



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΪΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
Α. Χ. ΚΟΤΣΙΝΑ

ΑΘΗΝΑ 2020



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΛΩΣΤΟΨΦΑΝΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

CHARACTERIZATION OF POLYMERS

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
Α. Χ. ΚΟΤΣΙΝΑ

Υποβληθείσα στο Τμήμα για την απόκτηση του Πτυχίου
Κλωστοϋφαντουργού Μηχανικού Τεχνολογικής Εκπαίδευσης

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
Π. Γ. ΦΡΑΓΚΟΥΛΗ

ΑΘΗΝΑ, Ιανουάριος 2020



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Β.Σ.Π.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος **Αλέξιος Κοτσίνας**, του Χρήστου, φοιτητής του Τμήματος Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, πριν αναλάβω την εκπόνηση της Πτυχιακής Εργασίας μου, δηλώνω ότι ενημερώθηκα για τα παρακάτω:

«Η Πτυχιακή Εργασία (Π.Ε.) αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο του συγγραφέα, όσο και του Ιδρύματος και θα πρέπει να έχει μοναδικό χαρακτήρα και πρωτότυπο περιεχόμενο.

Απαγορεύεται αυστηρά οποιοδήποτε κομμάτι κειμένου της να εμφανίζεται αυτούσιο ή μεταφρασμένο από κάποια άλλη δημοσιευμένη πηγή. Κάθε τέτοια πράξη αποτελεί προϊόν λογοκλοπής και εγείρει θέμα Ηθικής Τάξης για τα πνευματικά δικαιώματα του άλλου συγγραφέα. Αποκλειστικός υπεύθυνος είναι ο συγγραφέας της Π.Ε., ο οποίος φέρει και την ευθύνη των συνεπειών, ποινικών και άλλων, αυτής της πράξης.

Πέραν των όποιων ποινικών ευθυνών του συγγραφέα, σε περίπτωση που το Ίδρυμα του έχει απονεμίσει Πτυχίο, αυτό ανακαλείται με απόφαση της Συνέλευσης του Τμήματος. Η Συνέλευση του Τμήματος με νέα απόφασή της, μετά από αίτηση του ενδιαφερόμενου, του αναθέτει εκ νέου την εκπόνηση Π.Ε. με άλλο θέμα και διαφορετικό επιβλέποντα καθηγητή. Η εκπόνηση της εν λόγω Π.Ε. πρέπει να ολοκληρωθεί εντός τουλάχιστον ενός ημερολογιακού δμήνου από την ημερομηνία ανάθεσής της.

Ο Δηλών

Ημερομηνία

Αλέξιος Χ. Κοτσίνας

17 Δεκεμβρίου 2019

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ την επιβλέπουσα της πτυχιακής μου εργασίας, Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Π. Γ. Φραγκούλη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την υπομονή που έκανε κατά τη διάρκεια υλοποίησης της εργασίας μου, όπως επίσης για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της στην επίλυση διαφόρων θεμάτων.

Θα ήθελα επίσης να απευθύνω τις ευχαριστίες μου στους γονείς μου, οι οποίοι στήριξαν τις σπουδές μου με διάφορους τρόπους, φροντίζοντας για την καλύτερη δυνατή μόρφωσή μου.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά ενός μακρομορίου και η επίδρασή του σε όλους τους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας. Αναλύονται βασικές έννοιες της επιστήμης των πολυμερών, όπως το μέσο μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών, χαρακτηριστικά που τα διακρίνουν από τα συνήθη απλά μόρια. Αναφέρεται ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών, ο ρόλος του οποίου είναι καθοριστικός στη γνώση της μοριακής διασποράς, του μοριακού βάρους, της αρχιτεκτονικής, της σύστασης και της μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση των πολυμερών. Περιγράφονται αναλυτικά οι βασικές μέθοδοι χαρακτηρισμού των πολυμερών σε διάλυμα, χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, καθώς και οι φασματοσκοπικές μέθοδοι υπεριώδους – ορατού, υπερύθρου και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Προσδιορίζονται τα μέσα μοριακά βάρη κλωστοϋφαντουργικού πολυμερούς κατά μάζα και κατά αριθμό, η κατανομή μοριακών βαρών και η σχετική του περιεκτικότητα. Τέλος, αναλύονται διεξοδικά τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων δείχνοντας ότι το πολυμερές χαρακτηρίζεται από καλά καθορισμένη δομή και μικρή πολυδιασπορά, τόσο μοριακού βάρους όσο και χημικής σύστασης.

Synopsis

The behavior of a macromolecule and its effect on all areas of human activity is studied. Basic concepts of polymer science, such as average molecular weight and molecular weight distribution, characteristics that distinguish them from ordinary simple molecules are analyzed. The molecular characterization of polymers, the role of which is decisive in the knowledge of molecular dispersion, molecular weight, architecture, composition and methodology used in the synthesis of polymers, is mentioned. The basic methods of characterization of polymers in solution, size exclusion chromatography, dilute solution viscosity, as well as spectroscopic methods of ultraviolet – visible, infrared and nuclear magnetic resonance are described. Average polymer molecular weights are determined by mass and number, molecular weight distribution and its relative content. Finally, the results of the experimental measurements are thoroughly analyzed, showing that the polymer is characterized by well defined structure and low polydispersity, both molecular weight and chemical composition.

Κατάλογος Συντομογραφιών

ΣΥΝΤΜΗΣΗ	ΑΓΓΛΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ	ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΡΟΛΟΓΙΑ
¹³C-NMR	Carbon Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός Άνθρακα
CHCl₃	Chloroform	Χλωροφόρμιο
CDCl₃	Deuterated Chloroform	Δευτεριωμένο Χλωροφόρμιο
EG	Ethylene Glycol	Αιθυλενογλυκόλη
¹H-NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός Πρωτονίου
IR	Infrared	Υπέρυθρη ακτινοβολία
MRI	Magnetic Resonance Imaging	Μαγνητική Τομογραφία Απεικόνισης
M_n	Number-average Molecular Weight	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά αριθμό
M_w	Weight-average Molecular Weight	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά βάρος
M_z	Zentrifugation-average Molecular Weight	Μέσο Μοριακό Βάρος κατά φυγοκέντρηση
NOE	Nuclear Overhauser Effect	Πυρηνικό Φαινόμενο Overhauser
PA	Polyamide	Πολυαμίδιο
PB	Polybutadiene	Πολυβουταδιένιο
PE	Polyethylene	Πολυαιθυλένιο
PES	Polyester	Πολυεστέρας
PET	Polyethylene terephthalate	Πολυ(Τερεφθαλικός Αιθυλεστέρας)
PI	Polyisoprene	Πολυισοπρένιο
PP	Polypropylene	Πολυπροπυλένιο
PS	Polystyrene	Πολυστυρένιο
PUR	Polyurethane	Πολουρεθάνη
PVC	Polyvinylchloride	Πολυβινυλοχλωρίδιο
SEC	Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών
T	Transmittance	Διαπερατότητα
THF	Tetrahydrofuran	Τετραϋδροφουράνιο
TMS	Tetramethylsilane	Τετραμεθυλοσιλάνιο
TPA	Terephthalic acid	Τερεφθαλικό οξύ
UHF	Ultra High Frequency	Υπερυψηλή συχνότητα
UV	Ultra Violet	Υπεριώδης ακτινοβολία
VHF	Very High Frequency	Πολύ υψηλή συχνότητα

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	σελ.
1. Ορισμένα παραδείγματα πολυμερών στην καθημερινή ζωή	4
2. Συνθετικά Ομοπολυμερή: α. γραμμικά, β. κυκλικά, δ. διακλαδισμένα	5
3. Αρχή λειτουργίας της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών	10
4. Διαχωρισμός μακρομορίων κατά τη Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών	11
5. Όρια χρήσης Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών	12
6. Τα πιο γνωστά είδη ιξωδομέτρων: α. Ιξωδόμετρο Ubbelohde, β. Ιξωδόμετρο Ostwald, γ. Ιξωδόμετρο Horpler και δ. Ιξωδόμετρο Brookfield	15
7. Υάλινο ιξωδόμετρο αραίωσης τριχοειδούς σωλήνα τύπου Ubbelohde	16
8. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και οι φασματικές περιοχές της υπεριώδους ακτινοβολίας	19
9. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου UV-Vis	20
10. Φάσμα Υπερύθρου	22
11. Φασματοφωτόμετρο υπερύθρου	22
12. Βασικές περιοχές φασματοσκοπίας υπερύθρου	24
13. Βασικά τμήματα ενός φασματογράφου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	26
14. Βασικά βήματα λήψης φάσματος NMR	27
15. Χημικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET)	29
16. Αντίδραση σύνθεσης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)	30
17. Χρωματογράφημα SEC του πολυεστέρα PET	32
18. Φάσμα Υπερύθρου FT-IR του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)	34
19. Φάσμα ¹ H NMR του πολυεστέρα PET	35
20. Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)	35

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας		σελ.
1.	Περιοχές απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων σε cm^{-1}	33
2.	Περιοχές απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα)	34
3.	Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις στη φασματοσκοπία ^1H NMR (ppm)	36

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	4
Α. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	4
Β. ΜΕΣΑ ΜΟΡΙΑΚΑ ΒΑΡΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ	6
Γ. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	9
1. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ	10
2. ΪΩΔΟΜΕΤΡΙΑ ΑΡΑΙΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	14
3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ – ΟΡΑΤΟΥ	19
4. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	21
5. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ	25
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	29
Α. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΜΕΓΕΘΩΝ	32
Β. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ	33
Γ. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ	35
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	37
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	38

1. Εισαγωγή

Αστείρευτη πηγή έμπνευσης για τον άνθρωπο είναι η φύση και ειδικότερα η αρμονία που διέπει τους κανόνες και τους νόμους λειτουργίας της. Οι περισσότερες επιστήμες αναπτύχθηκαν για να μελετήσουν και να κατανοήσουν αυτό το τόσο περίπλοκο σύστημα που όμως, λόγω της τελειότητάς του, φαντάζει απλό και εύληπτο. Η επιστήμη της χημείας, ο άμεσος εκφραστής αυτών των προσπαθειών, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την παρατήρηση του φυσικού κόσμου και των μετασχηματισμών του. Μέσω του πειράματος αναλύει τις θεμελιώδεις διαδικασίες, ενισχύει τις δυνατότητές της και θέτει τις βάσεις ώστε να αποκρυπτογραφηθεί ο κώδικας της δημιουργίας, ο κώδικας της ίδιας της ζωής.

Θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ο πρώτος χημικός σε αυτόν τον πλανήτη είναι η φύση από τη Γένεσή της. Το περιβάλλον, μέσα στο οποίο αναπτυσσόταν και μεταλλάσσόταν, είναι το πρώτο χημικό εργαστήριο. Το εργαστήριο αυτό συνεχίζει να λειτουργεί μέσα από τα βάθη των αιώνων και να ασχολείται με την ύλη. Με την εμφάνιση του ανθρώπινου γένους και την ανάγκη διαμόρφωσης συνθηκών κατάλληλων για την επιβίωση και παραπέρα ανάπτυξή του, άρχισε η δημιουργία των επί μέρους εργαστηρίων χημείας με τη συμμετοχή στην αρχή αυτοδίδακτων και σταδιακά όλο και περισσότερο μορφωμένων επιστημόνων, έως ότου η χημεία καθιερώθηκε ως μία από τις απαραίτητες επιστήμες τόσο για την επιβίωση όσο και για την ανάπτυξη του ανθρώπινου γένους, όπως και για το εν γένει ζωικό βασίλειο αλλά και για όλα τα άψυχα συστατικά της ύλης.

Στα χημικά του εργαστήρια ο άνθρωπος άρχισε να αντιγράφει τη φύση, στο ποσοστό που μπορούσε φυσικά και να δημιουργεί τα λεγόμενα συνθετικά προϊόντα, δηλαδή προϊόντα που είχαν την ίδια χημική σύσταση με τα φυσικά και προφανώς ανάλογες ιδιότητες, αλλά και τα τεχνητά προϊόντα, τα οποία δεν έχουν την ίδια σύσταση με τα φυσικά και έχουν διαφοροποιημένες ιδιότητες από αυτά. Η ανακάλυψη νέων προϊόντων, που δεν υπήρχαν στη φύση κρίθηκε απολύτως αναγκαία για τη βελτίωση της ζωής, για την παραγωγή περισσότερων και καλύτερων προϊόντων, για την ανάπτυξη των κατασκευών, για τη σύνθεση νέων προϊόντων με βελτιωμένες ιδιότητες.

Η ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών, ενός σημαντικού τομέα της Χημείας, ήταν εκθετική συνάρτηση του χρόνου, με αξιοσημείωτη ένταση στα τελευταία πενήντα χρόνια [1]. Δεν είναι καθόλου υπερβολικός ο χαρακτηρισμός που έδωσε για τον εικοστό αιώνα ο Ιταλός καθηγητής Guilio Natta: «Αν

επρόκειτο να χαρακτηριστεί ο αιώνας μας από τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο, όπως στο παρελθόν η εποχή του Λίθου και η εποχή του Χαλκού, θα έπρεπε να ονομαστεί αιώνας των Πολυμερών» **[2]**.

Ωστόσο σήμερα αναγνωρίζεται ότι η Χημεία των πολυμερών δεν αποτελεί απλά ένα κλάδο της παραδοσιακής Χημείας, αλλά μια ευρύτερη περιοχή της επιστήμης, η οποία περιλαμβάνει όλη τη Χημεία και αρκετά άλλα επιστημονικά πεδία αφού τα πολυμερή εκτός από χημικές ουσίες είναι ταυτόχρονα υλικά. Η επιστήμη των πολυμερών στηρίζεται στις αρχές της ανόργανης, οργανικής, φυσικής και αναλυτικής χημείας, αλλά και της φυσικής, μηχανικής και της βιολογίας.

Πριν το 1950 και στο απώτερο παρελθόν τα παραδοσιακά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για να καλύψουν τις ανάγκες της καθημερινής ζωής ήταν τα μέταλλα, το γυαλί, το ξύλο, η πέτρα, το τούβλο, ενώ το βαμβάκι, το λινό, το μαλλί, το μετάξι, το δέρμα αποτελούσαν την πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών, νημάτων και υφασμάτων **[3]**.

Τα πολυμερικά υλικά έχουν κατακλείσει όλους τους τομείς της καθημερινής μας ζωής, από τα υλικά συσκευασίας και τα είδη ένδυσης μέχρι τα περισσότερα βιοϋλικά και τα σύγχρονα νανοσύνθετα υλικά. Η επιστήμη των συνθετικών πολυμερών είναι μια σχετικά νέα επιστήμη με ζωή μόλις γύρω στα 100 χρόνια. Η αγορά κατακλείστηκε από μία πληθώρα συνθετικών πολυμερών σε διάφορες μορφές, όπως πλαστικά, ίνες, ελαστομερή, επιχρίσματα και κόλλες, τα περισσότερα από τα οποία έχουν ιδιότητες που δεν παρουσιάζει κανένα φυσικό υλικό **[4]**.

Νέες μέθοδοι στη σύνθεση, τροποποίηση και μορφοποίηση των πολυμερών, νέα σύνθετα υλικά και υλικά υψηλών θερμομηχανικών επιδόσεων, νέα πολυμερικά υλικά με εξαιρετικές ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες, υδροκρυσταλλικά πολυμερή, βιοσυμβατά και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, νέα επικαλυπτικά, είναι ορισμένα μόνο παραδείγματα της μεγάλης ποικιλίας και της ιδιαιτερότητας των ιδιοτήτων τους, με πλήθος εφαρμογών.

Σε αρκετούς τομείς, τα νέα υλικά έχουν σχεδόν αντικαταστήσει πλήρως τα παραδοσιακά υλικά εξαιτίας βασικών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν όπως οι μηχανικές αντοχές, η ελαστικότητα, το χαμηλό ειδικό βάρος, η αντοχή στη διάβρωση, η χαμηλή θερμική, ηλεκτρική και ηχητική αγωγιμότητα και το χαμηλό κόστος.

Σήμερα, σύμφωνα με τον ορισμό της IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), ο όρος πολυμερές αναφέρεται «σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων, το οποίο δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων δομικών μονάδων».

Δεδομένου ότι οι ιδιότητες και οι χρήσεις των πολυμερικών υλικών επηρεάζονται από χαρακτηριστικά όπως η χημική δομή, το μέσο μοριακό βάρος, η κατανομή των μοριακών βαρών, ο βαθμός διακλάδωσης, η τακτικότητα και η κρυσταλλικότητα, έγινε σαφής η ανάγκη εύρεσης μεθόδων χαρακτηρισμού που θα μπορούσαν να δώσουν πληροφορίες για τα βασικά αυτά χαρακτηριστικά [5].

Η παρούσα εργασία εστιάζει στην κατανόηση των βασικών αρχών των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των μορίων και των μακρομοριακών δομών. Εντοπίζεται στην ανάλυση των πιο διαδεδομένων μεθόδων που χρησιμοποιούνται, τόσο σε ερευνητικό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, για την επιβεβαίωση της επιτυχούς σύνθεσης ενός πολυμερούς αλλά και της μελέτης των ιδιοτήτων του. Ενδεικτικά παρατίθενται πειραματικά στοιχεία χαρακτηρισμού ενός κλωστοϋφαντουργικού πολυμερούς με τις μεθόδους χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, φασματοσκοπίας υπερύθρου και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, οπότε προσδιορίστηκε το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς κατά μάζα και κατ' αριθμό, η κατανομή μοριακών βαρών και η σχετική του περιεκτικότητα.

2. Θεωρητικό Μέρος

A. Ταξινόμηση Πολυμερών

Τα πολυμερή, ανάλογα με την προέλευσή τους (Σχήμα 1), διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- 1) Στα φυσικά πολυμερή τα οποία προέρχονται αποκλειστικά από τη φύση. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες και οι ρητίνες.
- 2) Στα συνθετικά πολυμερή τα οποία προέρχονται είτε από ύλες όμοιες με αυτές που υπάρχουν στα φυσικά είτε από νέες ύλες διάφορες των φυσικών πολυμερών. Ορισμένα παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι τα πολυαμίδια, γραμμικά και αρωματικά, οι πολυεστέρες, οι πολυουρεθάνες, το πολυαιθυλένιο, το πολυστερένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο.



Σχήμα 1. Ορισμένα παραδείγματα πολυμερών στην καθημερινή ζωή

Η μικρότερη δομική μονάδα, με την επανάληψη της οποίας περιγράφεται η δομή ενός μακρομορίου, καλείται επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα και δεν είναι οπωσδήποτε ίδια με το μονομερές. Για το λόγο αυτό, τα συνθετικά πολυμερή, ανάλογα με τον τρόπο που παράγονται, διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

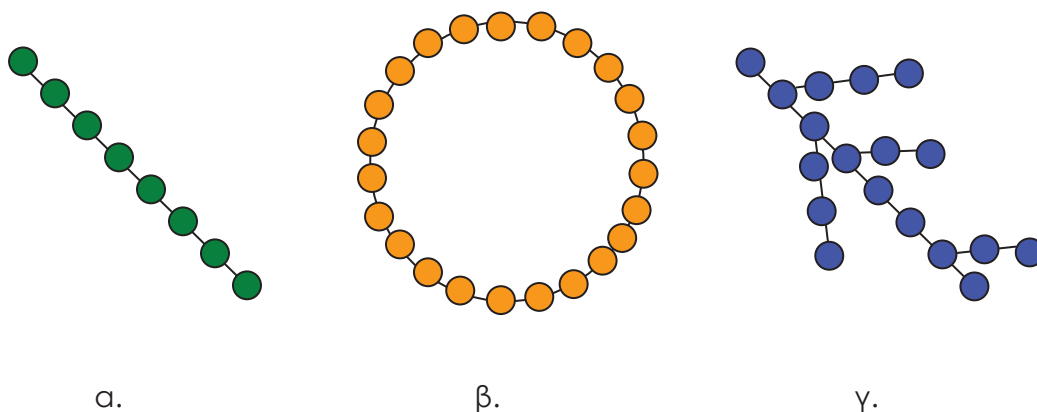
α) Στα πολυμερή προσθήκης, τα οποία προκύπτουν από αντιδράσεις προσθήκης σε διπλό δεσμό και όλα τα μονομερή από τα οποία προέρχονται έχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό στο μόριό τους και

β) Στα πολυμερή συμπύκνωσης, τα οποία προκύπτουν με συνένωση μονομερών με σύγχρονη αφαίρεση μικρών μορίων, όπως H_2O , NH_3 , HCl . Τα μονομερή μπορεί να είναι όμοια ή ανόμοια.

Στα πολυμερή προσθήκης η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα ταυτίζεται με το μονομερές, ενώ στα πολυμερή συμπύκνωσης είναι διαφορετική.

Με άλλα κριτήρια, τα συνθετικά πολυμερή διαιρούνται, ανάλογα με τη χημική τους δομή, τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση και την ιδιότητα που κυριαρχεί κατά τη χρήση τους [1,6].

Συγκεκριμένα, τα συνθετικά πολυμερή ανάλογα με τη χημική τους δομή διαιρούνται σε δύο επιπλέον μεγάλες κατηγορίες, στα ομοπολυμερή, τα οποία προέρχονται από την επανάληψη μιας και της αυτής δομικής μονάδας και στα συμπολυμερή, τα οποία προέρχονται από την επανάληψη δύο ή περισσότερων δομικών μονάδων.



Σχήμα 2. Συνθετικά Ομοπολυμερή: α. γραμμικά, β. κυκλικά, γ. διακλαδισμένα

Επιπλέον, τα ομοπολυμερή (Σχήμα 2) υποδιαιρούνται στα γραμμικά, τα κυκλικά και τα διακλαδισμένα, όπως διακλαδισμένο ομοπολυμερές σε σχήμα πλέγματος, αστεριού ή σκάλας. Τα συμπολυμερή υποδιαιρούνται στα τυχαία ή στατιστικά, όταν η επανάληψη των δομικών μονάδων είναι τυχαία, στα εναλλασσόμενα, όταν τα οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται διαδοχικά, στα κατά συστάδες, όταν αποτελούνται από δύο, τρεις ή και περισσότερες

συστάδες δομικών μονάδων και στα εμβολιασμένα συμπολυμερή, όταν η κύρια αλυσίδα αποτελείται από τη μία μονάδα και οι κλάδοι από την άλλη δομική μονάδα.

Ανάλογα με τη συμπεριφορά τους στη θέρμανση, τα συνθετικά πολυμερή διακρίνονται σε θερμοπλαστικά και σε θερμοσκληρυνόμενα. Θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που θερμαινόμενα πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία μαλακώνουν και με κατάλληλη πίεση μορφοποιούνται σε διάφορα σχήματα τα οποία παραμένουν σταθερά μετά την ψύξη τους. Θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που όταν θερμανθούν κατάλληλα πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, μεταβάλλουν τις αρχικές τους ιδιότητες οι οποίες όμως δεν επανέρχονται μετά την ψύξη τους.

Ανάλογα με την ιδιότητα που κυριαρχεί στην χρησιμοποίησή τους τα συνθετικά πολυμερή διακρίνονται στις συνθετικές ίνες, στα ελαστομερή και στα πλαστικά. Στις συνθετικές ίνες ανήκουν τα πολυμερή που έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες μεγάλης αντοχής, όπως είναι τα πολυαμίδια, οι πολυεστέρες, και το πολυπροπυλένιο. Ελαστομερή είναι τα πολυμερή που η δομή τους έχει διαμορφωθεί από ελάχιστα δικτυωμένα μακρομόρια. Έχουν μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης, ελαστικότητα και, μετά την απομάκρυνση του αιτίου επανακάμπτουν πλήρως στην αρχική τους μορφή, όπως το πολυισοπρένιο και το πολυβουταδιένιο.

Τα πλαστικά έχουν γίνει συνώνυμα με την υλικοτεχνική ανάπτυξη διότι έχουν τη δυνατότητα να μορφοποιηθούν σε μεγάλη ποικιλία κατασκευών. Πολλά από αυτά είναι εξαιρετικά εύκαμπτα και άλλα εξαιρετικά δύσκαμπτα αλλά με ευκολία παράγονται και οι ενδιάμεσες καταστάσεις. Είναι υλικά ηλεκτρομονωτικά και θερμομονωτικά, είναι κατά κανόνα ελαφρά, με μικρή πυκνότητα και αντέχουν στη χημική διάβρωση. Με την εύκολη μορφοποίησή τους παράγονται επιθυμητά σχήματα και στις τρεις διαστάσεις [5].

B. Μέσα Μοριακά Βάρη και Κατανομή Μοριακών Βαρών

Η βασική διαφορά μεταξύ των απλών ενώσεων και των πολυμερών είναι ότι τα πολυμερή αποτελούνται από μακρομόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ οι απλές ενώσεις αποτελούνται από μόρια με το ίδιο μοριακό βάρος. Επομένως, στην περίπτωση των πολυμερών γίνεται πάντα αναφορά για μέσα μοριακά βάρη και ποτέ για καθαρά μοριακά βάρη [2]. Κατά τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς με μέθοδο η οποία βασίζεται στον αριθμό των μακρομορίων, όπως ωσμωμετρία, τότε το μοριακό βάρος που προκύπτει ονομάζεται μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό, *number-average molecular weight*, \bar{M}_n και δίνεται από την εξίσωση:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}$$

όπου, N_i είναι ο αριθμός των moles των μακρομορίων i με μοριακό βάρος M_i .

Από μετρήσεις σκεδάσεως φωτός, μεθόδου η οποία βασίζεται στο βάρος των μακρομορίων, λαμβάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, *weight-average molecular weight*, \bar{M}_w και δίνεται από την εξίσωση:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \frac{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + \dots}{N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots}$$

Από μετρήσεις υπερφυγοκεντρήσεως λαμβάνεται το μέσο μοριακό βάρος κατά z (*zentrifugation*), *z-average molecular weight* και οι τιμές του καθορίζουν την κυρτότητα της κατανομής μοριακών βαρών. Το \bar{M}_z δίνεται από την εξίσωση:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} z_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} z_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} = \frac{N_1 M_1^3 + N_2 M_2^3 + \dots}{N_1 M_1^2 + N_2 M_2^2 + \dots}$$

Επειδή ισχύει ότι $W_i = N_i M_i$, τα \bar{M}_n , \bar{M}_w και \bar{M}_z , ορίζονται και ως εξής:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum W_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \frac{W_1 + W_2 + W_3 + \dots}{\frac{W_1}{M_1} + \frac{W_2}{M_2} + \frac{W_3}{M_3} + \dots}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{W_1 M_1 + W_2 M_2 + W_3 M_3 + \dots}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots}$$

και

$$\bar{M}_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{W_1 M_1^2 + W_2 M_2^2 + W_3 M_3^2 + \dots}{W_1 M_1 + W_2 M_2 + W_3 M_3 + \dots}$$

Όπου W_i είναι το βάρος των μακρομορίων i , με μοριακό βάρος M_i .

Ο συντελεστής πολυμοριακότητας ή συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών, I , είναι ένα μέτρο της κατανομής μοριακών βαρών ενός πολυμερούς ο οποίος δίνεται από την σχέση:

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Το πολυμερές έχει μικρότερη μοριακή διασπορά όσο το I τείνει στη μονάδα και αποτελείται από μόρια με το ίδιο περίπου μοριακό βάρος.

Με βάση τη σχέση που δίνει το βαθμό πολυμερισμού:

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

όπου M_0 το μοριακό βάρος του μονομερικού στοιχείου, στην περίπτωση των μέσων μοριακών βαρών θα ισχύει:

$$\bar{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0}, \quad \bar{X}_w = \frac{\overline{M}_w}{M_0} \quad \text{και} \quad \bar{X}_z = \frac{\overline{M}_z}{M_0},$$

όπου \bar{X}_n , \bar{X}_w , και \bar{X}_z είναι οι μέσοι βαθμοί πολυμερισμού κατά αριθμό, κατά βάρος και κατά z .

Όλες οι ιδιότητες των πολυμερών, όπως αντοχή στον εφελκυσμό και στην κάμψη, ελαστικότητα και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, εξαρτώνται από το μοριακό βάρος τους. Τα πολυμερή δεν παρουσιάζουν καμία μηχανική αντοχή κάτω από ένα κρίσιμο μοριακό βάρος **[7]**. Αυτό συμβαίνει διότι όσο μικρότερες είναι οι δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των πολυμερών τόσο μικρότερα είναι τα μόρια. Το κρίσιμο μοριακό βάρος για τα περισσότερα βινυλικά πολυμερή ($\sim\text{CH}_2\text{-CHX}\sim$) είναι περίπου 100, ενώ για τα Nylon περίπου 40. Η μηχανική αντοχή των πολυμερών μένει σχεδόν αμετάβλητη πάνω από ένα ορισμένο βαθμό πολυμερισμού. Το ιξώδες γίνεται πολύ μεγάλο όταν ο βαθμός πολυμερισμού είναι μεγαλύτερος από 600 και ας έχει ένα μικρό κέρδος στην αντοχή, η κατεργασία των πολυμερών είναι σχεδόν αδύνατη στις διάφορες μηχανές μορφοποίησεως. Χρήσιμα πολυμερή του εμπορίου έχουν βαθμό πολυμερισμού από 200 έως 600. Εκτός από το μοριακό βάρος, μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες ενός πολυμερούς έχει και η κατανομή των μοριακών βαρών. Αν για παράδειγμα ο μέσος βαθμός πολυμερισμού κατά βάρος ενός πολυμερούς είναι 400 και η κατανομή μοριακών βαρών μεγάλη, τότε επειδή στο πολυμερές θα υπάρχουν μακρομόρια με πολύ μικρό βαθμό πολυμερισμού, αυτό θα έχει μειωμένες π.χ. μηχανικές αντοχές **[1,8]**.

Γ. Χαρακτηρισμός Πολυμερών

Δεδομένου ότι οι ιδιότητες και οι χρήσεις των πολυμερικών υλικών επηρεάζονται από χαρακτηριστικά όπως η χημική δομή, το μέσο μοριακό βάρος, η κατανομή των μοριακών βαρών, ο βαθμός διακλάδωσης, η τακτικότητα και η κρυσταλλικότητα, το ιξώδες διαλυμάτων ή τηγμάτων, έγινε σαφής η ανάγκη εύρεσης μεθόδων χαρακτηρισμού που θα μπορούσαν να δώσουν πληροφορίες για τα βασικά αυτά χαρακτηριστικά **[9–12]**.

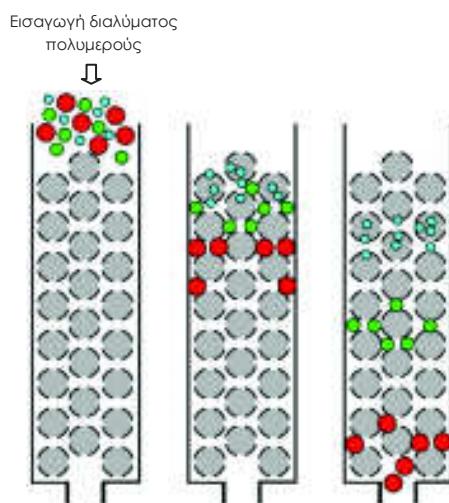
Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών ή μέσω πηκτής, εμφανίστηκε ως η πιο αξιόπιστη μέθοδος για την εύρεση της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών κάτι που ήταν πολύ σημαντικό αφού η τελευταία αποτελεί τον πιο σημαντικό παράγοντα ποιότητας των μακρομορίων **[12]**. Μικρότερες κατανομές οι οποίες πολλές φορές αγγίζουν και την μονομοριακότητα δίνουν στα πολυμερή πολύ καλές ιδιότητες τόσο μηχανικές όσο και χημικές. Ο προσδιορισμός του εσωτερικού ιξώδους, του μέσου ιξωδομετρικού μοριακού βάρους και οι διαστάσεις των πολυμερών σε διάλυμα γίνεται με την μέθοδο της ιξωδομετρίας **[13]**. Η φασματοσκοπία υπεράυθρου είναι μία από τις καλύτερες τεχνικές για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό κάθε είδους ουσίας και βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην Οργανική και Φαρμακευτική Χημεία, στην ανάλυση πολυμερών, φαρμάκων, πετρελαιοειδών.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι η χρησιμότερη φασματοσκοπική τεχνική μέθοδος που έχουν στη διάθεσή τους οι χημικοί. Είναι η πρώτη μέθοδος προσδιορισμού της δομής των μορίων, προς την οποία στρέφονται για την άντληση πληροφοριών, γιατί παρέχει ένα “χάρτη” του όλου ανθρακικού σκελετού με τα άτομα υδρογόνου σε ένα μόριο **[14,15]**. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο, γιατί με τη βοήθειά της προσδιορίζουμε τη στερεοχημική απεικόνιση (τακτικότητα) του πολυμερούς καθώς και τη γεωμετρική ισομέρεια, τη δομή και τη σύσταση των συμπολυμερών, ενώ επίσης πραγματοποιείται η μελέτη της δυναμικής των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση **[16–20]**.

Στη συνέχεια αναλύονται ορισμένες από τις πιο βασικές τεχνικές χαρακτηρισμού των πολυμερών, βασικές μέθοδοι προσδιορισμού των μοριακών παραμέτρων στην βιομηχανία πολυμερών, λόγω της απλότητας και της ταχύτητάς τους, για τον καθορισμό κατά κύριο λόγο των ιδιοτήτων ενός υλικού και επομένως των εφαρμογών του.

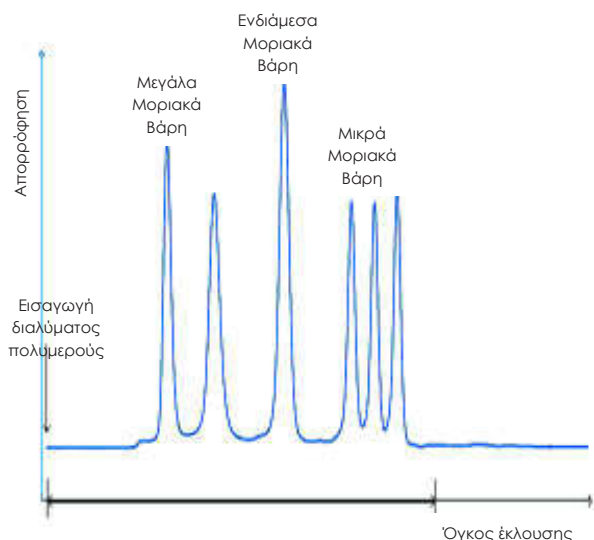
1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Μετά τις πρώτες προσπάθειες του Moore [21,22] στη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) ή αλλιώς χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC), η τεχνική αναπτύχθηκε σημαντικά και σήμερα αποτελεί την ευρύτερα αναγνωρισμένη μέθοδο [23] για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους και της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών. Είναι μία μέθοδος χαρακτηρισμού των πολυμερών τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα, όσο και στη βιομηχανία. Χαρακτηριστικά της μεθόδου που ερμηνεύουν την ευρεία χρήση της, είναι: Η απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιούνται οι αναλύσεις, η δυνατότητα εύρεσης οποιασδήποτε μέσης τιμής μοριακού βάρους καθώς και της κατανομής μοριακών βαρών, αλλά και η δυνατότητα διασύνδεσης με άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού για τη λήψη περισσότερων πληροφοριών [24].



Σχήμα 3. Αρχή λειτουργίας της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών

Ένα διάλυμα πολυμερούς, κατά τη μέθοδο αυτή, το οποίο αποτελείται από μακρομόρια με διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, εισάγεται σε στήλη με πορώδες αδιάλυτο υλικό, κυρίως από δικτυωμένο πολυστυρένιο, από όπου εισέρχεται συνέχεια ο διαλύτης π.χ. τετραϋδροφουράνιο (Σχήμα 3). Οι πόροι έχουν διάμετρο από 100 Å μέχρι 1000000 Å. Το πολυμερές παρασύρεται από το διαλύτη στις στήλες του οργάνου, όπου πραγματοποιείται η διαδικασία διαχωρισμού. Η έκλυση των μικρών μορίων από τη στήλη καθυστερεί αφού μπορούν να εισχωρούν τόσο μεταξύ των κόκκων, όσο και μέσα στους πόρους των κόκκων. Τα μεγάλα μόρια που έχουν μεγαλύτερες διαστάσεις από το μέγεθος των πόρων, δεν μπορούν να εισέρχονται μέσα τους με αποτέλεσμα να μετακινούνται μόνο μεταξύ των κόκκων και να εκλύονται πρώτα. Επομένως, ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται ανάλογα με το μέγεθός τους με τα μόρια μεγαλύτερου μεγέθους, μακρομόρια με μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο, να εκλύονται πρώτα και να ακολουθούν τα μόρια κατά σειρά μειωμένου μεγέθους, μακρομόρια με μικρότερο υδροδυναμικό όγκο [25].

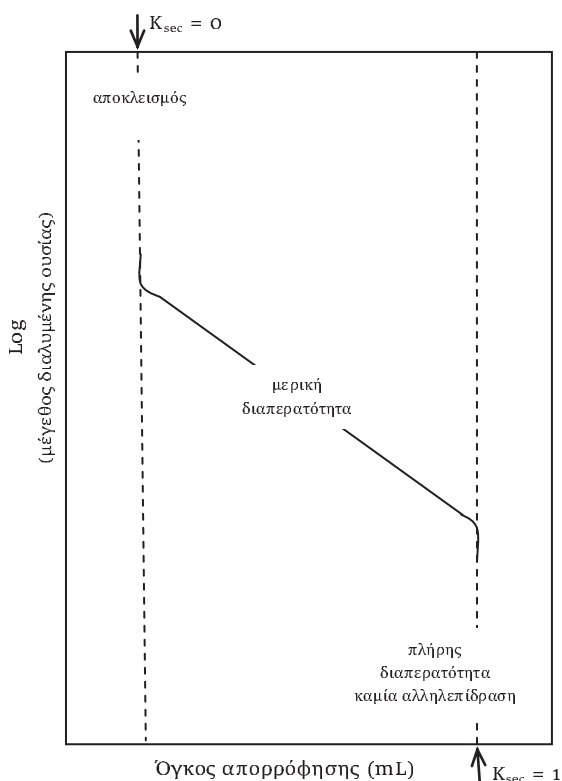


Σχήμα 4. Διαχωρισμός μακρομορίων κατά τη Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Μέσω κατάλληλων ανιχνευτών, οι οποίοι συνδέονται σε σειρά με τις χρωματογραφικές στήλες, γίνεται συνεχώς η πορεία του διαχωρισμού (Σχήμα 4). Ο όγκος του διαλύτη που απαιτείται για την έκλυση ενός πολυμερούς συμβολίζεται ως όγκος έκλυσης, V_e (elution volume) και μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση: $V_e = V_o + K_{sec} V_E$, όπου K_{sec} είναι το ποσοστό του πολυμερούς που μπορεί να διέλθει από τους πόρους, V_o , είναι ο όγκος της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το πορώδες υλικό και V_E , είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος που καταλαμβάνουν όλοι οι πόροι των κόκκων.

Όταν τα μικρά μόρια έχουν τέτοια διάμετρο ώστε να μπορούν να εισέρχονται από όλους τους πόρους των κόκκων, ισχύει $K_{sec} = 1$ και $V_e = V_o + V_E$. Όταν τα μεγάλα μόρια δεν μπορούν να εισέλθουν σε κανέναν πόρο της χρωματογραφικής στήλης, ισχύει $K_{sec} = 0$ και $V_e = V_o$. Καλός διαχωρισμός γίνεται όταν ο K_{sec} για όλα τα μακρομόρια που βρίσκονται στο πολυμερές είναι μεταξύ 0 και 1. Το μέγεθος των πόρων είναι η κατάλληλη παράμετρος για τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των πολυμερικών δειγμάτων (Σχήμα 5). Το μέγεθος των πόρων πρέπει να συγκρίνεται με το μέγεθος των μακρομορίων στο διάλυμα ώστε το πορώδες υλικό να έχει ένα μεγάλο συνολικό όγκο πόρων, συνήθως $\frac{0,5 < V_e}{V_o < 1,65}$.

Επιπλέον, ο διαχωρισμός πολυμερικών δειγμάτων με μεγάλο εύρος σε υδροδυναμικό όγκο, είναι αναγκαίο να χρησιμοποιεί μια σειρά στηλών, από τις οποίες η κάθε μία να αναλαμβάνει διαφορετικό μοριακό μέγεθος ή να χρησιμοποιείται μια στήλη που να έχει ανόμοιο υλικό με ανόμοιο μέγεθος πόρων. Θα πρέπει να γίνεται τέτοια επιλογή στηλών ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e για να γίνει ακριβής ανάλυση. Με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή, όπως ανόμοιο διαθλασίμετρο, φασματοφωτόμετρο υπεριώδους, συσκευή σκέδασης φωτός, ο οποίος τοποθετείται μετά τις στήλες, λαμβάνεται ένα χρωματογράφημα, που είναι το δακτυλικό αποτύπωμα των μοριακών ειδών του πολυμερούς [26].



Σχήμα 5. Όρια χρήσης Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών

Ο χρωματογράφος αποκλεισμού μεγεθών αποτελείται από μία αποθήκη διαλύτη, την αντλία, τον εισαγωγέα δείγματος, τη στήλη ή σειρά στηλών με το πορώδες υλικό, τους ανιχνευτές, και ένα καταγραφικό σύστημα.

Συγκεκριμένα, η αντλία του διαλύτη πρέπει να παρέχει μία σταθερή ροή διαλύτη για να μετράει το χρόνο έκλουσης αντί να μετράει τον όγκο έκλουσης επειδή είναι πιο εύκολο πειραματικά. Επιπλέον η αντλία πρέπει να δημιουργεί μεγάλη πίεση, ώστε να ωθεί το διάλυμα μέσα από τις στήλες [27]. Ορισμένα παραδείγματα κατάλληλων διαλυτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το τετραϋδροφουράνιο (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος), το χλωροφόρμιο, το νερό (για υδατοδιαλυτά πολυμερή) και άλλοι, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως είναι το τριχλωροβενζόλιο και το διχλωροβενζόλιο. Δευτερογενείς μηχανισμοί κατακράτησης εμφανίζονται όταν το πολυμερές απορροφάται στο πορώδες υλικό των στηλών [28].

Ο εισαγωγέας δείγματος αποτελείται από δύο βρόγχους. Στον ένα βρόγχο υπάρχει παροχή διαλύτη ενώ στον άλλον μπορεί να γίνει η εισαγωγή του δείγματος. Χωρίς να σταματήσει η ροή, ο διαλύτης καθοδηγείται στο βρόγχο που εισέρχεται το δείγμα, το δείγμα παρασύρεται από το διαλύτη και εισέρχεται στις χρωματογραφικές στήλες, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των διαφόρων πολυμερικών ειδών. Κατόπιν το δείγμα εισέρχεται από τους ανιχνευτές και το σήμα καταχωρίζεται από ένα ηλεκτρονικό σύστημα (καταγραφέα ή ολοκληρωτή). Η συγκέντρωση του διαλύματος που εξέρχεται από τη στήλη καταμετράται συνεχώς από τους ευαίσθητους ανιχνευτές [29].

Πολύ σημαντικό ρόλο στη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών έχει ο ανιχνευτής ή οι ανιχνευτές οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με τον χρωματογράφο. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος που προσδιορίζουν. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται έχουν μεγάλη ακρίβεια και ευαισθησία ώστε να αποκρίνονται στη συγκέντρωση του διαλυμένου συστατικού [30]. Χρησιμοποιούνται ανιχνευτές συγκέντρωσης-μάζας όπως είναι ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας UV, υπέρυθρης ακτινοβολίας IR και το διαφορικό διαθλασίμετρο DRI (Differential Refractometer Index) που μετράει τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης μεταξύ του διαλύτη και του διαλύματος. Επίσης, χρησιμοποιούνται ανιχνευτές μοριακής μάζας όπως, ο ανιχνευτής σκέδασης φωτός που μετρά το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος \bar{M}_w , ο ιξωδομετρικός ανιχνευτής που μετρά το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ και ο ανιχνευτής ωσμωμετρίας που μετρά το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό \bar{M}_n .

Ο ιξωδομετρικός ανιχνευτής, ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως σε σειρά με κάποιο ανιχνευτή μάζας-συγκέντρωσης από αυτούς που προαναφέρθηκαν, μπορεί να δώσει πολύ καλές πληροφορίες για την απόλυτη μέση μοριακή μάζα, το εσωτερικό ιξώδες και το βαθμό διακλάδωσης. Σε αυτούς τους ανιχνευτές προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες του διαλύματος του πολυμερούς από την διαφορά πίεσης μέσω ενός τριχοειδούς που καταγράφεται από ένα διαφορικό μετατροπέα πίεσης. Το μεγάλο πλεονέκτημα του ιξωδομετρικού ανιχνευτή είναι η δυνατότητα λήψης μέσων μοριακών βαρών με βάση την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης για διαφορετικής σύστασης πολυμερή ανεξαρτητοποιώντας τον υδροδυναμικό όγκο από τον παράγοντα αρχιτεκτονική.

Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι η σχέση μεταξύ $\log M$ και V_e είναι γραμμική. Μπορεί να κατασκευαστεί καμπύλη αναφοράς μετρώντας τον όγκο έκλυσης δειγμάτων γνωστού μοριακού βάρους. Όταν είναι γνωστός ο όγκος έκλυσης ενός άγνωστου δείγματος τότε η παραπάνω καμπύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του μοριακού του βάρους. Ο όγκος έκλυσης επειδή δεν εξαρτάται μόνο από το μοριακό βάρος, αλλά και από το μέγεθος των μακρομορίων, θα πρέπει τα δείγματα που χρησιμοποιούνται για την διαμόρφωση της καμπύλης αναφοράς και τα αγνώστου μοριακού βάρους δείγματα να περιέχουν την ίδια χημική σύσταση και την ίδια αρχιτεκτονική (όπως γραμμικά ή κυκλικά ή αστεροειδή με τον ίδιο αριθμό κλάδων). Επίσης, οι υπολογισμοί των όγκων έκλυσης σε όλα τα δείγματα θα πρέπει να γίνονται στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, όπως παροχή διαλύτη και θερμοκρασία. Με μέτρηση του χρόνου έκλυσης προτύπων γραμμικών πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών γίνεται η βαθμονόμηση των στηλών του χρωματογράφου. Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων κατασκευάζεται καμπύλη βαθμονόμησης [25-27].

2. Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων Πολυμερών

Το ιξώδες ενός ρευστού είναι ένα μέτρο της αντίστασης που αυτό παρουσιάζει στη σταδιακή παραμόρφωσή του μετά από διαμητική ή εντατική τάση που εκφράζεται επίσης και με την αντίσταση που προβάλλει κατά τη ροή του. Η λέξη ιξώδες προέρχεται από τη λέξη «ιξός», φυτό που παράγει έναν λευκό σφαιρικό καρπό από τον οποίο εξάγεται μία κολλώδης ουσία.

Είναι ένα φυσικό μέγεθος που χαρακτηρίζει την εσωτερική τριβή ενός ρευστού, δείχνει δηλαδή, όπως προαναφέρθηκε, την αντίσταση που παρουσιάζει το ρευστό κατά τη ροή του. Με τον όρο ροή χαρακτηρίζεται οποιαδήποτε παρατηρούμενη συνεχόμενη κίνηση μορφής της ύλης μέσα στο χώρο [31]. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντίσταση του ρευστού. Αντίθετος όρος του ιξώδους, κατά έννοια και κατά μέτρο είναι η ρευστότητα, έτσι ένα υγρό που παρουσιάζει μεγάλο ιξώδες έχει μικρή ρευστότητα και αντίστροφα. Η διαφοροποίηση αυτή χαρακτηρίζει κάποια υγρά ως λεπτόρρευστα, και κάποια άλλα ως παχύρρευστα. Λεπτόρρευστα είναι το νερό και το λάδι που ρέουν εύκολα και παχύρρευστα είναι το μέλι και η μαγιονέζα που ρέουν δύσκολα, ενώ ανάλογοι χαρακτηρισμοί δίνονται και σε άλλα προϊόντα, όπως στον αφρό ξυρίσματος, στην οδοντόπαστα, τα πλαστικά χρώματα, τα υλικά διατροφής, τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα καλλυντικά και άλλα.

Το σύνολο των τεχνικών που έχουν ως αντικείμενο τη μέτρηση του ιξώδους των διαφόρων ρευστών και βρίσκουν συχνά εφαρμογή σε διάφορους τομείς, όπως στη χημεία των πολυμερών, των τροφίμων και των λιπαντικών ελαίων, αποδίδεται με τον όρο ιξωδομετρία. Πράγματι, με τη βοήθεια των τεχνικών αυτών είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός ενός πολυμερούς με προσδιορισμό του ιξώδους διαλυμάτων ή τηγμάτων. Οι ιξωδομετρικοί προσδιορισμοί που πραγματοποιούνται σε διαλύματα πολυμερών ουσιών συνιστούν έναν εύκολο και απλό τρόπο εκτίμησης των μοριακών βαρών τους.

Οι συσκευές που χρησιμοποιούνται για τον πειραματικό προσδιορισμό του ιξώδους ενός ρευστού ονομάζονται ιξωδόμετρα (viscometer). Στα απλά ιξωδόμετρα γίνεται μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για τη ροή ορισμένης ποσότητας υγρού δια μέσου ενός ανοίγματος σταθερού μεγέθους. Άλλοι τύποι ιξωδομέτρων βασίζονται στη μέτρηση του χρόνου που απαιτείται για την πτώση μιας μεταλλικής σφαίρας μέσα σε δοχείο γεμάτο με το υγρό, στην ταχύτητα απόσβεσης των ταλαντώσεων ενός δίσκου που αιωρείται μέσα στο υγρό ή στη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται για την περιστροφή ενός κυλίνδρου μέσα στο υγρό [32]. Συγκεκριμένα, τα πιο γνωστά είδη ιξωδομέτρων (Σχήμα 6) είναι:

α. Ειδικό ιξωδόμετρο αραιώσης Ubbelohde: Η μέτρηση του αρχικού διαλύματος και των διαδοχικά αραιωμένων διαλυμάτων γίνεται με τριχοειδή

υάλινο σωλήνα και σε λουτρό σταθερής θερμοκρασίας, με τη βοήθεια θερμοστάτη ακριβείας.

β. Ιξωδόμετρο Ostwald: Μέτρηση του χρόνου ροής ορισμένης ποσότητας του προς μέτρηση διαλύματος από έναν υάλινο σωλήνα, γνωστής διαμέτρου και μήκους.

γ. Ιξωδόμετρο Hoppler: Μέτρηση του χρόνου πτώσης μιας σφαίρας σε ένα σωλήνα γεμάτο με το προς μέτρηση διάλυμα. Ο σωλήνας περιβάλλεται από άλλον σωλήνα με νερό σταθερής θερμοκρασίας.

δ. Ιξωδόμετρο Brookfield: Γίνεται μέτρηση της ροπής στρέψης ενός δίσκου που περιστρέφεται μέσα στο προς μέτρηση διάλυμα, σταθερής θερμοκρασίας.



α. Ιξωδόμετρο Ubbelohde



β. Ιξωδόμετρο Ostwald



γ. Ιξωδόμετρο Hoppler

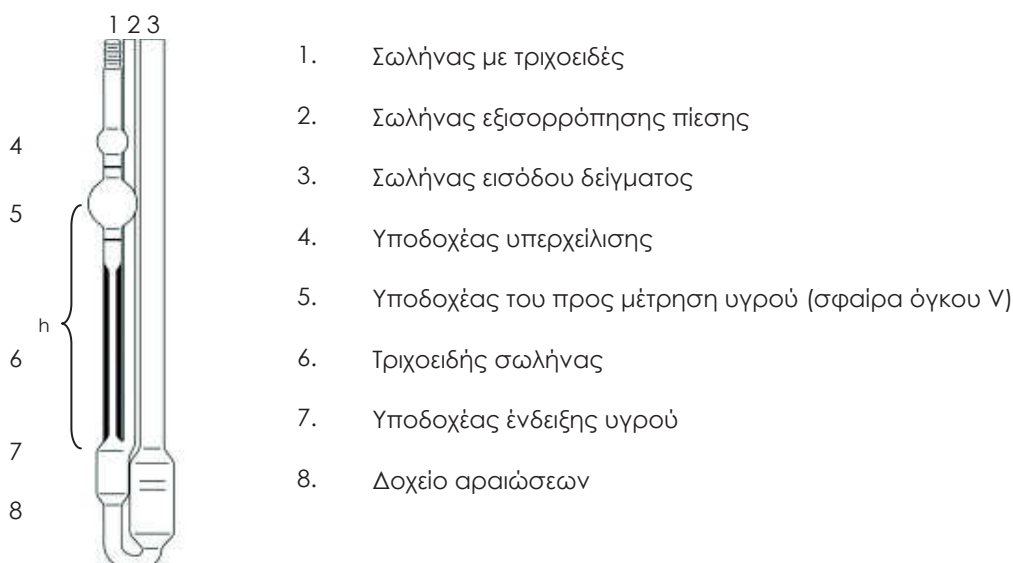


δ. Ιξωδόμετρο Brookfield

Σχήμα 6. Τα πιο γνωστά είδη ιξωδομέτρων

Με το ειδικό ιξωδόμετρο αραιώσης Ubbelohde (Σχήμα 7) είναι δυνατό να προσδιοριστεί το σχετικό ιξώδες διαλυμάτων διαφόρων συγκεντρώσεων ενός πολυμερούς με την προσθήκη κάθε φορά νέας ποσότητας διαλύτη (αραίωση). Ένα επιπλέον πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτός ο τύπος ιξωδομέτρου σε σχέση με ένα απλό ιξωδόμετρο Ostwald είναι ότι η αρχική ποσότητα του δείγματος δεν χρειάζεται να είναι ορισμένη, αρκεί να διατίθεται

μία ελάχιστη ποσότητα. Το ιξωδόμετρο Ubbelohde θερμοστατείται με τη βοήθεια θερμοστάτη ακριβείας και για τη μέτρηση του χρόνου ροής χρησιμοποιείται χρονόμετρο ακριβείας.



Σχήμα 7. Υάλινο ιξωδόμετρο αραιώσεως τριχοειδούς σωλήνα τύπου Ubbelohde

Είναι εξαιρετικά σημαντικός ο έλεγχος του ιξώδους για τον καθορισμό της ποιότητας των τελικών προϊόντων στις διάφορες βιομηχανικές διαδικασίες. Από τις απλούστερες μεθόδους χαρακτηρισμού των πολυμερών, πιο διαδεδομένη και πιο ακριβής, αποτελεί η ιξωδομετρία σε αραιά διαλύματα, μέσω τριχοειδούς σωλήνα. Παρέχει χρήσιμες πληροφορίες, όπως είναι το ιξωδομετρικό μοριακό βάρος, τις αδιατάρακτες διαστάσεις και την ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων. Η ύπαρξη διακλαδώσεων, τα φαινόμενα συσσωμάτωσης και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη μπορούν επίσης να μελετηθούν με την ιξωδομετρία [33].

Ποσότητα υγρού τοποθετείται σε δύο παράλληλες πλάκες με εμβαδό A και απέχουν η μία από την άλλη απόσταση h . Η κάτω πλάκα είναι ακίνητη ενώ η πάνω, με την επίδραση μιας δύναμης F κινείται με ταχύτητα du . Οι στοιβάδες του υγρού κινούνται με συγκεκριμένη ταχύτητα η μία προς την άλλη, αν η ροή παραμένει στρωτή. Το στρώμα του υγρού που εφάπτεται της ακίνητης επιφάνειας είναι ακίνητο.

Στις στοιβάδες του υγρού ο λόγος $\frac{du}{dh}$ παραμένει σταθερός και ισχύει η σχέση: $\frac{F}{A} = n * \left(\frac{u}{h}\right)$, (1), όπου ο λόγος $\frac{u}{h}$ αποτελεί τη βαθμίδα ταχύτητας. Ο συντελεστής αναλογίας η ονομάζεται ιξώδες και εκφράζεται σε μονάδες $\text{g}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ οι οποίες είναι γνωστές ως poise.

Η εξίσωση (1), είναι γνωστή ως εξίσωση Poiseuille και το πραγματικό ιξώδες $[\eta]$ ενός διαλύματος πολυμερούς σχετίζεται με το χρόνο ροής (t), μέσω

τριχοειδούς σωλήνα και την πυκνότητα (ρ) του διαλύματος: $\eta = A \cdot t \cdot \rho$, όπου A είναι η σταθερά που προσδιορίζεται με τη χρήση υγρών γνωστού ιξώδους και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του ιξωδομέτρου. Όταν είναι επιθυμητός ο προσδιορισμός εγγενών ιδιοτήτων του μορίου του πολυμερούς, όπως το μοριακό του βάρος, ενδιαφέρον παρουσιάζει η αύξηση του ιξώδους του διαλύματος που οφείλεται στην παρουσία του πολυμερούς [34].

Όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε ένα διαλύτη, τότε το διάλυμα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο ιξώδες (η) από το ιξώδες του καθαρού διαλύτη η_0 . Από το μέγεθος και το σχήμα του πολυμερούς εξαρτάται η αύξηση του ιξώδους. Λόγω της ύπαρξης του πολυμερούς η αύξηση του ιξώδους ενός διαλύτη συνήθως εκφράζεται χρησιμοποιώντας το σχετικό ιξώδες (relative), η_r : $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$ (2), ισούται δηλαδή με το λόγο του ιξώδους του διαλύματος η προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη (η_0).

Επειδή το ιξώδες του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από το ιξώδες του διαλύτη θα ισχύει $\eta_r > 1$. Από την εξίσωση Poiseuille η (2) μετατρέπεται σε $\eta_r = \frac{t \rho}{t_0 \rho_0}$, όπου t και t_0 είναι οι χρόνοι ροής του διαλύματος πολυμερούς και του καθαρού διαλύτη, αντίστοιχα, μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, ενώ ρ και ρ_0 είναι η πυκνότητα του διαλύματος πολυμερούς και του καθαρού διαλύτη, αντίστοιχα.

Οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη σε αραιά διαλύματα είναι περίπου ίσες, $\rho = \rho_0$, οπότε η τελευταία σχέση μετατρέπεται σε $\eta_r = \frac{t}{t_0}$.

Το μέτρο της αύξησης του ιξώδους λόγω της προσθήκης του πολυμερούς ορίζεται από το ειδικό ιξώδες (n_{sp}) (specific), σύμφωνα με τη σχέση: $n_{sp} = \frac{(n - n_0)}{n_0}$ (3) και κατά συνέπεια: $n_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0}$ (4). Ο λόγος του ειδικού ιξώδους προς τη συγκέντρωση του διαλύματος $\frac{n_{sp}}{C}$ εκφράζεται με το ανηγμένο ιξώδες η_{red} (reduced), όπου C είναι η συγκέντρωση του διαλύματος πολυμερούς. Η οριακή τιμή του ανηγμένου ιξώδους σε άπειρη αραιώση $\lim_{C \rightarrow 0} \frac{n_{sp}}{C}$ (6) ορίζεται ως το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$, την ενδογενή ιδιότητα της πολυμερικής αλυσίδας να αυξάνει το ιξώδες ενός διαλύτη. Η μετέπειτα συσχέτιση του εσωτερικού ιξώδους με ιδιότητες της μακρομοριακής αλυσίδας, όπως μοριακό βάρος και διαστάσεις είναι ο κύριος στόχος των ιξωδομετρικών μετρήσεων [9].

Η πιο γνωστή εξίσωση για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους είναι του Huggins: $\frac{n_{sp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 * C + K_I [\eta]^3 * C^2 + \dots$ (7), όπου K_H είναι η σταθερά Huggins. Η τιμή της K_H σε καλούς διαλύτες είναι ίση με $1/3$, ενώ από $0,5 - 1$ παίρνει τιμές σε κακούς διαλύτες. Συνεπώς, η K_H αποτελεί ένα μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Η ύπαρξη διακλαδώσεων, ο σχηματισμός συσσωματωμάτων, η θερμοκρασία, το μοριακό βάρος των πολυμερών και η κατανομή μοριακών βαρών επηρεάζουν το μέγεθος της K_H .

Σε περίπτωση χρήσης αραιών διαλυμάτων, οι ανώτεροι όροι της (7) παραλείπονται και προκύπτει η απλούστερη μορφή της εξίσωσης Huggins $\frac{ns_p}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C$ (8), από την οποία προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ και η σταθερά Huggins K_H μέσω της γραφικής παράστασης του $\frac{ns_p}{c}$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C .

Η εξίσωση Kraemer είναι και αυτή μία αρκετά διαδεδομένη εξίσωση για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$, σύμφωνα με την οποία $n_{inh} = \frac{\ln nr}{c} = [\eta] - K_k [\eta]^2 c - k' [\eta]^3 c^2 - \dots$ (9), όπου n_{inh} (inherent) είναι το εγγενές ιξώδες και K_k είναι η σταθερά Kraemer. Κατά ανάλογο τρόπο, η σχέση (9) απλοποιείται όταν χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα, $\frac{\ln nr}{c} = [\eta] - K_k [\eta]^2 c$ (10). Τις τιμές του εσωτερικού ιξώδους και της σταθεράς Kraemer παρέχει η γραφική παράσταση $\frac{\ln nr}{c} = f(C)$. Με την απλή σχέση αποδεικνύεται ότι οι σταθερές Huggins και Kraemer συνδέονται μέσω της εξίσωσης $K_H + K_k = \frac{1}{2}$ (11). Οι σχέσεις (8) και (10) πρέπει να δίνουν τα ίδια αποτελέσματα ως προς την τιμή του εσωτερικού ιξώδους. Ωστόσο, όσο πιο μεγάλη είναι η απόκλιση της K_H από την τιμή $1/3$, τόσο περισσότερο έντονη είναι η απόκλιση [9].

Για τον προσδιορισμό του ιξωδομετρικού μοριακού βάρους χρησιμοποιείται η εξίσωση των Mark – Houwink – Sakurada, $[\eta] = K M^a$ (15), όπου K και a είναι οι σταθερές Mark–Houwink–Sakurada, για δεδομένο συνδυασμό πολυμερούς, θερμοκρασίας και διαλύτη [1], [2]. Ο συντελεστής a είναι ένα μέτρο της ευκαμψίας του πολυμερούς και κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,5 και 1 για τα περισσότερα πολυμερή. Σε διαλύτες θ η τιμή του a είναι 0,5 ενώ αυξάνεται όσο καλύτερος είναι ο διαλύτης. Η τιμή της σταθεράς a τείνει στην τιμή 1 σε άκαμπτα μακρομόρια. Όσο η τιμή του a αυξάνεται, η τιμή της K μειώνεται και για εύκαμπτες αλυσίδες παίρνει τιμές στην περιοχή 10^{-3} έως $10^{-1} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$.

Με χρήση πολυμερών γνωστού μοριακού βάρους προσδιορίζονται πειραματικά οι τιμές των K και a για ορισμένο σύστημα πολυμερούς – διαλύτη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία μέσω της εξίσωσης (16), που προέρχεται από τη λογαρίθμηση της εξίσωσης (15): $\log[\eta] = \log K + a \log M$ (16). Οι σταθερές K και a μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση $\log[\eta] = f(\log M)$. Από την εξίσωση (15) το μοριακό βάρος είναι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς σύμφωνα με τον Flory: $[\eta] = K \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} = K M_v^a$: όπου N_i είναι ο αριθμός των μακρομορίων i με μοριακό βάρος M_i . Όταν η τιμή του συντελεστή a ισούται με τη μονάδα, τότε $M_v = M_w$ και η σχετική θέση των μέσων μοριακών βαρών είναι $\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$ [1,9,35].

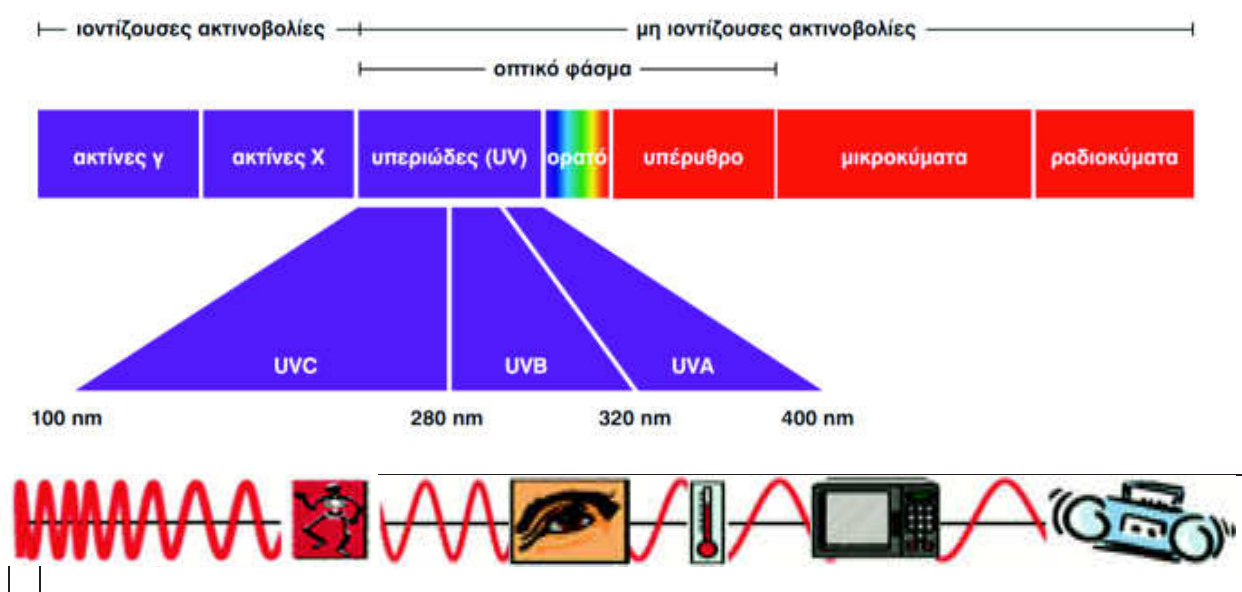
3. Φασματοσκοπία Υπεριώδους – Ορατού

Υπεριώδης ακτινοβολία είναι η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας όπου το μήκος στο κενό κυμαίνεται περίπου μεταξύ 380 και 460 nm. Υπάρχουν τρία είδη υπεριώδους ακτινοβολίας (Σχήμα 8):

α. UV-A η οποία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 315 nm και 400 nm και είναι το πιο ακίνδυνο είδος.

β. UV-B η οποία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 280 nm και 315 nm και μπορεί να γίνει επικίνδυνη.

γ. UV-Γ η οποία κυμαίνεται στο κενό μεταξύ 100 nm και 280 nm. Είναι το πιο επικίνδυνο είδος της υπεριώδους ακτινοβολίας, καθώς έχουν επιτευχθεί εργαστηριακά μεταλλάξεις [1].



Σχήμα 8. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα και οι φασματικές περιοχές της υπεριώδους ακτινοβολίας

Το ορατό φάσμα είναι το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που μπορεί να αντιληφθεί ο άνθρωπος με το αισθητήριο της όρασης. Το φάσμα αυτό εκτείνεται σε ακτινοβολίες με μήκος κύματος από 4000 Å (400 nm) μέχρι περίπου 7000 Å (700 nm). Οι συχνότητες με μήκος κύματος κάτω από 4000 Å αποτελούν την υπεριώδη ακτινοβολία (Ultra Violet ή UV), ενώ οι συχνότητες με μήκος κύματος πάνω από τα 7000 Å αποτελούν την υπέρυθη ακτινοβολία (Infrared). Στην ηλεκτρονική δομή των μορίων οι απορροφήσεις ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους και του ορατού τμήματος είναι αποτέλεσμα των ενεργειακών μεταβολών [36]. Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια προκαλούν απορρόφηση ενέργειας σε κβαντωμένες ποσότητες με την ανύψωση ή πτώση από τη μία τροχιά στην άλλη. Οι αλλαγές της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολή στη διπολική ροπή, τέτοια μεταβολή που είναι υπεύθυνη για την

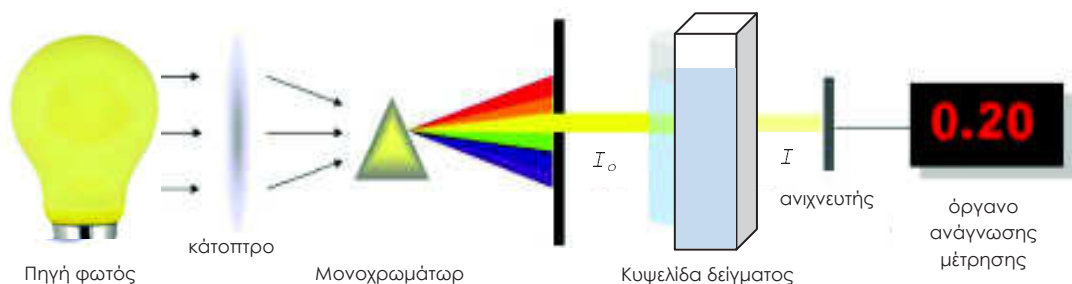
αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το υπεριώδες φάσμα έχει μήκος κύματος στην περιοχή 200 nm – 400 nm και το ορατό φάσμα έχει μήκος κύματος στην περιοχή 400 nm – 800 nm.

Ο λόγος της έντασης της προσπίπτουσας στην ύλη ακτινοβολίας I_0 προς την διερχόμενη από την ύλη ακτινοβολία I ονομάζεται διαπερατότητα T (transmittance), $T = \frac{I}{I_0}$, με τιμές από 0 – 1. Ο αρνητικός λογάριθμος της διαπερατότητας ονομάζεται απορρόφηση και δίνεται από τη σχέση:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I}$$

Η απορρόφηση (A) του μονοχρωματικού φωτός που διέρχεται από διάλυμα έγχρωμης ουσίας εξαρτάται, σύμφωνα με το νόμο Beer – Lambert, από τη συγκέντρωση (C) του διαλύματος και από το πάχος (l) της διαδρομής του φωτός στο διάλυμα, $A = K C l$, όπου, A είναι η απορρόφηση (καθαρός αριθμός), K ο συντελεστής απορρόφησης (σταθερά της ουσίας για ορισμένο μήκος κύματος του φωτός και για ορισμένη θερμοκρασία) σε $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Σε κυψελίδες σχήματος παραλληλεπίπεδου τετραγωνικού πρίσματος γίνεται η λήψη των φασμάτων (Σχήμα 9). Η διαδρομή του φωτός αντιστοιχεί στο πάχος της κυψελίδας, που συνήθως είναι 1,0 cm. Ο ποσοτικός, χρωματομετρικός, προσδιορισμός των συγκεντρώσεων αγνώστων διαλυμάτων πολυμερών, η πιο συνήθης εφαρμογή της φασματοσκοπίας απορρόφησης υπεριώδους – ορατού, βασίζεται στη γραμμική σχέση μεταξύ των τιμών της απορρόφησης (A) και των συγκεντρώσεων (C) διαφόρων διαλυμάτων της ίδιας ουσίας, σύμφωνα με τη γραφική παράσταση $A = f(C)$, ευθεία με κλίση Kl [14].



Σχήμα 9. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτόμετρου UV-Vis

Η πηγή φωτός είναι λυχνία υδραργύρου (Hg), υδρογόνου (H₂) ή δευτερίου (D) για την υπεριώδη περιοχή και βολφραμίου (W) για την ορατή περιοχή

4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

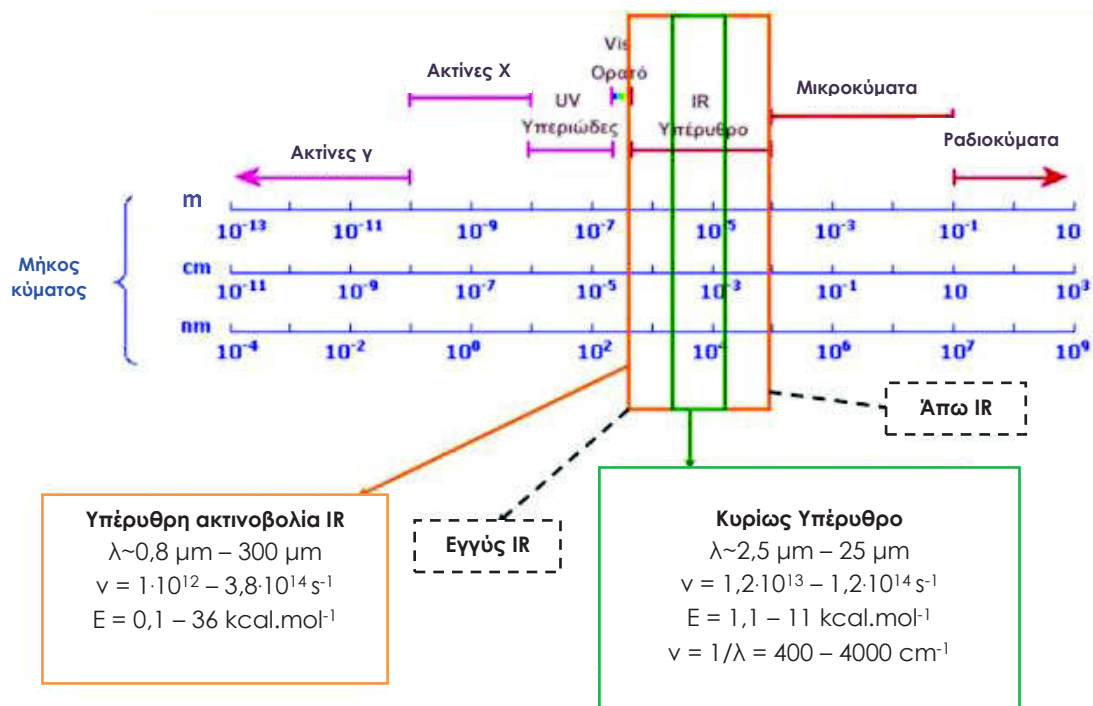
Η υπέρυθη φασματοσκοπία θεωρείται μία βασική φασματοσκοπική τεχνική, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Η υπέρυθη φυσική ακτινοβολία είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από 0,7 μm έως 100 μm . Διακρίνεται στην μικρού μήκους ακτινοβολία NIR (κοντινό υπέρυθρο) με μήκος κύματος 0,7 – 3 μm και στη μεγάλου μήκους ακτινοβολία (μακρινό υπέρυθρο) με μήκος κύματος 3 – 100 μm (Σχήμα 10). Χρησιμοποιείται τόσο για την πιστοποίηση της καθαρότητας όσο και για τη σύνθεση των χημικών ενώσεων. Στην περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας γίνονται απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που αλλάζει κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην υπέρυθη περιοχή. Υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις όπως όταν κλυδωνίζεται, σείεται, στρεβλώνεται ή έχει ψαλιδωτή κίνηση [37].

Η υπέρυθη ακτινοβολία περιλαμβάνει ακτινοβολία με κυματαριθμούς από 12800 cm^{-1} μέχρι 10 cm^{-1} ή μήκος κύματος από 0,78 έως 1000 μm . Το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται σε τρεις περιοχές, την εγγύς, τη μέση και την άπω περιοχή. Σε ένα τμήμα της μέσης περιοχής περιορίζονται οι περισσότερες εφαρμογές, από 4000 cm^{-1} έως 400 cm^{-1} ή από 2,5 μm έως 25 μm [14]. Η υπέρυθη ακτινοβολία είναι μία φασματοσκοπική τεχνική μοριακής δόνησης (ή περιστροφής), καθώς η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής, δεν καταστρέφεται, έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, έχει δυνατότητα ανάλυσης σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (ακόμα και ίχνη), καθώς επίσης το δείγμα μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό [9].

Στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο περιοχές:

α. Η περιοχή ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων καλύπτει το εύρος κυματαριθμών 4000 – 1400 cm^{-1} και οι απορροφήσεις προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων δύο ατόμων.

β. Η περιοχή ταυτοποίησης ολόκληρου του μορίου (δακτυλικό αποτύπωμα) αποτυπώνει ζώνες απορρόφησης που συσχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου (κάτω του 1400 cm^{-1}) [38].



Σχήμα 10. Φάσμα Υπερύθρου

Μέσω της υπέρυθρης φασματοσκοπίας κατανοείται η μοριακή δομή, μελετώνται οι αλλαγές στις μοριακές δονήσεις λόγω της αλληλεπίδρασης με το περιβάλλον και το μόριο ταυτοποιείται. Οι δονήσεις αντικατοπτρίζουν τα χημικά του χαρακτηριστικά, όπως είναι η διεύθετηση των πυρήνων και οι χημικοί δεσμοί εντός του μορίου [38].

Τα χαρακτηριστικά της υπέρυθρης φασματοσκοπίας (Σχήμα 11) είναι [39]:

1. Διαθέτει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία χαμηλής ενέργειας, η οποία δεν προκαλεί καταστροφή του δείγματος. και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μη καταστρεπτική ανάλυση διαφόρων δειγμάτων.



Σχήμα 11. Φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου

2. Χρησιμοποιείται για την ανάλυση δειγμάτων σε διαφορετικές καταστάσεις, όπως υγρά, στερεά, κρυσταλλικά υλικά, υμένα, ίνες, διαλύματα και αέρια και εξάγονται για τις διαφορές που προκύπτουν στη δομή στις διαφορετικές αυτές φάσεις.

3. Βασίζεται κυρίως στην υπέρυθη απορρόφηση αλλά αξιοποιεί και άλλες εφαρμογές όπως την υπέρυθη ανάκλαση.

4. Η υπέρυθη φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί συμπληρωματικά και με οπτικό μικροσκόπιο, αέριο ή υγρό χρωματογράφο ή άλλο όργανο δίνοντας τη δυνατότητα μιας πιο σύνθετης ανάλυσης. Το ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δημιουργεί δονήσεις στους μοριακούς δεσμούς μιας ένωσης. Κάθε μόριο έχει μία ομάδα χαρακτηριστικών δονήσεων. Οι δονήσεις ενός απλού διατομικού μορίου περιγράφονται με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή, σύμφωνα με το οποίο η δύναμη επαναφοράς ενός πυρήνα, που έχει μετατοπιστεί από τη θέση ισορροπίας του, περιγράφεται από το Νόμο του Hooke **[40]**.

Θεμελιώδεις δονήσεις ονομάζονται οι δονήσεις των μορίων που είναι πολύπλοκες αλλά μπορούν να εκφραστούν σαν άθροισμα των απλών δονήσεων. Τις δονήσεις των δεσμών μέσα στο μόριο, όχι όμως τις κινήσεις μεταφοράς (κίνηση του μορίου στο χώρο) και τις κινήσεις περιστροφής του μορίου γύρω από το κέντρο βάρους του αφορούν οι θεμελιώδεις κινήσεις. Με την ίδια συχνότητα δονούνται όλα τα άτομα στις θεμελιώδεις κινήσεις που ονομάζεται θεμελιώδης συχνότητα και διέρχονται από τη θέση ισορροπίας τους ταυτόχρονα **[41]**.

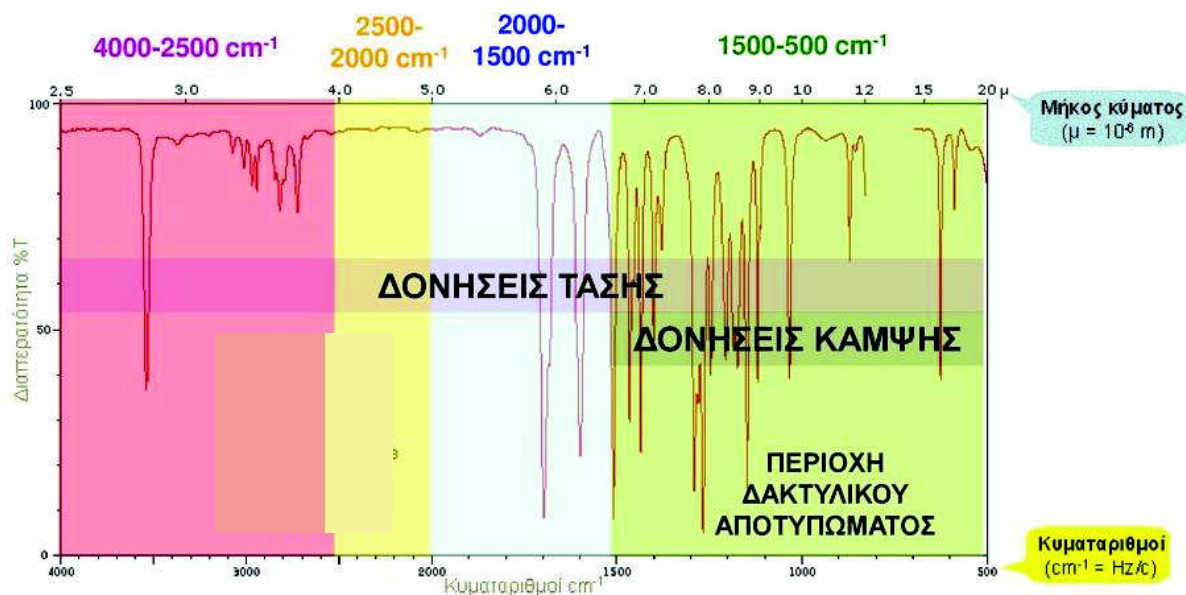
Ένα μόριο που αποτελείται από N άτομα έχει $3N-6$ θεμελιώδεις κινήσεις. Οι θεμελιώδεις κινήσεις περιορίζονται στο $3N-5$ όταν το μόριο είναι γραμμικό. Από τη δομή του μορίου, το ατομικό του βάρος και τη σταθερά της δύναμης καθορίζεται το πλήθος των θεμελιωδών κινήσεων (Σχήμα 12). Δύο τύποι δονήσεων συνήθως απαντώνται: κάμψης (bending) και τάσης (stretching) **[14]**.

α. Δόνηση τάσης

Αποτελεί ρυθμική κίνηση κατά μήκος του άξονα του δεσμού ώστε η απόσταση των δύο ατόμων στο μόριο να αυξομειώνεται. Υπάρχουν δύο τύποι: η συμμετρική δόνηση τάσης και η μη συμμετρική δόνηση τάσης.

β. Δόνηση κάμψης

Χαρακτηρίζονται από αλλαγή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται σε τέσσερις τύπους: σείσης (wagging), συστροφής (twisting), αιώρησης (rocking) και ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation).



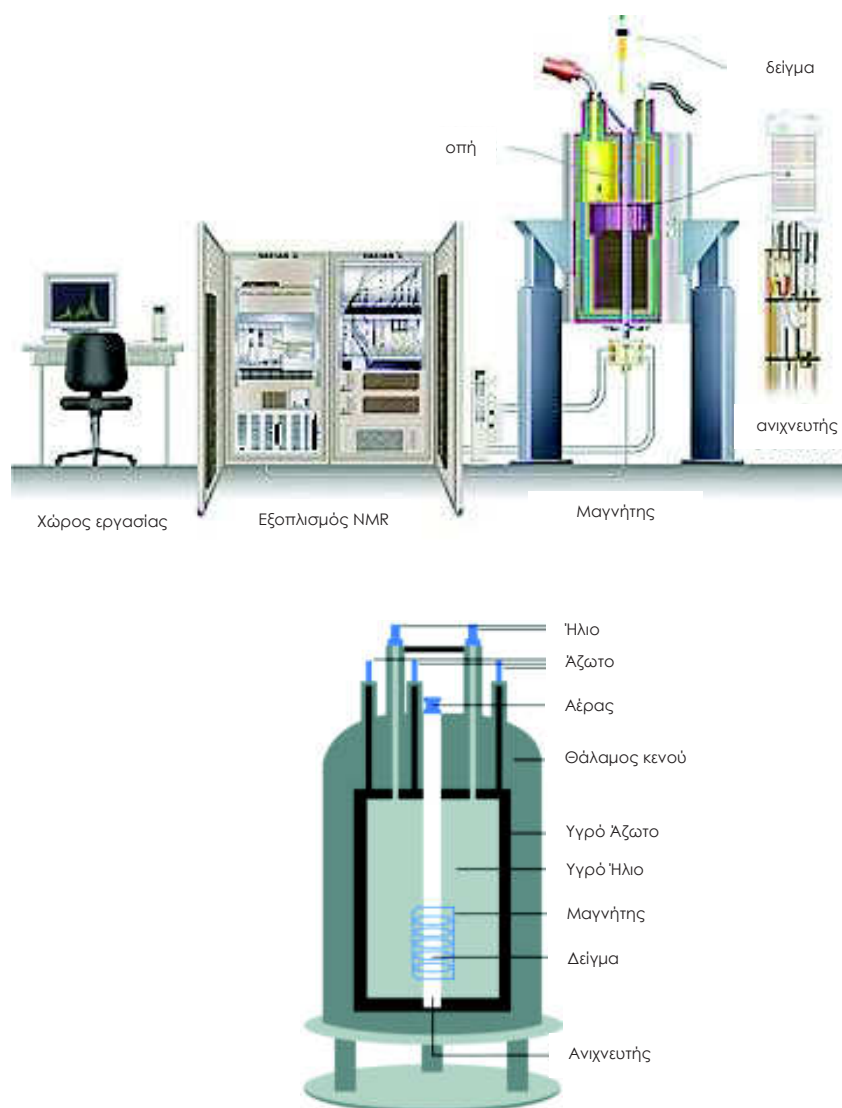
Δεσμοί X-H:	Τριπλοί Δεσμοί:	Διπλοί Δεσμοί:	Απλοί Δεσμοί:
N-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	C-C
O-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	C-O
C-H		$\text{C}=\text{N}$	C-N

Σχήμα 12. Βασικές περιοχές φασματοσκοπίας υπερώθρου

Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μία προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούν να διαπιστωθούν οι κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα του IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων προκύπτουν συμπεράσματα για τα είδη του δεσμού και τις χαρακτηριστικές ομάδες που υπάρχουν στο μόριο [9, 14, 42].

5. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού

Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance) (NMR) είναι ένα φυσικό φαινόμενο στο οποίο οι πυρήνες σε ένα μαγνητικό πεδίο απορροφούν και επανεκπέμπουν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ενέργεια αυτή έχει συχνότητα συντονισμού η οποία εξαρτάται από την ισχύ του μαγνητικού πεδίου και τις μαγνητικές ιδιότητες του ισότοπου των ατόμων. Στις πρακτικές εφαρμογές, η συχνότητα είναι παρόμοια με τις τηλεοπτικές συχνότητες VHF και υπερύψηλες συχνότητες (UHF) των (60–1000 MHz). Το NMR επιτρέπει την παρατήρηση ειδικών κβαντικών μαγνητικών ιδιοτήτων του ατομικού πυρήνα. Πολλές επιστημονικές τεχνικές εκμεταλλεύονται τα φαινόμενα NMR (Σχήμα 13) για να μελετήσουν τη μοριακή φυσική, τους κρυστάλλους και μη κρυσταλλικά υλικά μέσα από τη φασματοσκοπία NMR [43].



Σχήμα 13. Βασικά τμήματα ενός φασματογράφου πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) χρησιμοποιείται ευρέως σχεδόν σε όλους τους κλάδους της χημείας και είναι μία μέθοδος προσδιορισμού της δομής των μορίων η οποία παρέχει ένα «χάρτη» του ανθρακικού σκελετού και των ατόμων υδρογόνου σε ένα μόριο. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο, διότι με τη βοήθεια της τεχνικής αυτής μπορεί να προσδιοριστεί η στερεοχημική απεικόνιση, τακτικότητα, καθώς και η γεωμετρική ισομέρεια ενός πολυμερούς, η δομή και η σύσταση των συμπολυμερών, ενώ επίσης πραγματοποιείται μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση [44].

Το NMR χρησιμοποιείται επίσης συστηματικά σε προχωρημένες τεχνικές ιατρικής απεικόνισης, όπως στην μαγνητική τομογραφία (magnetic resonance imaging) (MRI) [43]. Ο Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός είναι ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα όταν πυρήνες ορισμένων ατόμων τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο [45].

Μόνο οι πυρήνες με άρτιο αριθμό νετρονίων και πρωτονίων δεν εμφανίζουν μαγνητικές ιδιότητες και είναι αδρανείς στα πειράματα NMR (πυρηνικό spin $I=0$). Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού εκδηλώνουν όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων. Έτσι, οι πυρήνες πολλών ατόμων (^1H , ^{13}C) συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα ($I=1/2$). Δεδομένου ότι είναι θετικά φορτισμένοι, οι περιστρεφόμενοι πυρήνες λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_0 . Τα πυρηνικά spin των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, κατά τυχαίο τρόπο και συνεπώς όλοι οι προσανατολισμοί της πυρηνικής μαγνητικής ροπής είναι εκφυλισμένοι ενεργειακά [46]. Όταν όμως ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, αίρεται ο εκφυλισμός και οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς.

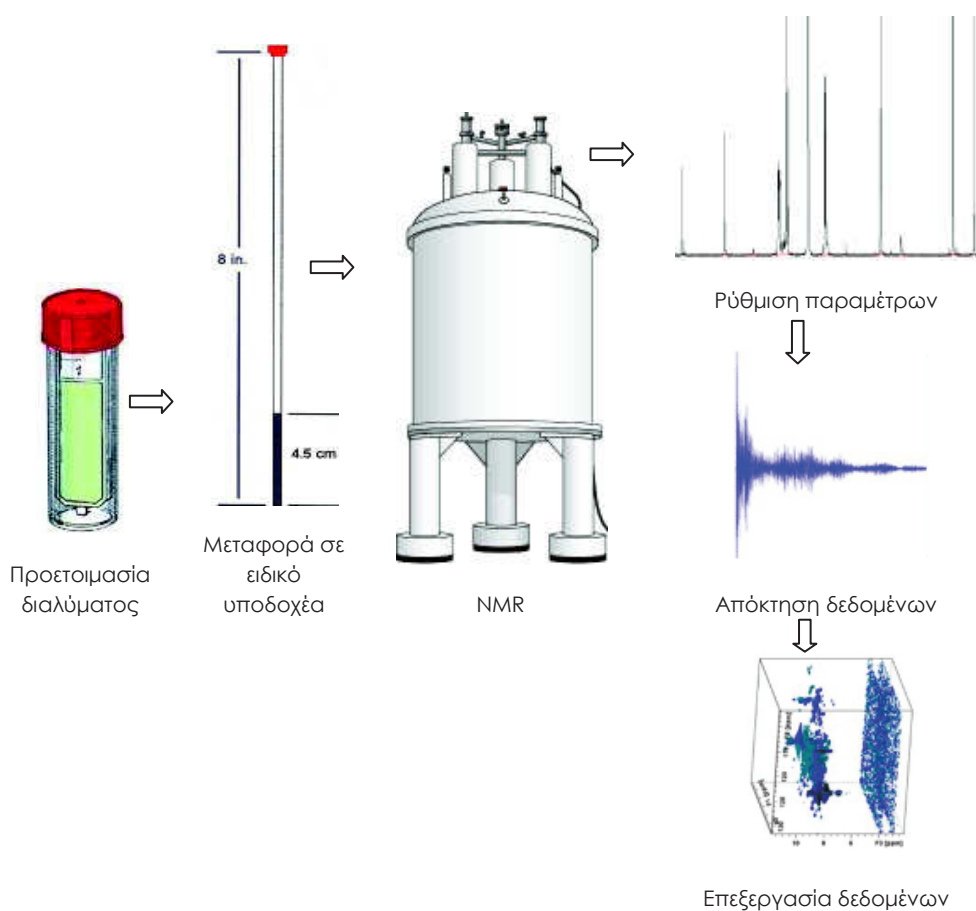
Ο πυρήνας μπορεί να διαταχθεί έτσι ώστε το δικό του εξαιρετικά μικρό μαγνητικό πεδίο να είναι παράλληλο (ενεργειακή κατάσταση με κβαντικό μαγνητικό αριθμό spin $m_i=1/2$) ή αντιπαράλληλο (ενεργειακή κατάσταση με $m_i=-1/2$) προς την κατεύθυνση του εξωτερικού πεδίου. Οι δύο προσανατολισμοί δεν έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι εξίσου πιθανοί.

Ειδικότερα, ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Στην περίπτωση που οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και μεταβάλλονται οι πληθυσμοί των πυρήνων στις δύο καταστάσεις (αναστροφή spin) [47]. Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, οι πυρήνες συντονίζονται με την εφαρμοζόμενη

ακτινοβολία. Η ακριβής συχνότητα που απαιτείται για το συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα.

Όλοι οι πυρήνες των μορίων περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν δικά τους τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα τοπικά μαγνητικά πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό ($B_{\text{πραγ.}} = B_{\text{εφαρμ.}} - B_{\text{τοπικό}}$).

Περιγράφοντας αυτό το φαινόμενο, συμπεραίνεται ότι οι πυρήνες προστατεύονται από την πλήρη επίδραση του εφαρμοζόμενου πεδίου, λόγω των ηλεκτρονίων που τους περιβάλλουν. Επειδή κάθε συγκεκριμένος πυρήνας ενός μορίου βρίσκεται σε κάπως διαφορετικό ηλεκτρονιακό περιβάλλον, προστατεύεται και σε κάπως διαφορετική έκταση, με αποτέλεσμα το πραγματικό εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο να μην είναι ίδιο για κάθε πυρήνα και έτσι να απορροφούν διαφορετικής συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Συνέπεια των παραπάνω είναι ότι οι πυρήνες σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα δίνουν διαφορετική γραμμή συντονισμού.



Σχήμα 14. Βασικά βήματα λήψης φάσματος NMR

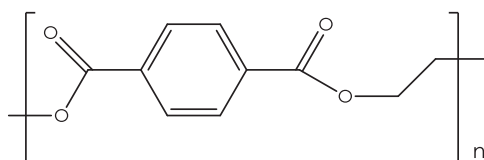
Για να εκφραστούν με ενιαίο τρόπο οι μεταβολές των γραμμών συντονισμού στους διάφορους πυρήνες, χρησιμοποιούνται πρότυπες ουσίες αναφοράς και εισάγεται η έννοια της χημικής μετατόπισης (Σχήμα 14). Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Ως ουσία αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως το τετραμεθυλοσιλάνιο ((CH₃)₄Si, TMS), που έχει δώδεκα ισοδύναμα (δίνει μία κορυφή απορρόφησης) και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια [48].

Συνεπώς, κάθε διαφορετικός πυρήνας (π.χ. ¹H) θα σχηματίζει μία απλή κορυφή. Ωστόσο, συχνό φαινόμενο αποτελεί η απορρόφηση ενός πυρήνα να διασπάται σε πολλαπλές κορυφές. Η απόσταση μεταξύ των επιμέρους κορυφών σε μία πολλαπλή κορυφή ονομάζεται σταθερά σύζευξης (J). Η σταθερά σύζευξης είναι ίδια και για τους δύο πυρήνες, τα spin των οποίων συζεύγγονται και δεν εξαρτάται από την ισχύ πεδίου του φασματοφωτομέτρου. Το φαινόμενο των πολλαπλών απορροφήσεων αποκαλείται σχάση spin-spin και προκαλείται από την αλληλεπίδραση ή σύζευξη των πυρηνικών spin γειτονικών πυρήνων. Εκτός από την ηλεκτρονιακή προστασία, το μαγνητικό πεδίο που υφίσταται ένας πυρήνας επηρεάζεται επίσης από τους γειτονικούς μαγνητικούς πυρήνες [49]. Σύμφωνα με ένα γενικό κανόνα, που αποκαλείται κανόνας n+1, πυρήνες με n γειτονικούς πυρήνες με spin I=1/2 εμφανίζουν n+1 κορυφές στο φάσμα του NMR. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος (1+x)ⁿ.

Στη φασματοσκοπία ¹H-NMR (αλλά όχι στην ¹³C-NMR, λόγω του πυρηνικού φαινομένου Overhauser (Nuclear Overhauser Effect, NOE)) το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν τη συγκεκριμένη κορυφή [50]. Ολοκληρώνοντας, λοιπόν, το εμβαδόν κάθε κορυφής είναι δυνατό να μετρηθεί ο σχετικός αριθμός κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο. Με τον τρόπο αυτό εξάγονται ποσοτικά συμπεράσματα συγκρίνοντας το εμβαδόν χαρακτηριστικών κορυφών πρωτονίων ενός μορίου (π.χ. αν μία δραστική ομάδα έχει αντιδράσει με όλες τις μακρομοριακές αλυσίδες).

3. Πειραματικό Μέρος

Το πειραματικό μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Μελετήθηκε δείγμα πολυεστέρα, συγκεκριμένα πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET-polyethylene terephthalate) με χημικό τύπο:



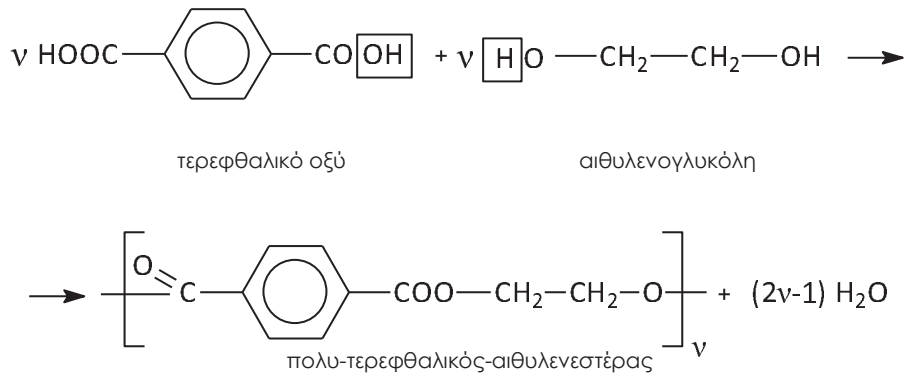
Σχήμα 15. Χημικός τύπος πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET)

Οι πολυεστέρες, μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες μεταξύ των συνθετικών πολυμερών, βρίσκουν μεγάλη εμπορική εφαρμογή, όπως με τη μορφή ινών, υλικών συσκευασίας, φιαλών και πλαστικών εξαρτημάτων. Τη δεκαετία του 1930 οι πολυεστέρες γίνονται αντικείμενο εντατικής έρευνας από τους επιστήμονες. Ο βασικός στόχος της παραγωγής συνθετικών ινών με αξιόλογες μηχανικές ιδιότητες οδηγούν στην ανακάλυψη ενός αλειφατικού αρωματικού πολυεστέρα, του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) που σύντομα κυκλοφορεί στο εμπόριο με τη μορφή ινών και μεμβρανών.

Οι πολυεστερικές ίνες βρίσκουν εξαιρετικά μεγάλη εφαρμογή στην κλωστοϋφαντουργία, λόγω των καλών φυσικών τους ιδιοτήτων. Οι ασυνεχείς ίνες πολυεστέρα, αναμειγμένες με κυτταρινικές ή πρωτεϊνικές ίνες, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διαφόρων ενδυμάτων. Αν χρησιμοποιηθούν συνεχείς πολυεστερικές ίνες παρασκευάζονται προϊόντα όπως ζώνες ασφαλείας, ιστία λέμβων. Όπως αναφέρθηκε, ένας από τους πιο σημαντικούς, ίσως ο σημαντικότερος πολυεστέρας της κατηγορίας των γραμμικών κορεσμένων θερμοπλαστικών πολυεστέρων είναι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) [poly(ethylene terephthalate), PET] (Σχήμα 16). Κυκλοφορεί με τη μορφή ινών με διάφορα εμπορικά ονόματα όπως Dacron (Αμερική), Terylene (Αγγλία), Tergal (Γαλλία). Κυκλοφορεί επίσης με τη μορφή μεμβρανών με ποικίλα εμπορικά ονόματα όπως Mylar (Dumont), Melinex (ICI) για φωτογραφικά films, πλάκες ακτινογραφίας, μονωτής πυκνωτών. Η παραγωγή φιαλών από PET έχει επεκταθεί και σε κάθε άλλο είδος συσκευασίας βρώσιμων υλικών. Διάφορα μηχανολογικά εξαρτήματα που

υποβάλλονται σε μηχανικές καταπονήσεις, όπως γρανάζια, βίδες, ρουλεμάν κατασκευάζονται επίσης από PET με έγχυση.

Οι πολυεστέρες αυτής της κατηγορίας προκύπτουν με εστεροποίηση ενός αλειφατικού ή αρωματικού δικαρβονικού οξέος και μιας αρωματικής ή αλειφατικής διόλης, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, το PET ($T_g = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 256 - 265 \text{ }^\circ\text{C}$) παρασκευάζεται από αιθυλενογλυκόλη (EG) και τερεφθαλικό οξύ (TPA), σύμφωνα με την αντίδραση (Σχήμα 17):



Σχήμα 16. Αντίδραση σύνθεσης του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα)

Συνήθως προτιμάται το PET να παρασκευάζεται από την αντίδραση του διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέος με την αιθυλενογλυκόλη αντί του οξέος διότι ο εστέρας έχει χαμηλότερο σημείο τήξης και μεγαλύτερη διαλυτότητα στη γλυκόλη. Επίσης, ο καθαρισμός του διμεθυλεστέρα γίνεται εύκολα με ανακρυστάλλωση ή απόσταξη, ενώ το οξύ καθαρίζεται δύσκολα. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται τερεφθαλικό οξύ υψηλού βαθμού καθαρότητας για την αποφυγή παράπλευρων αντιδράσεων.

Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε δύο στάδια: αντίδραση εστεροποίησης και συμπύκνωσης. Στο πρώτο στάδιο, το οποίο πραγματοποιείται συνήθως στους $150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$, ο διμεθυλεστέρας αντιδρά με περίσσεια αιθυλενογλυκόλης παρουσία καταλυτών (οξικά άλατα ψευδαργύρου ή μαγγανίου) και σύγχρονη απομάκρυνση της μεθανόλης, οπότε παράγεται κυρίως ο τερεφθαλικός δις-(υδροξυαιθυλεστέρας), αλλά και ολιγομερή του PET. Το πολυμερές παράγεται στο δεύτερο στάδιο όπου η θερμοκρασία αυξάνεται πάνω από το σημείο τήξης του πολυμερούς ($290 \text{ }^\circ\text{C}$) παρουσία καταλύτη. Για την παραγωγή πολυμερούς μεγαλύτερου μοριακού βάρους (μετατόπιση της αντίδρασης προς τα δεξιά), απαραίτητη είναι η συνεχής απομάκρυνση των παραπροϊόντων συμπύκνωσης. Η παραγόμενη αιθυλενογλυκόλη στην αντίδραση απομακρύνεται με την εφαρμογή υψηλού κενού.

Ανάλογα με το επιθυμητό μοριακό βάρος του τελικού προϊόντος ακολουθούνται διαφορετικές διεργασίες παραγωγής και άλλοτε σε ξεχωριστά στάδια. Αν για παράδειγμα προορίζεται για την παραγωγή πλαστικών φιαλών, όπου απαιτείται μεγαλύτερο Μοριακό Βάρος, τότε στο πρώτο στάδιο γίνεται

πολυμερισμός υγρής φάσης. Το προπολυμερές τήγμα υψηλού ιξώδους (MB~10.000) που παράγεται μετά τη συμπύκνωση υποβάλλεται σε απότομη ψύξη, στερεοποιείται δηλαδή με πίδακες ψυχρού ύδατος και κόβεται σε άμορφους κόκκους οι οποίοι συχνά έχουν κυβική μορφή (pellets). Στο δεύτερο στάδιο συνεχίζεται η πολυσυμπύκνωση σε στερεή κατάσταση όπου τα pellets θερμαίνονται με ρεύμα θερμού N₂ σε θερμοκρασία λίγο χαμηλότερη από τη θερμοκρασία τήξης του (~230 °C). Με την παραπάνω διαδικασία αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυεστέρα, περιορίζονται οι αντιδράσεις αποικοδόμησης που οδηγούν στο σχηματισμό αλδευδών, χωρίς την καταπόνηση του τελικού προϊόντος. Το προϊόν που παράγεται από το πρώτο στάδιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη στην παραγωγή συνθετικών ινών κατάλληλων για την κλωστοϋφαντουργία. Το τήγμα του πολυμερούς περιστρέφεται και τα νήματα στερεοποιούνται με ένα ρεύμα ψυχρού αέρα. Το προϊόν που παράγεται από το δεύτερο στάδιο είναι κατάλληλο για την παραγωγή πλαστικών φιαλών.

Οι πολυεστέρες, όπως προαναφέρθηκε, βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή και σε πολλούς άλλους κλάδους, εκτός από την Κλωστοϋφαντουργία. Χρησιμοποιούνται, επίσης, στην Ιατρική για την κατασκευή ιστών και χειρουργικών ραμμάτων, σε συστήματα ελεγχόμενης χορήγησης φαρμακευτικών ουσιών λόγω της βιοσυμβατότητας και της βιοαποικοδομησιμότητάς τους, στην αυτοκινητοβιομηχανία (σε εσωτερικά μέρη διάφορων οχημάτων λόγω της υψηλής αντοχής τους και της θερμικής τους αντίστασης), στην κατασκευαστική, στα ηλεκτρονικά προϊόντα, στις συσκευασίες, στη γεωργία και στα αγροτικά προϊόντα, στα προϊόντα υγιεινής και στα προϊόντα κοινής χρήσης.

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι πολυμερή όπως ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) μπορούν με τη χρήση χημικών αντιδραστηρίων να μετατραπούν στα αντίστοιχα μονομερή τους, με σχετικά υψηλή καθαρότητα, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επανασύνθεση των πολυμερών. Η ανακύκλωση του PET αντιπροσωπεύει ένα από τα πλέον επιτυχημένα παραδείγματα ανακύκλωσης πολυμερών, αφού η χρήση του στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων και ποτών δεν προκαλεί παρενέργειες στον ανθρώπινο οργανισμό και δεν εγκυμονεί άμεσους κινδύνους για το περιβάλλον. Ενδεικτικά, στη βιομηχανία της κλωστοϋφαντουργίας 5 φιάλες PET χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μίας επένδυσης σε ζακέτα του σκι ή μίας πολυεστερικής μπλούζας, ενώ 36 φιάλες PET δημιουργούν 1 μ² πολυεστερικού χαλιού.

Μοριακός χαρακτηρισμός PET

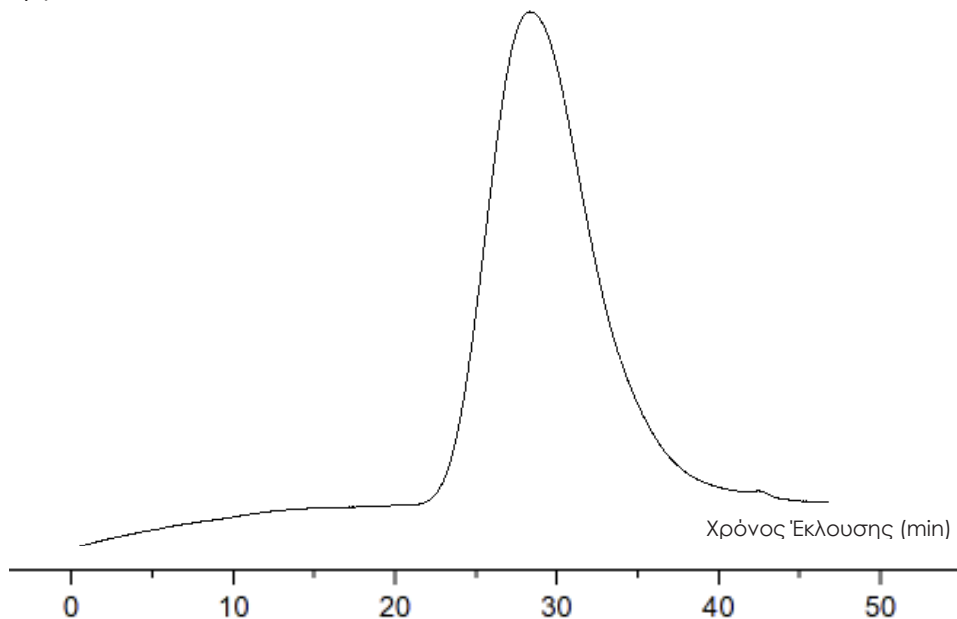
Όπως προαναφέρθηκε, ο χαρακτηρισμός των πολυμερών παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα σε σχέση με τις απλές ανόργανες ή οργανικές κρυσταλλικές χημικές ενώσεις λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους των μακρομορίων και της διαφορετικής τιμής αυτού από μόριο σε μόριο. Συνεπώς για το χαρακτηρισμό των πολυμερών χρησιμοποιείται ένα ευρύ πεδίο που

καλύπτει ένα φάσμα τεχνικών από τις πιο βασικές, όπως ο προσδιορισμός μοριακού βάρους μέχρι πιο εξειδικευμένες, όπως ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), αφού η θερμοκρασία αυτή αποτελεί χαρακτηριστικό της άμορφης μακρομοριακής ύλης ή ο προσδιορισμός της αντιπυρικής αντοχής των συνθετικών υφανσίμων ινών.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε αντιπροσωπευτικές τεχνικές χαρακτηρισμού, προκειμένου το μακρομόριο του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) να αναλυθεί ποιοτικά και ποσοτικά, να προσδιοριστεί το μοριακό του βάρος και η δομή του.

A. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί μία εύχρηστη και γρήγορη μέθοδο με τη βοήθεια της οποίας μπορεί να σχηματιστεί μία πρώτη εικόνα για το πολυμερές που μελετάται, ως προς το μέσο μοριακό του βάρος, αλλά κυρίως ως προς την κατανομή μοριακών βαρών του και να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίτευξη ή όχι της σύνθεσης του επιθυμητού μακρομορίου. Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, για το πολυμερές που μελετάται στην εργασία αυτή, πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας όργανο αποτελούμενο από αντλία της Waters, μοντέλο 510 και ανιχνευτές διαφορικού διαθλασίμετρου της Waters μοντέλο 401 καθώς επίσης διοδική διάταξη UV-Vis. Χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί στηλών τύπου μ -Styragel, με πορώδες υλικό (δικτυωμένο πολυστυρένιο) και μέγεθος πόρων από 10^2 έως 10^6 Å. Η καμπύλη βαθμονόμησης δημιουργήθηκε με τη χρήση 7 πρότυπων πολυστυρενίων που κάλυπταν εύρος μοριακών βαρών από 4×10^3 έως $1,5 \times 10^6$. Η ταχύτητα ροής ρυθμίστηκε στο $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ και ως φέρον διαλύτης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα χλωροφορμίου.



Σχήμα 17. Χρωματογράφημα SEC του πολυεστέρα PET

Στο Σχήμα 17, όπου παρατίθεται το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών του γραμμικού πολυεστέρα, ο χρόνος έκλουσης και το αντίστοιχο μοριακό του βάρος, $\overline{M}_n=28.203$ και $\overline{M}_w=53.800$, παρατηρείται ότι το τελικό προϊόν είναι ομογενές, με μικρή σχετικά κατανομή μοριακών βαρών ($I=1,9$) και καθαρό από παραπροϊόντα.

B. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε μηχάνημα Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR. Για την προετοιμασία του δείγματος χρησιμοποιείται περίπου 1 mg ουσίας και 0,2 g ξηρής σκόνης KBr. Τα δύο υλικά αναμιγνύονται και το μείγμα λειοτριβείται καλά σε γουδί, σε σημείο που το μέγεθος των σωματιδίων να είναι μικρότερο από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, ώστε να αποφευχθεί η σκέδαση της ακτινοβολίας.

Στη συνέχεια το μίγμα πιέζεται σε ειδική μήτρα σε πίεση μέχρι 10 τόνων για να δημιουργηθεί ένα διαφανές δισκίο. Τα αποτελέσματα είναι καλύτερα εάν το δισκίο παρασκευαστεί σε συνθήκες κενού για να ελαχιστοποιηθεί ο εγκλωβισμός αέρα. Τέλος, το δισκίο τοποθετείται στην οπτική δέσμη του φασματόμετρου και γίνεται η καταγραφή του φάσματος και η ταυτοποίηση της ένωσης με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Πίνακας 1. Περιοχές απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων σε cm^{-1}

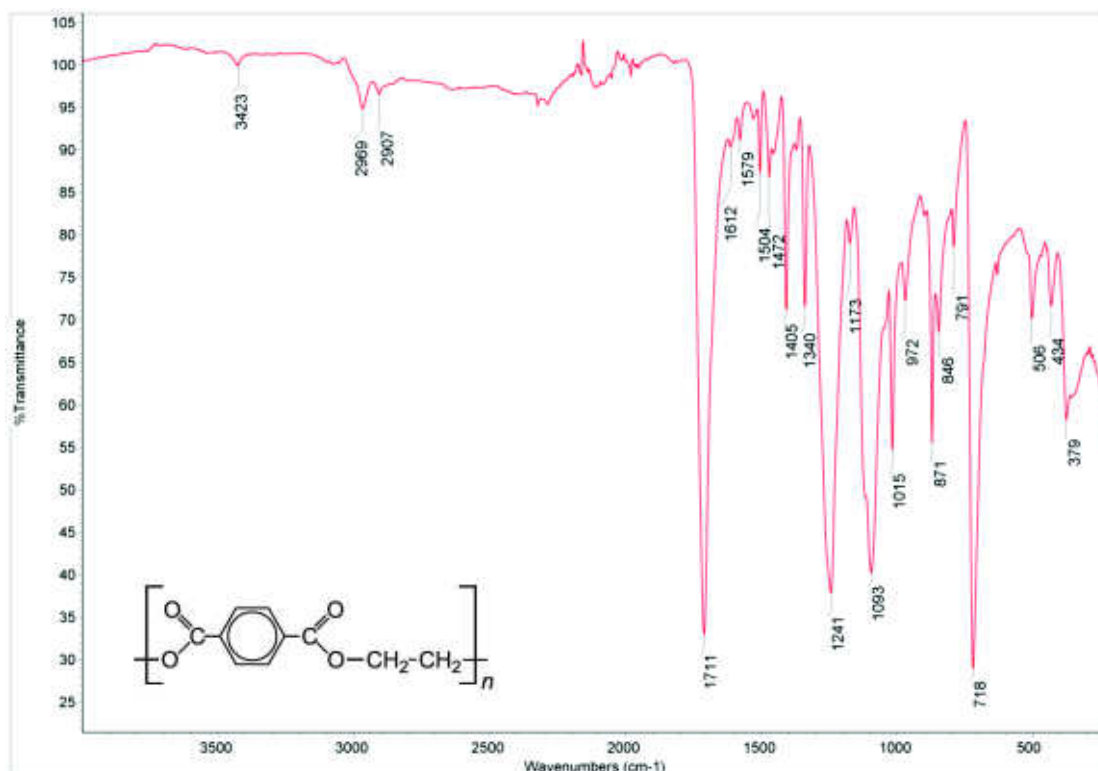
Χαρακτηριστική ομάδα	Περιοχή απορρόφησης cm^{-1}			
O-H	3650–3590			
N-H	3500–3300	1650–1590	900–650	
=CH-H	3100–3070	1420–1410	900–880	
=C-H	3100–3000	2000–1600		
C-H	2900–2700	1440–1320		
=CH ₃	2880–2860	2970–2950	1380–1370	1470–1430
O-H	2700–2500	1320–1210	950–900	
C≡C	2140–2100			
C=O	1760–1690			
C=C	1600–1500			
C-N	1340–1250			
C-O-C	1200–1180			
C-O	1300–1050			
-C-H	770–730			

Στον Πίνακα 1 δίνονται γενικά οι περιοχές απορρόφησης όλων των χαρακτηριστικών ομάδων. Στην περίπτωση του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενοεστέρα) ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι χαρακτηριστικές ομάδες που εμφανίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Περιοχές απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενοεστέρα)

Δεσμός	Είδος ένωσης	Εύρος συχνοτήτων cm^{-1}	Ένταση
C-O	αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1050–1300	Ισχυρή
C=O	αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1690–1760	Ισχυρή

Στο Σχήμα 18 παρατίθεται το φάσμα υπερύθρου (FT-IR, Fourier- Transform Infrared Spectroscopy) για τον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενοεστέρα). Οι ίνες πολυεστέρα αναφέρονται στην εστερική ομάδα (-COO) προερχόμενη από ένα οξύ (R-COOH) και μία αλκοόλη (R-OH). Χαρακτηριστική είναι η παρουσία της κορυφής στα 1711 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση του δεσμού C=O. Αξίζει να αναφερθεί ότι η κορυφή στα 3400 cm^{-1} οφείλεται στην ύπαρξη υγρασίας ενώ η κορυφή στα $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται συγκεκριμένα στην υγρασία του KBr.

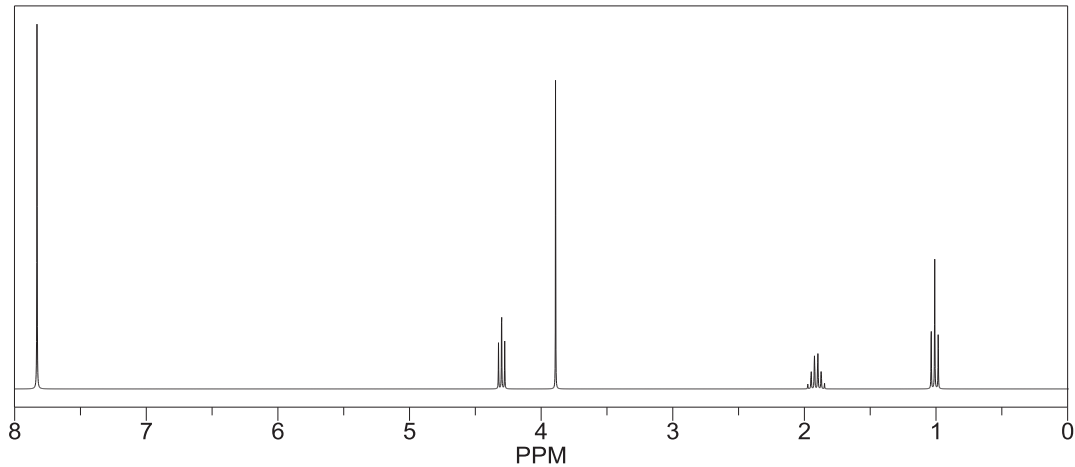


Σχήμα 18. Φάσμα Υπερύθρου FT-IR του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενοεστέρα)

Γ. Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)

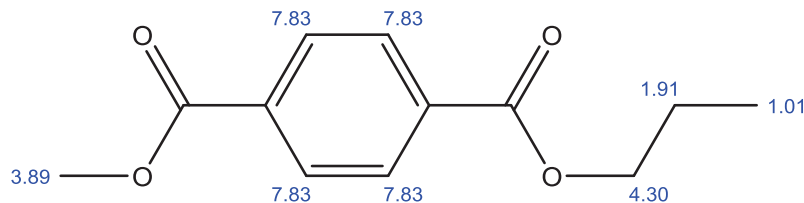
Οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας $^1\text{H-NMR}$ πραγματοποιήθηκαν σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, CDCl_3 , σε συσκευή Bruker στα 600 MHz. Στον Πίνακα 3 αναφέρονται οι μετατοπίσεις διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου.

Η πιστοποίηση της σύστασης του γραμμικού πολυεστέρα έγινε με φάσμα $^1\text{H-NMR}$, το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 19.



Σχήμα 19. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του πολυεστέρα PET

Όπως προαναφέρθηκε οι πληροφορίες που λαμβάνονται από ένα φάσμα $^1\text{H-NMR}$ είναι ο αριθμός των σημάτων (πόσα διαφορετικά είδη πρωτονίων υπάρχουν), η θέση (χημική μετατόπιση) των σημάτων (αν το πρωτόνιο είναι θωρακισμένο ή αποπροστατευμένο, περισσότερο προστατευμένο -στα δεξιά του φάσματος- ή λιγότερο προστατευμένο - στα αριστερά του φάσματος-), η ένταση (ολοκλήρωση) του σήματος (ανάλογη του πλήθους πρωτονίων αυτού του είδους), η σχάση σήματος (πολλαπλότητα) (ο αριθμός των γειτονικών πρωτονίων). Παρατηρούνται σαφώς οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυεστέρα, όπως αναφέρονται στο Σχήμα 20 καθώς και οι χαρακτηριστικές μετατοπίσεις γενικά στη φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ στον Πίνακα 3.



Σχήμα 20. Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα)

Πίνακας 3. Χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις στη φασματοσκοπία ^1H NMR (ppm)

R-CH_3	0,8 – 1,2	Μεθύλιο
$\text{R-CH}_2\text{-I}$	1,1 – 1,5	Μεθυλένιο
R_3CH	1,4 – 1,9	Μεθίλιο
C=CH	1,5 – 3,0	Ακραία αλκίνα
	1,6 – 1,8	Αλλυλικά μεθύλια
	0,5 – 4,0*	Πρωτόνια αμινών
R-OH	1,0 – 5,5*	Αλκοολικά υδροξύλια
R-SH	1,1 – 1,9*	Αλκυλοθειόλες
	2,0 – 3,6	α-Καρβονυλικά πρωτόνια
	2,0 – 3,2	α-Πρωτόνια θειολών
	2,2 – 3,0	Βενζυλικά πρωτόνια
	2,2 – 3,6	α-Πρωτόνια αμινών
	2,7 – 4,2	Αρωματικές θειόλες
	3,3 – 4,3	Αιθερικά πρωτόνια
	3,5 – 4,0*	α-Πρωτόνια Αλκοολών
	3,7 – 5,4	Εστερικά αλκύλια
$\text{A-CH}_2\text{-Cl}$	~3,5(A=R) ~4,5(A=Ar)	Χλωρίδιο
$\text{A-CH}_2\text{-Br}$	~3,4(A=R) ~4,4(A=Ar)	Βρωμίδιο
$\text{A-CH}_2\text{-I}$	~3,2(A=R) ~4,4(A=Ar)	Ιωδίδιο
$\text{A-CH}_2\text{-F}$	~4,3(A=R) ~5,3(A=Ar)	Φθορίδιο
	4,2 – 4,7	Νιτροαλκάνια
	4,5 – 6,0	Βινυλικά πρωτόνια
$\left. \begin{matrix} \text{RCO-NHR} \\ \text{RCONH}_2 \end{matrix} \right\}$	5,0 – 8,0	Αμιδικά πρωτόνια
	5,0 – 8,0*	Φαινολικά Υδροξύλια
	6,8 – 7,8	Αρωματικά πρωτόνια
	H^a : 4,0 – 6,6 H^b : 3,8 – 6,2 H^c : 5,2 – 7,3	Βινυλικά πρωτόνια
RCOOH	10,0 – 13,0*	Καβοξυλικά οξέα
	9,0 – 10,1	Αλδεϋδικά πρωτόνια

*Αφορούν ανταλλάξιμα πρωτόνια

Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε ένας πολυεστέρας μεγάλης τεχνολογικής και βιομηχανικής σημασίας, ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας). Εξετάστηκε η σύνθεση και η χημική δομή του πολυμερούς, έγινε επισκόπηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του και επιβεβαιώθηκε ότι ο συγκεκριμένος πολυεστέρας αντιπροσωπεύει ένα από τα πλέον προηγμένα συνθετικά υλικά υψηλών προδιαγραφών.

Συζητήθηκε διεξοδικά ο μοριακός χαρακτηρισμός των πολυμερών με εξελιγμένες τεχνικές, κατοχυρωμένες στην πρόσφατη διεθνή βιβλιογραφία. Αναφέρθηκαν οι διάφορες συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές διεργασίες. Μελετήθηκαν τα αποτελέσματα και διεξάχθηκαν συμπεράσματα ως προς την ποιότητα και την αποτελεσματικότητα του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα).

Επιβεβαιώθηκε η σύνθεση του πολυμερούς με χρήση μεθόδων χαρακτηρισμού χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, φασματοσκοπίας υπερύθρου και πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού. Τεκμηριώθηκε η πρόβλεψη ότι ο πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) κυριαρχεί στην παγκόσμια αγορά, τόσο της κλωστοϋφαντουργίας όσο και άλλων τομέων της βιομηχανίας, ενώ συνεχίζει να εξελίσσεται και να γίνεται περισσότερο λειτουργικός.

Βιβλιογραφία

- [1] Ν. Χ. Χατζηχρηστίδης, Μ. Πιτσικάλης, Ε. Ιατρού, «Βιομηχανική Χημεία-Πολυμερή», Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2008
- [2] Ν. Χ. Χατζηχρηστίδης, «Χημεία Πολυμερών», Αθήνα, 1983
- [3] W. D. Callister, Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, 9^η Έκδοση, Εκδόσεις Α. Τζιόλα και Υιοί Α.Ε., 2016
- [4] Α. Ντόντος, Συνθετικά Μακρομόρια, Εκδόσεις Σ. Κωσταράκης, 2013
- [5] L. Y. Galaev, B. Mattiasson, Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications, Trends Biotechnol, 17, 335 (2000)
- [6] Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις Πήγασος, 2006
- [7] R. M. Wheaton, W. C. Bauman, Non-Ionic Separations with Ion Exchange Resins, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 159–176 (1953)
- [8] G. H. Lathe, C. R. Ruthven, The Separation of Substances and Estimation of their Relative Molecular Sizes by the Use of Columns of Starch in Water, Biochem. J., 62, 665–674 (1956)
- [9] H. Barth and J. Mays, eds., Modern Methods of Polymer Characterization, Wiley, New York, 1991
- [10] B. Jones-Cortis, Gel Filtration of Organic Compounds, Nature, 191, 272 (1961)
- [11] M. F. Vaughan, Fractionation of Polystyrene by Gel Filtration, Nature, 188, 55 (1960)
- [12] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, Anionic Polymerization: High Vacuum Techniques, J. Polym. Sci. Polym. Chem, 38, 3211–3234 (2000)
- [13] E. Jacobi, H. Schuttenberg, R. C. Schulz, Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications, 1(6), 397–402 (1980)
- [14] Π. Γ. Φραγκούλη, «Επιστήμη Πολυμερών», Αθήνα, 2019
- [15] E. E. Drott, R. A. Mendelson, Determination of polymer branching with gel-permeation chromatography. I. Theory. J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Physics, 8(8), 1361–1371 (1970)
- [16] Μ. Κούη, Ε. Χειλάκου, Π. Θεοδωρακάς, Β. Δρίτσα, Ν. Αβδελίδης, Μη Καταστρεπτικές και Φασματοσκοπικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών, Θεωρία, Τεχνικές και Εφαρμογές, Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015
- [17] M. Joshi, A. Battacharyya, S. Wazed Ali, Characterization Techniques for Nanotechnology Applications in Textiles, Indian Journal of Fibre and Textile

- Research, 33, 304–317 (2008)
- [18] D. Campell, R. Pethrick and J. White, *Polymer Characterization-Physical Techniques*, Stanley Thornes Ltd, 2000
- [19] A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, M. I. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης, *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, 2005
- [20] Π. Γ. Φραγκούλη, «Νανοϋλικά και Τεχνικές Χαρακτηρισμού», Αθήνα, 2019
- [21] J. C. Moore, Gel Permeation Chromatography. I. A New Method for Molecular Weight Distribution of High Polymers, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym Chem.*, 2, 835–843 (1964)
- [22] J. C. Moore, J. G. Hendrickson, Gel Permeation Chromatography, II, The Nature of the Separation, *J. Polym. Sci.*, C8, 233 (1965)
- [23] S. T. Balke, "Modern Methods of Polymer Characterization", John Wiley and Sons Inc., New York, 1, 1991
- [24] C. Wu, ed., *Handbook of Size Exclusion Chromatography*. Marcel Dekker, New York, 1995
- [25] B. J. Hunt, M. I. James, (Eds.) *Polymer Characterization*, Springer, B. V, 1997
- [26] E. L. McCaffery, "Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry", McGraw – Hill Book Co., New York, 1970
- [27] A. L., Spatorico, B. Coulter, Molecular weight determinations by gel-permeation chromatography and viscometry. *J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Physics*, 11(6), 1139–1150 (1973)
- [28] N. Makhiyanov, R. R. Davletbaev, Kuhn–Mark–Houwink–Sakurada Coefficients for Determination of Molecular Parameters of cis-Polybutadiene Rubbers by Gel Permeation Chromatography. *Polym. Sci., Series A*, 60(2), 117–126 (2018)
- [29] M. E. Van Kreveland, N. Van Den Hoed, Mechanism of gel permeation chromatography: distribution coefficient. *J. Chromatogr. A*, 83, 111–124., (1973)
- [30] G. Gellerstedt, *Gel Permeation Chromatography*. Springer Series in Wood Science, 487–497, 1992
- [31] S. F. Edwards, K. F. Freed, Theory of the dynamical viscosity of polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 61(3), 1189–1202 (1974)
- [32] M. Rao, Viscosity of dilute to moderately concentrated polymer solutions. *Polymer*, 34(3), 592–596 (1993)
- [33] W. R. Moore, Viscosities of dilute polymer solutions. *Progress in Polymer Science*, 1, 1–43 (1967)
- [34] R. Cheng, Y. Shao, M. Liu, R. Qian, Effect of adsorption on the viscosity of dilute polymer solution. *European Polymer Journal*, 34(11), 1613–1619 (1998)
- [35] C. E. H. Bawn, High polymer solutions. Part V, Effect of concentration on the viscosity of dilute solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 47(0), 97–100 (1951)
- [36] P. Luc, S. Gerstenkorn, Fourier transform spectroscopy in the visible and ultraviolet range. *Applied Optics*, 17(9), 1327–1331 (1978)
- [37] Mizi Fan, Dasong Dai, Biao Huang, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres*, Fourier Transform – Materials Analysis, Salih Salih (Ed.)

- (2012)
- [38] B. Stuart, Infrared Spectroscopy. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1–18 (2015)
 - [39] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Wiley, 2004
 - [40] G. A. Morris, R. Freeman, Selective excitation in Fourier transform nuclear magnetic resonance. *Journal of Magnetic Resonance* (1969), 29(3), 433–462 (1978)
 - [41] L. G. Weyer, Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances. *Applied Spectroscopy Reviews*, 21, 1–43(1985)
 - [42] C.-P. Sherman Hsu, Infrared Spectroscopy in Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Frank A. Settle, editor, Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, NJ, 1997
 - [43] J. McMurry, Οργανική Χημεία Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 1998
 - [44] P. J. Hore, Nuclear Magnetic Resonance, Second Edition, Oxford Chemistry Primer, Oxford University Press (2015)
 - [45] Θ. Μαυρομούστακος, Ι. Ματσούκας, Αρχές και Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα (2006)
 - [46] A. J. Brandolini, NMR Spectra of polymers and polymer additives, Marcel Dekker Inc., 2000
 - [47] V. Mlynárik, Introduction to nuclear magnetic resonance. *Analytical Biochemistry*, 529, 4–9 (2017)
 - [48] J. B. Lambert, E. P. Mazzola, C. D. Ridge, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods, John Wiley and Sons, 2nd Edition, 2019
 - [49] K. Hatada, NMR Spectroscopy of Polymers, Springer, Berlin, 2004
 - [50] F. A. Bovey, P. A. Mirau, NMR of Polymers, Academic Press, London, 1996