ή αδιάλυτα. Προκύπτουν 4 συνδυασμοί που οδηγούν σε τεχνικές αρκετά διαφορετικές μεταξύ τους.
- Η παραγωγή PE που είδαμε πριν θεωρείται και πολυμερισμός διαλύματος ( διαλύτης το μονομερές) όπου όλα τα συστατικά αποτελούν ομοιογενή φάση.
- Διαλυτό πολυμερές – αδιάλυτος εκκινητής είναι ο σχηματισμός γραμμικού PE σε χαμηλές πιέσεις (20-50 atm) σε αντιδραστήρα στερεάς κλίνης καταλύτη με διέλευση αραιού διαλύματος (2-4%) αιθυλενοξειδίου σε κορεσμένο υδρογονάνθρακα.



Η φορμαλδεΐδη προστίθεται σε περίσσεια (1.5 mol φορμαλδεΐδη ανά mol φαινόλης) ως υδατικό διάλυμα 40% σε μονομερές. Κατόπιν εισάγεται η φαινόλη μαζί με τον καταλύτη ( $\text{NH}_3$  ή  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Δημιουργείται υδατοδιαλυτό, διακλαδισμένο πολυμερές μικρού ΜΒ. Απομάκρυνση  $\text{H}_2\text{O}$  με θέρμανση υπό κενό για 3-4 ώρες. Το προϊόν με θέρμανση και αφυδάτωση στις εφαρμογές γίνεται σκληρό, αδιάλυτο, δικτυωμένο πολυμερές λόγω των διαμοριακών διασυνδέσεων.

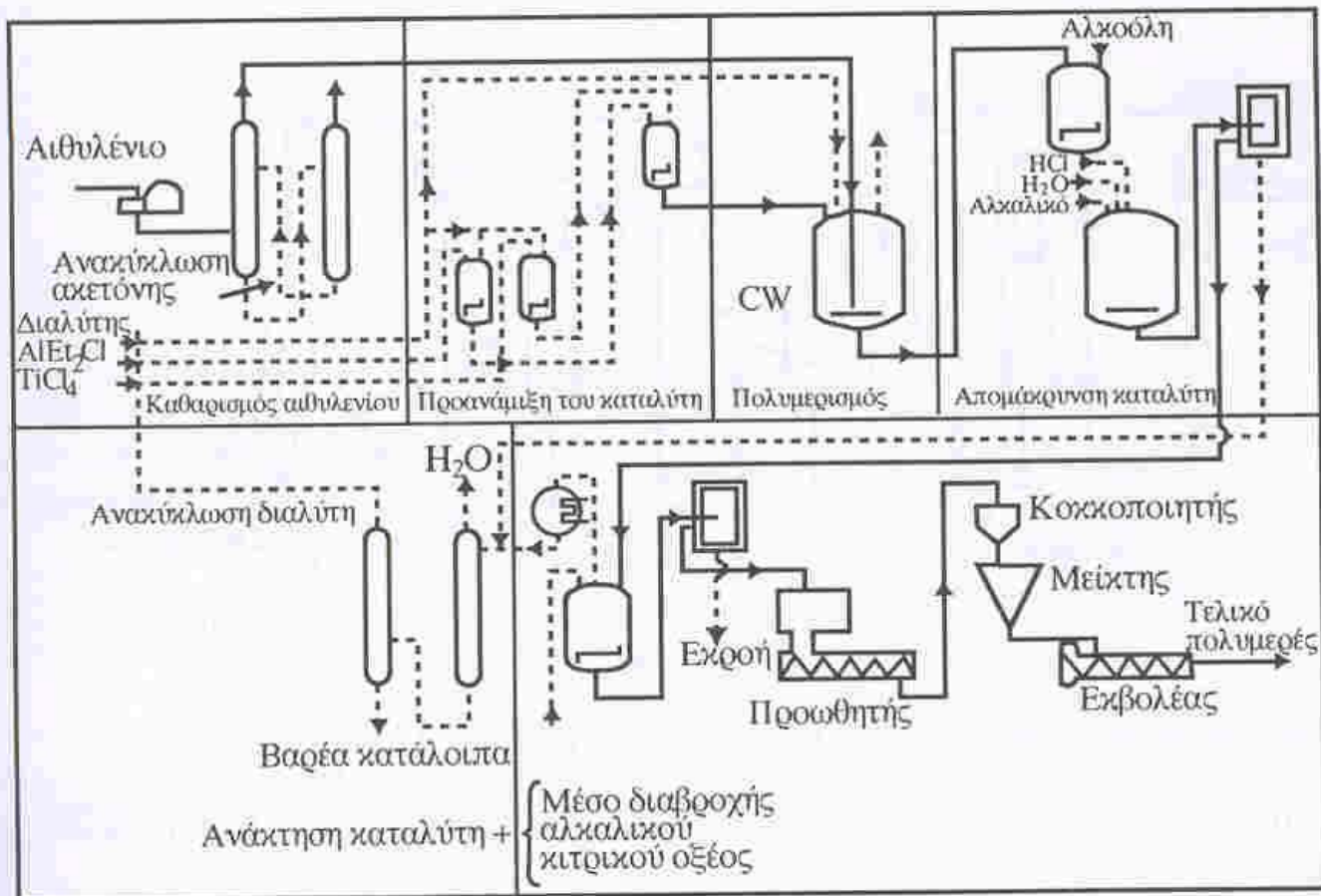
Τυπικός αντιδραστήρας παραγωγής ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΐδης σε 1 στάδιο

Πολυμερισμός διαλύματος είναι η διεπιφανειακή συμπύκνωση διοξυχλωριδίου και διαμίνης προς πολυαμίδιο που είναι αδιάλυτο πολυμερές. Το χλωρίδιο διαλύεται σε πυκνό διαλύτη,  $\text{CCl}_2\text{CCl}_2$ . Προστίθεται το υδατικό διάλυμα διαμίνης, που σχηματίζει την πάνω στοιβάδα λόγω μικρότερης πυκνότητας. Στην μεσεπιφάνεια σχηματίζεται το στρώμα του πολυαμιδίου.



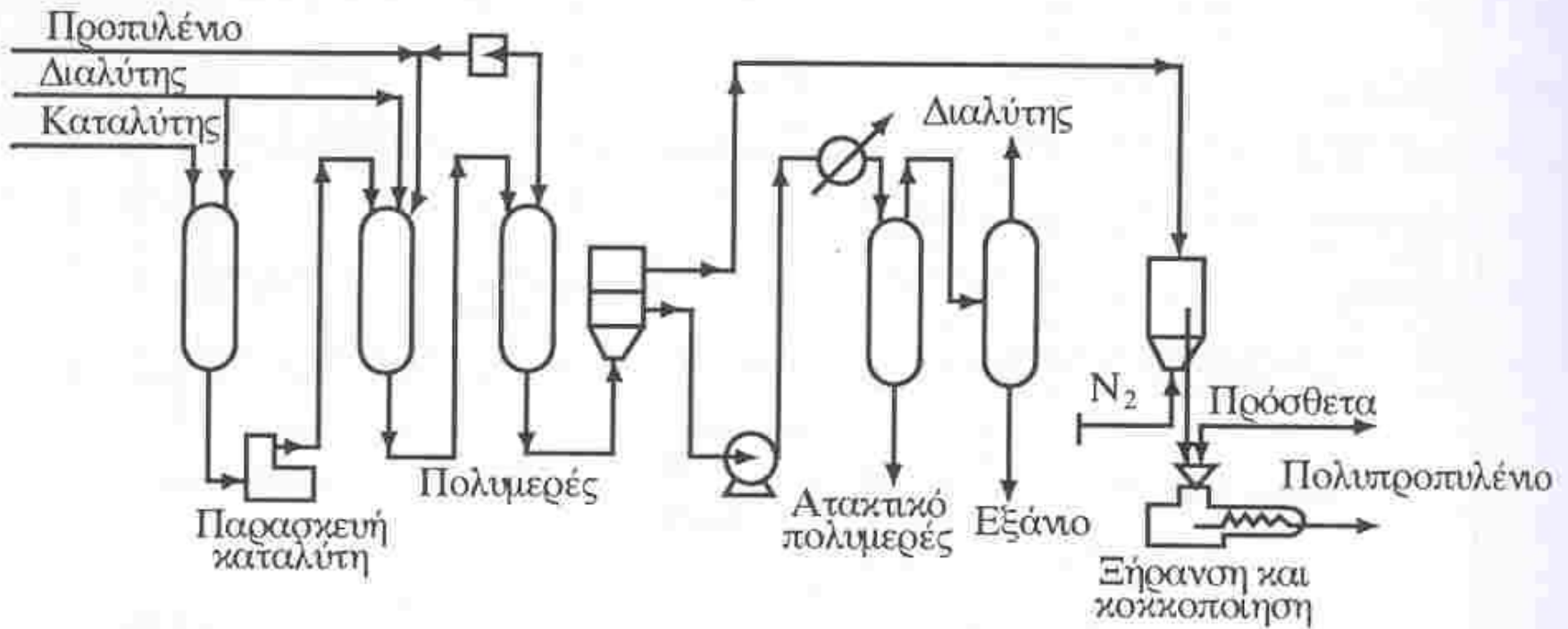
Η αντίδραση σταματά λόγω αργής διάχυσης των αντιδρώντων μέσω της μεσεπιφάνειας. Αν αφαιρείται προσεκτικά το στρώμα του πολυμερούς τα μονομερή έρχονται συνέχεια σε επαφή συνεχίζοντας τον πολυμερισμό με αποτέλεσμα την συνεχόμενη δημιουργία πολυμερούς,





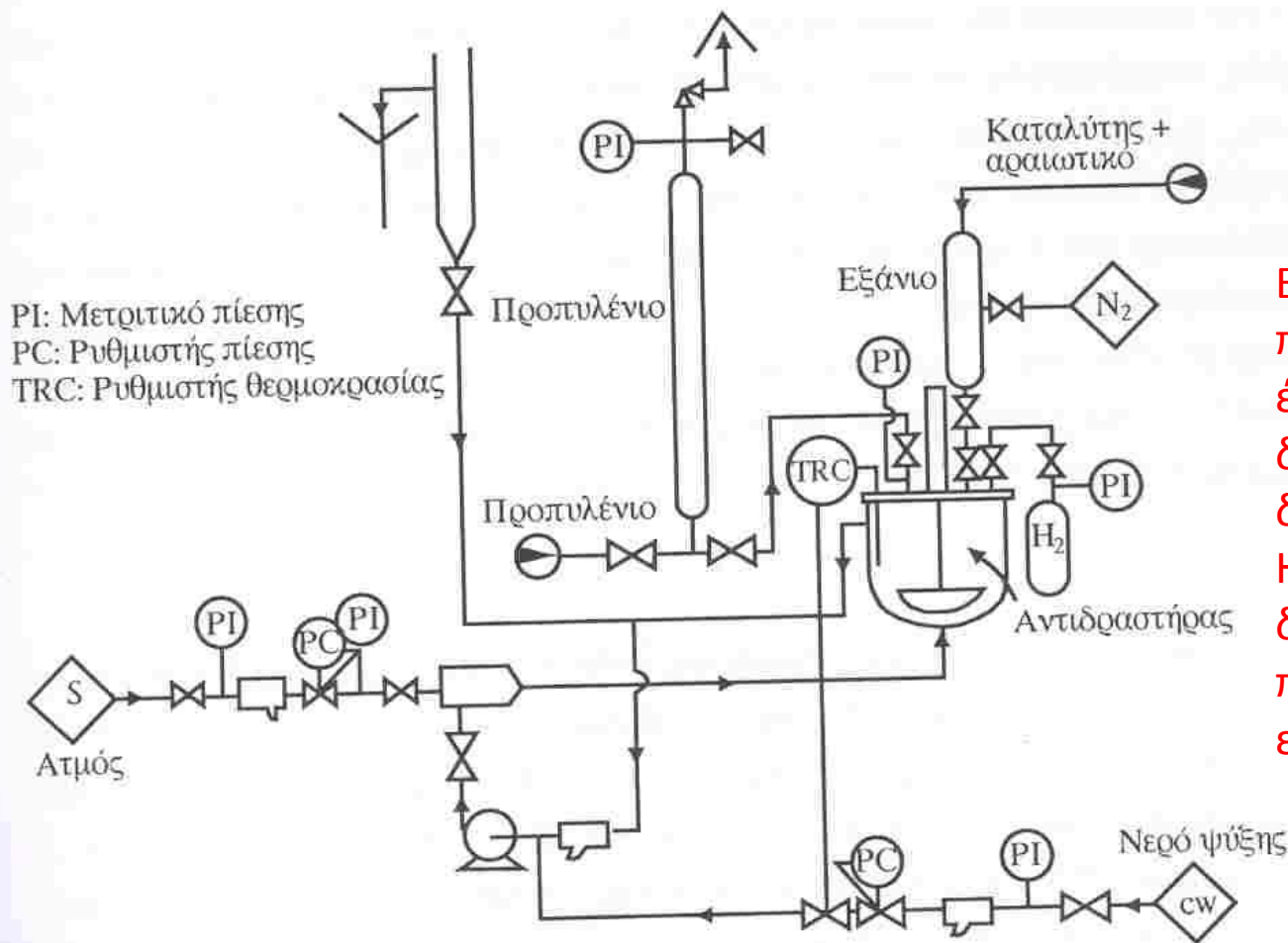
## Διάγραμμα ροής της πορείας παραγωγής PE με καταλύτες Ziegler-Natta

Πολυμερισμοί διαλύματος είναι οι τεχνικές παραγωγής γραμμικού PE με καταλύτες Ziegler-Natta ή με καταλύτες μεταλλικών οξειδίων σε φορείς πυριτίας όπου ο διαλύτης είναι υδρογονάνθρακας. Χρήση των καταλυτών Ziegler-Natta και για το στερεοκανονικό PP.



## Παραγωγή πολυπροπυλενίου με την μέθοδο Montedison

Νέα καταλυτικά συστήματα, όπου φορέας είναι το  $MgCl_2$  σε ενεργό μορφή, λέγονται καταλύτες 3ης γενεάς (μεγαλύτερη απόδοση, καλύτερος έλεγχος της μορφολογίας του παραγόμενου πολυμερούς). Μέθοδος Montedison: χρήση τέτοιων καταλυτών και το μη στερεοκανονικό PP (ατακτικό) διαχωρίζεται από το κλάσμα του στερεοκανονικού PP (κύριο προϊόν).



Εκλογή του διαλύτη με προσοχή ώστε να μην έχουμε μεταφορά δραστηρότητας στον διαλύτη  
 Η απομάκρυνση του διαλύτη για λήψη καθαρού πολυμερούς μπορεί να είναι πολύ δύσκολη.

## Εργαστηριακή διάταξη δοκιμασίας καταλυτικών συστημάτων παραγωγής στερεοκανονικών πολυμερών

Επιλογή του καταλύτη είναι καθοριστική. Στην αξιολόγηση του καταλυτικού συστήματος εκτιμώνται: η απόδοση του, η κινητική του πολυμερισμού, ο βαθμός στερεοκανονικότητας του πολυμερούς, η μορφολογία του πολυμερούς, η δυνατότητα παραγωγής συμπολυμερούς, η ευαισθησία στους ρυθμιστές MB κλπ

# ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ

(suspension polymerization)

- Το πολυμερές πολλές φορές είναι αδιάλυτο στο μέσο διασποράς. Χρήση του πολυμερισμού μάζας σε αιωρούμενες σταγόνες (10-1000 μm σε διάμετρο) μονομερούς, δηλαδή του πολυμερισμού αιωρήματος. Η φάση διασποράς είναι το νερό και αποτελεί και το μέσο μεταφοράς της θερμότητας.
- Το ιξώδες μεταβάλλεται ελάχιστα με την εξέλιξη της αντίδρασης. **Πρόκειται για πολυμερισμό μάζας σε μικροαντιδραστήρες: αιωρούμενες σταγόνες.** Η ταχύτητα πολυμερισμού είναι υψηλή χωρίς κίνδυνο βρασμού του πολυμερούς.
- Δυνατή η συσσωμάτωση των σταγόνων κατά την διεργασία, οπότε χρήση μέσων αιωρηματοποίησης και προσεκτική ανάδευση.

## Μέσα αιώρησης

- ✓ Υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή [ζελατίνη, πολύ(βινυλική αλκοόλη), μεθυλοκυτταρίνη]
- ✓ Ηλεκτρολύτες
- ✓ Μη υδατοδιαλυτά ανόργανα συστατικά [καολίνη, πυριτικό μαγνήσιο (MgS), Al(OH)<sub>3</sub>]

## Πώς αποφεύγεται η συσσωμάτωση;

- Τα ομώνυμα ηλεκτρικά φορτία στην επιφάνεια των σωματιδίων μονομερούς-πολυμερούς είναι που καθυστερούν την συσσωμάτωση λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης.
- Δεν έχουν την δυνατότητα να διατηρήσουν το αιώρημα αμετάβλητο με διακοπή της ανάδευσης. Το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων και η κατανομή του μεγέθους τους εξαρτάται από **τον ρυθμό ανάδευσης και την φύση των σταθεροποιητών.**

Ισχύει ότι για μέγεθος 10-1000  $\mu\text{m}$  η διάμετρος  $d$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της ταχύτητας  $v$  του αναδευτήρα σύμφωνα με την σχέση:  $d \sim v^{-1.8}$

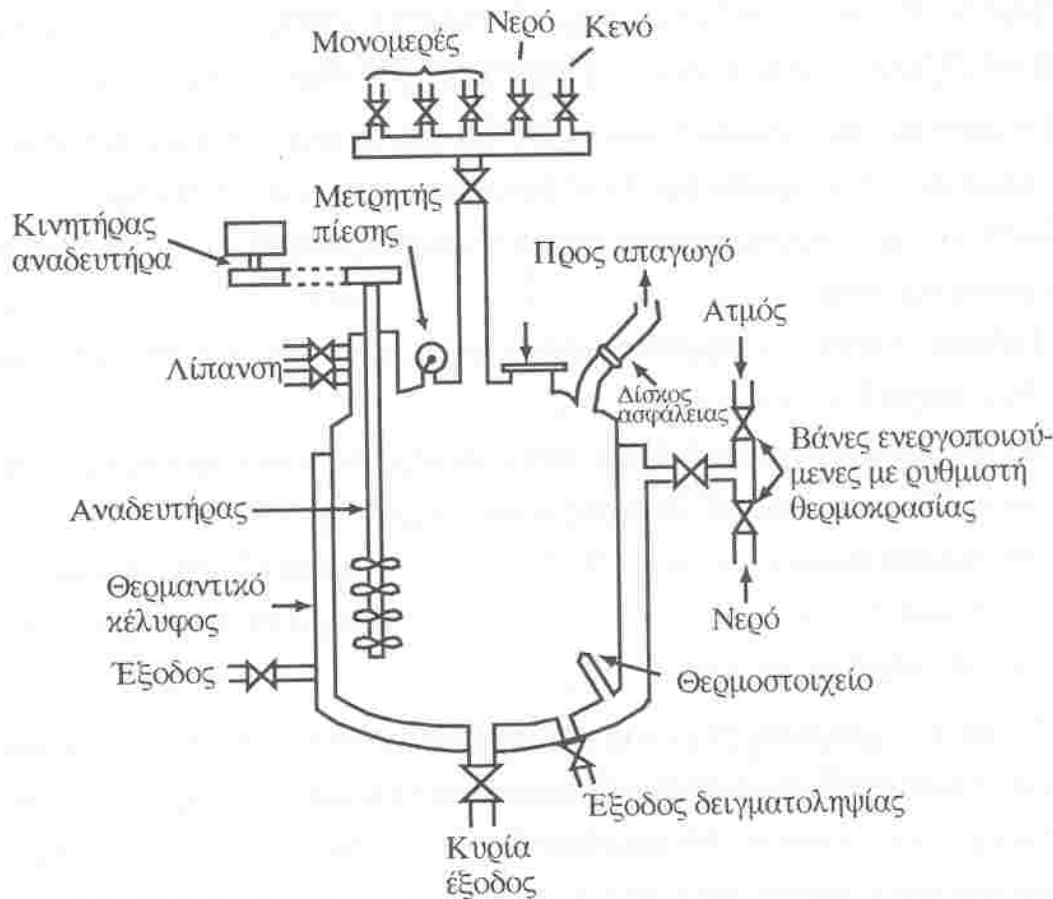
Οι **εκκινητές** για τον πολυμερισμό αιωρήματος είναι **ελαιοδιαλυτοί**, διαλυτοί στην οργανική φάση διασποράς. Για παράδειγμα χρησιμοποιείται το βενζοϋλοϋπεροξείδιο.

**Παράδειγμα παρασκευής PMMA σε εργαστηριακή κλίμακα**  
**Υδατική φάση:**  $\text{H}_2\text{O}$  - 400 ml και πολυ(βινυλική αλκοόλη) - 1 g  
**Ελαιώδης φάση:** MMA – 100 g και βενζοϋλοϋπεροξείδιο – 1 g

## Υπό ποιες συνθήκες παρασκευάζεται το PMMA σε εργαστηριακή κλίμακα με πολυμερισμό αιωρήματος;

- Θέρμανση της υδατικής φάσης στους 80°C και προσθήκη της ελαιώδους φάσης υπό συνεχή ανάδευση (αναδευτήρας τύπου προπέλας, 150-300 rpm).
- Αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι 10°C μετά από 1 hr. Πριν την αύξηση αυτή τα σωματίδια είναι κολλώδη και συσσωματώνονται με διακοπή ανάδευσης. Μετά την εξώθερμη αντίδραση γίνονται σκληρά και **δεν συσσωματώνονται**.
- Το μονομερές αρχικά συγκεντρώνεται στην επιφάνεια, λόγω μικρότερης πυκνότητας από το νερό. Το πολυμερές είναι βαρύτερο του νερού οπότε η ελαιώδης φάση καταβυθίζεται με ανεπαρκή ανάδευση.
- Οι κόκκοι του πολυμερικού υλικού λαμβάνονται με φιλτράρισμα, έκπλυση και ξήρανση.
- Ο πολυμερισμός ολοκληρώνεται με υψηλές μετατροπές και οι κόκκοι του πολυμερούς είναι συμπαγείς εάν είναι άμορφο και λαμβάνεται σε  $T < T_g$ . **Εξάιρεση: PVC και πολυ(οξικός βινυλεστέρας)**





## Τυπικός αντιδραστήρας πολυμερισμού αιωρήματος του βινυλοχλωριδίου

- ✓ Το VC είναι αέριο. Το PVC είναι αδιάλυτο στο μονομερές του. Ο πολυμερισμός αιωρήματος προχωρά μέχρι 70-90% μετατροπή υπό χαμηλή πίεση, σε  $T = 80^{\circ}\text{C}$  και με εκκινητή το αζωισοβουτυρονιτρίλιο.
- ✓ Το PVC καταβυθίζεται ως αδιάλυτο. Εκτόνωση της πίεσης και εφαρμογή κενού για πλήρη απομάκρυνση των μη αντιδρώντων αντιδραστηρίων.
- ✓ Το PVC είναι υπό μορφή πορώδων σωματιδίων που φιλτράρονται και ξηραίνονται.
- ✓ Τα σωματίδια αυτά χρησιμεύουν για την απορρόφηση των πλαστικοποιητών υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

# ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΣ

(emulsion polymerization)

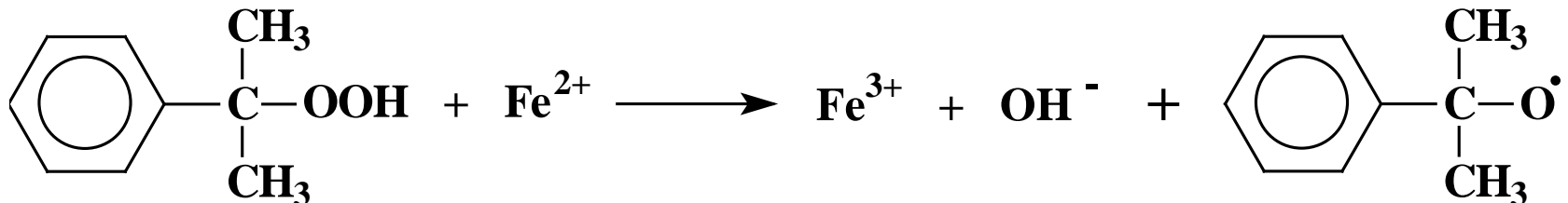
Τεχνική διεξαγωγής αλυσωτών αντιδράσεων με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Ομοιότητες με τον πολυμερισμό αιωρήματος αλλά και πολύ σημαντικές διαφορές:

- Το μέγεθος των σωματιδίων είναι πολύ μικρότερο (διάμετρος 0.05 – 5 μm)
- Χρησιμοποιούνται υδατοδιαλυτοί εκκινητές και όχι ελαιοδιαλυτοί όπως στον πολυμερισμό αιωρήματος
- Σημαντικό ρόλο παίζουν και ειδικές ουσίες – γαλακτωματοποιητές
- Η κινητική του πολυμερισμού γαλακτώματος είναι τελείως διαφορετική από τις υπόλοιπες τεχνικές
- Το τελικό πολυμερές είναι υπό μορφή γαλακτώματος στο νερό και όχι ως αιώρημα που πρέπει να διαχωριστεί όπως ισχύει στον πολυμερισμό αιωρήματος

Πλαστικά χρώματα, βερνίκια, επικαλυπτικά μέσα είναι υλικά που συντίθενται με τον πολυμερισμό γαλακτώματος. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την αύξηση του ΜΒ του πολυμερούς χωρίς την μείωση του ρυθμού πολυμερισμού (όπως ισχύει στις υπόλοιπες τρεις τεχνικές)

# Βασικά συστατικά συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος

- Το μονομερές (ή μονομερή αν πρόκειται για συμπολυμερισμό)
- Το μέσο διασποράς (συνήθως νερό)
- Ο γαλακτωματοποιητής [**τασιενεργές** ουσίες, ιοντικές (κυρίως ανιοντικές) και μη. **Ιοντικές**: άλατα αλκαλίων ανώτερων λιπαρών οξέων, ρητινικών οξέων και ναφθενικών οξέων = **σαπούνια**. **Μη ιοντικές**: υδρόφιλες ενώσεις όπως πολυ(βινυλική αλκοόλη), υδροξυμεθυλοκυτταρίνη και παράγωγα του PEO]. Η φύση του γαλακτωματοποιητή και η ποσότητά του παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην πορεία της αντίδρασης.
- Ο υδατοδιαλυτός εκκινητής [υπερθειικό κάλιο, υπερθειικό αμμώνιο, αζω-ενώσεις και οξειδοαναγωγικά συστήματα (όπως φαίνονται στις παρακάτω αντιδράσεις)]:



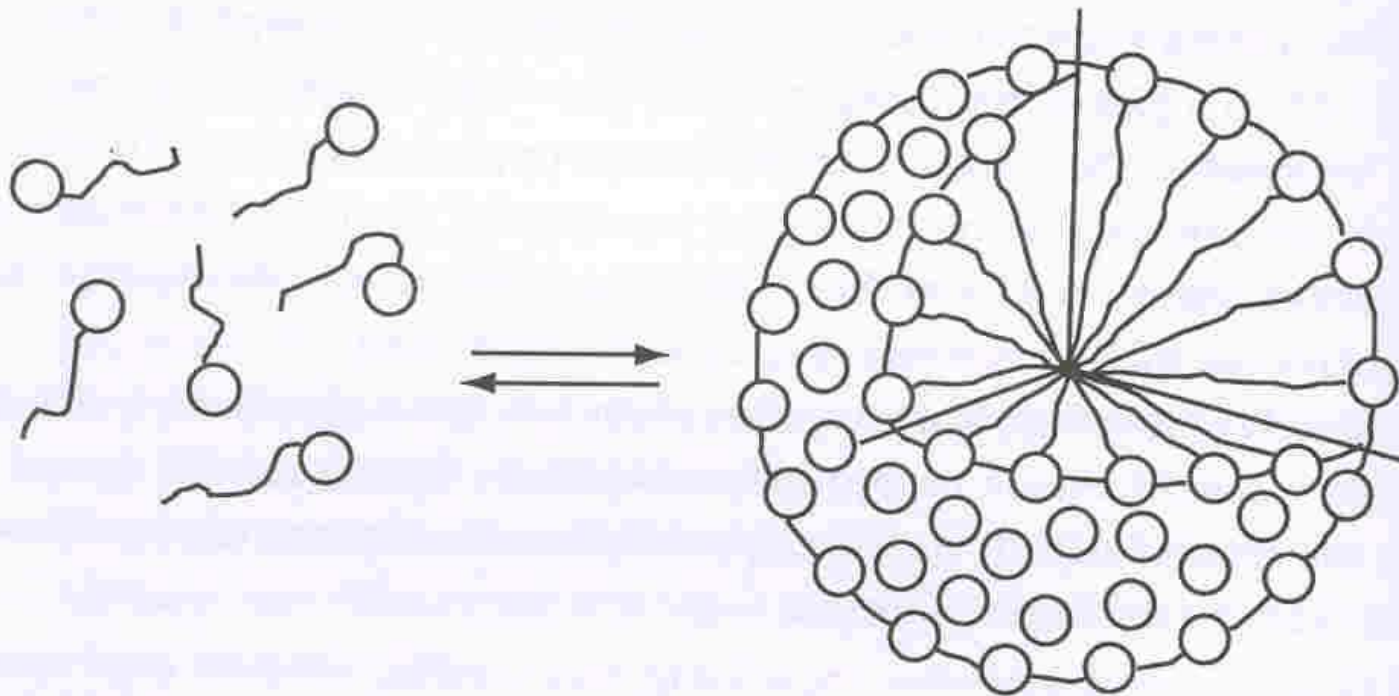
# Συμπεριφορά τασιενεργών ουσιών σε υδατικά διαλύματα

## Τι είναι τασιενεργής ουσία;

Πρόκειται για μόρια που εμφανίζουν μία πολική ή ιοντική ομάδα (κεφαλή) και μία υδρογονανθρακική αλυσίδα (ουρά). Η ουρά έχει μήκος από 10 ως 20 άτομα C.

## Τι ιδιότητες εμφανίζουν;

- Υδατοδιαλυτότητα λόγω πολικής ομάδας (αν η ουρά έχει μικρό μήκος)
- Μείωση διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ υδατικής και ελαιώδους φάσης. Στην διεπιφάνεια η πολική κεφαλή (υδρόφιλη) στην υδατική στοιβάδα και η ουρά στην άλλη (υδρόφοβο). Ουσιαστικά **στην διεπιφάνεια προσρόφηση των τασιενεργών ουσιών**.
- Σε χαμηλή συγκέντρωση τα τασιενεργά μόρια της διεπιφάνειας είναι σε ισορροπία με τασιενεργά μόρια του διαλύματος. **Πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μυκιλιοποίησης (CMC) τα τασιενεργά μόρια στο διάλυμα είναι σε ισορροπία με συσσωματώματα τους στο διάλυμα που λέγονται μικκύλια**.
- Πάνω από την CMC τα μικκύλια είναι σφαιρικά (diameter: 5-10 nm). Αύξηση της C το σχήμα των μικκυλίων γίνεται κυλινδρικό (length: 100 nm) ή ακόμα και φυλλοειδές (μεγάλες C).

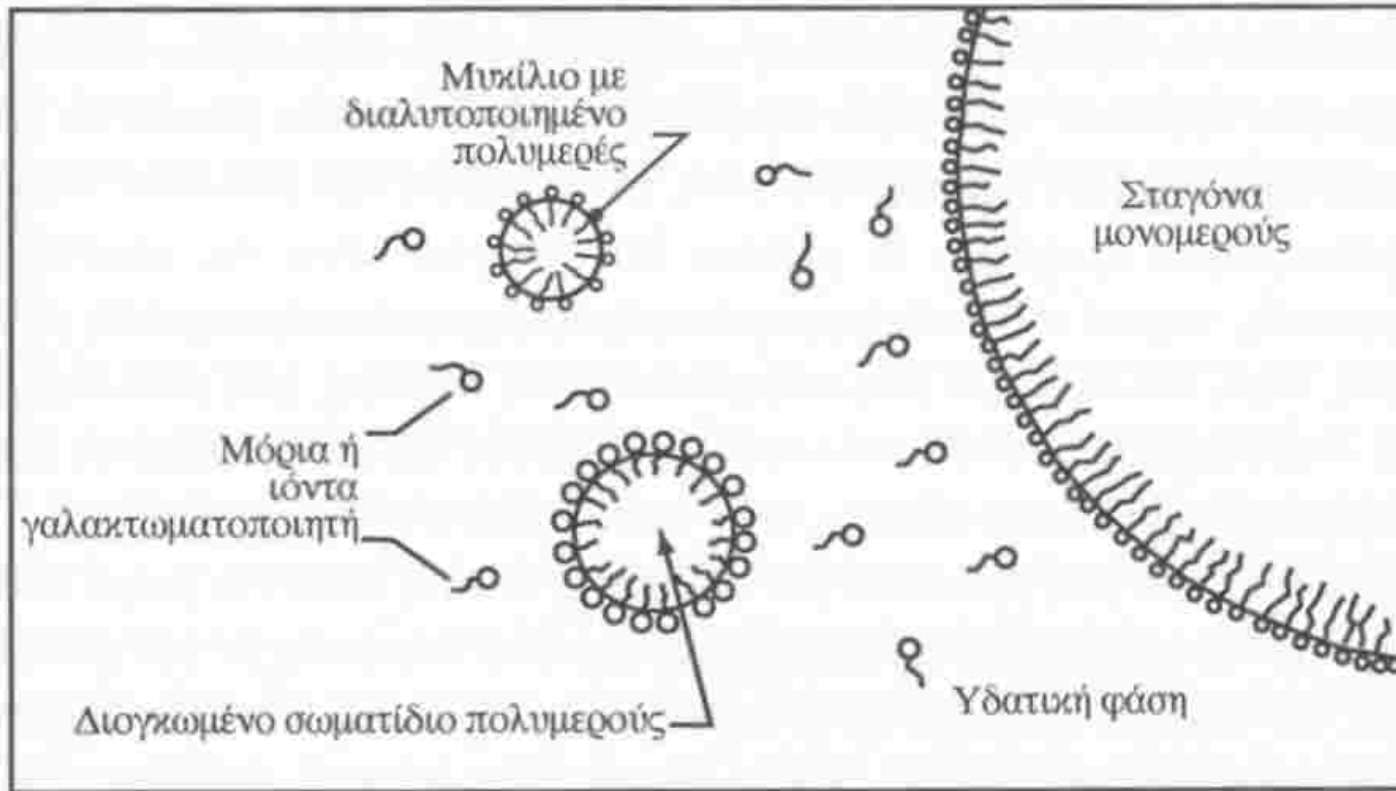


Σχηματική αναπαράσταση της μικυλιοποίησης. Στα τασιενεργά η πολική κεφαλή συμβολίζεται με κύκλο και η ουρά με γραμμή. Στο μικύλιο οι κεφαλές στην επιφάνεια στην υδατική φάση και οι ουρές στο εσωτερικό του (αριθμός μικκυλίων =  $F(C_{\text{γαλακτωματοποιητή}})$ )

**Το μοντέλο αυτό θεωρείται ότι ίσχυε για τα πολυμερή πριν γίνει αποδεκτή η σύνδεση των μονομερών με ομοιοπολικούς δεσμούς**

Τα μικκύλια είναι τα κέντρα πολυμερισμού και η  $C$  του γαλακτωματοποιητή επηρεάζει τον ρυθμό αντίδρασης και το μέγεθος των πολυμερικών σωματιδίων

# Μοντέλο Harkins (εξήγηση πολυμερισμού γαλακτώματος)



Κατανομή μονομερούς που προστίθεται στο σύστημα νερού-γαλακτωματοποιητή:

- Μικρό ποσοστό υπό μορφή ανεξάρτητων μορίων
- Μεγαλύτερο (αλλά ακόμα μικρό) ποσοστό εισέρχεται στο εσωτερικό των μικκυλίων
- Το μεγαλύτερο ποσοστό διασπείρεται υπό μορφή σταγόνων (το μέγεθος τους εξαρτάται από τον ρυθμό ανάδευσης) πολύ μεγαλύτερες των μικκυλίων
- $C_{\text{μικκυλίων}} = 10^{18}$  σταγόνες/ml και  $C_{\text{μονομερούς}} = 10^{10-11}$  σταγόνες/ml
- Συνολική επιφάνεια μικκυλίων  $\gg$  συνολική επιφάνεια σταγόνων μονομερούς



Ο απαρχητής στην υδατική φάση μαζί με τις ελεύθερες ρίζες για την έναρξη του πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός μονομερούς γίνεται και στο διάλυμα αλλά όχι ουσιώδης σημασίας λόγω χαμηλής  $C_{\text{μονομερούς}}$  στο διάλυμα. Οι σταγόνες μονομερούς δεν είναι εστίες πολυμερισμού αφού ο απαρχητής είναι αδιάλυτος στο μονομερές.

### **Πού γίνεται ο πολυμερισμός λοιπόν;**

Γίνεται στο εσωτερικό των μικκυλίων όπου συναντώνται ο απαρχητής (υδατοδιαλυτός) και το μη υδατοδιαλυτό μονομερές.

Τα μικκύλια είναι εστίες πολυμερισμού λόγω μεγάλης συγκέντρωσής τους και πολύ μεγάλης επιφάνειας σε σχέση με τις σταγόνες μονομερούς.

Η μακρομοριακή αλυσίδα υδρόφοβη (υδρόφοβο μονομερές) και υδρόφοβο μόνο το εσωτερικό του μικκυλίου, διόγκωση μικκυλίου λόγω εισόδου μονομερούς από διάλυμα και σταγόνων.

**Σταγόνες μονομερούς  
μη ενεργά μικκύλια  
ενεργά μικκύλια (πολυμερισμός)**

## Μετατροπή μικρού ποσοστού μονομερούς σε πολυμερές

Μικρό ποσοστό μικκυλίων ενεργοποιείται. Καθώς αυξάνει το μέγεθός τους (μονομερή, απαρχητής, πολυμερές) προσροφούνται μόρια γαλακτωματοποιητή. Σύντομα  $C_{\text{γαλακτωματοποιητή}} < \text{CMC}$  και ανενεργά μικκύλια διαλύονται (γίνονται ανεξάρτητα μόρια)

## Μετατροπή ποσοστού 10-15% μονομερούς σε πολυμερές

Τα ενεργά μικκύλια πολύ μεγάλα σε σχέση με τα αρχικά.

### ΔΕΝ ΘΕΩΡΟΥΝΤΑΙ ΜΙΚΚΥΛΙΑ ΑΛΛΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Δεν υπάρχουν ανενεργά μικκύλια, όλος ο γαλακτωματοποιητής προσροφάται στο πολυμερές. Οι σταγόνες μονομερούς όχι σταθερές, μικραίνουν, αυξάνει το μέγεθος των σωματιδίων πολυμερούς και διακοπή ανάδευσης οδηγεί σε συσσωμάτωση. Στα σωματίδια πολυμερούς ο πολυμερισμός γίνεται με σταθερό ρυθμό αφού  $C_{\text{μονομερούς}} = \text{σταθερή}$ .

## Μετατροπή ποσοστού 50-80% μονομερούς σε πολυμερές

Δεν υπάρχουν σταγόνες μονομερούς και το μη αντιδρών μονομερές βρίσκεται στα πολυμερικά σωματίδια. Μειωμένη  $C_{\text{μονομερούς}}$  μειωμένος ρυθμός πολυμερισμού. **ΣΥΝΗΘΩΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΩΣ 100%.**

## Κινητική πολυμερισμού γαλακτώματος

$N$  = σταθερός αριθμός των σωματιδίων πολυμερούς ( $10^{13-15}$  σωματίδια/ml)  
Σε τυπικό σύστημα  $R_i=10^{13}/\text{ml} \cdot \text{s}$  μία ελεύθερη ρίζα διαχέεται σε κάθε σωματίδιο πολυμερούς κάθε 10 sec. Η πρόοδος της αντίδρασης γίνεται σύμφωνα με την εξίσωση:  $r_p=k_p[M]$

**Τι γίνεται με την είσοδο δεύτερης ρίζας σε πολυμερικό σωματίδιο;**  
Έχει ήδη ξεκινήσει ο πολυμερισμός και η είσοδος αυτή οδηγεί σε άμεσο διμοριακό τερματισμό.

### ΑΡΑ ΚΑΘΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΕΧΕΙ ΜΙΑ Ή ΚΑΜΙΑ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΡΙΖΑ

Το σωματίδιο ανενεργό για 10 sec και είσοδο 3ης ρίζας που θα το ενεργοποιήσει και πάλι. Πολυμερισμός για 10 sec, είσοδος 4ης ρίζας οδηγεί σε τερματισμό κλπ.

### ΚΑΘΕ ΣΩΜΑΤΙΔΙΟ ΕΧΕΙ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΑ 50% ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΕΝΕΡΓΟ

Άρα στο σύστημα  $N/2$  σωματίδια είναι πολυμερισμένα. Ο ρυθμός πολυμερισμού δίνεται από την σχέση:

$$R_p = r_p \frac{N}{2} = k_p [M] \frac{N}{2}$$

- Ολικός ρυθμός πολυμερισμού ανεξάρτητος του ρυθμού παραγωγής ριζών
- Ο ρυθμός πολυμερισμού ανάλογος του  $N$  και ανάλογος του  $C_{\text{γαλακτωματοποιητή}}$

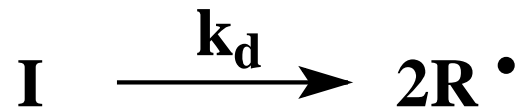
Έστω  $R_i$  = συνολικός ρυθμός παραγωγής ελευθέρων ριζών και  
 $r_i$  = ο ρυθμός εισαγωγής ελευθέρων ριζών στο πολυμερικό σωματίδιο

$$r_i = \frac{R_i}{N}$$

Η είσοδος ρίζας σε ενεργό σωματίδιο οδηγεί σε άμεσο τερματισμό, τότε  $r_i=r_t$   
Ο μέσος βαθμός πολυμερισμού δίνεται από την σχέση:

$$DP_n = \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_p [M]}{R_i / N} = \frac{Nk_p [M]}{R_i} = \frac{Nk_p [M]}{2fk_d [I]}$$

Έχουμε,  $f$  = βαθμός αποτελεσματικότητας απαρχητή και  $k_d$  = η σταθερά ταχύτητας διάσπασης του απαρχητή  $I$  σύμφωνα με την αντίδραση:



Στον πολυμερισμό γαλακτώματος ο ρυθμός πολυμερισμού και το μοριακό βάρος αυξάνονται, αυξάνοντας τον αριθμό των σωματιδίων του πολυμερούς για σταθερό ρυθμό έναρξης (στον μάζας αύξηση του ρυθμού πολυμερισμού με αύξηση του ρυθμού έναρξης αλλά μείωση του  $MB$ )