

Post scriptum do materiałów do obrony

Izomeria

- konstytucyjna - inny układ wiązań np. propanol/izopropanol
- konformacyjna
 - geometryczna/E-Z/cis-trans np. azobenzen, but-2-en
 - optyczna - cząsteczki lustrzane np. glukoza

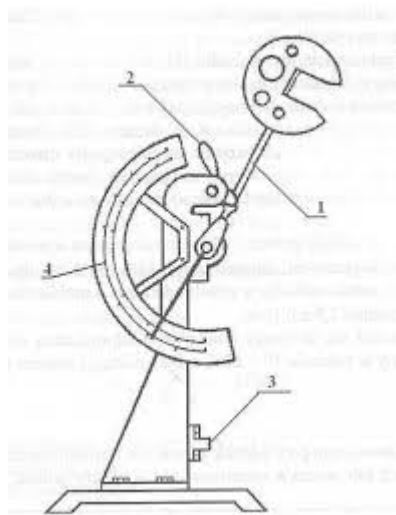
Właściwości mechaniczne:

- właściwości plastyczne
 - wydłużenie - A [mm]
 - przewężenie - Z [mm]
 - udarność - KCU lub KCV [MPa]
- właściwości wytrzymałościowe
 - wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]
 - granica plastyczność - $R_{0.2}$ lub R_e [MPa]
 - twardość
 - Brinnella H_B
 - Rockwell H_{Rc}
 - Vickersa H_V

Udarność

Udarność jest miarą kruchości materiałów, określaną przez pracę potrzebną do dynamicznego złamania próbki i odnoszoną do wielkości poprzecznego przekroju próbki. Jednostką udarności jest kJ/m^2 .

Młot Charpy'ego



Spadający młot łamie beleczkę, zużywając część energii a zebrana zabierakiem wskazówka zaznacza wartość wykonanej pracy.

W metodzie Charp'ego należy przed pomiarem naciąć na beleczce karb zgodnie z normą. **W pomiarze udarności z karbem młot ma uderzyć w powierzchnię przeciwną do karbu** Należy zmierzyć szerokość i grubość próbki. **Grubość próbki liczy się od zagłębienia karbu.**

Udarność z karbem oblicza się wg wzoru:

$$a_k = \frac{A_k}{b \cdot t_k} \cdot 10^3 \left[\frac{kJ}{m^2} \right]$$

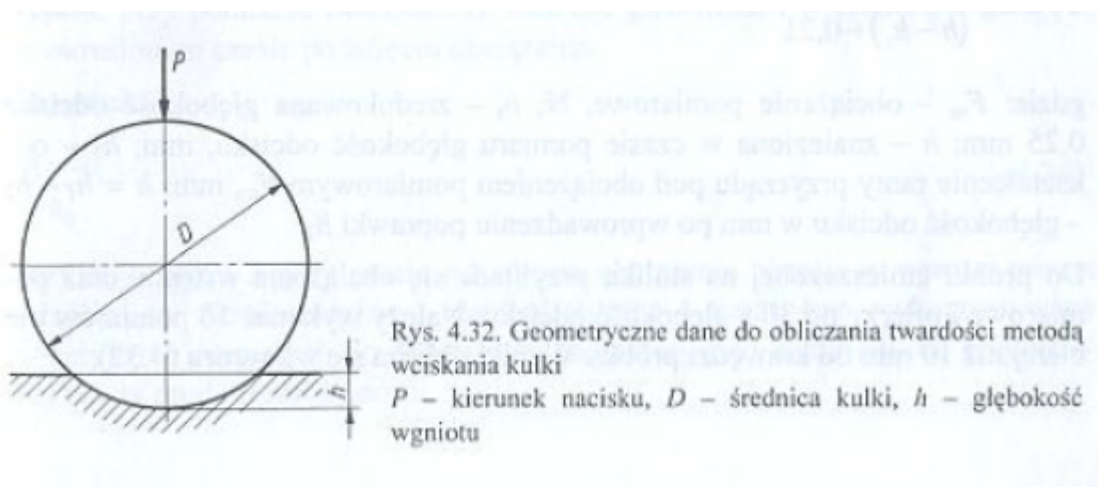
gdzie: ak- udarność z karbem; b- szerokość próbki w [mm]; tk- grubość (wysokość) próbki pod karbem, [mm]; Ak- energia zużyta na złamanie próbki z karbem, [kJ].

Twardość

Pojęcie twardości w odniesieniu do tworzyw sztucznych określa się za pomocą oporu, jaki stawia materiał, gdy wciska się w jego powierzchnię pionowo odpowiedni wgłębnik, (w przypadku metali, stosując naciski tak wielkie, aby powstało odkształcenie trwałe). Jako wgłębnik stosuje się elementy o znormalizowanych kształtach, np. kulki, stożki lub piramidki.

Metoda Brinella (metoda wciskania kulki) polega na wciskaniu w badane tworzywo stalowej kulki o polerowanej powierzchni o średnicy $5 \pm 0,05$ mm. Po pewnym czasie ustala się stan równowagi pomiędzy powierzchnią odcisku a obciążeniem wywieranym przez wgłębiającą się kulkę. W takim stanie stosunek siły obciążającej do powierzchni odcisku wgniecionego w danym materiale określa jego twardość:

$$H = \frac{\text{obciążenie}}{\text{powierzchnia odcisku}} = \frac{F_t}{A} \left[\frac{N}{mm^2} \right]$$



Wytrzymałość na rozciąganie

Próba rozciągania polega na jednoosiowym odkształceniu próbek i zmierzeniu powstających sił.

Podstawowymi wielkościami mierzonymi podczas próby rozciągania są odkształcenia (wydłużenia ε) oraz siły odkształcające.

Wydłużenie bezwzględne:

$$\Delta l_x = l_x - l_0 \text{ [mm]}$$

gdzie, l_0 - początkowa długość odcinka pomiarowego, l_x - końcowa długość o. p.

Wydłużenie względne to stosunek odkształcenia bezwzględnego do początkowej długości odcinka pomiarowego

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_x}{l_0} [\%]$$

Naprężenie σ definiuje się jako stosunek siły odkształcającej do początkowej powierzchni przekroju poprzecznego rozciąganej próbki, zmierzonej przed przyłożeniem obciążenia:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \left[\frac{N}{m^2}, Pa, MPa \right]$$

gdzie F - siła odkształcająca, A_0 - powierzchnia początkowego przekroju poprzecznego

W miarę wzrostu odkształcenia maleje powierzchnia poprzecznego przekroju próbki, dlatego też naprężenia wyznaczone na podstawie powyższego wzoru mają **charakter umowny** i nie są tożsame z rzeczywistymi naprężeniami powstającymi w próbce podczas rozciągania. Dla małych odkształceń zaniedbanie to jest nieistotne.

Wytrzymałość na rozciąganie jest maksymalnym naprężeniem jakie materiał przenosi podczas rozciągania:

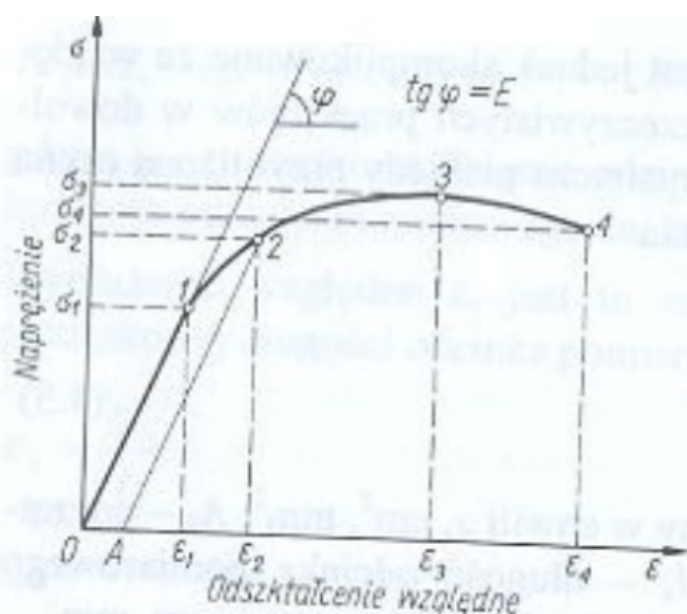
$$R_r = \frac{F_r}{A_0}$$

gdzie F_r - maksymalna siła odkształcająca, A_0 - powierzchnia początkowego przekroju poprzecznego (dla próbek o przekroju prostokątnym $A_0 = a \cdot b$)

Na wyniki badań wpływ mają:

- sposób przygotowania próbek (defekty strukturalne)
- kształt i wielkość próbek
- temperatura i względna wilgotność otoczenia
- czas trwania próby (szybkość odkształcania lub szybkość wzrostu naprężenia)

Najpełniejszą charakterystykę rozciągania tworzyw dają wykres rozciągania, ilustrujący zależność $\sigma = f(\epsilon)$



Rys. 4.4. Schematyczny wykres rozciągania tworzyw sztucznych

Parametry na wykresie rozciągania:

parametr	oznaczenie na wykresie	
granica proporcjonalności	σ_1	
(umowna) granica plastyczności	σ_2	
wydłużenie względne na granicy plastyczności	ϵ_2	
doraźna wytrzymałość na rozciąganie	σ_3	
naprężenie zrywające	σ_4	
wydłużenie względne przy zerwaniu	ϵ_4	

Zaciskanie próbki w uchwytach zrywarki lub maszyny wytrzymałościowej powoduje z reguły drobne uszkodzenia powierzchniowej warstwy tworzywa. Doprowadza to do rozerwania w tych właśnie uszkodzonych miejscach, a wyniki są obarczone znacznymi błędami. W przypadku pomiarów próbek wiosełkowych, uszkodzenie spowodowane szczękami zrywarki nie mają wpływu na wyniki. Zniszczenie próbki następuje z reguły w środkowej, przewężonej części belki, gdzie przekrój jest najmniejszy a naprężenia największe.

Polimeryzacja rodnikowa (nie ma w zagadnieniach ale ja mam w pracy)

1 Polimeryzacja rodnikowa

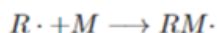
Polimeryzacja rodnikowa to jeden z mechanizmów polimeryzacji łańcuchowej (addycyjnej). Jej istotą jest reakcja monomerów z wolnymi rodnikami. Monomerami są zwykle jednopodstawione i deupodstawione (1,1-) pochodne etenu, np. styren, metakrylan metylu, chlorek winylu.

Polimeryzacja rodnikowa składa się z trzech etapów:

- inicjowania
- wzrostu łańcucha
- zakończenia łańcucha

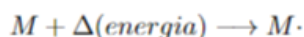
1.1 Inicjowanie

Inicjowanie polimeryzacji rodnikowej odbywa się za pomocą wolnych rodników ($R\bullet$), które po przyłączeniu się do cząsteczki monomeru (M) tworzą inicjujące rodniki ($RM\bullet$):



Rodnik to obojętny elektrycznie fragment cząsteczki zawierający pojedynczy niesparowany elektron. W zależności od sposobu powstawania rodników wyróżnia się inicjację:

- na drodze fizycznej - to bezpośrednia aktywacja monomeru (M) czynnikami fizycznymi z wytworzeniem się wolnych rodników monomeru ($M\bullet$):



- polimeryzacja termiczna - pęknięcie najsłabszego wiązania w monomerze pod wpływem temperatury
- fotopolimeryzacja - dysocjacja wiązania przez absorpcję promieniowania UV/Vis przez chromofor
- polimeryzacja ultradźwiękami - kawitacja monomeru pod wpływem ultradźwięków
- polimeryzacja radiacyjna - wolne rodniki lub rodnikojony tworzą się pod wpływem promieniowania jonizującego (gamma lub X)

- przez rozkład inicjatorów - pod wpływem czynników fizycznych lub reakcji chemicznych inicjator rozpada się na wolne rodniki:



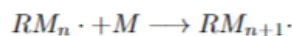
- termiczny rozkład inicjatorów - inicjatory są stabilne w temperaturze pokojowej, ale łatwo rozpadają się w 40-150°C. Przykładowe termoinicjatory to nadtlendiośiarczaz(VI) potasu, nadtlendio dibenzoilu, wodoronadtlenek kumenu
- fotoindukowany rozkład inicjatorów - inicjatory posiadają grupy chromoforowe, a pod wpływem UV/Vis tworzą rodniki, np. przez fotodysocjację lub przeniesienie atomu wodoru
- inicjatory redoks - układy donor-akceptor, między którymi zachodzi przeniesienie elektronu z wytworzeniem tylko jednego rodnika. Donorami mogą być wodoronadtlenki i nadtlendiośiarczaz, a akceptorami jony metali na niskich stopniach utlenienia

Ważnym parametrem jest sprawność inicjatora (f), czyli ułamek wolnych rodników, które dołączyły się do cząsteczek monomeru

Rodnik może się przyłączać do monomeru na różne sposoby. Do monomerów winylowych rodniki najczęściej przyłączają się od strony najbardziej odsłoniętego atomu węgla ("ogona").

1.2 Wzrost łańcucha

Etap ten nazywany jest propagacją i polega na stopniowym przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru do rosnącego makrorodnika:



Na ogół wzrost cząsteczki makrołańcucha nie trwa dłużej niż jedną sekundę. W tym czasie do propagującego makrorodnika przyłącza się do 10 000 cząsteczek monomeru. Aktywność rosnącego makrorodnika nie zależy od długości łańcucha, zależy za to od:

1

- reaktywności monomeru - zawady steryczne (różne podstawniki) sprawiają, że "głowa" makrorodnika przyłącza się najczęściej do "ogona" monomeru. Podstawniki wpływają też na reaktywność wiązania podwójnego. Polaryzacja wiązania podwójnego decyduje czy mechanizm polimeryzacji jest rodnikowy czy jonowy
- reaktywności rodnika - reaktywniejsze rodniki powstają w wyniku rozerwania spolaryzowanych wiązań. Reaktywność rodników maleje ze wzrostem rzędowości atomu węgla z niesparowanym elektronem

1.3 Zakończenie łańcucha

Zakończenie łańcucha to proces prowadzący do dezaktywacji rosnącego łańcucha. Może przebiegać jako:

- terminacja:
 - rekombinacja - łączenie się dwóch makrorodników. Jest charakterystyczna dla makrorodników mało aktywnych, powstających z jednopodstawionych monomerów winylowych



- dysproporcjonowanie - przeniesienie atomu wodoru z jednego makrorodnika na drugi i utworzenie dwóch nieaktywnych makrocząsteczek, z których jedna jest zakończona wiązaniem podwójnym

W przypadku dwupodstawionych monomerów winylowych o mechanizmie terminacji decydują warunki polimeryzacji.

- przeniesienie aktywności łańcucha - odcięcie atomu wodoru z monomeru, nieaktywnej makrocząsteczki lub rozpuszczalnika



Powstający rodnik może reinicjować wzrost nowego łańcucha