



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΠΟΛΥ-ΑΕΡΙΩΘΟΥΜΕΝΟ
ΣΩΛΗΝΟΕΙΔΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

ΤΣΟΥΚΑΤΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας με τίτλο “Πολυμερισμός σε πολυ-αεριοθούμενο σωληνοειδή αντιδραστήρα” αποτελεί το επιστέγασμα των προπτυχιακών σπουδών μου στη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Η εργασία υποστηρίχθηκε από τον τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον Καθηγητή κ. Δημήτριο Μανωλάκο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου, για την στήριξή του και τη συνεργασία κατά την ανάθεση και εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Παράλληλα, θα ήθελα να εκφράσω τις ολόθερμες ευχαριστίες μου στον Διδάκτορα κ. Γεώργιο Κούζιλο, ο οποίος συνέβαλε ουσιαστικά και εποικοδομητικά στην πραγματοποίηση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Τον ευχαριστώ πολύ για τις πολύτιμες συμβουλές του, το αμείωτο ενδιαφέρον του, την ηθική ενδυνάμωση και τις επιστημονικές κατευθύνσεις που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος, πάνω απ’όλα θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια και τους φίλους μου που όχι μόνο μου στάθηκαν συμπαραστάτες όλα αυτά τα χρόνια αλλά με στήριξαν από την αρχή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε τον πολυμερισμό συμπύκνωσης σε σωληνοειδή αντιδραστήρα, όπου η ανάμειξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται από πρόσκρουση αεριοθούμενων αντιδρώντων το ένα πάνω στο άλλο. Αρχικά, ένα μοντέλο εξιδανικευμένης στρωτής ροής θα χρησιμοποιηθεί για να αναπαραστήσει τον πολυ-αεριοθούμενο αντιδραστήρα στο Reaction Engineering Lab του Comsol. Έπειτα, το μοντέλο αντίδρασης εξάγεται στο COMSOL multiphysics, όπου τα λεπτομερή αποτελέσματα της μηχανικής των ρευστών και η γεωμετρία του αντιδραστήρα λαμβάνονται υπόψη. Τα αποτελέσματα και οι υποθέσεις των δύο μοντέλων συγκρίνονται, και θα συζητήσουμε τις επιπτώσεις της ανάμειξης, του πεδίου ροής του αντιδραστήρα, και την επίδρασή τους στην απόδοση του αντιδραστήρα.

Η εργασία αυτή δομείται ως εξής:

- Στο κεφάλαιο 1 αναφέρεται η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων.
- Στο κεφάλαιο 2 αναφέρονται η δομή και τα κυριότερα είδη πολυμερών.
- Στο κεφάλαιο 3 αναφέρεται στη ρεολογία πολυμερικών τηγμάτων.
- Στο κεφάλαιο 4 πραγματοποιείται η περιγραφή των μοντέλων καθώς και η προσομοίωση του πολυμερισμού στον αντιδραστήρα με την βοήθεια του προγράμματος COMSOL Multiphysics.
- Στο κεφάλαιο 5 πραγματοποιείται η σύγκριση των δύο μοντέλων καθώς και η εξαγωγή συμπαιρασμάτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΩΝ

Πρόλογος.....	1
Περίληψη.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο :ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	9
1.1. Γενική περιγραφή μεθόδου.....	9
1.2. Μοντελοποίηση – τύποι πεπερασμένων στοιχείων.....	11
1.3. Αυτόματη γένεση πλέγματος.....	13
1.3.1. Μέθοδος σύζευξης κόμβων.....	13
1.3.2. Μέθοδος αποσύζευξης τοπολογίας.....	14
1.3.3. Μέθοδος αποσύζευξης γεωμετρίας.....	16
1.3.4. Μέθοδος βάσει πλέγματος.....	17
1.3.5. Μέθοδος απεικόνισης.....	20
1.4. Βελτίωση ποιότητας πλέγματος.....	21
1.5. Καθορισμός του είδους ανάλυσης.....	23
1.6. Στάδια ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων.....	24
1.7. Είδη πεπερασμένων στοιχείων.....	24
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου.....	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο :ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	27
2.1. Εισαγωγή.....	27
2.2. Ονοματολογία πολυμερών.....	27
2.3. Ατομική διευθέτηση στα πολυμερή.....	31
2.4. Ταξινόμηση πολυμερών.....	33
2.4.1. Ταξινόμηση ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας.....	33
2.4.2. Ταξινόμηση ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας.....	36
2.4.3. Ταξινόμηση ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας.....	36
2.4.4. Ταξινόμηση ανάλογα με τη προέλευση τους.....	37
2.4.5. Κατάταξη με βάση τον τρόπο μορφοποίησής τους.....	38
2.4.6. Ταξινόμηση ανάλογα με τη χρήση τους.....	40
2.4.7. Κατάταξη με βάση κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα.....	41
2.4.8. Ταξινόμηση ανάλογα με το είδος πολυμερισμού.....	41
2.5. Τακτικότητα (Tacticity).....	42
2.6. Διαμορφώσεις μακρομορίων.....	43
2.7. Κρυσταλλικότητα (Crystallinity).....	44
2.8. Παραγωγή και κατεργασία πολυμερών.....	46
2.8.1. Σύνθεση πολυμερών.....	47
2.8.1.1. Δραστηκότητα πολυμερών.....	47
2.8.1.2. Αντιδράσεις πολυμερισμού.....	48
2.8.1.3. Φύση μονομερών και δυνατοτήτων πολυμερισμού.....	49

2.8.1.4. Κυριότερες τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού.....	49
2.8.2. Σύνθεση πολυμερών.....	50
2.8.3. Πληρωτά μέσα.....	50
2.8.4. Πλαστικοποιητές.....	51
2.8.5. Σταθεροποιητές.....	51
2.8.6. Χρωστικές.....	51
2.8.7. Επιβραδυντές ανάφλεξης.....	52
2.8.8. Τεχνικές μορφοποίησης πολυμερών.....	52
2.8.9. Χύτευση με συμπίεση και μεταφορά.....	52
2.8.10. Χύτευση με έγχυση.....	53
2.8.11. Εξώθηση.....	54
2.8.12. Χύτευση με έμφυση.....	54
2.9. Μοριακό βάρος πολυμερών.....	55
2.10. Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και σημείο τήξης.....	57
2.11. Ιδιότητες πολυμερών σε στερεά κατάσταση.....	58
2.12. Μέτρο ελαστικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.....	60
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου.....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο : ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΤΗΓΜΑΤΩΝ.....	65
3.1. Εισαγωγή.....	65
3.2. Βασικές αρχές της μηχανικής των ρευστών.....	65
3.2.1. Νευτώνικά ρευστά.....	66
3.2.1.1. Νόμος ιξώδους του Newton.....	66
3.2.1.2. Σχέσεις ιξώδους του Stokes.....	68
3.2.1.3. Νόμος ιξώδους Newton-Poisson.....	69
3.2.1.4. Συντελεστής Arrhenius.....	70
3.2.2. Μη νευτώνια ρευστά.....	71
3.2.2.1. Μη νευτώνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου.....	72
3.2.2.1.1. Πλαστικά ρευστά η πλαστικά Bingham.....	72
3.2.2.1.2. Μοντέλο εκθετικού νόμου-Power Law.....	73
3.2.2.1.3. Μοντέλο Bird-Carreau-Yasuda.....	77
3.2.2.1.4. Διασταλτικά ρευστά.....	79
3.2.2.2. Μη νευτώνικά ρευστά εξαρτώμενα του χρόνου.....	80
3.2.2.2.1. Θιξοτροπικά ρευστά.....	81
3.2.2.2.2. Ρεοπηκτικά ρευστά.....	82
3.3. Ιξωδοελαστικά ρευστά.....	82
3.4. Μαθηματική ανάλυση ροής πολυμερικών τηγμάτων.....	84
3.4.1. Εξισώσεις.....	84
3.5. Ροή πολυμερικών τηγμάτων σε αγωγούς.....	88
3.5.1. Ροή ρευστού εκθετικού νόμου υπό πίεση μεταξύ παράλληλων πλακών.....	88
3.5.2. Ροή ρευστού εκθετικού νόμου υπό πίεση σε κυλινδρικό αγωγό.....	90
3.5.3. Ροή οπισθέλκουσας μεταξύ παράλληλων πλακών.....	92
3.5.4. Ροή σε αγωγούς με επικλινή τοιχώματα.....	93
3.5.4.1. Ροή σε σφηνοειδή αγωγό.....	93

3.5.4.2. Ροή σε κόλouro κώνo.....	94
3.5.5. Ροή συνδιασμού πίεσης και οπισθέλκουσας μεταξύ παράλληλων πλακών..	94
Βιβλιογραφία 3 ^ο Κεφαλαίου.....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο :ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΠΟΛΥ-ΑΕΡΙΩΘΟΥΜΕΝΟ	
ΣΩΛΗΝΩΕΙΔΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ.....	99
4.1. Εισαγωγή.....	99
4.2. Το πρόγραμμα Comsol Multiphysics.....	100
4.3. Ορισμός μοντέλου.....	101
4.3.1. Γεωμετρική περιγραφή.....	101
4.3.2. Χημεία.....	101
4.3.3. Ιδανικό μοντέλο αντιδραστήρα.....	102
4.3.4. Μοντέλο αντιδραστήρα εξαρτώμενο από τον χώρο.....	105
4.4. Μοντελοποίηση χρησιμοποιώντας το	
COMSOL Reaction Engineering Lab.....	107
4.4.1. Πλοήγηση μοντέλου.....	107
4.4.2. Επιλογές και ρυθμίσεις.....	107
4.4.3. Αντιδράσεις Interface.....	109
4.4.4. Είδη περιβάλλοντος.....	110
4.4.5. Υπολογίζοντας τη λύση.....	114
4.4.6. Μετεπεξεργασία και απεικόνιση.....	114
4.4.7. Εξαγωγή Ρυθμίσεων.....	116
4.5. Μοντελοποίηση χρησιμοποιώντας COMSOL multiphysics.....	117
4.5.1. Ρυθμίσεις μοντέλου.....	117
4.5.2. Μοντελοποίηση γεωμετρίας.....	118
4.5.3. Φυσική ρυθμίσεις.....	118
4.5.3.1. Λειτουργία εφαρμογής Navier-Stokes.....	118
4.5.3.1.1. Υποκατηγορία ρυθμίσεις (Subdomain Settings).....	119
4.5.3.1.2. Συνοριακές συνθήκες.....	120
4.5.3.2. Μεταφορά και λειτουργία εφαρμογής αγωγιμότητας.....	121
4.5.3.2.1. Υποκατηγορία ρυθμίσεις (Subdomain Settings).....	121
4.5.3.2.2. Συνοριακές συνθήκες.....	122
4.5.3.3. Μεταφορά και διάχυση (Convection and Diffusion).....	123
4.5.3.3.1. Υποκατηγορία ρυθμίσεις (Subdomain Settings).....	123
4.5.3.3.2. Συνοριακές συνθήκες.....	124
4.5.4. Επιλογές και ρυθμίσεις.....	125
4.5.5. Δημιουργία πλέγματος.....	125
4.5.6. Υπολογίζοντας τη λύση.....	126
4.5.7. Υπολογισμός λύσης για αξονικά ρεύματα εισόδου σε 460 K.....	135
Βιβλιογραφία 4 ^ο Κεφαλαίου.....	139
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	141
5.1. Εισαγωγή.....	141
5.2. Ιδανικό μοντέλο αντιδραστήρα.....	141
5.3. Μοντέλο αντιδραστήρα που εξαρτάται από τον χώρο.....	142

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

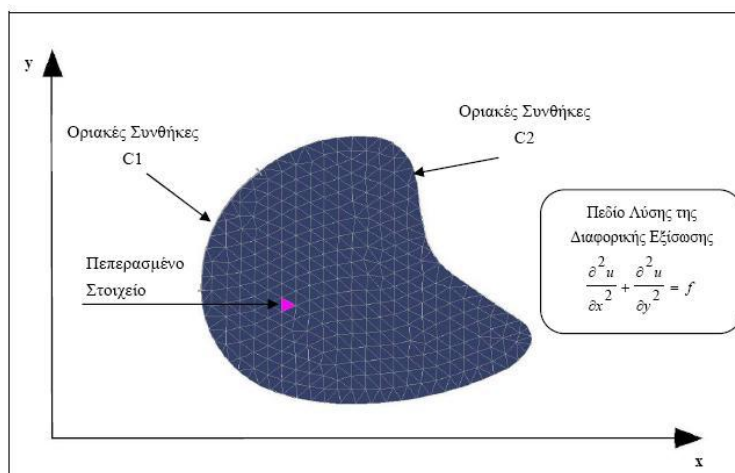
Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ

ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

1.1.Γενική περιγραφή μεθόδου

Η μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων έχει αφετηρία στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και είναι συνυφασμένη με τους μαθηματικούς W. Ritz και B.G. Galerkin. Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε και εξαπλώθηκε από το 1950 και έπειτα. Η μέθοδος Galerkin – Ritz είναι μία μέθοδος προσέγγισης της λύσης διαφορικών εξισώσεων, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στην αριθμητική ανάλυση. Κύριο χαρακτηριστικό των προσεγγιστικών μεθόδων αυτών είναι η ανάγκη προσδιορισμού ενός παραδεκτού πεδίου με την βοήθεια συναρτήσεων, που ορίζονται σε όλο το σώμα και ικανοποιούν ορισμένες οριακές συνθήκες. Έτσι το αρχικό πρόβλημα του προσδιορισμού του πεδίου των μετατοπίσεων σε κάθε σημείο του σώματος (άπειρος βαθμός ελευθερίας) μετασχηματίζεται σε ένα υποκατάστατο πρόβλημα προσδιορισμού αριθμού αγνώστων συντελεστών (πεπερασμένος βαθμός ελευθερίας). Το υποκατάστατο πρόβλημα δίνει μια προσεγγιστική λύση στο αρχικό. Η κατασκευή των συναρτήσεων, που ικανοποιούν τις συνθήκες στα όρια, είναι μια εύκολη υπόθεση όταν το όριο του σώματος είναι απλό. Όσο πιο πολύπλοκο γίνεται το όριο τόσο πιο δύσκολη γίνεται η ικανοποίηση των οριακών συνθηκών. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται από την Μεθοδολογία των Πεπερασμένων Στοιχείων.

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, το σώμα χωρίζεται σε ένα αριθμό περιοχών που ονομάζονται στοιχεία. Οι συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται μέσα σε κάθε στοιχείο είναι απλές και συνήθως πολυωνυμικές. Χρησιμοποιώντας ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων αποδίδεται μια καλή προσέγγιση της πραγματικής κατάστασης. Το τελικό αποτέλεσμα είναι να αναχθεί το αρχικό πρόβλημα σε ένα πρόβλημα με πεπερασμένο αριθμό βαθμών ελευθερίας κίνησης.



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση Πεπερασμένων Στοιχείων.

Για προβλήματα τρισδιάστατων πεδίων, το πεδίο επίλυσης υποδιαιρείται σε τριγωνικά στοιχεία. Εάν $F(x,y,z)$ είναι η άγνωστη συνάρτηση τότε το τρίγωνο Pascal δύο είναι οι περιπτώσεις επιλογής του αντίστοιχου πολυωνύμου:

1. Η γραμμική παρεμβολή που αντιστοιχεί σε 4 άγνωστους βαθμούς ελευθερίας.

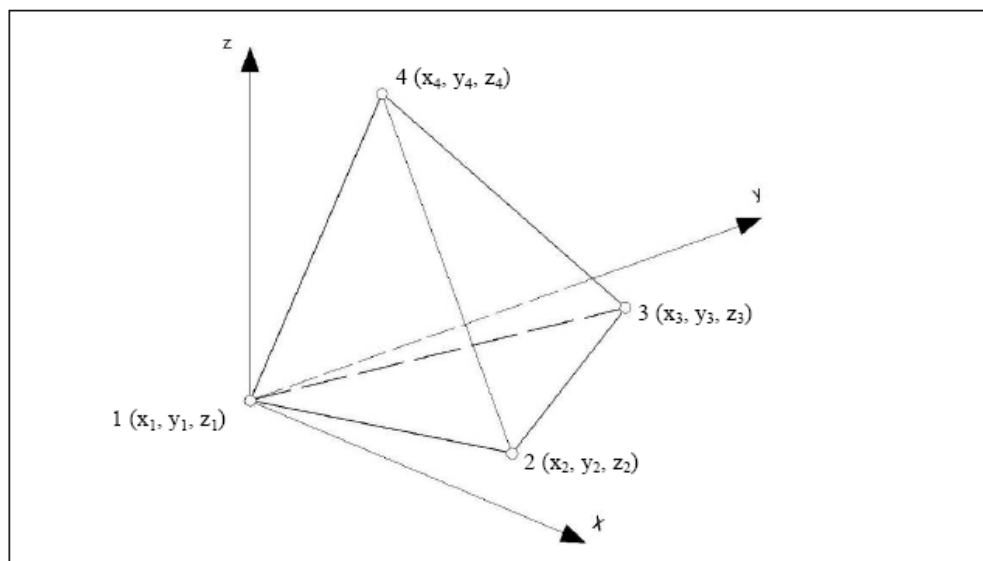
$$F_{(x,y,z)} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot y + \alpha_3 \cdot z \quad (1.1)$$

2. Η παρεμβολή 2^{ου} βαθμού που αντιστοιχεί σε 10 άγνωστους βαθμούς ελευθερίας.

$$F_{(x,y,z)} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot x + \alpha_2 \cdot y + \alpha_3 \cdot z + \alpha_4 \cdot x^2 + \alpha_5 \cdot y^2 + \alpha_6 \cdot z^2 + \alpha_7 \cdot x \cdot y + \alpha_8 \cdot y \cdot z + \alpha_9 \cdot z \cdot x \quad (1.2)$$

Ένα ακόμα στάδιο της μεθόδου είναι η γένεση του πλέγματος στο γεωμετρικό μοντέλο. Τα σύγχρονα προγράμματα FEA (Finite Element Analysis) υποστηρίζουν την αυτόματη γένεση πλέγματος. Η γένεση πλέγματος συνεπάγεται τη δημιουργία κομβικών συντεταγμένων και στοιχείων και περιλαμβάνει την αυτόματη αρίθμηση των κόμβων και στοιχείων βασισμένων στην ελάχιστη αλληλεπίδραση με τον χρήστη.

Τα σημερινά πακέτα πεπερασμένων στοιχείων παρέχουν στον χρήστη την ευκολία της αυτόματης γένεσης πλέγματος αλλά και την ελευθερία στο να επιλέξει το μέγεθος του πλέγματος που θα χρησιμοποιηθεί στις διάφορες επιφάνειες.



Σχήμα 1.2: Τετραεδρικό Πεπερασμένο Στοιχείο

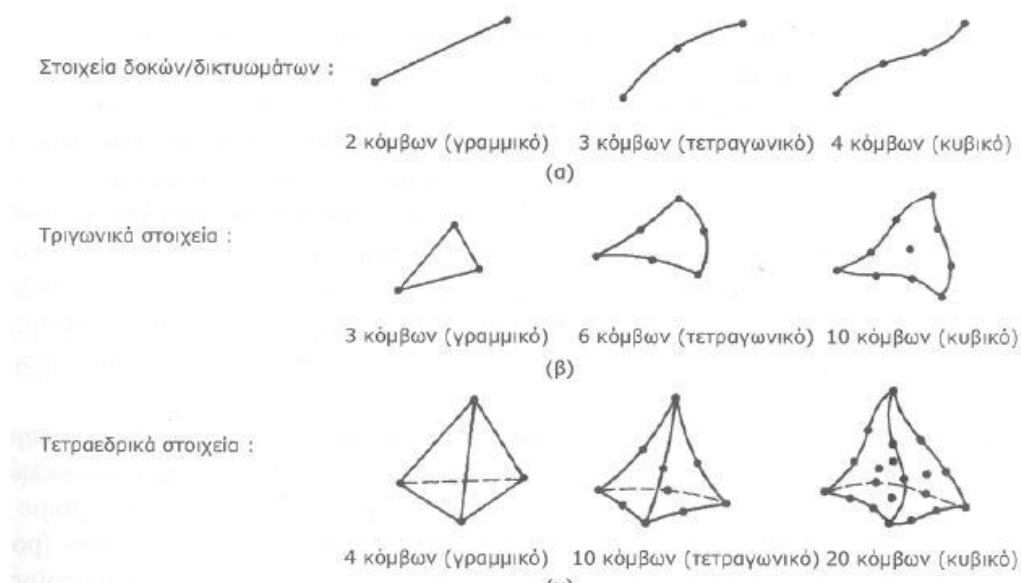
1.2.Μοντελοποίηση – τύποι πεπερασμένων στοιχείων

Το σύνολο των διαδικασιών για την ανάπτυξη ενός πλήρους μοντέλου πεπερασμένων, (δηλαδή η εισαγωγή της γεωμετρίας, η γένεση του πλέγματος, η επιβολή στηρίξεων και φόρτισης) αποτελεί την μοντελοποίηση πεπερασμένων στοιχείων, η οποία εκτελείται με την βοήθεια κατάλληλου προεπεξεργαστή. Παλαιότερα, η εισαγωγή των δεδομένων δινόταν με γραμμές εντολών με την βοήθεια ενός αυτόνομου αρχείου δεδομένων.

Ο προεπεξεργαστής (pre-processor) ξεκινά από τη γεωμετρία του αντικειμένου ή του πεδίου ορισμού του προβλήματος. Παραδοσιακά προγράμματα FEA (Finite Element Analysis) είχαν μόνο στοιχειώδεις λειτουργίες μοντελοποίησης, αλλά σήμερα τα περισσότερα ή προσφέρουν προηγμένες δυνατότητες ή έχουν στενούς δεσμούς με συστήματα CAD. Συστήματα που στηρίζονται σε γεωμετρική μοντελοποίηση CAD ή εργάζονται απ'ευθείας με το μοντέλο CAD ή μεταφράζουν και εισάγουν τη γεωμετρία. Η απ'ευθείας σύνδεση με CAD κερδίζει έδαφος καθώς εξαλείφει τα βήματα μετάφρασης την απώλεια δεδομένων και μικραίνει τον κύκλο σχεδιασμού-ανάλυσης- αλλαγής. Περαιτέρω, η χρήση συστήματος CAD διευκολύνει τη μοντελοποίηση και παρέχει πιο ισχυρές λειτουργίες δημιουργίας και αλλαγής σύνθετης γεωμετρίας. Πράγματι, σήμερα τα περισσότερα υβριδικά συστήματα μοντελοποίησης μπορούν να χτίσουν οποιαδήποτε γεωμετρία απαιτείται για ανάλυση. Τα περισσότερα προγράμματα FEA (Finite Element Analysis) δίνουν έμφαση στη δυνατότητα που έχουν να εισάγουν τη γεωμετρία, είτε μέσω τυποποιήσεων (όπως το IGES) είτε απ'ευθείας από συγκεκριμένα συστήματα CAD. Ωστόσο, η απ'ευθείας χρήση δεν είναι πάντα άμεσα εφαρμόσιμη. Το μοντέλο μπορεί να φαίνεται ότι είναι τέλειο, ωστόσο μπορεί να έχει σφάλματα που αποκαλύπτονται στο σύστημα FEA, κυρίως κατά την διαδικασία γένεσης του πλέγματος. Μερικά συστήματα προσφέρουν λειτουργίες που μπορούν να “καθαρίσουν” την εισαγόμενη γεωμετρία. Ακόμα, έστω και αν η γεωμετρία CAD δεν παρέχει σφάλματα, η ανάλυση δεν απαιτεί όλες τις λεπτομέριές του, οπότε μερικές από αυτές (π.χ. fillet) θα μπορούσαν να απαλειφούν. Μερικά συστήματα διαθέτουν τέτοιες αυτόματες δυνατότητες απενεργοποίησης γεωμετρικών οντοτήτων.

Το επόμενο στάδιο είναι η δημιουργία πλέγματος και κατανομής κόμβων. Όταν σε κάθε πλέγμα αποδίδονται κόμβοι, τότε αυτό μετατρέπεται σε πεπερασμένο στοιχείο. Η γένεση πλέγματος είναι το πλέον σημαντικό και δύσκολο στάδιο της μοντελοποίησης πεπερασμένων στοιχείων. Για να γίνει αυτό όλα τα συστήματα προσφέρουν δυνατότητες αυτόματης γένεσης πλέγματος. Η τυπική προσέγγιση είναι να προσφέρουν αυτόματο πλέγμα τετραεδρικών στοιχείων (σχήμα 1.2) για στερεή γεωμετρία και τετραπλευρικά ή τριγωνικά στοιχεία για επιφάνεια στον τρισδιάστατο χώρο. Πολλά συστήματα επιτρέπουν στους χρήστες να επέμβουν στις παραμέτρους αυτόματης γένεσης πλέγματος όπως η πυκνότητα πλέγματος. Αυτές επιπλέον επιτρέπουν τοπική επέμβαση σε κρίσιμες περιοχές.

Τα διάφορα στοιχεία που υπολογίζονται από ένα σύστημα ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων αποτελούν την βιβλιοθήκη στοιχείων. Όσο πιο μεγάλο το είδος των στοιχείων τόσο περισσότερα είδη προβλημάτων μπορούν να επιλυθούν. Στο σχήμα 1.3 φαίνονται κάποια τυπικά πεπερασμένα στοιχεία που υποστηρίζονται από τους περισσότερους κώδικες. Το ίδιο πλέγμα μπορεί να αντιστοιχεί σε διαφορετικά πεπερασμένα στοιχεία ανάλογα με τον αριθμό κόμβων που αποδίδονται σε αυτό. Τέλος οι ζώνες στις οποίες αναμένεται απότομη μεταβολή στη συμπεριφορά των προς επίλυση αγνώστων.



Σχήμα 1.3: Τύποι πεπερασμένων στοιχείων για: (α) μονοδιάστατα, (β) δισδιάστατα και (γ) τρισδιάστατα.

Μια διαφορετική προσέγγιση στο δίλημμα του πλέγματος είναι η χρήση της *p-version* μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων. Αυτή βασίζεται σε ένα απλούστερο, αυτόματο γεννημένο πλέγμα, άλλα κατόπιν μεταβάλλει αυτόματα τον πολυωνυμικό βαθμό των συναρτήσεων μορφής.

Αφού επιλεγεί η διάταξη των στοιχείων, καθορίζεται ο τύπος της ανάλυσης. Επείσης, οι άγνωστοι (ή βαθμοί ελευθερίας) σχετίζονται με τους κόμβους, όπως ακόμα περιέχουν μετατοπίσεις, περιστροφές, θερμοκρασία, ροή θερμότητας, κ.ο.κ. Έπειτα καθορίζονται οι οριακές συνθήκες, όπως μετατοπίσεις, δυνάμεις, και θερμοκρασίες που συνήθως είναι γνωστές για το συνεχές τμήμα του συνόρου του αντικείμενου. Οι οριακές συνθήκες αυτές πρέπει να εκφραστούν σαν ένα σύνολο τιμών μετατοπίσεων, δυνάμεων ή θερμοκρασιών σε συγκεκριμένους κόμβους των πεπερασμένων στοιχείων. Όμως ορισμένες φορές τα πεπερασμένα στοιχεία πρέπει να γεννηθούν χωρίς να έχουν οριακές συνθήκες. Αν πρόκειται να εισαχθούν σημειακά φορτία, πρέπει να δημιουργηθούν κόμβοι στα αντίστοιχα σημεία εφαρμογής τους. Τα περισσότερα συστήματα που είναι συνδεδεμένα με CAD επιτρέπουν στο χρήστη να ορίσει τις οριακές συνθήκες στη γεωμετρία CAD, και σε αυτή την περίπτωση οι οριακές συνθήκες μετατρέπονται σε ισοδύναμες οριακές συνθήκες στους κόμβους του πλέγματος από το ίδιο σύστημα.

Σε κάθε πεπερασμένο στοιχείο πρέπει επίσης να αποδοθούν ιδιότητες του υλικού. Οι ιδιότητες αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας του Young και ο λόγος του Poisson (για ελαστικές κατασκευές). Το πάχος στοιχείων κελύφους και πλακών διαχειρίζεται περισσότερο σαν ιδιότητα του υλικού παρά σαν γεωμετρική ιδιότητα για την αποφυγή επίλυσης του προβλήματος στις τρεις διαστάσεις.

Γίνεται μόνο μια απλή παραδοχή σε διαφορετικές περιοχές στοιχείων αποδίδονται διαφορετικές ιδιότητες υλικών. Έτσι δίνεται η δυνατότητα στο χρήστη για παράδειγμα να αναλύσει ένα αντικείμενο κατασκευασμένο από σύνθετο υλικό.

Από την στιγμή που θα ορισθεί το μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων επιλέγοντας όλες τις παραμέτρους του πλέγματος, το μοντέλο εισάγεται στον κώδικα που εκτελεί την ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων. Μετά την αριθμητική επίλυση, τα αποτελέσματα απεικονίζονται σε ένα στάδιο που παραδοσιακά ονομάζεται μετα-

επεξεργαστής (post-processor). Τα περισσότερα πακέτα προσφέρουν ποικίλους τρόπους καταλογοποίησης, εκτίμησης και απεικόνισης των αποτελεσμάτων, τα οποία τυπικά τυπικά περιλαμβάνουν τάσεις, παραμορφώσεις και παραμορφωμένο σχήμα της κατασκευής. Ο παραδοσιακός τρόπος είναι υπό μορφή ζωνών “ισοτασικών” επιφανειών κυρίως με την χρήση χρωματικής κλίμακας. Στην περίπτωση δυναμικής ανάλυσης όλα τα πακέτα διαθέτουν animation, τόσο για την εποπτεία των ιδιομορφών ταλάντωσης όσον και για την προσφερόμενη χρονική ολοκλήρωση που είναι το μοναδικό εργαλείο στην περίπτωση μη-γραμμικών αναλύσεων. Ακόμα πολλά συστήματα διαθέτουν τη δυνατότητα εξαγωγής αποτελεσμάτων σε μορφή που μπορούν να αξιοποιηθούν περαιτέρω.

1.3.Αυτόματη γένεση πλέγματος

Η γένεση πλέγματος σημαίνει δημιουργία κομβικών συντεταγμένων και στοιχείων. Περιλαμβάνει επίσης την αυτόματη αρίθμηση των κόμβων και στοιχείων βασισμένων στην ελάχιστη αλληλεπίδραση με τον χρήστη. Έτσι, υποτίθεται ότι οι μέθοδοι αυτόματης γένεσης πλέγματος απαιτούν μόνο το γεωμετρικό μοντέλο (γεωμετρία και τοπολογία) του προς διακριτοποίηση αντικειμένου, τα χαρακτηριστικά του πλέγματος όπως πυκνότητα πλέγματος και τύπος στοιχείου, και τις οριακές συνθήκες, περιλαμβάνοντας σαν είσοδο συνθήκες φόρτισης. Άλλες μέθοδοι που απαιτούν πρόσθετη είσοδο, όπως υποδιαίρεση του αντικειμένου σε υποχωρία ή υποπεριοχές, ταξινομούνται σαν ημιαυτόματες μέθοδοι.

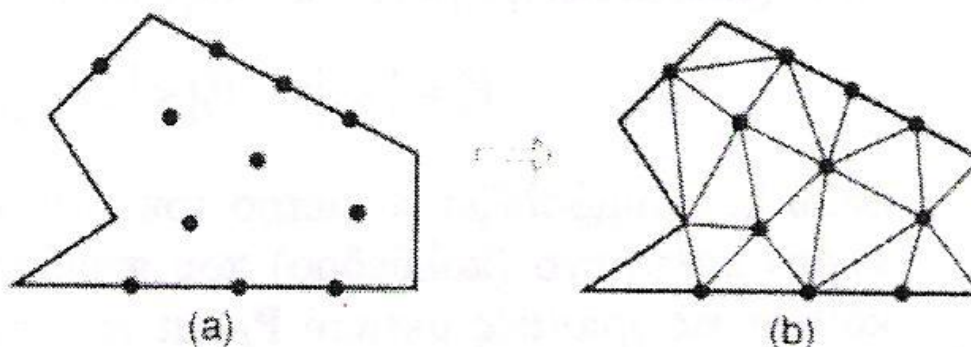
Μερικές μέθοδοι γένεσης πλέγματος είναι:

1. Μέθοδος σύνδεσης κόμβων
2. Μέθοδος αποσύζευξης τοπολογίας
3. Μέθοδος αποσύζευξης γεωμετρίας
4. Μέθοδος βάσει πλέγματος
5. Μέθοδος απεικόνισης

1.3.1. Μέθοδος σύζευξης κόμβων

Η μέθοδος σύνδεσης κόμβων προκειμένου να παράγουν πλέγμα είναι πολύ δημοφιλής διότι είναι πολύ απλή στη σύλληψη της. Οι δύο κύριες φάσεις αυτής της προσέγγισης είναι:

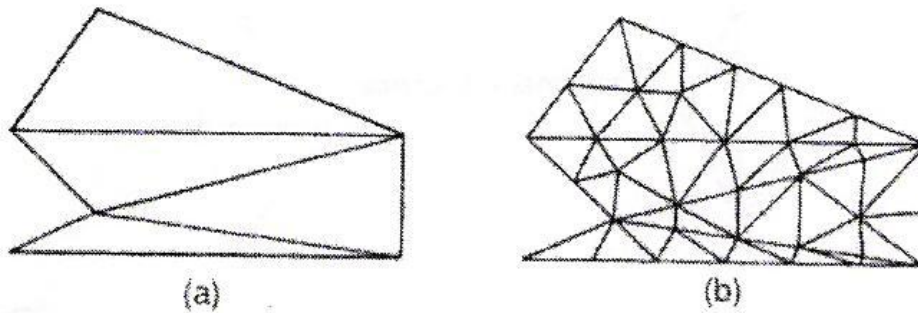
- i. η γένεση κόμβων που δείχνονται στο Σχήμα 1.4 (a), και
- ii. η γένεση στοιχείων στο Σχήμα 1.4 (b).



Σχήμα 1.4: Μέθοδος σύνδεσης κόμβων

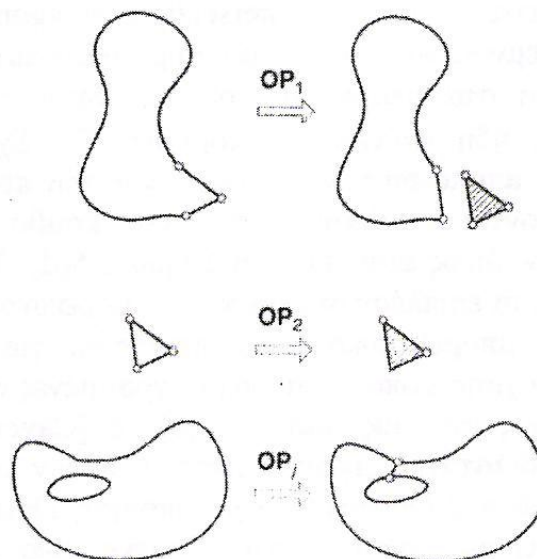
1.3.2. Μέθοδος αποσύζευξης τοπολογίας

Η δισδιάστατη μέθοδος αποσύζευξης τοπολογίας αναπτύχθηκε από τον Wordenweber (1984). Σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση, το αντικείμενο προσεγγίζεται από ένα πολύγωνο και το τελευταίο κατακερματίζεται σε ένα σύνολο μεγάλων στοιχείων συνδέοντας τις κορυφές προς διαμόρφωση τριγώνων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5 (a). Κατόπιν, αυτά τα μεγάλα στοιχεία εκλεπτύνονται ώστε να ικανοποιήσουν την απαιτούμενη πυκνότητα κατανομής πλέγματος όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5 (b). Το μέγεθος των στοιχείων και το σχήμα τους δεν είναι δυνατόν να ελεγχθούν εξωτερικά διότι τα μεγάλα στοιχεία προσδιορίζονται μόνο τους από την αρχική τοπολογία του αντικειμένου, ιδιαίτερα από την κατανομή των κορυφών.



Σχήμα 1.5: Παράδειγμα μεθόδου τοπολογικής αποσύζευξης

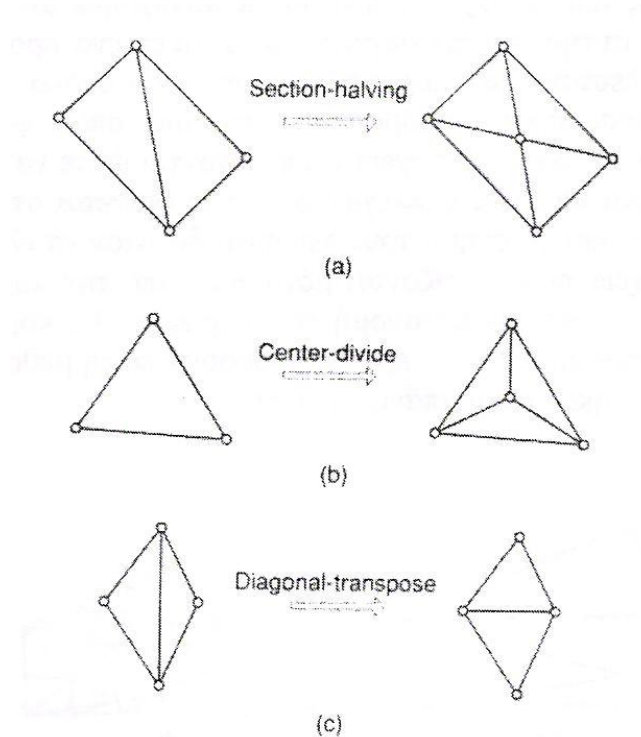
Κατά τη διαδικασία γένεσης ενός συνόλου τριγώνων από τις κορυφές, ο Wordenweber εισήγαγε και εφάρμοσε επίσης τους λεγόμενους τελεστές Euler με τον τρόπο που αυτοί χρησιμοποιούνται στη μοντελοποίηση όγκων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, πρώτος εφαρμόζεται ο τελεστής Wordenweber (1984) OP_1 για να απαλείψει τις τρύπες στο αντικείμενο. Κατόπιν διαμορφώνονται τα τρίγωνα από τις κορυφές και αποχωρίζονται από το αντικείμενο εφαρμόζοντας επαναληπτικά τον τελεστή OP_1 μέχρις ότου απομείνουν μόνο 3 κορυφές. Τελικά, εφαρμόζεται ο τελεστής OP_2 για να διαμορφώσει το τελευταίο τρίγωνο.



Σχήμα 1.6: Τελεστές που χρησιμοποιούνται για να διαμορφώσουν τρίγωνα.

Μόλις το αντικείμενο μετατραπεί σε ένα σύνολο μεγάλων τριγώνων, κάθε τρίγωνο εκλεπτύνεται έτσι ώστε να υπακούει στην απαιτούμενη πυκνότητα πλέγματος. Για την εκλέπτυνση μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες τρεις μέθοδοι που δειχνονται στο σχήμα 1.7 (a). Το σχήμα 1.7 (a) δείχνει μια μέθοδο που εφαρμόζεται όταν δύο λεπτά τρίγωνα συναντώνται κατά μήκος της μακρύτερης πλευράς τους. Δηλαδή, προστίθεται ένας κόμβος στην κοινή ακμή, και τα γειτονικά στοιχεία υποδιαιρούνται συνδέοντας τους κόμβους τους με το νέο κόμβο. Στο σχήμα 1.7 (b), ένα μεγάλο τριγωνικό στοιχείο υποδιαιρείται προσθέτοντας ένα νέο κόμβο στο κέντρο βάρους του. Όταν το υποδιαιρέσουμε με τους τρόπους που περιγράψαμε παραπάνω, μπορεί να συναντήσουμε λεπτά τρίγωνα όπως φαίνονται στο σχήμα 1.7(c). Αυτά τα τρίγωνα είναι ήδη αρκετά μικρά για τη δοθείσα πυκνότητα πλέγματος.

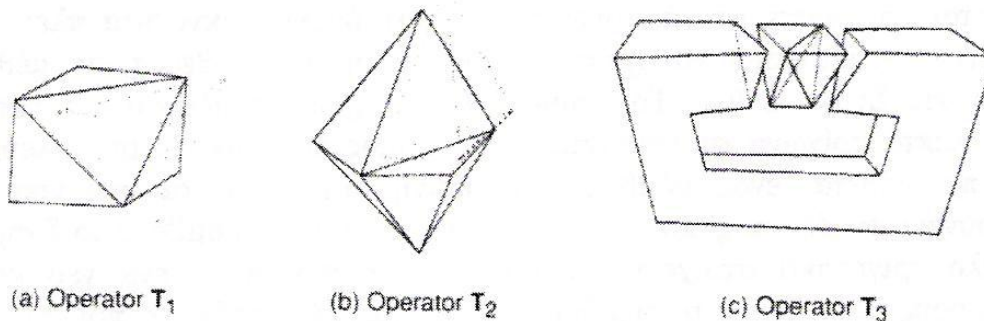
Σε αυτή την περίπτωση, μπορούμε να βελτιώσουμε την ποιότητα του πλέγματος στρίβοντας τη διαγώνιο του τετράπλευρου που διαμορφώνεται από τις κορυφές των δύο αρχικών τριγώνων. Παρατηρούμε ότι το αποτέλεσμα της ανάλυσης των πεπερασμένων στοιχείων μπορεί να μην είναι αρκετά ακριβές εάν υπάρχουν πάρα πολλά λεπτά στοιχεία.



Σχήμα 1.7: Μέθοδοι εκλέπτυνσης τριγώνων

Η μέθοδος της τοπολογικής αποσύζευξης μπορεί να επεκταθεί στην τρισδιάστατη γένεση πλέγματος. Το αντικείμενο προσεγγίζεται από ένα πολύεδρο και το πολύεδρο κατατέμνεται σε τετραεδρικά στοιχεία εκλεπτύνονται με υποδιαίρεση. Οι Woo και Thomasma (1984) πρότειναν τελεστές παραπλήσιους με αυτούς που πρότεινε ο Wordenweber για να διευκολύνει τον σχηματισμό των τετραεδρικών στοιχείων.

- Αυτοί οι τελεστές χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό τετραέδρων ως εξής:
- Πρώτα εφαρμόζεται ο τελεστής T_3 για να απαλείψει τις οπές του αντικειμένου αποτέμονοντας το κατάλληλο τμήμα του έτσι ώστε η οπή να αποκαλυφθεί, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8 (c). Παρατηρούμε ότι σε αυτό το στάδιο τρία τετράεδρα διαμορφώνονται σαν αποτέλεσμα παράπλευρης διαδικασίας.
 - Έπειτα, οι κυρτές κορυφές στις οποίες όπου συναντώνται τρεις ακμές, που καλούνται κορυφές, διαχωρίζονται από το αντικείμενο εφαρμόζοντας τον τελεστή T_1 , όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.8 (a). Ο τελεστής αυτός εφαρμόζεται επαναληπτικά μέχρι να μην υπάρξει καμία κυρτή κορυφή. Αν δεν υπάρχουν κορυφές, τότε ο τελεστής T_2 εφαρμόζεται για να σκάψει ένα τετράεδρο, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.8 (b). Αυτός ο τελεστής παρέχει τις νέες κορυφές και έτσι ο T_1 εφαρμόζεται ξανά.
 - Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται μέχρι το αντικείμενο να περιορισθεί σε ένα μόνο τετράεδρο.



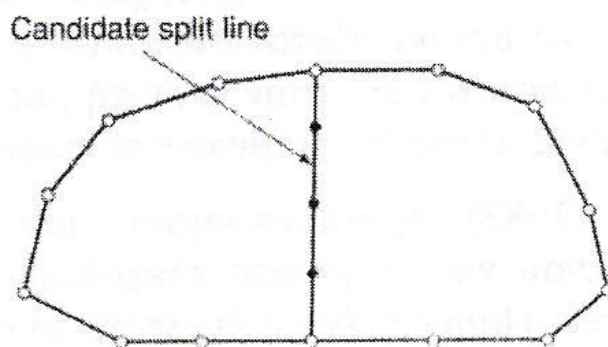
Σχήμα 1.8: Τελεστές αποσύζευξης γεωμετρίας στις 3 διαστάσεις.

1.3.3. Μέθοδος αποσύζευξης γεωμετρίας

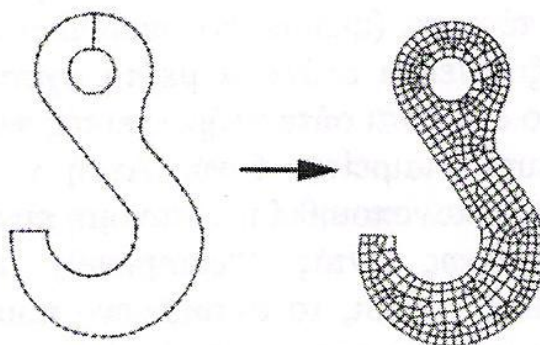
Οι μέθοδοι αποσύζευξης γεωμετρίας εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες:

- σε αυτές που βασίζονται σε αναδρομές και
- αυτές που βασίζονται σε επαναλήψεις.

Η μέθοδος αναδρομικής αποσύζευξης γεννά τριγωνικά και τετρακομβικά στοιχεία στις 2 διαστάσεις με τον ακόλουθο τρόπο. Πρώτα, το αρχικό αντικείμενο διαιρείται σε κυρτά μέρη είτε με το χέρι είτε αυτόματα. Αυτόματη αποσύζευξη αντικειμένου σε κυρτά τμήματα περιγράφεται από τον Baykat (1976). Για κάθε κυρτό τμήμα, εισάγονται κόμβοι στο σύνορό του έτσι ώστε να ικανοποιηθεί την επιθυμητή πυκνότητα πλέγματος. Κατόπιν, κάθε κυρτό τμήμα υποδιαιρείται προσεγγιστικά στο μέσον του μακρύτερου άξονα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.9. Στη συνέχεια, εισάγονται περισσότεροι κόμβοι κατά μήκος της διαχωριστικής γραμμής σύμφωνα με τις απαιτήσεις της πυκνότητας πλέγματος και τα δύο ήμισυ υποδιαιρούνται επαναληπτικά μέχρι να γίνουν τρίγωνα ή τετράπλευρα. Ορισμένες μέθοδοι επαναλαμβάνουν την υποδιαίρεση μέχρι να καταλήξει σε εξάγωνα ή οκτάγωνα και παράγουν τριγωνικά και τετραπλευρικά στοιχεία από αυτά σύμφωνα με προ-αποθηκευμένα πρότυπα. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατόν να πάρουμε περισσότερα τριγωνικά ή τετραπλευρικά στοιχεία. Στο σχήμα 1.10 φαίνεται ένα παράδειγμα γένεσης πλέγματος με χρήση μίας επαναληπτικής μεθόδου.



Σχήμα 1.9: Υποδιαίρεση με διαχωριστική γραμμή



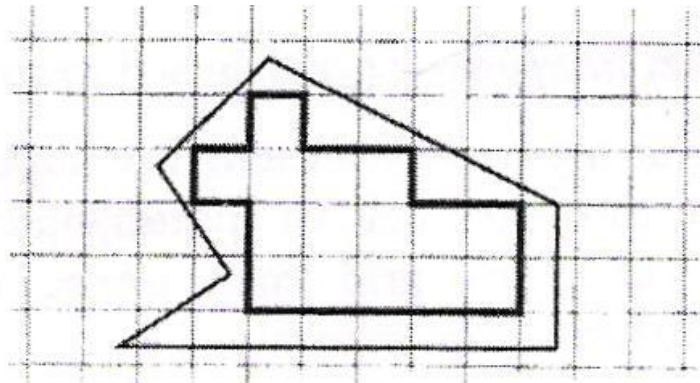
Σχήμα 1.10: Παράδειγμα γένεσης πλέγματος με χρήση μίας επαναληπτικής μεθόδου.

Η μέθοδος που περιγράφηκε μπορεί να επεκταθεί και στη γένεση τρισδιάστατου πλέγματος. Σε αυτή την περίπτωση το αντικείμενο υποδιαιρείται σε δύο υπο-όγκους μέσω ενός διαχωριστικού επιπέδου, μέχρι όλοι οι όγκοι περιορισθούν σε τετράεδρα. Σε αντίθεση με τη δισδιάστατη περίπτωση όπου μπορούν να παραχθούν τετράπλευρα, δεν είναι δυνατόν να γεννηθούν τετράεδρα με απ'ευθείας τρόπο. Ωστόσο, κάθε τετράεδρο μπορεί να υποδιαιρεθεί σε 4 εξάεδρα, ή στοιχεία brick.

1.3.4. Μέθοδος βάσει πλέγματος

Η μέθοδος βάσει πλέγματος προκύπτει από την παρατήρηση ότι ένα grid μοιάζει με ένα πλέγμα και ότι αυτό μπορεί να μετασχηματισθεί στο τελευταίο υπό την προϋπόθεση ότι τκελιά του grid κατά μήκος του συνόρου του αντικειμένου να μετασχηματιστούν σε στοιχεία.

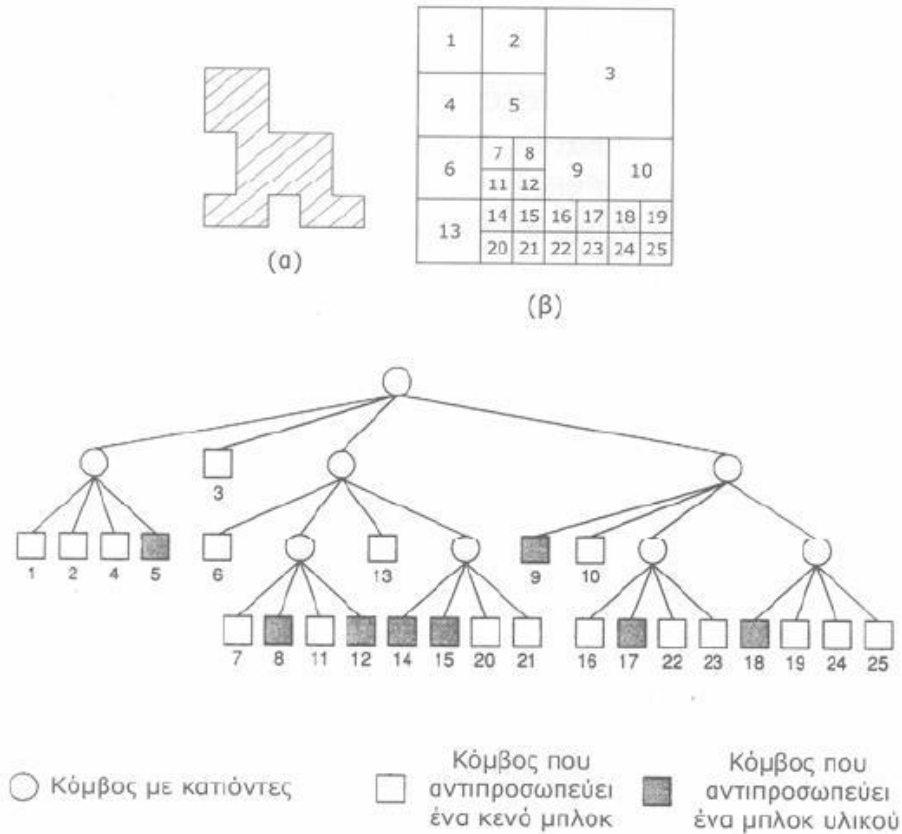
Σύμφωνα με τη μέθοδο του Thacker (1980) ένα αντικείμενο αρχικά επικαλύπτεται από ένα τριγωνικό grid και τα σημεία του grid που πέφτουν εκτός αντικειμένου εξαλείφονται, αφήνοντας ένα σύνορο μορφής zig-zag. Τα σημεία του grid που βρίσκονται πάνω στο zig-zag σύνορο μετακινούνται προς το σύνορο του αντικειμένου ώστε εκτός από κυρίως τετράπλευρα να περιλαμβάνει ακόμη και μερικά τρίγωνα, χρησιμοποιώντας ορθογωνικό grid, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.11. Ένα πρόβλημα των δύο μεθόδων είναι ότι μικρά γεωμετρικά χαρακτηριστικά, με πολύ μικρές ακμές σε σχέση με το βήμα του grid, χάνονται. Σε άλλες μεθόδους τα σημεία του zig-zag συνόρου δεν μετακινούνται στο σύνορο του αντικειμένου. Αντί αυτού, δημιουργούνται τριγωνικά στοιχεία στην περιοχή μεταξύ zig-zag συνόρου και συνόρου αντικειμένου μέσω ενός αλγόριθμου τριγωνοποίησης.



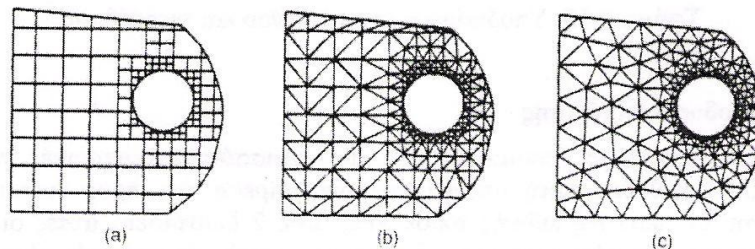
Σχήμα 1.11: Χρήση ορθογωνικού grid για τη μέθοδο “grid-based”

Οι Yerry και Shephard (1983) χρησιμοποίησαν μια δενδρική αναπαράσταση (quadree) του αντικειμένου για τη γένεση πλεγμάτων. Ένα quadree είναι το δισδιάστατο ανάλογο του octree. Παριστά ένα δισδιάστατο αντικείμενο, σαν αυτό που φαίνεται στο σχήμα 1.12 (a), σαν ένα σύνολο τετραγώνων όπου το κάθε ένα είναι διαφορετικού μεγέθους με επαναληπτική υποδιαίρεση της rootsquare που περικλείει το αντικείμενο. Στο σχήμα 1.12 (b) φαίνεται η διαδικασία υποδιαίρεσης του αντικειμένου, και στο σχήμα 1.12 (c) φαίνεται η αναπαράσταση quadree αυτής της υποδιαίρεσης. Τα πλέγματα γεννώνται ως εξής:

- 1) Δημιουργείται ένα rootsquare που περικλείει το αντικείμενο και υποδιαιρείται σε τέσσερα τέταρτα υποδιπλασιάζοντας τις πλευρές του. Έπειτα κάθε τέταρτο ταξινομείται ανάλογα με τη σχετική θέση του ως προς το αντικείμενο. Αν το τέταρτο δεν είναι ούτε πλήρως εντός αλλά ούτε πλήρως εκτός του αντικειμένου, τότε αυτό διαιρείται ξανά. Αυτή η διαδικασία υποδιαίρεσης επαναλαμβάνεται μέχρι να ικανοποιηθεί η κατανομή πυκνότητας πλέγματος και τα τέταρτα βρεθούν είτε πλήρως εντός αντικειμένου είτε επικαλύπτονται. Έτσι το αντικείμενο που θα παριστάνεται από την συλλογή των πλήρως εντός και των τροποποιημένων επικαλυπτόμενων τετάρτων θα φαίνεται όπως στο σχήμα 1.13 (a).
- 2) Κάθε τροποποιημένο επικαλυπτόμενο τέταρτο διαιρείται μέσα στα τριγωνικά στοιχεία χρησιμοποιώντας το αποθηκευμένο πρότυπο που βασίζεται στο σχήμα του τετάρτου. Κατόπιν, το “εντελώς εντός” τέταρτο επίσης υποδιαιρείται ώστε να ικανοποιήσει την προσαρμογή του πλέγματος με τα γειτονικά πλέγματα. Δύο γειτονικά στοιχεία ονομάζονται συμβατά αν μοιράζονται μια πλήρη ακμή (μια ολόκληρη έδρα σε τρισδιάστατα στοιχεία). Στο σχήμα 1.13 φαίνεται το αποτέλεσμα της γένεσης πλέγματος.



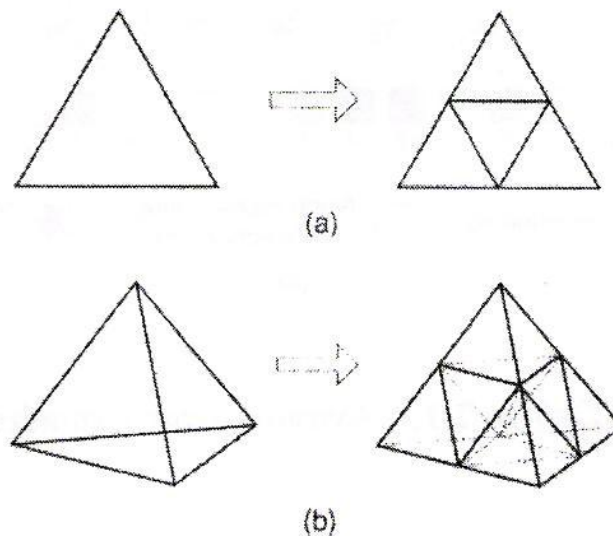
Σχήμα 1.12: Αναπαράσταση Τετραδικού Δένδρου.



Σχήμα 1.13: Γένεση πλέγματος με χρήση παράστασης quadree.

- 3) Οι κόμβοι των στοιχείων μετακινούνται ελαφρώς έτσι ώστε να βελτιώσουν τα σχήματα των πλεγμάτων. Στο σχήμα 1.13 (c) φαίνεται το αποτέλεσμα της εξομάλυνσης του πλέγματος. Αυτή η μέθοδος έχει επεκταθεί και στις 3 διαστάσεις χρησιμοποιώντας την κωδικοποίηση octree. Στις 3 διαστάσεις, τα επικαλυπτόμενα όγδοα τροποποιούνται έτσι ώστε να καταλαμβάνουν μόνο τον εσωτερικό χώρο του αντικειμένου και κατόπιν διασπάται σε τετράεδρα όπως τα τροποποιημένα επικαλυπτόμενα τέταρτα διασπώνται σε τρίγωνα στις δύο διαστάσεις. Το τροποποιημένο επικαλυπτόμενο όγδοο πρέπει να διασπαθεί σε τετράεδρα που ικανοποιούν την συμβιβαστικότητα του πλέγματος με τα γειτονικά όγδοα. Θεωρώντας όλες τις ειδικές περιπτώσεις, αυτό απαιτεί ένα περίπλοκο αλγόριθμο. Όμως ούτε και η διάσπαση του τροποποιημένου τετάρτου στις δύο διαστάσεις είναι εύκολο πρόβλημα.

Οι Jung και Lee πρότειναν μια νέα μέθοδο, αρχίζοντας από τη τριγωνική ρίζα (τετράεδρη ρίζα στις τρεις διαστάσεις) αντί της τετραγωνικής ρίζας για να αποφύγουν τη δυσκολία που αναφέρθηκε. Στην μέθοδο αυτή, η παράσταση quadree ενός δισδιάστατου αντικειμένου είναι η προσέγγιση του αντικειμένου σαν σύνολο τριγώνων. Παρόμοια, η αναπαράσταση octree ενός τρισδιάστατου αντικειμένου θα ήταν ένα σύνολο τετραεδρών. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να λάβουμε τα πλέγματα συλλέγοντας τα “εντελώς εντός” και “επικαλυπτόμενα” τρίγωνα (τετράεδρα στις τρεις διαστάσεις) μετά από μετακίνηση των κορυφών των “επικαλυπτόμενων” τριγώνων (τετράεδρα) στο αρχικό σύνορο του αντικειμένου. Στο σχήμα 1.14 (a) φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο μια τριγωνική ρίζα διασπάται σε τέσσερα τρίγωνα, και στο σχήμα 1.14 (b) φαίνεται πως μια τετραεδρική ρίζα διασπάται σε οκτώ τετράεδρα.



Σχήμα 1.14: Υποδιαίρεση του τριγώνου και τετραέδρου

1.3.5. Μέθοδος απεικόνισης

Η μέθοδος απεικόνισης χρησιμοποιείται στις περισσότερες εμπορικές γεννήτριες πλέγματος. Αυτή η μέθοδος απαιτεί την υποδιαίρεση του αντικειμένου προς διακριτοποίηση σε περιοχές ειδικής τοπολογίας. Στις δύο διαστάσεις, οι περιοχές αυτές έχουν τέσσερις πλευρές και στις τρεις διαστάσεις είναι μορφής “κουτιού”. Μέσα σε κάθε περιοχή, το πλέγμα παράγεται αυτόματα με απεικόνιση της περιοχής προς ένα κανονικοποιημένο χωρίο με βάση την επιθυμητή πυκνότητα πλέγματος, και επαναπεικόνιση του διακριτοποιημένου χωρίου προς την αρχική περιοχή του πραγματικού αντικειμένου. Έπειτα, το τελικό πλέγμα προκύπτει από συνένωση των περιοχών που διακριτοποιήθηκαν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Οι κοινές πλευρές που μοιράζονται σε γειτονικές περιοχές πρέπει να έχουν τον ίδιο αριθμό κόμβων έτσι ώστε να ικανοποιούν το συμβιβασμό του πλέγματος. Η απαίτηση αυτή μπορεί να επιβληθεί με επέμβαση του χρήστη ή αλγοριθμικά την ώρα που παράγονται τα πλέγματα γειτονικών περιοχών.

Δύο τυπικές μέθοδοι είναι:

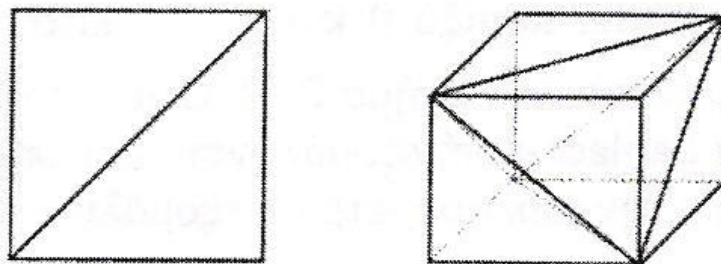
1. η απεικόνιση (παρεμβολή Coons) και
2. η ισοπαραμετρική απεικόνιση.

1.4.Βελτίωση ποιότητας πλέγματος.

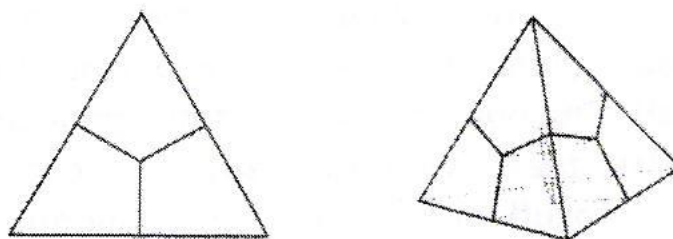
Μερικές μέθοδοι γένεσης πλέγματος, κυρίως εκείνες που βασίζονται στην προσέγγιση κατακερματισμού της τοπολογίας, δεν παράγουν αρχικό πλέγμα επαρκές για την περαιτέρω ανάλυση.

Έτσι, πρέπει να ακολουθήσουμε μια πορεία τριών βημάτων ώστε να το βελτιώσουμε :

1. *Μετατροπή τύπου στοιχείων:* Αν τα στοιχεία που παράγονται από την γεννήτρια πλέγματος δεν είναι επιθυμητού τύπου, τότε μετατρέπονται σε έναν άλλο τύπο. Τα τετραπλευρικά και εξαεδρικά στοιχεία μπορούν εύκολα να μετατραπούν σε καλοσχηματισμένα τρίγωνα και τετράεδρα, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15. Ομοίως, τρίγωνα και τετράεδρα μπορούν να υποδιαιρεθούν σε τετράπλευρα και εξαέδρα, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.16. Στην περίπτωση αυτή τα προκύπτοντα στοιχεία μπορεί να μην είναι καλοσχηματισμένα διότι οι γωνίες γύρω από τους νεοεισαχθέντες κόμβους είναι κατ'ανάγκη μεγάλες. Είναι επίσης πιθανό να μετατραπεί πλέγμα τριγώνων σε πλέγμα τετραπλεύρων συνδυάζοντας ανά δύο γειτονικά τρίγωνα σε ένα τετράπλευρο.



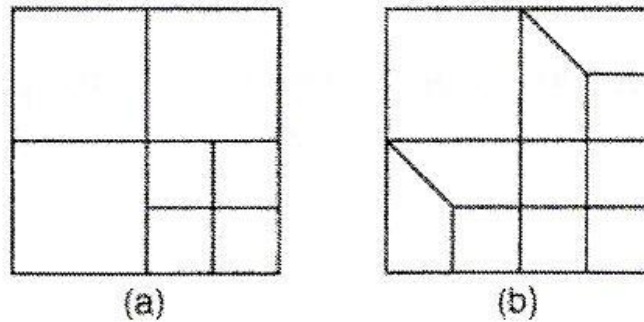
Σχήμα 1.15: Μετατροπή τετραπλεύρων και bricks τρίγωνα και τετράεδρα.



Σχήμα 1.16: Μετατροπή τριγώνου και τετραέδρου σε τετράπλευρα και bricks.

2. *Εκλέπτυνση πλεγμάτων:* Όταν ένα πλέγμα εκλεπτύνεται ώστε να ικανοποιήσει την επιθυμητή πυκνότητα πλέγματος, μερικά στοιχεία υποδιαιρούνται σε μικρότερα στοιχεία ενώ άλλα παραμένουν αναλλοίωτα. Έτσι, μπορεί να προκύψει η πιθανότητα παραβίασης τις συμβατότητας μεταξύ γειτονικών στοιχείων, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.17 (a). Δύο γειτονικά στοιχεία ονομάζονται συμβατά όταν μοιράζονται μια ολόκληρη επιφάνεια (2-D) ή μια ολόκληρη επιφάνεια (3-D: face). Για τριγωνικά στοιχεία, δύο συμβατά γειτονικά στοιχεία μπορούν να προκύψουν με απλή διχοτόμηση της

μεγαλύτερης ακμής ενός μεγαλύτερου τριγώνου. Η λύση δεν είναι τόσο απλή για τα τετράπλευρα στοιχεία. Τα τετράπλευρα στοιχεία που απεικονίζονται στο σχήμα 1.17 (a) τροποποιούνται για να προσαρμοσθούν όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.17 (b).



Σχήμα 1.17: Μη συμβατά πλέγματα και η τροποποίησή τους.

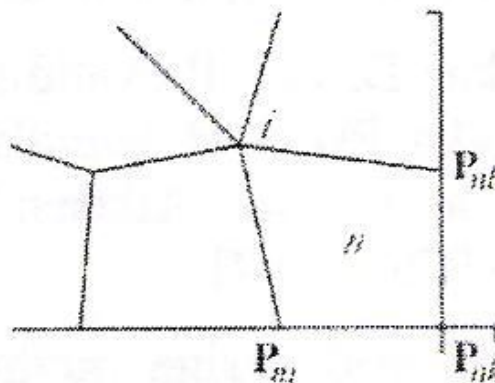
3. *Εξομάλυνση πλέγματος*: Αρκετά συχνά, τα στοιχεία που παράγονται από μια αυτόματη γεννήτρια δεν είναι καλοσχηματισμένα και πρέπει να εφαρμοστεί μια τεχνική εξομάλυνσης. Η πλέον διαδεδομένη τεχνική εξομάλυνσης είναι η εξομάλυνση Laplace, η οποία αναζητεί επανατοποθέτηση των κόμβων έτσι ώστε κάθε εσωτερικός κόμβος να είναι στο κέντρο βάρους του πολυγώνου που σχηματίζεται από τους συνδεδεμένους γείτονες. Αυτή η επανατοποθέτηση γίνεται επαναληπτικά. Ωστόσο η τεχνική εξομάλυνσης Laplace δεν δουλεύει καλά σε όλες τις περιπτώσεις. Έτσι ο Hermann πρότεινε την παρακάτω σχέση επανατοποθέτησης:

$$P_1 = \frac{1}{N(2-w)} \sum_{n=1}^N (P_{nj} + P_{nl} + P_{nk}) \quad (1.3)$$

Όπου:

- N είναι το πλήθος των στοιχείων γύρω από τον κόμβο.
- $1, w$ είναι ο συντελεστής βαρυτητας μεταξύ 0 και 1.

Οι γειτονικοί κόμβοι P_{nj} , P_{nl} και P_{nk} ορίζονται όπως φαίνεται στο σχήμα 1.18. Όταν το w γίνει ίσο με 0, η εξομάλυνση ταυτίζεται με την εξομάλυνση Laplace, και επίσης όταν το w γίνει ίσο με 1, αυτή εξισώνεται με την ισοπαραμετρική εξομάλυνση.



Σχήμα 1.18: Γειτονικοί κόμβοι ενός εσωτερικού κόμβου i .

1.5. Καθορισμός του είδους ανάλυσης

Παρόλο που δεν είναι δυνατόν να κωδικοποιήσουμε τον τρόπο ανάλυσης, στη συνέχεια θα δώσουμε κάποιες γενικές κατευθύνσεις.

Η πλέον αρχική επιλογή είναι ο καθορισμός του φυσικού φαινομένου, το οποίο καλείται ο μελετητής να προσομοιώσει (για παράδειγμα, ελαστική ανάλυση ή πρόβλημα δυναμικού). Τα προβλήματα δυναμικού αφορούν την επίλυση των εξισώσεων Laplace και Poisson που διέπουν τη μηχανική ατρίβους ρευστού, μετάδοση θερμότητας, κ.ο.κ

Μια δεύτερη επιλογή που καλείται να κάνει ο μελετητής είναι ο καθορισμός του προβλήματος σαν:

1. Στατικό πρόβλημα (δηλαδή μη-εξαρτημένο από το χρόνο),
2. Δυναμικό πρόβλημα (δηλαδή χρονικά εξαρτημένο).

Μια άλλη κατάταξη αφορά στο αν το πρόβλημα είναι

1. Γραμμικό. Γραμμικό ονομάζεται ένα πρόβλημα στο οποίο αν διπλασιαστεί το μέγεθος των εξωτερικών δράσεων (π.χ. δυνάμεων) τότε διπλασιάζεται και το μέγεθος του αποτελέσματος (π.χ. μετατοπίσεων). Τα περισσότερα προβλήματα θεωρούνται γραμμικά
2. Μη γραμμικό. Μη γραμμικό ονομάζεται ένα πρόβλημα στο οποίο δεν ισχύει η αναλογία που αναφέρθηκε προηγουμένως. Σε ελαστικά προβλήματα η μη γραμμικότητα μπορεί να οφείλεται στο ελαστοπλαστικό υλικό ή στην μεταβαλλόμενη επαφή μεταξύ δύο ή περισσότερων σωμάτων. Και στις δύο περιπτώσεις, το μητρώο δυσκαμψίας δεν είναι σταθερό αλλά είναι συναρτήση των μετατοπίσεων. Μη γραμμικότητες υπάρχουν και σε προβλήματα δυναμικού (π.χ. όταν ο συντελεστής μετάδοσης θερμότητας είναι συναρτήση της θερμοκρασίας).

Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις, η μητρική διατύπωση του προβλήματος καταλήγει στην μορφή:

$$M \ddot{u}(t) + C \dot{u}(t) + K u(t) = f(t) \quad (1.3)$$

Όπου:

- $[M]$ είναι το μητρώο μάζας
- $[C]$ είναι το μητρώο απόσβεσης
- $[K]$ είναι το μητρώο δυσκαμψίας
- $\{\dot{u}(t)\}$ είναι το διάνυσμα της ταχύτητας
- $\{u(t)\}$ είναι το διάνυσμα της επιτάχυνσης

Προφανώς, αν το πρόβλημα είναι στατικό, τόσο η ταχύτητα $\{\dot{u}(t)\}$ όσο και η επιτάχυνση $\{u(t)\}$ μηδενίζονται.

Τέλος πρέπει να γίνει κατανοητό ότι φαινόμενα λυγισμού θλιβόμενων δοκών καθώς και πτύχωσης θλιβόμενων πλακών και κελυφών, δεν είναι δυνατόν να αντιμετωπισθούν από τη συνήθη γραμμική ανάλυση που περιγράφεται από την παραπάνω σχέση, αλλά απαιτούν ιδιαίτερη επίλυση. Συγκεκριμένα, εκτός από τον γνωστό μητρώο δυσκαμψίας $[K]$ που οφείλεται στις μικρές παραμορφώσεις εμφανίζεται και ένα δεύτερο μητρώο $[K_G]$ που οφείλεται στις μεγάλες παραμορφώσεις του λυγισμού ή της πτύχωσης. Η αριθμητική λύση του προβλήματος εξάγεται από την επίλυση ενός προβλήματος ιδιοτιμών της μορφής:

$$K - \lambda_i \cdot K_G \cdot u = 0 \quad (1.4)$$

του οποίου οι ιδιοτιμές λ αντιστοιχούν στα κρίσιμα φορτία λυγισμού, ενώ τα ιδιοδιανύσματα u αντιστοιχούν στη μορφή που θα λάβει ο λυγισμένος φορέας όταν δέχεται το αντίστοιχο κρίσιμο φορτίο.

Πιο συγκεκριμένα μετά τον σχηματισμό των δύο παραπάνω μητρώων και την επιβολή των στηρίξεων της κατασκευής (διαγραφή αντιστοιχων γραμμών και στηλών), οι ιδιοτιμές υπολογίζονται από την σχέση:

$$\text{Det} | K - \lambda_i \cdot K_G | = 0 \quad (1.5)$$

όπου $i=1,2,3\dots$

1.6. Στάδια ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων

Για τη μοντελοποίηση μίας κατασκευής με πεπερασμένα στοιχεία διακρίνουμε τα ακόλουθα βήματα:

1. Κατασκευή γεωμετρίας
2. Επιλογή του είδους των πεπερασμένων στοιχείων και διακριτοποίηση της γεωμετρίας σε πεπερασμένα στοιχεία.
3. Ορισμός των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων των υλικών και επιβολή των οριακών συνθηκών.
4. Επιλογή του τρόπου επίλυσης (γραμμικό ή μη γραμμικό κ.α.) και επίλυση.
5. Ανάγνωση των αποτελεσμάτων και γραφική αναπαράστασή τους.

1.7.Είδη πεπερασμένων στοιχείων

Τα βασικά Πεπερασμένα στοιχεία είναι:

- Ραβδος (2 κόμβοι)
- Σύρμα-σχοιני
- Δοκός (2 κόμβοι)
- Επίπεδη εντατική κατάσταση (3-9 κόμβοι)
- Επίπεδη παραμορφωσιακή κατάσταση (3-9 κόμβοι)
- Αξονοσυμμετρικό με αξονοσυμμετρική φόρτιση (3-9 κόμβοι)
- Αξονοσυμμετρικό με τυχαία φόρτιση (που αναλύεται σε αρμονικές)
- Πλάκα (3-9 κόμβοι)
- Μembrάνη
- Κέλυφος
- Ορθοτροπικό- πολυστρωματικό υλικό
- Τετράεδρο (3 κόμβοι)
- Πρίσμα
- Εξάεδρο (8 κόμβοι)

Ανάλογα με το είδος του προβλήματος το πλήθος των βαθμών ελευθερίας ανά κόμβο ποικίλλει.

Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου:

1. Τσαμασφύρος Γ.Ι, Θεοτόκογλου Ε.Ε., 1994, “Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων”.
2. Γκότσης Π.Κ., 2005, “Πεπερασμένα στοιχεία”, Εκδόσεις Ζήτη.
3. Carlos A. Felippa, 2006, “Introduction to finite elements methods”
4. J. E. Flaherty, “Finite Element Analysis”, Lecture Notes, Spring 2000.
5. Τραϊανός Γ., “Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων”, Α.Π.Θ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

2.1. Εισαγωγή

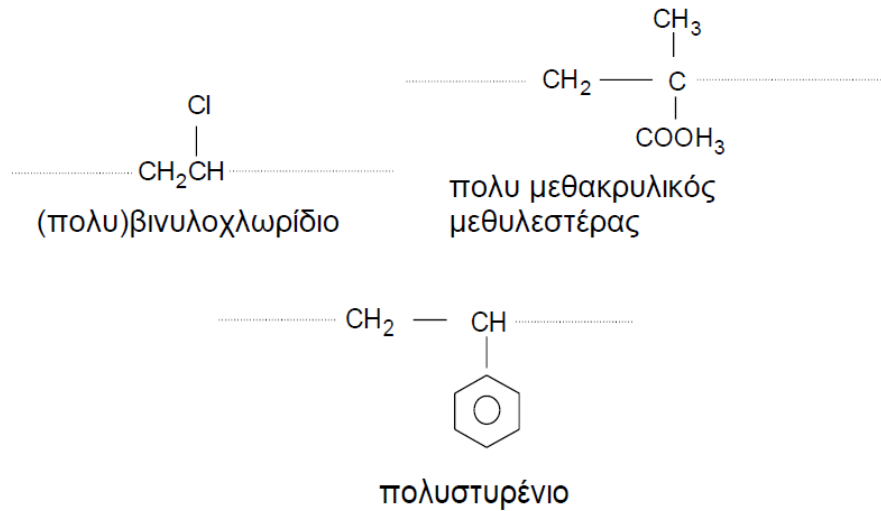
Πολυμερές είναι μια χημική οντότητα πολύ μεγάλου μοριακού βάρους η οποία δομείται από πολλές επαναλαμβανόμενες μονάδες μικρού μοριακού βάρους. Καθένα από τα μεμονωμένα μόρια που σχηματίζουν το πολυμερές ονομάζεται *μονομερές*. Ένα απλό παράδειγμα είναι το πολυαιθυλένιο, το οποίο αποτελείται από πολλές μονάδες αιθυλενίου, $—CH_2CH_2—$, χημικά ενωμένες μεταξύ τους έτσι ώστε να σχηματίζουν μόρια μακριάς αλυσίδας αποτελούμενα από χιλιάδες μόρια αιθυλενίου. Το όνομα πολυαιθυλένιο είναι σύνθετο από το όνομα του μονομερούς (αιθυλένιο) και το πρόθεμα *πολύ-*.

Υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη πολυμερών που μας είναι οικεία και βρίσκουν ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Σε αυτά περιλαμβάνονται τα πλαστικά, τα ελαστομερή (ή ελαστικά), ίνες, επιχρίσματα, αφρώδη υλικά, και φιλμ. Ανάλογα με τις ιδιότητες του, ένα συγκεκριμένο πολυμερές μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δύο ή και περισσότερες κατηγορίες εφαρμογών. Για παράδειγμα, ένα πλαστικό, εάν είναι διασταυρωμένο και χρησιμοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του, μπορεί να αποτελέσει ένα από την κατηγορία των πλαστικών. Το *πολυαιθυλένιο*, το *πολυπροπυλένιο*, το *πολυβινυλοχλωρίδιο*, το *πολυστυρένιο* και οι *φθοράνθρακες*, τα *εποξειδικά*, τα *φαινολικά* και οι *πολυεστέρες* μπορούν όλα να ενταχθούν στην κατηγορία των πλαστικών.

2.2. Ονοματολογία πολυμερών

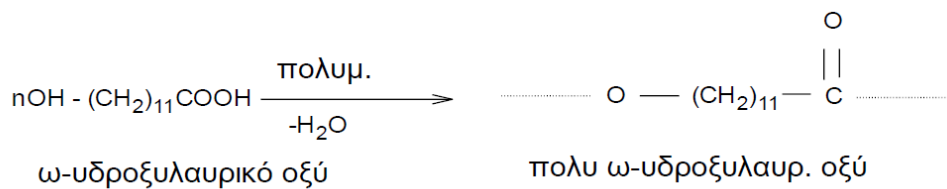
Υπάρχουν τρία συστήματα ονοματολογίας των πολυμερών. Στα δύο τελευταία συστήματα ονοματολογίας τα ονόματα των πολυμερών σχηματίζονται από το *πολύ-* και το όνομα του πολυμερούς.

1. Το πρώτο σύστημα βασίζεται στην εμπορική ονομασία του πολυμερούς. Για παράδειγμα το πολυμερές που παράγεται από τον πολυμερισμό του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα ονομάζεται Plexiglas. Το σύστημα αυτό δεν είναι εύχρηστο αφού δεν έχει κάποια επιστημονική βάση.
2. Το δεύτερο σύστημα βασίζεται σε εμπειρικούς κανόνες χημικής ονοματολογίας και είναι πιο διαδεδομένο από τα άλλα συστήματα ονοματολογίας



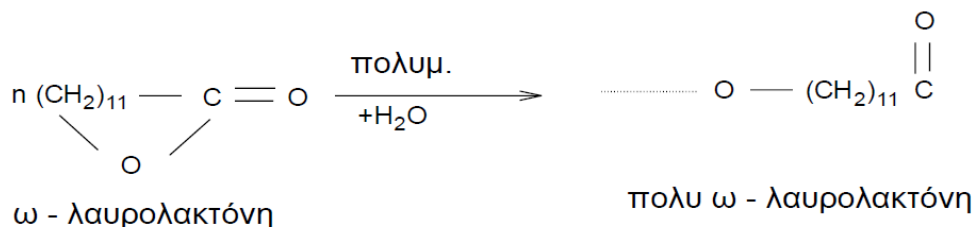
Σχήμα 2.1: Οι χημικοί τύποι (πολύ)βινυλοχλωριδίου, πολύ μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και πολυστυρενίου.

Τα πολυμερή που προέρχονται από μονομερή με δραστικές ομάδες (πχ. –COOH, –NH₂, –OH, –NCO κλπ.) ονομάζονται με τον ίδιο τρόπο πχ. το πολυμερές που προέρχεται από το ω- υδροξυλαυρικό οξύ ονομάζεται πολύ ω- υδροξυλαυρικό οξύ.



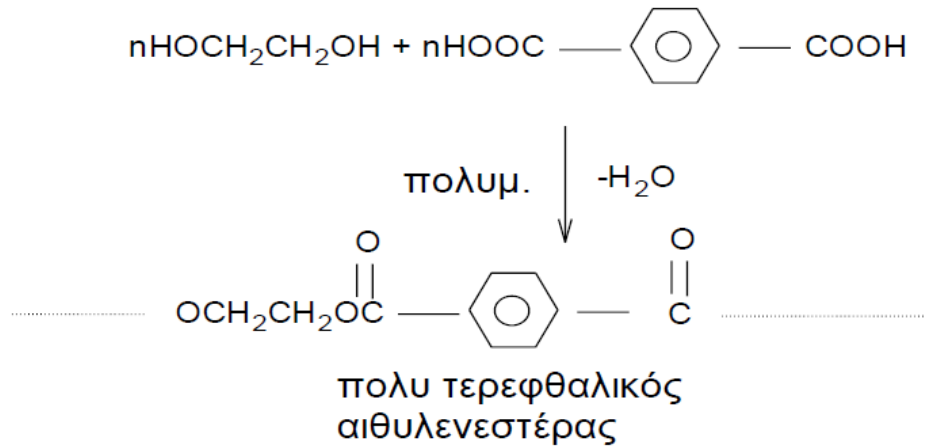
Σχήμα 2.2: Αντίδραση πολυμερισμού του ω- υδροξυλαυρικού οξέως.

Επειδή όμως το πολυμερές αυτό μπορεί να προέλθει και από τον πολυμερισμό της ω-λαυρολακτόνης, ονομάζεται και πολύ ω-λαυρολακτόνη.



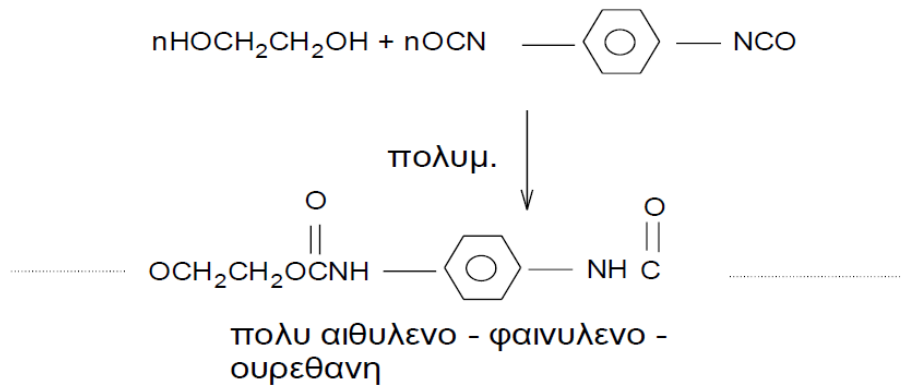
Σχήμα 2.3: Αντίδραση πολυμερισμού της ω-λαυρολακτόνης.

Ο πολυμερισμός που προέρχεται από τερεφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη ονομάζεται πολύ τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας.



Σχήμα 2.4: Αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή του πολύ τереφθαλικού αιθυλενεστέρα.

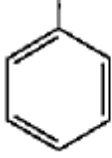
Το πολυμερές που προέρχεται από αιθυλενογλυκόλη και φαινυλενοδιισοκυανικό εστέρα ονομάζεται πολύ αιθυλενο-φαινυλενο-ουρεθάνη.

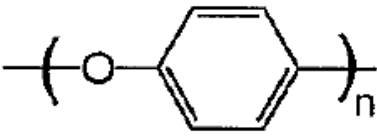
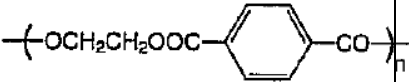
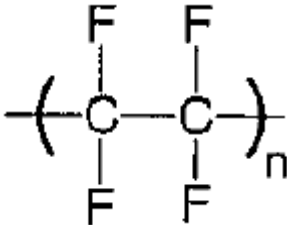
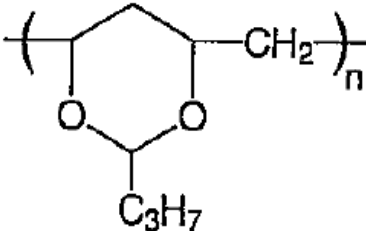


Σχήμα 2.5: Αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή της πολύ αιθυλενο-φαινυλενο-ουρεθάνη.

3. Το τρίτο σύστημα βασίζεται σε αυστηρούς κανόνες χημικής ονοματολογίας κατά IUPAC. Σύμφωνα με το σύστημα αυτό ο πολύ μεθακρυλικός μεθυλεστέρας ονομάζεται πολύ 1-οξυμεθυλοκαρβονυλο-1-μεθυλενοαιθυλένιο και το πολύ βινυλοχλωρίδιο ονομάζεται πολύ 1-χλωροαιθυλένιο.

ΠΟΛΥΜΕΡΗ

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ	ΧΗΜΙΚΟΣ ΤΥΠΟΣ	ΚΟΙΝΟ ΟΝΟΜΑ
Πολυ(μεθυλένιο)	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$	Πολυαιθυλένιο(PE)
Πολυ(προπυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ CH ₃	Πολυπροπυλένιο
Πολυ(1,1 διμεθυλοαιθυλένιο)	$-(\text{C}-\text{CH}_2)_n-$ CH ₃ CH ₃	Πολυισοβουτυλένιο
Πολυ(1- μεθυλο-1 βουτένιο)	$-(\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_n-$ CH ₃	Πολυισοπρένιο
Πολυ(1- βουτένιο)	$-(\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_n-$	Πολυβουταδιένιο
Πολυ(1- φαινυλοαιθυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ 	Πολυστυρόλιο ή Πολυστυρένιο
Πολυ(1-κυανοαιθυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ CN	Πολυακρυλονιτρίλιο
Πολυ(1-υδροξυαιθυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ OH	Πολυ(βινυλική αλκοόλη)
Πολυ(1-χλωροαιθυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ Cl	Πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC)
Πολυ(1-ακετοξυαιθυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ OOCCH ₃	Πολυ(οξικός βινυλεστέρας)
Πολυ(1,1 διφθοροαιθυλένιο)	$-(\text{C}-\text{CH}_2)_n-$ F F	Πολυ(βινυλιδενοφθορίδιο)
Πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο) αιθυλένιο)	$-(\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ COOCH ₃	Πολυ(ακρλικός μεθυλεστέρας)
Πολυ(1-(μεθοξυκαρβονυλο)-1 μεθυλοαιθυλένιο)	$-(\text{C}-\text{CH}_2)_n-$ CH ₃ COOCH ₃	Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (Plexiglas)

Πολυ(οξομεθυλένιο)	$-(\text{OCH}_2)_n-$	Πολυφορμαλδεΐδη
Πολυ(οξοαιθυλένιο)	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$	Πολυαιθυλενοξείδιο
Πολυ(οξοφαινυλένιο)		Πολυφαινυλενοξείδιο
Πολυ(οξοαιθυλενοξοτερεφθαλοϋλιο)		Πολυ (τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)
Πολυ(ιμινοεξαμεθυλενοιμινοιμινοαδιποϋλιο)	$-(\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO})_n-$	Πολυ (εξαμεθυλενοαδιπαμίδιο)
Πολυ(διφθορομεθυλένιο)		Πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) (Teflon)
Πολυ((2-προπυλο-1,3-διοξάνιο-4,6-δύλο)-μεθυλένιο)		Πολυ(βινυλοβουτυράλη)

Πίνακας 2.1: Ονόματα κοινών πολυμερών

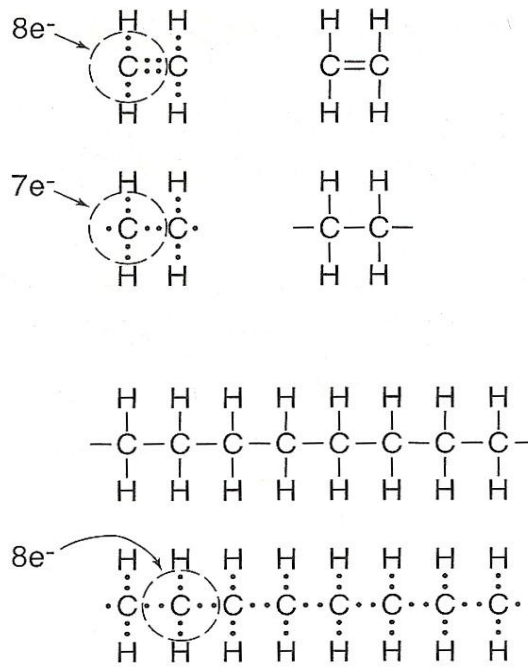
2.3. Ατομική διευθέτηση στα πολυμερή

Ατομικοί δεσμοί: Μεταξύ γειτονικών μορίων, οποία και αν είναι η μάζα τους, αναπτύσσονται δυνάμεις οφειλόμενες σε μοριακές αλληλεπιδράσεις. Στις ενώσεις της ανόργανης χημείας δεν παίζουν σπουδαίο ρόλο, λόγω της μικρής ισχύος των αναπτυσσομένων δυνάμεων, γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως δευτερεύοντες δεσμοί. Στην περίπτωση των μακρομορίων όπου ο αριθμός των δομικών μονάδων είναι μεγάλος της τάξεως των μερικών χιλιάδων, κάθε μόριο υφίσταται την επίδραση ενός μεγάλου αριθμού δράσεων.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της πολυπλοκότητας των δεσμών σε ένα μακρομόριο αποτελεί το γεγονός ότι η απαραίτητη ενέργεια θραύσεως όλων των δευτερευόντων δεσμών είναι κατά πολύ υψηλότερη της ενέργειας ομοιοπολικού δεσμού.

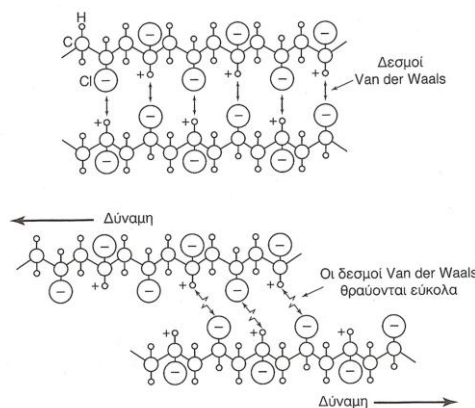
Στα πολυμερή αναπτύσσονται τρία είδη χημικών δεσμών :

1. *Ομοιοπολικοί δεσμοί*: Οι ομοιοπολικοί δεσμοί κυριαρχούν κατά μήκος του κύριου άξονα της πολυμερικής αλυσίδας και είναι πολύ ισχυροί. Προκύπτουν από την αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ δυο ατόμων, όποτε δημιουργείται σταθερή, κοινή ηλεκτρονική οκτάδα ανά άτομο. Ο δεσμός είναι εντοπισμένος και κατευθυνόμενος (Σχήμα 2.6).



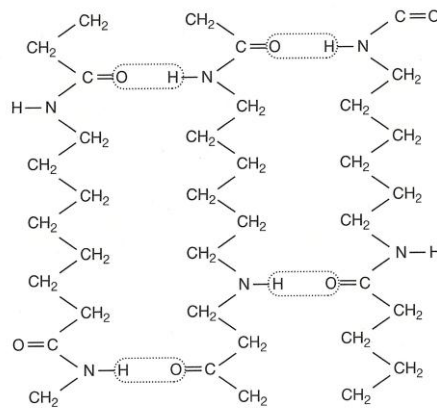
Σχήμα 2.6: Ομοιοπολικός δεσμός.

2. *Δεσμοί Van der Waals*: Πρόκειται για ασθενείς δεσμούς, ηλεκτροστατικής φύσεως, οι οποίοι είναι ανάλογοι του αντίστροφου της έκτης δύναμης της απόστασης ανάμεσα στα δίπολα. Αναπτύσσονται μεταξύ των μακρομορίων, αλλά η δράση τους είναι μεγαλύτερης σημασίας σε πολυμερή χωρίς πολικές ομάδες (Σχήμα 2.7).



Σχήμα 2.7: Δεσμός Van der Waals.

3. *Δεσμοί υδρογόνου ή γέφυρες υδρογόνου:* Είναι δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσεως, και οφείλονται στην έλξη δίπολων. Αναπτύσσονται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, που αποτελεί το θετικό πόλο ενός δίπολου (H-X) και ενός δεύτερου ατόμου (Y) μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας ενωμένου με άτομο άνθρακα. Πρόκειται δηλαδή για γέφυρα μεταξύ δυο ατόμων και μπορεί να λαμβάνει χώρα ενδομοριακά αλλά και διαμοριακά (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Δεσμοί υδρογόνου ή γέφυρες υδρογόνου.

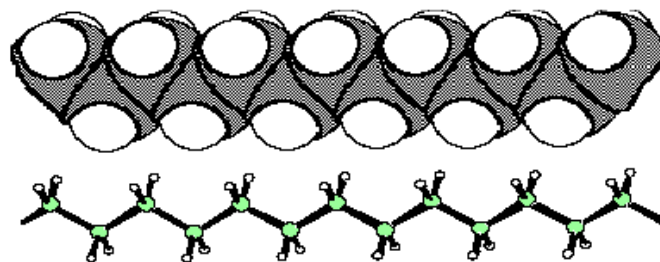
2.4. Ταξινόμηση πολυμερών

Η ταξινόμηση των πολυμερών μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους και κάποιιοι από αυτούς τους τρόπους φαίνονται παρακάτω.

2.4.1. Ταξινόμηση ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας

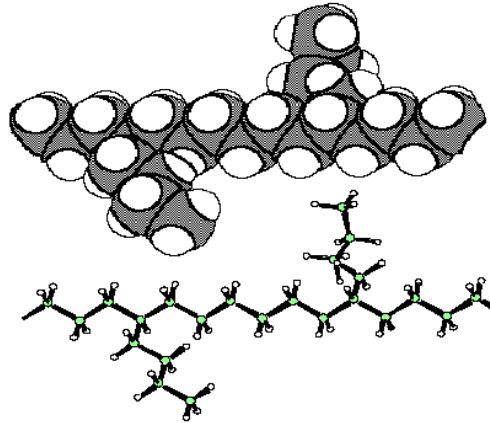
Οι αλυσίδες πολυμερών μπορεί να έχουν διαφορετική δομή, όπως γραμμικά (linear) ή πολυκλαδικά (branched) πολυμερή ή διασταυρωμένη δομή (cross linked).

1. *Γραμμικά (linear):* Στα γραμμικά πολυμερή τα μακρομόρια είναι μακριές αλυσίδες αποτελούμενες από σκελετικά άτομα στα οποία "κρέμονται" οι υποκατάστατες. Το απλούστερο παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς είναι το πολυαιθυλένιο (HDPE) (Σχήμα 2.9). Υποομάδες των γραμμικών είναι τα σκαλωτά πολυμερή (Ladder polymers) στα οποία το γραμμομόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Επειδή δε τα σκαλωτά είναι πλήρως αδιάλυτα συνεπώς δύσχηρηστα για συνήθεις εφαρμογές, γι' αυτό αναπτύχθηκαν τα ημισκαλωτά πολυμερή.



Σχήμα 2.9: Γραμμικά πολυμερή

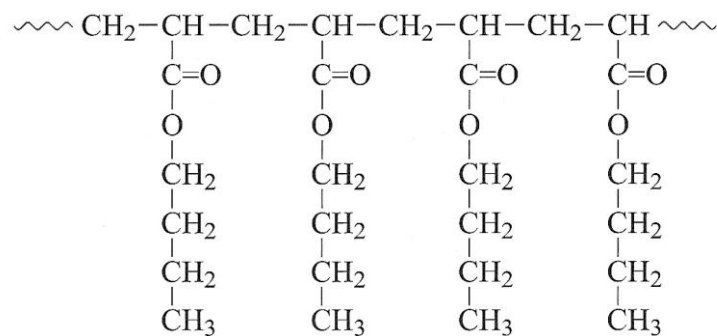
2. Πολυκλαδικά (*branched*): Παράδειγμα διακλαδιζόμενου πολυμερούς είναι το LDPE, όπου οι διακλαδώσεις κατανέμονται κατά μήκος της αλυσίδας με αποτέλεσμα να αυξάνουν τον όγκο και να ελαττώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς. (Σχήμα 2.10)



Σχήμα 2.10: Πολυκλαδική δομή πολυμερούς.

Οι διακλαδιζόμενες είναι είτε βραχείς ή μακρές και μπορεί να έχουν και οι ίδιες άλλες διακλαδώσεις.

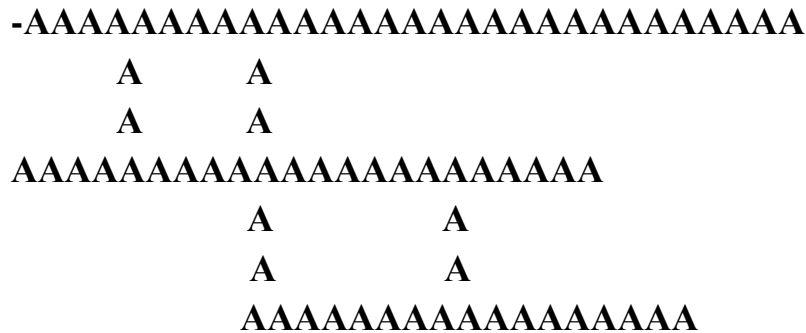
Ειδική κατηγορία διακλαδιζόμενων πολυμερών αποτελούν τα *κτενοειδή πολυμερή (comblike polymers)*, στα οποία οι πλευρικές ομάδες ξεπροβάλλουν από την κύρια αλυσίδα σε μια σταθερά επαναλαμβανόμενη απόσταση, πχ. ο πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας), είναι ένα κτενοειδές πολυμερές, αφού η πλευρική εστερική ομάδα εμφανίζεται στην κύρια αλυσίδα (Σχήμα 2.11). Μια άλλη ειδική κατηγορία είναι τα *αστεροειδή πολυμερή (star or radial polymers)* στα οποία τρεις ή περισσότεροι κλάδοι τους είναι μακρομόρια, που ξεπροβάλλουν από ένα κεντρικό πυρήνα, ο οποίος μπορεί να είναι ένα απλό άτομο ή χημική ομάδα.



πολυ(ακρυλικός βουτυλεστέρας)

Σχήμα 2.11: Πολυ (ακρυλικός βουτυλεστέρας)

3. Διασταυρώμενη δομή (CROSS-LINKED): Τυπικό παράδειγμα διασταυρωμένου πολυμερούς αποτελεί το βουλκανισμένο φυσικό καουτσούκ. (Σχήμα 2.12)

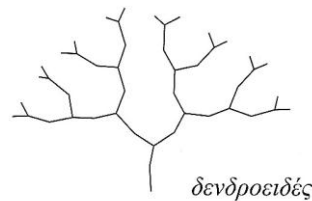


Σχήμα 2.12: Διασταυρώμενη δομή

Σχηματίζουν δε τρισδιάστατο δίκτυο δομής. Μειονέκτημα είναι ότι δεν μπορούν να ρέουν και αποτελούν σκληρά πλαστικά .

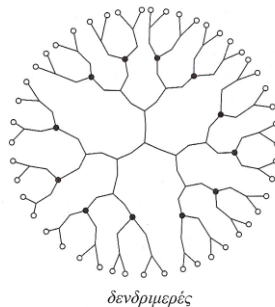
Ειδική κατηγορία πολυμερών, η οποία αναπτύχθηκε τελευταία είναι τα *δενδριτικά πολυμερή*. Αυτά αποτελούν ένα σύνολο αρχιτεκτονικών δομών οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- I. *Δενδροειδή πολυμερή (Dendrons)*. Στα δενδροειδή πολυμερή όλη η δομή του μακρομορίου προσομοιάζει με αυτή του αναπτυσσόμενου δένδρου.



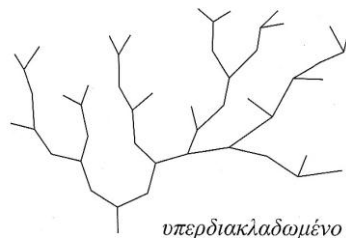
Σχήμα 2.13: Μορφή δενδροειδούς πολυμερούς.

- II. *Δενδριμερή (Dendrimers)*. Τα δενδριμερή έχουν μάλλον σφαιρική συμμετρία στο χώρο, αφού η ανάπτυξη τους γίνεται από ένα κεντρικό πυρήνα (πολυδραστικό μόριο), όπως στα αστεροειδή, με τη διαφορά ότι συνεχίζει ακτινώτα με τη συνεχή δημιουργία νέων κλάδων .



Σχήμα 2.14: Μορφή δενδριμερούς πολυμερούς.

- III. Υπερδιακλαδωμένα πολυμερή (*Hyperbranched polymers*). Τα υπερδιακλαδωμένα μακρομόρια φέρουν πολλούς κλάδους, οι οποίοι όμως δεν ξεκινούν από ένα κεντρικό πυρήνα όπως στα δένδριμερή. Έτσι θα μπορούσαν να παραλληλισθούν περισσότερο με τα κτενοειδή, όμως και πάλι οι κλάδοι δεν ξεπροβάλλουν από μια κεντρική γραμμική μακρομοριακής αλυσίδας



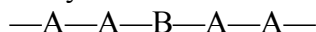
Σχήμα 2.15: Μορφή υπερδιακλαδωμένου πολυμερούς

2.4.2. Ταξινόμηση ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας

- 1) *Ομοαλυσωτά*: Η αλυσίδα αποτελείται από ένα είδος ατόμων, π.χ.



- 2) *Ετεροαλυσωτά*: Η αλυσίδα τους αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων, π.χ.



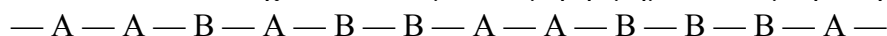
2.4.3. Ταξινόμηση ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας

- 1) *Ομοπολυμερή (homopolymers)* : Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων, π.χ.

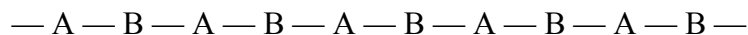


- 2) *Συμπολυμερή (copolymers)* : Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων. Αν δυο μονομερή A και B πολυμεριστούν μαζί, τότε είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις στη δομή του προκύπτοντος συμπολυμερους:

- *Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer)* : Η διάταξη των δομικών μονάδων του είναι τυχαία και τα ομοπολυμερή τμήματα του μικρά, π.χ.



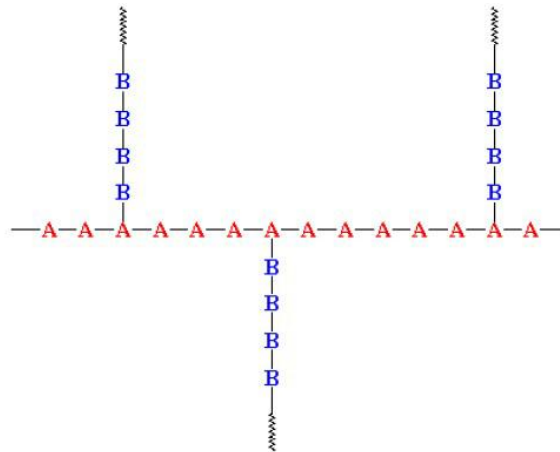
- *Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer)* : Οι δυο δομικές μονάδες ακολουθούν κανονικά εναλλασσόμενη διάταξη, π.χ.



- *Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer)* : Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει μόριο που αποτελείται από αδρά ομοπολυμερή τμήματα, π.χ.



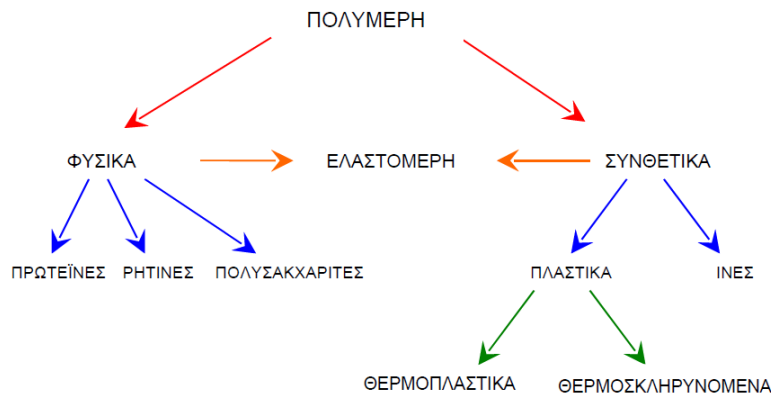
- *Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer)* : Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει έναν ομοπολυμερή κορμό, από τον οποίο αναπτύσσονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους, π.χ.



Σχήμα 2.16: Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές.

2.4.4. Ταξινόμηση ανάλογα με τη προέλευση τους

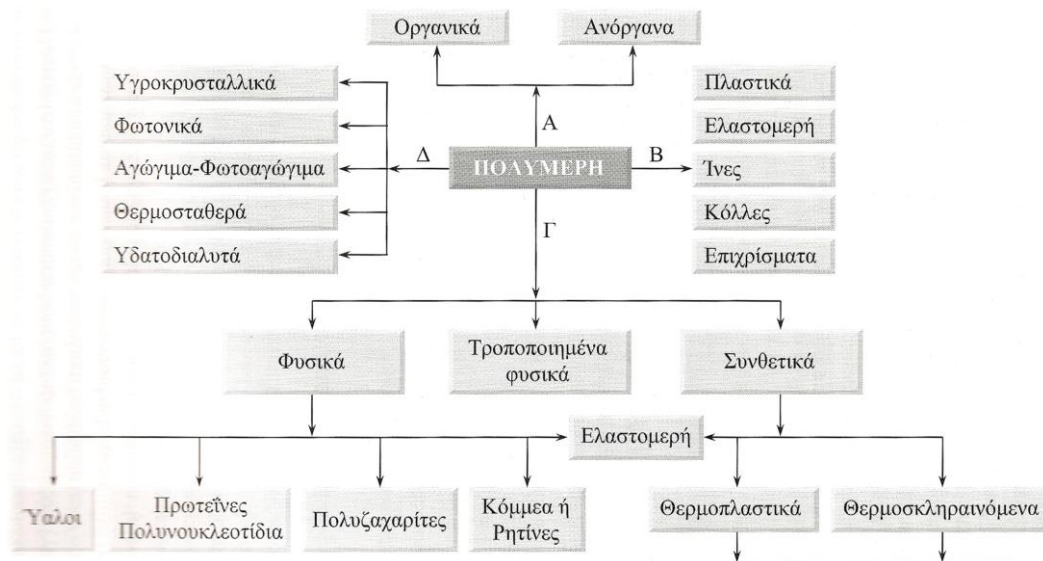
- 1) *Φυσικά* : Λαμβάνονται απευθείας από τη φύση (μαλλί, μετάξι, δέρμα, ξύλο, βαμβάκι, κ.τ.λ.).
- 2) *Συνθετικά* : Τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση (PVC, Nylon, Teflon, κ.τ.λ.). Διακρίνονται σε:
 - *Μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα:* Υδρογονάνθρακες (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, κ.λ.π.), παράγωγα υδρογονανθράκων (πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, κλπ.), πολυβινυλαιθέρες και παράγωγα οξέων (πολυακρυλικοί εστέρες, πολυακρυλονιτρίλιο, κλπ.).
 - *Μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους:* Πολυαιθέρες (πολυαιθυλενοξειδίο, Araldites), πολυακετάλες (Derlin), πολυεστέρες (Diolen, Terylene, Dacron, Trevira, Mylar, κλπ.), πολυαμίδια (nylon, κλπ.), πολυουρεθάνες (Perlon U, Meltopren, Vulkollan, κλπ.), πολυπαράγωγα του ανθρακικού οξέος (Lexan, Mekrolon) και πολυσιλοξάνια (σιλικόνες).



Σχήμα 2.17: Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με την προέλευσή τους.

2.4.5. Κατάταξη με βάση τον τρόπο μορφοποίησής τους

Εξαιτίας της ανομοιομορφίας στη λειτουργία και δομή των μακρομορίων ένας εύχρηστος τρόπος ομαδοποίησης τους είναι ο εξής (Σχημα 2.18):



Σχήμα 2.18: Κατάταξη πολυμερών

Τα φυσικά πολυμερή έχουν συνήθως πιο πολύπλοκη δομή από τα συνθετικά. Τα συνθετικά πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των πολλαπλών τεχνολογικών εφαρμογών τους. Τα συνθετικά με βάση τον τρόπο μορφοποίησης τους διακρίνονται σε *θερμοπλαστικά* και *θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοστατικά*.

1) *Θερμοπλαστικά:* Ένα θερμοπλαστικό πολυμερές είναι γραμμικό ή διακλαδιζόμενο, γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο όταν θερμανθεί πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία. Ψυχωμένο γίνεται πάλι σκληρό και δύσκαμπτο. Είναι δυνατόν να χυτευθούν και να επαχυτευθούν πρακτικά σε οποιαδήποτε μορφή, με τη χρήση διάφορων τεχνικών αποτελούν την μεγαλύτερη πλειοψηφία των πολυμερών που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Γενικά τα θερμοπλαστικά δεν αποκτούν εύκολα κρυσταλλική δομή καθώς ψυχωμένα σταθεροποιούνται. Αυτό απαιτεί τη διευθέτηση των μακρομορίων, που στην υγρή κατάσταση είναι ιδιαίτερα πεπλεγμένα. Τα θερμοσταθερά πολυμερή που κρυσταλλούνται δεν σχηματίζουν απόλυτα κρυσταλλικές δομές, αλλά ημικρυσταλλικές με κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Ένα θερμοπλαστικό υλικό μαλακώνει σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και κατόπιν μπορεί να διαμορφωθεί, ενώ με ψύξη σταθεροποιείται σε αυτή τη μορφή. Βασικά θερμοπλαστικά και εφαρμογές τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πολυμερές	Εφαρμογές
Πολυαιθυλένιο (PE)	Υλικά συσκευασίας, φύλλα, μπουκάλια.
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	Δάπεδα, μεμβράνες σωλήνες.
Πολυπροπυλένιο (PP)	Φύλλα, σωλήνες, καλύμματα.
Πολυστυρένιο (PS)	Δοχεία, αφρώδη υλικά.
Θερμοπλαστικός πολυεστέρας (PET, Dacron, Mylar)	Μαγνητικές ταινίες, ίνες, μεμβράνες.
Ακρυλικά (PMMA, Lucite)	Παράθυρα, φακοί επαφής.
Nylon	Ρουχισμός, σχοινιά, γρανάζια, κ.λ.π.
Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS)	Βαλίτσες, τηλεφωνικές συσκευές.
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (Teflon)	Υλικά στεγανοποίησης, έδρανα, φλάντζες.

Πίνακας 2.2: Βασικά θερμοπλαστικά πολυμερή και εφαρμογές τους.

- 2) *Θερμοσκληρυνόμενα*: ένα θερμοσκληραινόμενο υλικό καθίσταται μόνιμως σκληρό όταν θερμαίνεται πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Τα υλικά αυτά γενικά έχουν υψηλότερη φθορά από τριβή και μεγαλύτερη σταθερότητα διαστάσεων σε σύγκριση με τα θερμοπλαστικά, τα οποία έχουν καλύτερες ελαστικές και κρουστικές ιδιότητες. Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα και εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

Πολυμερές	Εφαρμογές
Πολυουρεθάνη	Φύλλα, σωλήνες, αφρώδη υλικά, ίνες
Φαινολικά (π.χ. βακελίτης)	Ηλεκτρολογικός / ηλεκτρονικός εξοπλισμός
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεΐδης	Πιάτα, ελάσματα
Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες	Σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις.
Εποξικές ρητίνες	Κόλλες (π.χ. Araldite), σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass), επικαλύψεις.

Πίνακας 2.3: Βασικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και εφαρμογές τους.

- 3) *Ελαστομερή*: Τα ελαστομερή είναι κοινή υποομάδα των συνθετικών και των φυσικών πολυμερών. Είναι δικτυωμένα ελαστικά πολυμερή, που είναι δυνατόν να εκταθούν εύκολα από 3 έως 10 φορές σε σχέση με τις αρχικές τους διαστάσεις, τις οποίες επανακτούν αμέσως όταν παύει η έκτασή τους. Η πολύ χρήσιμη αυτή ιδιότητα είναι αποτέλεσμα της μοριακής δομής, ενός δικτύωματος με χαμηλής πυκνότητας σημείων διασύνδεσης. Οι ελαστικές αλυσίδες του πολυμερούς εκτείνονται, αλλά ωστόσο δεν διαρρέουν εξαιτίας των δεσμών που σχηματίζουν στο δικτύωμα, ενώ επιστρέφουν στις αρχικές τους διαστάσεις, όταν αφαιρεθεί η τάση. Τα ελαστομερή δεν αναδιαμορφώνονται μετά το σχηματισμό τους και αποσυντίθεται με θέρμανση. Μία σημαντική διεργασία, η οποία τροποποιεί τις ιδιότητες των ελαστομερών κατά τρόπον ώστε να αυξάνεται η αντοχή τους σημαντικά και να διατηρείται σε ικανοποιητικά επίπεδα η ελαστική συμπεριφορά τους, είναι ο *βουλκανισμός*. Η διεργασία του βουλκανισμού, η οποία έγινε γνωστή από τον C. Goodyear (1800-1860), οδηγεί στη δημιουργία ισχυρών δεσμών διασταύρωσης και συνεπώς στην ενίσχυση του ελαστικού, η οποία ελέγχεται με την προσθήκη θείου (S) κατά τη θέρμανση. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του θείου, τόσο αυξάνεται και η σκληρότητα του ελαστικού σε βάρος

της ελαστικότητάς του. Μερικά βασικά ελαστομερή και εφαρμογές τους παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πολυμερές	Εφαρμογές
Πολυβουταδιένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων
Πολυισοπρένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων, έδρανα, φλάντζες
Πολυγλωροπρένιο	Έδρανα, πυράντοχα αφρώδη υλικά, μεταφορικές ταινίες.
Σιλικόνη	Κόλλες, φλάντζες

Πίνακας 2.4: Βασικά ελαστομερή πολυμερή και εφαρμογές τους.

Τα ελαστομερή είναι τα επονομαζόμενα ελαστικά ή καουτσούκ ενώ τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα λέγονται και πλαστικά.

Επίσης τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται *κρυσταλλικά* πολυμερή, ενώ αυτά που δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ονομάζονται *άμορφα*. Όταν σε ένα πολυμερές συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές το υλικό ονομάζεται *ημικρυσταλλικό*. Αν και στα κρυσταλλικά πολυμερή αποδίδεται ένα σημείο τήξης T_m , είναι ορθότερο να μιλάμε για μια περιοχή τήξης, η οποία είναι διαφορετική από την περιοχή κρυστάλλωσης του πολυμερούς, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των μικρών μορίων, όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης. Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν σημείο τήξης όμως μια μετάπτωση κεφαλαιώδους σημασίας για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των πολυμερών. Η μετάπτωση αυτή ονομάζεται *υαλώδης μετάπτωση ή υαλώδης μετάβαση (glass transition)* η δε θερμοκρασία στην οποία συντελείται ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Κάτω από την T_g τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διασταλτική σταθερότητα.

2.4.6. Ταξινόμηση ανάλογα με τη χρήση τους

1. *Ευρείας χρήσης πολυμερή (commodity polymers)*: Παράγονται σε πολύ υψηλό ποσοστό, είναι φθηνά και έχουν ποικίλα πεδία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή. Παραδείγματα: πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, PVC, ABS.
2. *Τεχνικά πολυμερή (engineering polymers)*: Με μηχανικές ιδιότητες σημαντικά ανώτερες από εκείνες των πολυμερών ευρείας χρήσης, χρησιμοποιούνται σε τμήματα μηχανών και κατασκευών σε αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων τους. Παραδείγματα: Πολυαμίδια (nylon), πολυανθρακικά (PC), εποξειδικές ρητίνες, κ.ά.
3. *Προηγμένα πολυμερή (high performance polymers)*: Με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές. Παραδείγματα: Πολυϊμίδια, πολυ(αιθερο κετόνη), πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

2.4.7. Κατάταξη με βάση κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα

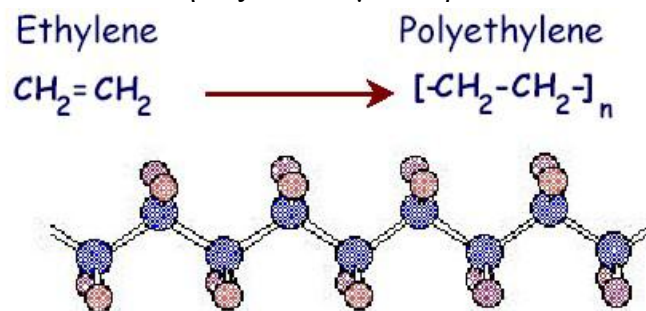
- *Υγροκρυσταλλικά πολυμερή (Liquid crystalline polymers)*. Πρόκειται για πολυμερή τα οποία όπως και οι απλές ανόργανες ή οργανικές υγροκρυσταλλικές ενώσεις έχουν την ιδιότητα να παρουσιάζουν κάποια στοιχεία αυτοοργάνωσης όταν βρίσκονται σε κατάσταση ρήγματος ή διαλύματος.
- *Φωτονικά πολυμερή (Photonics)*. Τα φωτονικά πολυμερή είναι εκείνα που θα υπηρετήσουν την φωτονική τεχνολογία, όπως σήμερα συμβαίνει με τους μεταλλικούς αγωγούς στην ηλεκτρονική τεχνολογία. Με αλλά λόγια το φωτόνιο θα αντικαταστήσει το ηλεκτρόνιο στη θέση του φέροντος σωματιδίου. Προς το παρόν περιορίζονται σε εφαρμογές μετάδοσης σήματος με οπτικές ίνες.
- *Αγώγιμα και φωτοαγωγιμά πολυμερή (conductive and photoconductive)*. Είναι αντίστοιχα τα πολυμερή που άγουν σε κάποιο βαθμό το ηλεκτρικό ρεύμα (ημιαγωγοί) ή άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα όταν πέσει επάνω τους το φως (φωταγωγοί).
- *Θερμοσταθερά πολυμερή (Heat resistant polymers)*. Είναι αυτά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες από τα υπόλοιπα (έως και 250 -500 °C).
- *Υδατοδιαλυτά πολυμερή (water soluble polymers)*. Διαλύονται εύκολα στο νερό και χρησιμοποιούνται με τη μορφή υδατινών διαλυμάτων.

2.4.8. Ταξινόμηση ανάλογα με το είδος πολυμερισμού

Ο Carothers χώρισε τα πολυμερή σε δυο κατηγορίες:

- ✓ σε πολυμερή προσθήκης (Σχημα 2.19) και
- ✓ πολυμερή συμπύκνωσης.

Τα πολυμερή προσθήκης έχουν στη μονομερή τους μονάδα ακριβώς τα ίδια άτομα όπως και τα μονομερή από τα οποία προήλθαν και ο βασικός κορμός των μακρομορίων αποτελείται συνήθως από άτομα άνθρακα .



Σχημα 2.19: Σύνθετες πολυμερές προσθήκης το πολυαιθυλένιο.

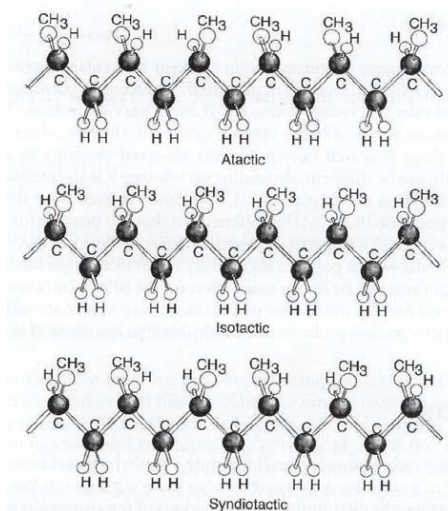
Αντίθετα τα πολυμερή συμπύκνωσης έχουν τις μονομερείς τους μονάδες λιγότερα άτομα από τα αντίστοιχα μονομερή, αφού πάντα απομακρύνεται κάποιο μικρό μόριο. Με βάση το διαχωρισμό αυτό χαρακτηρίστηκαν και οι αντίστοιχοι πολυμερισμοί ως *προσθήκης* και *συμπύκνωσης*.

2.5. Τακτικότητα (Tacticity)

Η παρουσία παράπλευρων διακλαδώσεων (side/pendant groups) (ακόμα και ενός μεθυλίου) έχει επίδραση στις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερών συμπεριλαμβανόμενης της κρυσταλλικότητας (crystallinity) που επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι παράπλευρες διακλαδώσεις μπορεί να έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς (orientations) και σε τέτοιες περιπτώσεις το πολυμερές λέγεται ότι έχει μία ιδιότητα που ονομάζεται *τακτικότητα* (tacticity). Υπάρχουν τρεις διαφορετικές τακτικότητες:

- 1 ισοτακτικότητα (isotactic),
- 2 συνδιοτακτικότητα (syndiotactic) και
- 3 ατακτικότητα (atactic).

Ένα απλό παράδειγμα είναι το πολυπροπυλένιο (polypropylene, PP). Στο ισοτακτικό PP (i-PP) όλα τα αιθυλένια (ethyl groups) είναι στην ίδια πλευρά, ενώ στο συνδιοτακτικό PP (s-PP) τα αιθυλένια στη σειρά εναλλάσσουν πλευρές (alternate sides). Στο ατακτικό PP, τα αιθυλένια είναι τυχαία κατανομημένα κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Bernoulian or Markov chain). Το Σχήμα 2.20 απεικονίζει αυτές τις δομές. Είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι τα i- και s-πολυμερή μπορούν να κρυσταλλωθούν, ενώ τα ατακτικά δεν μπορούν. Πολυμερή που έχουν τακτικότητα είναι το πολυστυρένιο (PS), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυμεθακρυλένιο (PMMA). Έτσι αυτά τα πολυμερή υπάρχουν σε κρυσταλλική και μη-κρυσταλλική μορφή. Έτσι η χρήση ενός πολυμερούς, ο αριθμός των παράπλευρων διακλαδώσεων και ως εκ τούτου η κρυσταλλικότητα μπορούν να επιλεγούν. Παράδειγμα το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) που μπορεί να βρεθεί σε διαφορετικές μορφές λόγω της ενσωμάτωσης διακλαδώσεων διαφορετικών ποσοτήτων και μεγεθών.



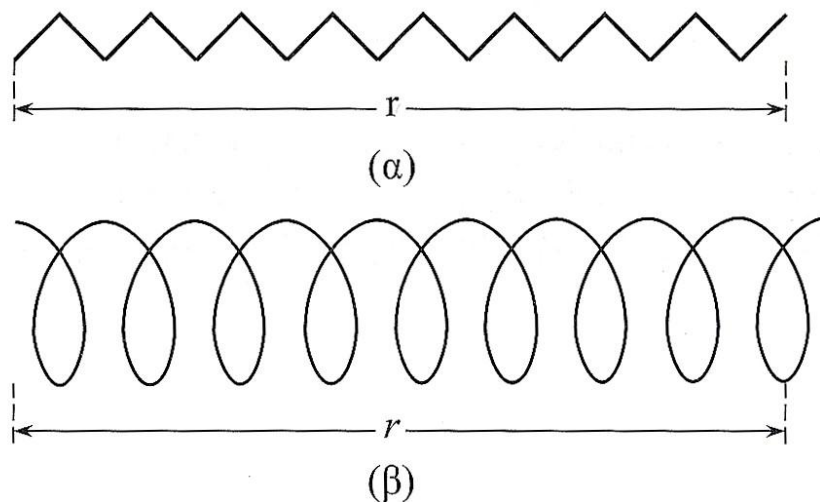
Σχήμα 2.20: Διαφορετικές τακτικότητες πολυπροπυλενίου.

2.6. Διαμορφώσεις μακρομορίων

Σημαντικό ρολό στην εμβάθυνση και κατανόηση της συμπεριφοράς των πολυμερών παίζουν οι διαμορφώσεις των μακρομορίων και δεν πρέπει να συγχέονται με το στερεοχημικό τύπο, ο οποίος είναι συγκεκριμένος και σαφής, ενώ οι διαμορφώσεις είναι γενικά άπειρες, γι' αυτό και στα μακρομόρια η μακροσκοπική συμπεριφορά τους είναι στατιστικού χαρακτήρα. Στις στατιστικές αυτές αναλύσεις η μακροάλυσος θεωρείται ότι αποτελείται από ελεύθερα περιστρεφόμενα τμήματα περί των δεσμών της κύριας αλύσου, χωρίς κανένα περιορισμό στον προσανατολισμό τους. Οι διαστάσεις τότε υπολογίζονται με την μέθοδο της στατιστικής του τυχαίου περίπατου.

Οι διαμορφώσεις αυτές έχουν προσωρινό χαρακτήρα και είναι τρόποι απεικονίσεως της μακροαλύσου και καλούνται *στροφομερή* (*rotamers*) ή *διαμορφομερή* (*conformers*). Ισχύει ότι κάθε μακρομόριο τείνει να αποκτήσει εκείνη τη διαμόρφωση στην οποία οι διάφορες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων ή ομάδων ατόμων του είναι ελάχιστες. Η μεταβολή στη διαμόρφωση μπορεί να συνεπάγεται αλλαγή στο σχήμα, μέγεθος μακρομορίου ακόμα και διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.

Δύο συνήθεις μορφές διαμόρφωσης είναι αυτή της πλήρως δύσκαμπτης εκτεταμένης αλυσίδας με σχήμα ράβδου ή έλικας (rod or helix – σχήμα 2.21.α) και της πλήρως εύκαμπτης τυχαίας αναδιπλωμένης (random coil – Σχήμα 2.21.β), η οποία μεταβάλλει συνεχώς το σχήμα της με το χρόνο, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει τελικά σφαιροειδή συμμετρία.



Σχήμα 2.21 α,β: Οι δύο συνήθεις μορφές διαμόρφωση

2.7. Κρυσταλλικότητα (Crystallinity)

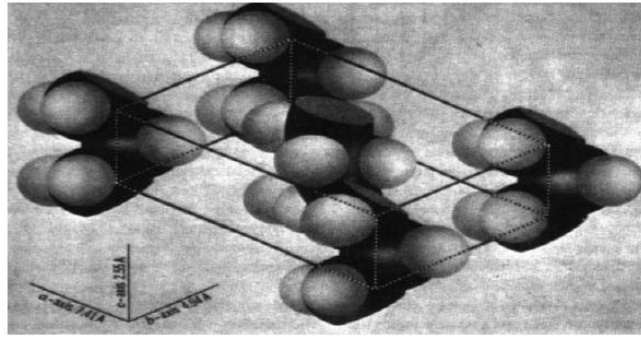
Για την πλήρη κατανόηση των πολυμερών είναι απαραίτητη η γνώση των μεταπτώσεων που συμβαίνουν στη φυσική κατάσταση αυτών των υλικών. Ετσι πολλά γνωστά πολυμερή εμφανίζονται στις διάφορες εφαρμογές τους ως πλήρως άμορφα, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο. Σε αυτά οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι διευθετημένες τυχαία στο χώρο (τυχαία αναδίπλωση) και περιπλεγμένες μεταξύ τους με μεγάλη δυνατότητα αλλαγής της μορφολογίας τους. Η μόνη κίνηση που παρατηρείται είναι οι δονήσεις τάσεις, κάμψης ή στρέψης των δεσμών των μακρομορίων. Η κατάσταση χαρακτηρίζεται ως *άμορφη ή υαλώδης κατάσταση (glassy or amorphous state)*. Άλλα πολυμερή, κυρίως οι πολυολεφίνες, κρυσταλλώνονται αρκετά εύκολα με σαφώς καθορισμένη μορφολογία, την *κρυσταλλική κατάσταση (crystalline state)*. Το γραμμικό πολυαιθυλένιο είναι ένα από αυτά, αφού από διαλύματα του μπορούν να ληφθούν τέλειοι μονοκρύσταλλοι. Όμως ακόμη και το πολυαιθυλένιο στις περισσότερες εφαρμογές, εξαιτίας της ταχύτητας με την οποία μορφοποιείται, λαμβάνει μια ενδιάμεση κατάσταση την *ημικρυσταλλική (semi crystalline state)*.

Το πρώτο μοντέλο κρυστάλλωσης ήταν το μοντέλο θυσανωτού μικκυλίου (fringe micelle model) όπως φαίνεται στο (σχήμα 2.22) που ακολουθεί.



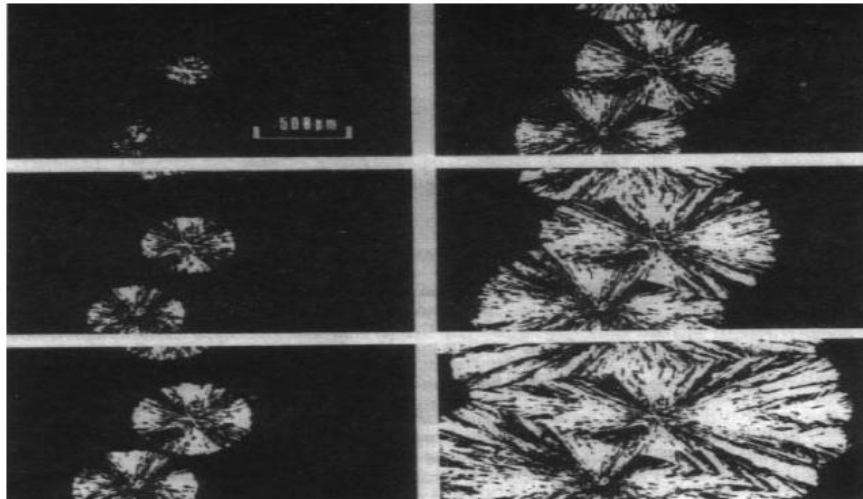
Σχήμα 2.22: Μοντέλο θυσανωτού μικκυλίου

Τυπικές διαστάσεις των μικροκρυσταλλιτών είναι 5-50 nm, σημαντικά μικρότερες δηλαδή από τις διαστάσεις μιας μακροαλύσου, το μήκος της οποίας είναι δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο. Έτσι, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ένα μακρομόριο περιφέρεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές, ξανά άμορφες περιοχές κ.ο.κ. Το μοντέλο αυτό σήμερα έχει εγκαταλειφθεί λόγω του απίθανου της απότομης αλλαγής πυκνότητας του πολυμερούς από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή στα όρια κρυσταλλιτών – μικκυλίων. Το μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι το μοντέλο της *αναδιπλούμενης μακροαλύσου*. Η κρυσταλλογραφία των πολυμερών είναι στην ουσία η ίδια με την κρυσταλλογραφία των μικρών μορίων. Η έννοια του μοναδιαίου κελιού (unit cell) και των κρυσταλλογραφικών συστημάτων είναι η ίδια, όπως και για τα μικρά μόρια. Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται το μοναδιαίο κελί του πολυαιθυλενίου, το οποίο είναι ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με διαστάσεις αξόνων όπως δείχνει το (Σχήμα 2.23) και με γωνίες $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



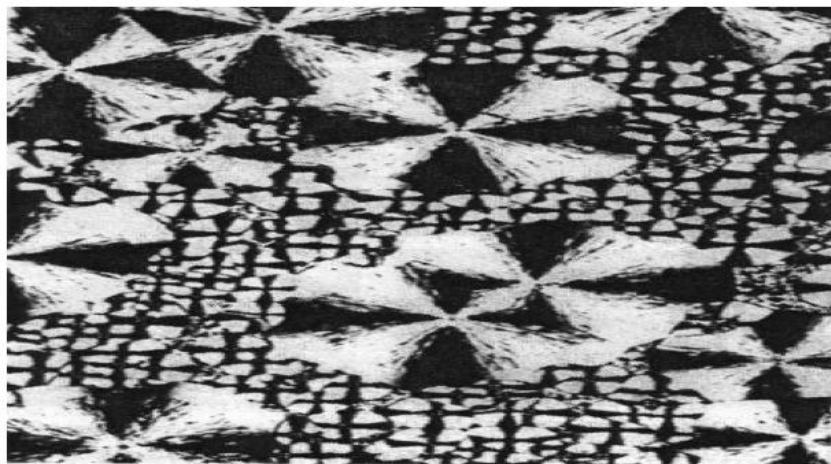
Σχήμα 2.23 Το μοναδιαίο κελί του πολυαιθυλενίου.

Κατά την κρυστάλλωση των πολυμερών από διαλύματα τους οι κρυσταλλίτες ακολουθούν επικαθήμενων φυλλιδίων, σαν αυτή που φαίνεται στο (σχήμα 2.24) που ακολουθεί, και φέρει απλές άλυσους. Αλλά και η ίδια η μακροάλυσος μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διαφορετικές μορφολογίες. Ιδιαίτερη όμως σημασία είναι η μορφολογία των πολυμερών που κρυσταλλώνονται από το τήγμα τους (καθαρό πολυμερές, όχι διάλυμα). Και σε αυτή την περίπτωση συστάδες φυλλιδίων τυπικού πάχους 10 nm παρατηρούνται διασπαρμένες καθ' όλο τον όγκο του δείγματος του πολυμερούς. Η συχνότητα αυτών των συστάδων είναι φυσικά συνάρτηση του βαθμού κρυσταλλικότητας του δείγματος, ο οποίος με τη σειρά του εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες κρυστάλλωσης όσο και από τη φύση της μακροαλύσου. Η μορφολογία που ακολουθείται, όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται από το τήγμα του, είναι εκείνη της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης (spherulitic growth). Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από τα κέντρα εμπυρήνωσης σε δομές που αναφέρονται σαν σφαιρουλίτες. Οι σφαιρουλίτες αυξάνουν μέχρις ότου το μέτωπο τους συναντήσει το μέτωπο γειτονικών σφαιρουλιτών. Γενικά οι σφαιρουλίτες είναι διαφορετικού μεγέθους από βαθμού κρυσταλλικής τελειότητας και τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού. Ο ρόλος των σφαιρουλιτών στα πολυμερή είναι αναλόγως του ρόλου των κρυσταλλικών κόκκων (grains) στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα. Η δυνατότητα έλεγχου, λοιπόν αυτών των μορφολογιών είναι μεγάλης σημασίας για το μηχανικό που ασχολείται με κατεργασίες πολυμερών. (Σχήμα 2.24).



Σχήμα 2.24: Δημιουργία σφαιρουλιτών.

Από μακροσκοπική άποψη, η ανάπτυξη των σφαιρουλιτών μελετείται με την βοήθεια διασταυρούμενων πολωτών. Στο (Σχήμα 2.25) που ακολουθεί φαίνεται ότι οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται με κανονική σφαιρική συμμετρία. Στα τελευταία όμως στάδια, καθώς οι σφαιρουλίτες συγκρούονται, αναπτύσσονται ακανόνιστα και καταλαμβάνουν όλον τον όγκο του πολυμερούς. Επίσης φαίνεται ότι οι σφαιρουλίτες συνίσταται από φυλλίδια (Lamellae), τα οποία αυξάνουν ακτινωτά από ένα κεντρικό πυρήνα. Κοντά στο πυρήνα τα φυλλίδια είναι σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους. Όσο όμως απομακρύνονται από τον πυρήνα αποκλίνουν, στρέφονται και διακλαδώνονται για να σχηματίσουν τη συνολική δομή, που είναι ο ακτινικά συμμετρικός σφαιρουλίτης.



Σχήμα 2.25: Ακτινικά συμμετρικός σφαιρουλίτη

2.8. Παραγωγή και κατεργασία πολυμερών

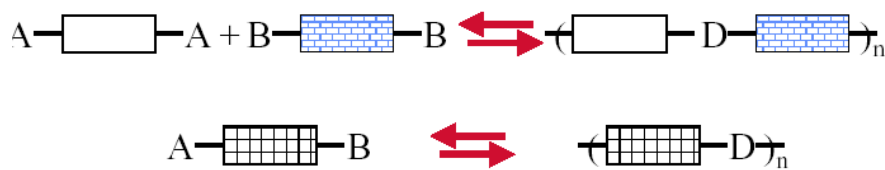
Τα μεγάλα μακρομόρια των εμπορικά χρήσιμων πολυμερών πρέπει να συντεθούν από ουσίες που περιέχουν μικρότερα μόρια, σύμφωνα με μια διαδικασία που λέγεται πολυμερισμός. Επιπλέον, οι ιδιότητες ενός πολυμερούς μπορούν να τροποποιηθούν και να ενισχυθούν με τη συμμετοχή πρόσθετων υλικών

2.8.1. Σύνθεση πολυμερών

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την μετατροπή μονομερών μορίων σε πολυμερή καλείται ως γνωστό πολυμερισμός. Δυο ενδιαφέρουσες μέθοδοι είναι:

- η μέθοδος της βηματικής ανάπτυξης (step growth) (Σχημα 2.26) και
- η μέθοδος της προσθήκης (addition) (Σχημα 2.27).

Πολυμερισμός βηματικής ανάπτυξης χρησιμοποιείται για μονομερή με δραστικές ομάδες όπως : -OH, -COOH, COCL, κτλ και είναι κανονικά, αλλά όχι πάντα, μια διάδοχη αντιδράσεων συμπύκνωσης. Επομένως η πλειονότητα των μονομερών που σχηματίζονται με αυτό το τρόπο διαφέρουν ασθενώς από τα γνήσια μονομερή, διότι ένα μικρό μόριο εξαλείφεται στην αντίδραση.



Σχημα 2.26: Πολυμερισμός βηματικής ανάπτυξης.

Οι πολυμερισμοί προσθήκης είναι αλυσιδωτές αντιδράσεις που μετατρέπουν τα μονομερή σε πολυμερή, διεγείροντας το άνοιγμα διπλού δεσμού με ένα διεγέρτη ιοντικό ή μια ελεύθερη ρίζα. Το προϊόν έχει την ίδια χημική σύνθεση με το αρχικό.



Σχημα 2.27: Πολυμερισμός προσθήκης

2.8.1.1. Δραστηκότητα πολυμερών

- Μονοδραστικά μονομερή δίνουν προϊόντα μικρού μοριακού βάρους .
- Διδραστικά μονομερή δίνουν γραμμικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους .
- Πολυδραστικά μονομερή ή διδραστικά και πολυδραστικά μονομερή δίνουν πολυμερή πλέγματος ή διακλαδωμένα πολυμερή.

ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ :

- 1) Η αμινομάδα -NH₂- συμπεριφέρεται ως μονοδραστική κατά την παραγωγή πολυαμιδίων , ενώ κατά την παραγωγή πολυαμιδίων συμπεριφέρεται ως διδραστική.
- 2) Ορισμένα πολυδραστικά μονομερή δίνουν μερικές φορές γραμμικά μόρια αντί πλεγμάτων.

2.8.1.2. Αντιδράσεις πολυμερισμού

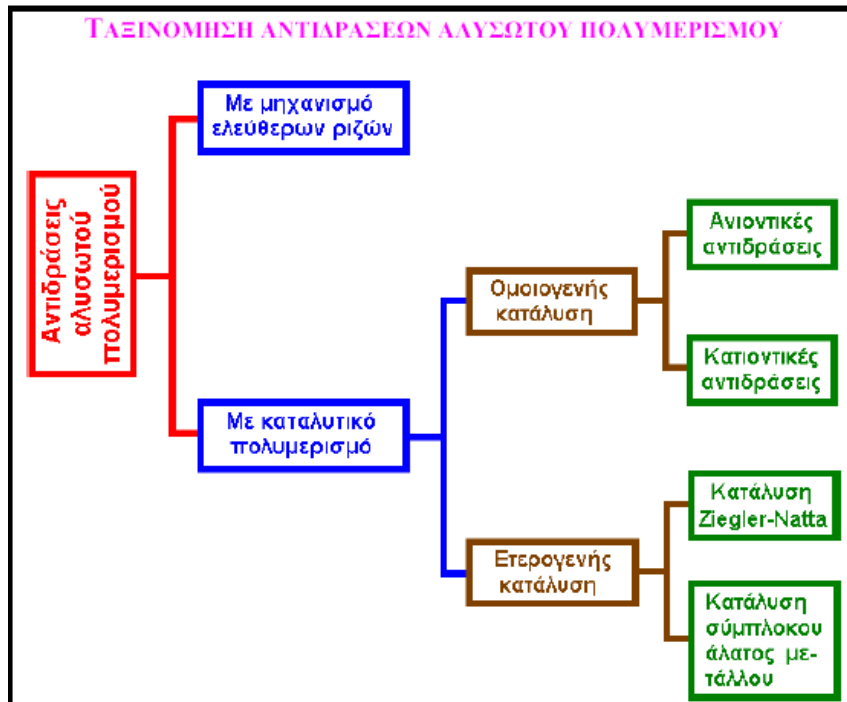
Ο Flory στηριζόμενος στο μηχανισμό της κινητικής διάφορων πολυμερισμών πρότεινε τη διάκριση σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

- 1) *Σταδιακός*: Ο σταδιακός πολυμερισμός συντελείται με αντίδραση μεταξύ δυο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές. Γενικά τα χαρακτηριστικά του συνοψίζονται ως εξής :
 - I. Ο σταδιακός πολυμερισμός προχωράει κατά βήματα. Την κάθε χρονική στιγμή πρακτικά όλα τα μόρια του μίγματος στον αντιδραστήρα συμμετέχουν στον πολυμερισμό .
 - II. Η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται ταχύτατα.
 - III. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνει συνεχώς με την έκταση της αντίδρασης.
 - IV. Ο χρόνος επηρεάζει τόσο την έκταση της αντίδρασης όσο και το μέσο μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς .

ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Διακρίνουμε δυο είδη αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού :

- *Άμεσες αντιδράσεις*: Λαμβάνουν χώρα μεταξύ μονομερών με ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους χωρίς απαίτηση ειδικής ενεργοποίησης τους ή παρουσίας ειδικών μέσων.
 - *Έμμεσες αντιδράσεις*: Λαμβάνουν χώρα μεταξύ μονομερών που δεν έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες ή μπορεί να έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες, οι οποίες όμως δεν μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους παρά μόνο μετά από ειδική ενεργοποίηση τους ή παρουσία ειδικών μέσων.
- 2) *Αλυσωτός*: Ο αλυσωτός πολυμερισμός προαπαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο είναι μια ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν ή ένα ανιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με την διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθενται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς σχηματισμό του υψιπολυμερούς σε χρόνο της τάξης του ενός δευτερόλεπτου (Σχημα 2.28). Γενικά τα χαρακτηριστικά του συνοψίζονται ως εξής :
 - I. Η αντίδραση λαβαίνει χώρα με την προσθήκη μονομερούς στην αυξανόμενη άλυσω.
 - II. Στον αλυσωτό πολυμερισμό η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται βραδέως.
 - III. Το μοριακό βάρος του λαμβανόμενου πολυμερούς είναι ανεξάρτητο της έκτασης της αντίδρασης και συνήθως πολύ υψηλό .
 - IV. Ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης και όχι το μοριακό βάρος του πολυμερούς .
 - V. Στον αντιδραστήρα είναι παρόντα μονομερή και υψιπολυμερή .
 - VI. Κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό παρατηρούνται πολύ συχνά παράπλευρες αντιδράσεις.



Σχήμα 2.28: Ταξινόμηση αντιδράσεων αλυσωτού πολυμερισμού

ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ: Σε αντίθεση με τον ομοιοπολυμερισμό την παραγωγή δηλαδή πολυμερών με μια μόνο δομική μονάδα, είναι εφικτή και ανάμειξη με φυσικό τρόπο δυο ομοπολυμερών. Το υποπροϊόν αυτής της διαδικασίας είναι ότι αντί να προκύπτει ο συνδυασμός των επιθυμητών ιδιοτήτων συχνά προκύπτουν προϊόντα όπου υπερτονίζονται οι κατώτερες ιδιότητες των αντιδρώντων. Μια εναλλακτική προσέγγιση είναι ο σχηματισμός μακρομορίων περιεχόντων περισσότερα από ένα μονομερή. Επιλέγοντας δυο ή περισσότερα μονομερή Α, Β παίρνουμε προϊόντα που εμφανίζουν συχνά τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων των μητρικών ομοπολυμερών.

2.8.1.3. Φύση μονομερών και δυνατοτήτων πολυμερισμού

- *Όμοια μονομερή:* Απαιτείται να φέρουν δυο ίδιες ή διαφορετικές δραστικές ομάδες που να μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους π.χ. αμινοξέα, υδροξυόξέα κτλ.
- *Διαφορετικά μονομερή:* Κάθε μονομερές που μετέχει στον πολυμερισμό πρέπει να φέρει όμοιες δραστικές ομάδες και οι δραστικές ομάδες του ενός μονομερούς να μπορούν να αντιδράσουν με τις δραστικές ομάδες του αλλού.
- *Διαδραστικά μονομερή :* Έχουν δύο διαφορετικού είδους δραστικές ομάδες που αντιδρούν μεταξύ τους και οδηγούν τις αντιδράσεις.

2.8.1.4. Κυριότερες τεχνικές διεξαγωγής πολυμερισμού.

Οι κυριότερες τεχνικές μπορούν να χωριστούν σε:

- *Πολυμερισμός μάζας (Bulk polymerization):* Η αντίδραση, σταδιακή ή αλυσιδωτή, πραγματοποιείται σε μάζα καθαρού μονομερούς σε υγρή κατάσταση. Είναι η παλαιότερη μέθοδος πολυμερισμού, με μικρές απαιτήσεις εγκαταστάσεις.

- *Πολυμερισμός διαλύματος:* Η αντίδραση πραγματοποιείται σε ομοιογενές μίγμα μονομερούς-διαλυτή. Εφαρμόζεται ευρέως στην περίπτωση σταδιακών αντιδράσεων. Στην περίπτωση αλυσιδωτών αντιδράσεων, προσοχή πρέπει να δίνεται στην επιλογή του κατάλληλου διαλυτή.
- *Πολυμερισμός αιωρήματος:* Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε διφασικό σύστημα υγρών. Το μονομερές είναι η διάσπαρτη φάση και φέρεται, υπό μορφή σταγονιδίων, σε νερό ή υδάτινο διάλυμα. Το πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση.
- *Πολυμερισμός γαλακτώματος:* Ο πολυμερισμός διεξάγεται σε διφασικό σύστημα, στο οποίο το μονομερές βρίσκεται υπό την μορφή γαλακτώματος σε υδάτινη φάση. Μετά το πέρας της αντιδράσεως, το πολυμερές προϊόν παραλαμβάνεται υπό μορφή γαλακτώματος.

Η παραγωγή πολυμερικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις:

- I. Παραγωγή πολυμερούς σε αντιδραστήρες από τα αντίστοιχα μονομερή, χρησιμοποιώντας μια από τις ανωτέρω τεχνικές πολυμερισμού.
- II. Ανάμιξη του πολυμερούς με διάφορα προσθετά για βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του.
- III. Μορφοποίηση του τελικού προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα.

2.8.2. Πρόσθετα των πολυμερών

Οι περισσότερες ιδιότητες των πολυμερών που αναφέρθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου, είναι ενδογενείς των συστημάτων, δηλαδή χαρακτηριστικές ή θεμελιώδεις για ένα συγκεκριμένο πολυμερές. Πολλές από αυτές της ιδιότητες σχετίζονται και ελέγχονται από τη μοριακή δομή. Πολλές φορές, όμως, είναι απαραίτητο να τροποποιηθούν οι μηχανικές, χημικές και φυσικές ιδιότητες σε ένα πολύ υψηλότερο βαθμό από ότι είναι δυνατό μέσω της απλής αλλαγής της θεμελιώδους μοριακής δομής. Εισάγονται ξένες ουσίες που καλούνται *πρόσθετα*, με σκοπό να ενισχύσουν ή να τροποποιήσουν πολλές από αυτές τις ιδιότητες, και συνεπώς να αποδώσουν ένα πιο ικανό στη χρήση πολυμερές. Τυπικά πρόσθετα περιλαμβάνουν πληρωτικά υλικά, πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές, χρωστικές και επιβραδυντικά ανάφλεξης.

2.8.3. Πληρωτά μέσα

Τα πληρωτικά υλικά προστίθενται στα πολυμερή περισσότερο για να βελτιώσουν την αντοχή στον εφελκυσμό και τη συμπίεση, την αντοχή στην εκτριβή, την δυσθραυστότητα, τη θερμική σταθερότητα, τη σταθερότητα στις διαστάσεις, και άλλες ιδιότητες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σαν πληρωτικά μέσα σωματιδιακής υφής περιλαμβάνουν το ξυλάλευρο, (πολύ λεπτά αλεσμένη σκόνη από πριονίδι), τη λεπτοκονιοποιημένη silica και την άμμο, το γυαλί, τον τάλκη, τον ασβεστόλιθο, ακόμη και μερικά συνθετικά πολυμερή.

Οι διαστάσεις των σωματιδίων κυμαίνονται από 10 nm μέχρι μακροσκοπικές διαστάσεις. Επειδή αυτά τα φθηνά υλικά αντικαθιστούν κάποιο μέρος του όγκου του πιο ακριβού πολυμερούς, το κόστος του τελικού προϊόντος μειώνεται.

2.8.4. Πλαστικοποιητές

Η ευκαμψία, η ολκιμότητα και η δυσθραυστότητα ενός πολυμερούς μπορεί να βελτιωθεί με τη βοήθεια πρόσθετων ουσιών που ονομάζονται πλαστικοποιητές. Η παρουσία τους επίσης παράγει μείωση της σκληρότητας και της ακαμψίας. Οι πλαστικοποιητές γενικά είναι υγρά που έχουν χαμηλή τάση ατμών και χαμηλό μοριακό βάρος. Τα μικρά μόρια των πλαστικοποιητών καταλαμβάνουν θέσεις μεταξύ των μεγάλων πολυμερών αλυσίδων, αυξάνοντας αποτελεσματικά την απόσταση μεταξύ των αλυσίδων και μειώνοντας τους δευτερογενείς διαμοριακούς δεσμούς. Οι πλαστικοποιητές συνήθως χρησιμοποιούνται σε πολυμερή που είναι ψαθυρά λόγω της δομής τους σε θερμοκρασία δωματίου, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο και μερικά από τα οξικά συμπολυμερή. Στην πραγματικότητα, ο πλαστικοποιητής χαμηλώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, έτσι ώστε σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που απαιτούν κάποιο βαθμό ευκαμψίας και ολκιμότητας. Οι εφαρμογές αυτές περιλαμβάνουν λεπτά φύλλα ή φιλμ, σωλήνες, αδιάβροχα καλύμματα.

2.8.5. Σταθεροποιητές

Μερικά πολυμερή υλικά, κάτω από κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, υποβάλλονται σε ταχεία φθορά, με όρους μηχανικής ακεραιότητας, γενικά. Πιο συχνά, η φθορά αυτή, είναι αποτέλεσμα επίδρασης από το φως, και ειδικά την υπεριώδη ακτινοβολία και επίσης από την οξείδωση. Η υπεριώδης ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τους ομοιοπολικούς δεσμούς που βρίσκονται κατά μήκος της μοριακής αλυσίδας και προκαλεί το σπάσιμο ορισμένων από αυτούς, το οποίο μπορεί επίσης να έχει σε κάποιο βαθμό, σαν αποτέλεσμα και το σχηματισμό διασταυρώσεων. Η φθορά λόγω οξείδωσης είναι συνέπεια της χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ ατόμων οξυγόνου και των μορίων του πολυμερούς. Τα πρόσθετα που αναστέλλουν αυτές τις διαδικασίες φθοράς, ονομάζονται σταθεροποιητές.

2.8.6. Χρωστικές

Οι χρωστικές αποδίδουν ένα συγκεκριμένο χρώμα στο πολυμερές. Μπορούν να προστεθούν με τη μορφή είτε βαφών είτε χρωστικών διασποράς (pigments). Τα μόρια σε μια βαφή ουσιαστικά διαλυτοποιούνται και γίνονται μέρος της μοριακής δομής του πολυμερούς. Οι χρωστικές διασποράς είναι υλικά πλήρωσης τα οποία δεν διαλυτοποιούνται, αλλά παραμένουν σε μια διαφορετική φάση. Συνήθως έχουν μέγεθος μικρών σωματιδίων, είναι διαφανή και έχουν δείκτη διάθλασης παρόμοιο με εκείνο του μητρικού πολυμερούς. Μερικά από αυτά μπορούν μαζί με το χρώμα, να αποδίδουν και ημιδιαφάνεια στο πολυμερές.

2.8.7. Επιβραδυντές ανάφλεξης

Η ευφλεκτότητα των πολυμερών υλικών είναι ένα μεγάλο ζήτημα που απασχολεί, ειδικά στην κατασκευή των υφασμάτων και των παιδικών παιχνιδιών. Τα περισσότερα πολυμερή είναι εύφλεκτα στην καθαρή μορφή τους. Εξαιρέσεις περιλαμβάνουν εκείνα που περιέχουν σημαντικό ποσοστό χλωρίου ή και φθορίου, όπως το πολυβινυλοχλωρίδιο, και το πολυτετραφθοροαιθυλένιο. Η αντίσταση στην ανάφλεξη των υπολοίπων εύφλεκτων πολυμερών μπορεί να ενισχυθεί με πρόσθετες ουσίες που ονομάζονται επιβραδυντές ανάφλεξης. Τα επιβραδυντικά αυτά, μπορούν να λειτουργούν παρεμβαίνοντας στη διαδικασία της ανάφλεξης μέσω της αέριας φάσης, ή εκκινώντας μια χημική αντίδραση που τοπικά προκαλεί ψύξη της περιοχής ανάφλεξης και αναστολή της καύσης.

2.8.8. Τεχνικές μορφοποίησης πολυμερών

Στη μορφοποίηση των πολυμερών υλικών χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία από διαφορετικές τεχνικές. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για ένα συγκεκριμένο πολυμερές εξαρτάται από ορισμένους παράγοντες:

1. εάν το υλικό είναι θερμοπλαστικό ή θερμοσκληρυνόμενο
2. εάν είναι θερμοπλαστικό, η θερμοκρασία αποσκλήρυνσης,
3. η ατμοσφαιρική σταθερότητα του υλικού που θα μορφοποιηθεί και
4. η γεωμετρία και το μέγεθος του τελικού προϊόντος.

Υπάρχουν πολλές ομοιότητες μεταξύ αυτών των τεχνικών και εκείνων που χρησιμοποιούνται για την κατεργασία των μετάλλων και των κεραμικών. Η κατεργασία των πολυμερών υλικών συνήθως γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και συχνά με την επιβολή πίεσης. Τα θερμοπλαστικά εάν είναι άμορφα, μορφοποιούνται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, ενώ εάν είναι κρυσταλλικά σε θερμοκρασίες ανώτερες του σημείου τήξης τους. Η πίεση που επιβάλλεται, πρέπει να διατηρηθεί όσο το υλικό ψύχεται, έτσι το μορφοποιημένο τεμάχιο να διατηρήσει το σχήμα του. Ένα σημαντικό οικονομικό όφελος από τη χρήση θερμοπλαστικών είναι ότι μπορούν να ανακυκλωθούν. Άχρηστα θερμοπλαστικά τεμάχια μπορούν να επανατακούν και να επαναμορφοποιηθούν σε νέα σχήματα.

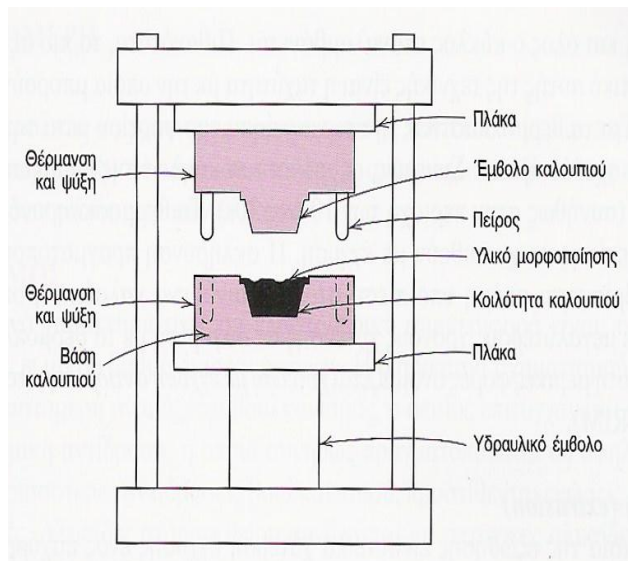
Η *χύτευση σε καλούπι* είναι η συνηθέστερη μέθοδος για τη μορφοποίηση των πλαστικών πολυμερών. Μεταξύ των διάφορων τεχνικών χύτευσης που χρησιμοποιούνται, περιλαμβάνεται η συμπίεση, η μεταφορά, η εμφύσηση, η έγχυση και η εξώθηση. Για κάθε μια από αυτές, μια ποσότητα λεπτά τεμαχισμένου ή κονιορτοποιημένου πολυμερούς υποχρεώνεται σε υψηλή θερμοκρασία και υπό πίεση, να περάσει μέσα από μια κοιλότητα καλουπιού, να την γεμίσει και να πάρει ο σχήμα της.

2.8.9. Χύτευση με συμπίεση και μεταφορά (Compression and transfer molding)

Για την χύτευση με συμπίεση και μεταφορά, τα κατάλληλα ποσά ενός πολυμερούς, επιμελώς αναμεμιγμένου με τα αναγκαία πρόσθετα, τοποθετείται ανάμεσα σε αρσενικά και θηλυκά τμήματα ενός καλουπιού, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Και τα δυο τμήματα του καλουπιού θερμαίνονται. Όμως μόνο το ένα μπορεί να μετακινηθεί. Το καλούπι κλείνει, και εφαρμόζεται θερμότητα και πίεση, τα οποία βοηθούν το πλαστικό υλικό να γίνει ιξώδες και να συμμορφωθεί με

το σχήμα του καλουπιού. Πριν τη χύτευση, τα ακατέργαστα υλικά μπορούν να αναμιχθούν και να πιεστούν εν ψυχρώ σε ένα δίσκο, ο οποίος ονομάζεται προφόρμα. Η προθέρμανση της προφόρμας προκαλεί μείωση του χρόνου χύτευσης και της πίεσης, επιμηκύνει το χρόνο ζωής της μήτρας, και δημιουργεί ένα πιο ομοιόμορφο τελικό κομμάτι. Αυτή η τεχνική της χύτευσης χρησιμοποιείται στην κατεργασία των θερμοπλαστικών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Όμως, η χρήση της με τα θερμοπλαστικά είναι πιο χρονοβόρα και δαπανηρή.

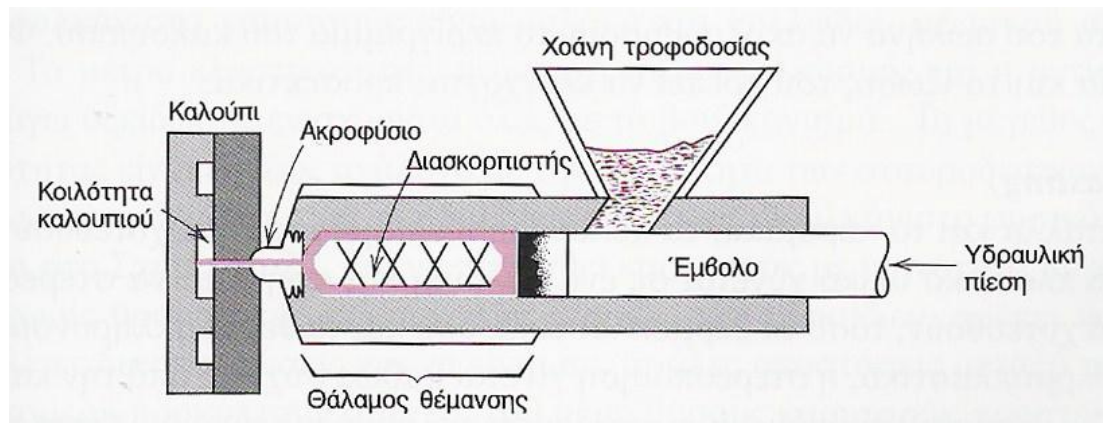
Στη χύτευση με μεταφορά, που είναι μια παραλλαγή της χύτευσης με συμπίεση, τα στερεά συστατικά πρώτα τήκονται σε ένα θερμαινόμενο θάλαμο αποτύπωσης. Καθώς το τηγμένο υλικό εγχύεται μέσα στο θάλαμο του καλουπιού, η πίεση μεταδίδεται ομοιόμορφα επάνω σε όλες τις επιφάνειες. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται μετα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και για τεμάχια με σύνθετη γεωμετρία.



Σχήμα 2.29: Σχηματικό διάγραμμα μιας συσκευής χύτευσης με συμπίεση.

2.8.10. Χύτευση με έγχυση

Το ανάλογο της χύτευσης με μήτρα (die casting) των μετάλλων στα πολυμερή, είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική για την κατεργασία των θερμοπλαστικών υλικών. Η κατάλληλη ποσότητα τεμαχισμένου υλικού τροφοδοτείται μέσω ενός χωνιού τροφοδοσίας μέσα σε ένα κύλινδρο μέσω της κίνησης ενός εμβόλου. Το φορτίο πιέζεται προς ένα θερμαινόμενο θάλαμο, όπου το θερμοπλαστικό υλικό τήκεται με σκοπό να σχηματίσει ένα παχύρευστο υγρό. Στη συνέχεια, το τηγμένο πλαστικό ωθείται, πάλι με κίνηση εμβόλου μέσω ενός ακροφύσιου μέσα στην εγκλεισμένη κοιλότητα του καλουπιού. Η πίεση διατηρείται μέχρι να στερεοποιηθεί το υλικό. Το πιο αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό αυτής της τεχνικής είναι η ταχύτητα με την οποία μπορούν να παραχθούν τα τεμάχια.



Σχήμα 2.30: Σχηματικό διάγραμμα μιας συσκευής χύτευσης με έγχυση.

2.8.11. Εξώθηση (Extrusion)

Η διαδικασία της εξώθησης είναι απλά χύτευση έγχυσης ενός παχύρρευστου θερμοπλαστικού μέσω μιας μήτρας με ανοικτό άκρο. Ένα έμβολο, προωθεί το τεμαχισμένο υλικό μέσω ενός θαλάμου, το οποίο διαδοχικά συμπιέζεται, τήκεται και μορφοποιείται μέσα σε ένα συνεχές φορτίο ιξώδους υγρού. Η εξώθηση πραγματοποιείται καθώς η τηγμένη αυτή μάζα ωθείται μέσω ενός ακροφύσιου μήτρας. Η στερεοποίηση του εξωθημένου επιμήκους σώματος επιτυγχάνεται με εμφύσηση αέρα, ή με ψεκασμό νερού, αμέσως πριν περάσει μέσα από ένα κινητό μεταφορέα. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα προσαρμοσμένη ώστε να παράγει συνεχή επιμήκη τεμάχια με σταθερές γεωμετρίες διατομής, για παράδειγμα, ράβδους, σωλήνες, μάνικες, φύλλα και λεπτά νήματα.

2.8.12. Χύτευση με έμφυση (Blow molding)

Κατά αυτήν την διαδικασία και για την παραγωγή πλαστικών δοχείων αρχικά εξωθείται ένα ακατέργαστο κομμάτι πολυμερούς, ή ένα επίμηκες κομμάτι από πολυμερή σωλήνα. Ενώ είναι ακόμη σε ημιτηγμένη κατάσταση, το ακατέργαστο τεμάχιο του πολυμερούς τοποθετείται σε ένα καλούπι δυο τεμαχίων που έχει το επιθυμητό σχήμα του δοχείου. Το κούφιο τεμάχιο σχηματίζεται εμφυσώντας αέρα, ή ατμό υπό πίεση μέσα στο τεμάχιο, υποχρεώνοντας τα τοιχώματα του σωλήνα να ακολουθήσουν το περίγραμμα του καλουπιού. Η θερμοκρασία και το ιξώδες του υλικού πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά.

2.9. Μοριακό βάρος πολυμερών

Μοριακό βάρος αποκαλούμε τη μάζα ενός μορίου σε σύγκριση με τη μάζα ενός ατόμου του ισοτόπου του άνθρακα και συγκεκριμένα ο αριθμός που δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα του μορίου από το 1/12 της μάζας του ¹²C. Ωστόσο το μοριακό βάρος στα πολυμερή παρουσιάζει κάποιες ιδιομορφίες. Τα πολυμερή του εμπορίου δεν αποτελούνται από μόρια με το ίδιο μοριακό βάρος, αλλά από ένα μίγμα μορίων με διαφορετικά μοριακά βάρη, δηλαδή έχουν μία κατανομή μοριακού βάρους. Αυτή η κατανομή καθορίζεται από τα εξής μέσα μοριακά βάρη:

- Μέσου Αριθμού (Number-Average) M_n
- Μέσου Βάρους (Weight-Average) M_w
- Μέσου z (z – Average) M_z
- Μέσου z+1 (z+1 – Average) M_{z+1}
- Εάν ο αριθμός των μορίων με μοριακό βάρος M_i είναι n_i , το ολικό βάρος του δείγματος είναι $\sum n_i M_i$ και ο ολικός αριθμός των μορίων είναι $\sum n_i$:

Ορισμός:

$$M_n = \frac{\sum M_i \cdot n_i}{\sum n_i} \quad (2.1)$$

Αυτό είναι το *μοριακό βάρος μέσου αριθμού (number-average)*. Εάν το κλάσμα βάρους του υλικού που έχει μοριακό βάρος M_i είναι w_i , έχουμε:

$$w_i = \frac{M_i \cdot n_i}{\sum M_i \cdot n_i} = \frac{M_i \cdot n_i}{W} = \frac{\text{weight of } M_i}{\text{total weight}} \quad (2.2)$$

$$n_i \cdot M_i = W \cdot w_i \quad (2.3)$$

Έτσι

$$n = W \cdot \frac{w_i}{M_i} \quad (2.4)$$

Και ο ορισμός του M_n γίνεται:

$$M_n = \frac{\sum M_i \cdot n_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i}\right)} \quad (2.5)$$

Άλλοι ορισμοί μέσω μοριακών βαρών είναι:

- Μοριακό βάρος μέσου βάρους (weight-average) :

$$M_w = \frac{\sum n_i \cdot (M_i)^2}{\sum M_i \cdot n_i} = \frac{\sum M_i \cdot w_i}{\sum w_i} \quad (2.6)$$

- Μοριακό βάρος μέσου z (z-average):

$$M_z = \frac{\sum n_i \cdot (M_i)^3}{\sum n_i \cdot (M_i)^2} = \frac{\sum w_i \cdot (M_i)^2}{\sum w_i \cdot M_i} \quad (2.7)$$

- Μοριακό βάρος z+1 (z+1 – average).

$$M_{z+1} = \frac{\sum n_i \cdot (M_i)^4}{\sum n_i \cdot (M_i)^3} = \frac{\sum w_i \cdot (M_i)^3}{\sum w_i \cdot (M_i)^2} \quad (2.8)$$

Για την πιο πιθανή κατανομή (Gaussian) έχουμε

$$w_i = \frac{M}{(M_n)^2} \exp\left(-\frac{M}{M_n}\right) dM \quad (2.9)$$

Αυτό είναι το κλάσμα βάρους του πολυμερούς με μοριακό βάρος $M \pm dM/2$. Έτσι, αντικαθιστώντας το άθροισμα με το ολοκλήρωμα παίρνουμε:

$$M_n = M_w / 2 = M_z / 3 = M_{z+1} / 4 \quad (2.10)$$

Ο λόγος M_w/M_n συχνά λέγεται *πολυδιασπαρτικότητα (polydispersity)*. Για τα περισσότερα πολυμερή του εμπορίου, $M_w \sim 10,000 - 400,000$. Η πολυδιασπαρτικότητα εξαρτάται από την μέθοδο πολυμερισμού.

PS:	$M_w/M_n \sim 2.5 - 4$
PP:	$M_w/M_n \sim 5 - 10$
PE:	$M_w/M_n \sim 5 - 30$
m-PE :	$M_w/M_n \sim 2$

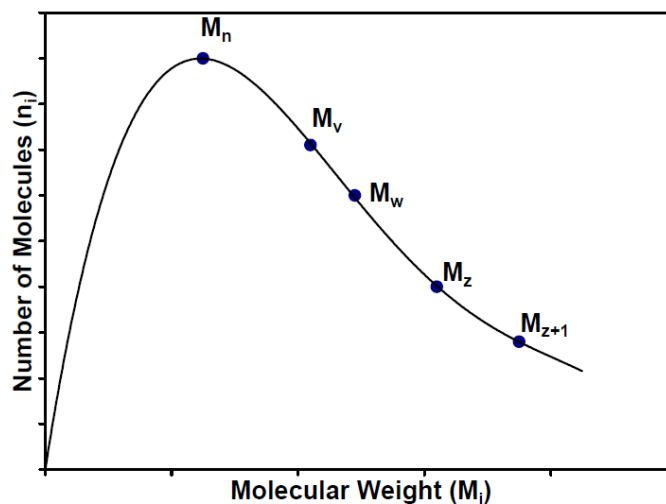
Μερικές φορές, το ιξώδες αραιού διαλύματος (dilute solution viscosity), ή, του πολυμερούς χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τα μοριακά βάρη

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{C \times \eta_0} = K \cdot M_u^\alpha$$

Όπου:

- η : ιξώδες διαλύματος
- η_0 : ιξώδες διαλύτη
- C : συγκέντρωση
- K, α : εμπειρικές σταθερές διαθέσιμες σε βιβλία
- M_u^α : μέσο μοριακό βάρος ιξώδους (viscosity-average molecular weight)

Στο σχήμα που ακολουθεί δείχνει μία τυπική κατανομή μοριακού βάρους και τη σημασία των διάφορων μοριακών βαρών. Η απλούστερη μέθοδος για να πάρουμε την κατανομή (MWD) βασίζεται σε μετρήσεις του ιξώδους αραιών διαλυμάτων, όπως το φυσικό ιξώδες (intrinsic viscosity).



Σχήμα 2.31: Διάγραμμα του μοριακού κλάσματος των μακρομορίων βαθμού πολυμερισμού (i) με το αντίστοιχο μοριακό βάρος M_i .

2.10. Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Glass transition) και σημείο τήξης (Melting point)

Τα πολυμερή υπάρχουν σε κρυσταλλική (ordered) ή άμορφη (random) κατάσταση. Για τα άμορφα υπάρχει μία θερμοκρασία που λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature), T_g , κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί π.χ. είναι σκληρό και δύσκαμπτο (hard and rigid). Τα κρυσταλλικά πολυμερή (crystalline polymers) επίσης έχουν T_g , αλλά αυτή η θερμοκρασία μετάπτωσης είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι κάτω από 0°C και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα (low mobility) της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι καλώς στοιβαγμένα (well-packed) στην κρυσταλλική τους μορφή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την ικανότητα των μορίων να σχηματίζουν τρισδιάστατες ιεραρχημένες διατάξεις. Τήκονται σε μια ειδική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης, T_m . Μία εμπειρική σχέση για τις δύο θερμοκρασίες μετάπτωσης είναι:

$$T_g/T_m=0.6 \quad (2.11)$$

Αυξημένη κρυσταλλικότητα σε ένα πολυμερές σχετίζεται με αυξημένη αντοχή (strength) και μειωμένη διαφάνεια (transparency). Τα περισσότερα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή (opaque) λόγω της παρουσίας των κρυστάλλων.

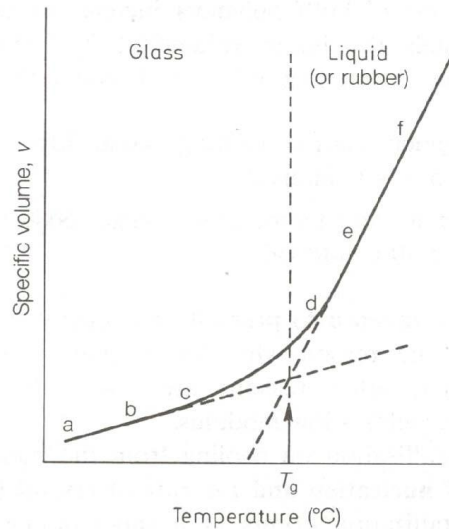
- Για ένα πραγματικό άμορφο πολυμερές, όπως το πολυστυρένιο, το σημείο τήξης δεν έχει σημασία.
- Τα περισσότερα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά (15 - 80%).

Η πυκνότητα των πολυμερών είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας όπως δείχνει ο Πίνακας 2.5.

Το T_g υπολογίζεται από πειραματικές παρατηρήσεις όγκου-θερμοκρασίας με ψύξη. Το Σχήμα 2.32 απεικονίζει την μέθοδο όπου ο ρυθμός διαστολής όγκου αυξάνεται με την θερμοκρασία γύρω από το T_g .

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΣΥΝΗΘΗ ΕΥΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΟΡΦΩΠΟΙΗΣΗΣ ($^\circ\text{C}$)
HDPE	-100	135	160 - 240
LDPE	-100	110	160 - 240
PP	-15	165	180 - 240
PVC	80	240	170 - 200
PS	100	-	180 - 240
Rubber	-70	35	90 - 110
PET	70	265	275 - 290
NYLON-66	40	265	275 - 290
NYLON-6	40	220	230 - 260
PMMA	115	-	200 - 250

Πίνακας 2.5: Οι θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων κοινών πολυμερών



Σχήμα 2.32: Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπολογίζεται από πείραμα όπου ο ειδικός όγκος (specific volume) μετριέται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό αργή ψύξη.

2.11. Ιδιότητες πολυμερών σε στερεά κατάσταση

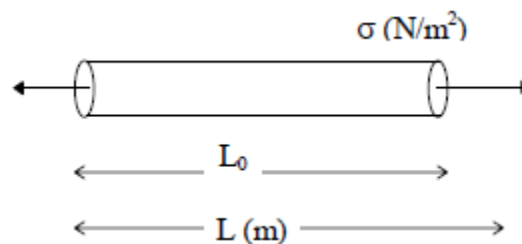
Η πιο γνωστή τεχνική για την μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δοκιμή του εφελκυσμού (tensile test). Εάν το πολυμερές συμπεριφέρεται καθαρά ελαστικά, τότε:

$$\begin{aligned} & \text{"τάση } \sigma \text{"} \propto \text{"παραμόρφωση } \varepsilon \text{"} \\ & \sigma = E \times \varepsilon \text{ (Νόμος του Hooke) } \quad (2.12) \end{aligned}$$

όπου,

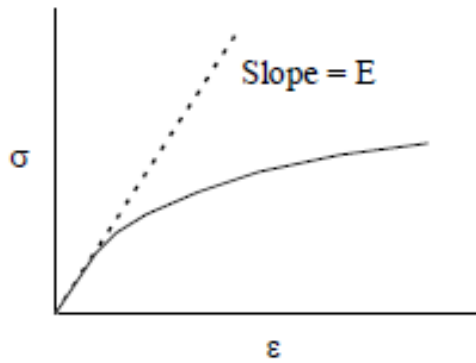
- E = μέτρο ελαστικότητας του Young και
- ε είναι η παραμόρφωση που ορίζεται σαν,

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.13)$$



Σχήμα 2.33: Πολυμερικό δείγμα σε εφελκυσμό

Έτσι οι μονάδες για το E είναι $\text{N/m}^2 = \text{Pa}$. Η κλίση σε διάγραμμα τάση-παραμόρφωση αντιπροσωπεύει το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο εφελκυσμού (tensile modulus, E) σε μικρές παραμορφώσεις όπου η συμπεριφορά είναι γραμμική και ο νόμος του Hooke ισχύει.

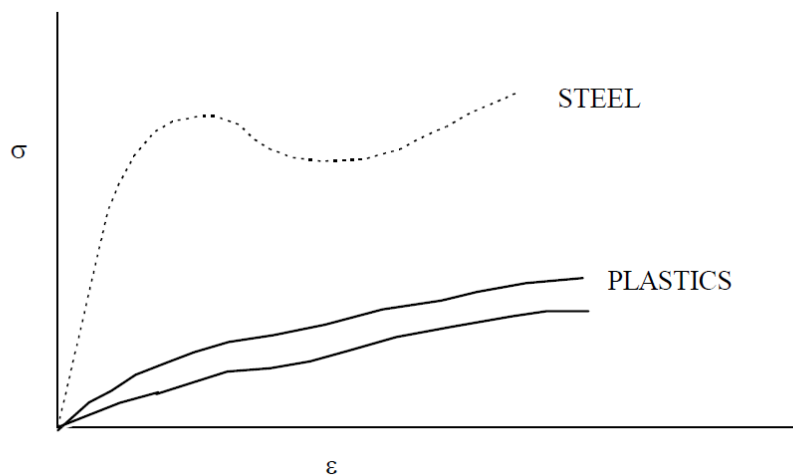


Σχήμα 2.34: Τυπική συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης πολυμερικού δείγματος.

Τυπικές τιμές για το μέτρο εφελκυσμού για πολυμερή δίνονται στον παρακάτω πίνακα σε GPa (Giga = 10^9).

LDPE	0.2 GPa
HDPE	1.0 GPa
NYLON-66	2.0 GPa
PVC	2.5 GPa
PS	3.4 GPa
Steel	210 GPa

Πίνακας 2.6: Τυπικές τιμές μέτρου εφελκυσμού πολυμερών



Σχήμα 2.35: Σύγκριση της αντοχής εφελκυσμού του σιδήρου με τα πλαστικά

Η αντοχή σιδήρου προέρχεται από τούς χημικούς δεσμούς, ενώ η χαμηλή αντοχή των πλαστικών από τις ασθενείς δυνάμεις συνάφειας (Van der Waals) μεταξύ των εμπλεκόμενων και σπειρωμένων μακριών αλυσίδων. Για να πάρουμε πλαστικά με μεγάλη αντοχή πρέπει να ευθυγραμίσουμε τις πολυμερικές αλυσίδες. Τότε οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα θα προσδώσουν την αντοχή. Απλό νήμα πολυαιθυλενίου έχει μέτρο αντοχής που ξεπερνάει αυτό του σιδήρου (260 GPa με 210 GPa). Προσανατολισμός των μοριακών αλυσίδων μπορεί να επιτευχθεί με ειδικές

διεργασίες, π.χ. εκβολή και ταυτόχρονη εξέλαση (τράβηγμα) των ινών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες έχουν χαμηλό βαθμό ευκινησίας, και αφού επιμηκυνθούν δεν μπορούν να συρρικνωθούν πάλι. Όμως η εκβολή σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους.

2.12. Μέτρο ελαστικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας

Χαρακτηρισμός μερικών πολυμερών του εμπορίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζεται στον πίνακα παρακάτω:

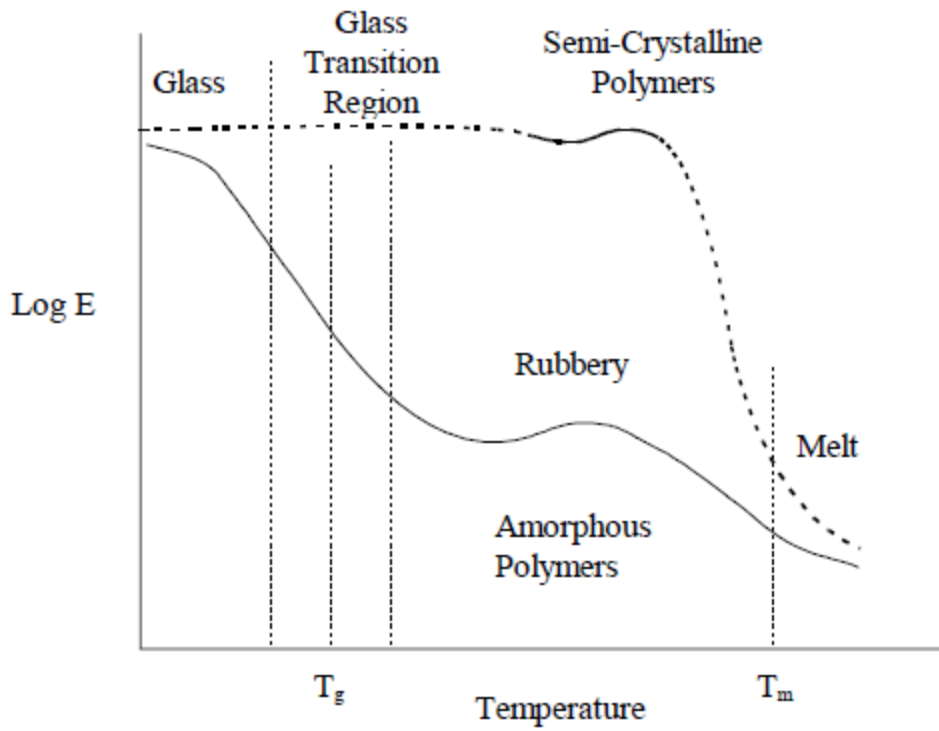
Πολυμερές	Ιδιότητες
PP	Σκληρό (tough)
PE	Εύκαμπτο(flexible), δερματώδες (leathery), HDPE πιο ανθεκτικό από το LDPE
PC	Σκληρό (tough), διαφανές (transparent)
PS	Σκληρό (tough), εύθραυστο (brittle), διαφανές(transparent)

Πίνακας 2.7: Χαρακτηρισμός μερικών πολυμερών του εμπορίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Καλύτερη ταξινόμηση γίνεται με αναφορά σε διάγραμμα του μέτρου ελαστικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Εύκολα μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

- Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από την κινητικότητα των αλυσίδων (none for glass, a lot for melt).
- Η κρυσταλλικότητα εμποδίζει την κινητικότητα των μορίων και καθιστά το πολυμερές πιο σκληρό.
- Το παρακάτω σχήμα δείχνει πέντε περιοχές ιξωδοελαστικότητας:
 1. Υαλώδης (Glass)
 2. Περιοχή υαλώδους μετάπτωσης (Glass transition region)
 3. Περιοχή σταθεροποίησης ελαστικότητας (Rubbery plateau)
 4. Περιοχή τήξης (Melting region)
 5. Περιοχή υγρού τήγματος (Liquid melt)
- Το T_g δεν είναι ένα συγκεκριμένο σημείο, αλλά μια περιοχή και υπολογίζεται με την μέτρηση της θερμικής χωρητικότητας (heat capacity), C_p , με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης *differential scanning calorimetry (DSC)*.
- Παίρνουμε το T_g σαν την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το υλικό θεωρείται ότι μπορεί να ρεύσει (flowable like a liquid).
- Το T_m έχει σημασία μόνο για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή.
- Κανόνας αντίχειρα (rule of thumb): T_g (Kelvin) \sim στην περιοχή $0.5T_m$ με $0.67T_m$.



Σχήμα 2.36: Το μέτρο ελαστικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου:

1. Κ.Παναγιώτου , "Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών", Θεσσαλονίκη 2000
2. Καραγιαννίδης Γ.,Σιδερίδου, "Χημεία πολυμερών", Θεσσαλονίκη 2006
3. Παντελής Ι., "Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά",Αθήνα 1996
4. Πετροπούλου Γ., "Συνθετικά υλικά", Αθήνα 1969
5. Μητσούλη Ε. Παπασπυρίδη , "Τεχνολογία πολυμερών"
6. Μητσούλη Ε., "Πολυμερή σύνθετα υλικά"
7. Octave Levenspiel, "Chemical reaction engineering", New York 1996
8. Joel R. Fried, "Polymer science and technology", New Jersey 1995
9. Herve Morand, "Polymer engineering",2001
10. Tadmor Z. and C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", Wiley, New York (1979). A wealth of information on extrusion, injection molding, etc., it includes just about every important reference on polymer processing till about 1978
11. O'Brien K.T., "Application of Computer Modeling for Extrusion and Other Continuous Polymer Processes", Hanser Publishers, Munich (1992)
12. Michaeli W., "Extrusion Dies", Hanser, Munich (1992)
13. Rauwendaal C., "Polymer Extrusion", Hanser, Munich (1986)
14. Hensen F., "Plastics Extrusion Technology", Hanser, Munich (1988)
15. Crawford R.J., "Plastics Engineering", Pergamon Press, New York (1987).
16. Morton- Jones D.H, "Polymer Processing", Chapman and Hall, New York, (1989)
17. Michaeli W., "Einfuehrung in die Kunststoffverarbeitung" (in German) Hanser, Munich, (1992)
18. Agassant J.-F., P. Avenas and J.Ph. Sergent, "La Mise en Forme des Matieres Plastiques", Tec-Doc (Lavoisier), Paris, (1986)
19. Birley A.W., B. Haworth and J. Batchelor, "Physics of Plastics", Hanser, New York, (1992)
20. Sperling L.H., "Introduction to Physical Polymer Science", Wiley, New York, (1992).
21. Corish P.J. (Editor), "Concise Encyclopedia of Polymer Processing and Applications", Pergamon Press, New York, (1992)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΡΕΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΤΗΓΜΑΤΩΝ

3.1.Εισαγωγή

Η *ρεολογία* είναι το πεδίο της επιστήμης που μελετά τη συμπεριφορά του ρευστού και την επαγόμενη από τη ροή παραμόρφωση. Τα τήγματα των πολυμερών υπόκεινται σε διατμητική παραμόρφωση, είναι ελαστικά και κολλώδη και οι παράμετροι ροής τους είναι άμεσα εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Το ιξώδες είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη παράμετρος κατά το προσδιορισμό της συμπεριφοράς των πολυμερών σε μια διαδικασία εκβολής. Καθώς στην πλειοψηφία των διαδικασιών εκβολής πολυμερών κυριαρχεί η εμφάνιση διατμητικών τάσεων. Το ιξώδες του τήγματος μετράται συνήθως με διατάξεις υπολογισμού διατμητικών παραμορφώσεων. Ωστόσο, υπάρχουν κατεργασίες πολυμερών όπως η μορφοποίηση με εμφύσηση (blow molding), η θερμοδιαμόρφωση και η ινοποίηση στις οποίες επικρατεί είτε η εμφάνιση διαμήκους παραμόρφωσης ή κατά κύριο λόγο η εμφάνιση διαμήκους και διατμητικής παραμόρφωσης. Επιπροσθέτως σε ορισμένα τήγματα πολυμερών παρατηρούνται και κάποια ελαστικά φαινόμενα κατά τη παραμόρφωση.

3.2.Βασικές αρχές της μηχανικής των ρευστών

Το ιξώδες αποτελεί την χαρακτηριστική ιδιότητα ενός ρευστού που αντιπροσωπεύει την αντίστασή του στη ροή. Είναι γνωστό ότι τα ρευστά παραμορφώνονται συνεχώς όταν υφίστανται την επίδραση των διατμητικών τάσεων. Οι σχέσεις που συνδέουν τις ιξώδεις τάσεις με τους αντίστοιχους ρυθμούς παραμόρφωσης των ρευστών ονομάζονται υλικές σχέσεις. Η μαθηματική έκφραση των σχέσεων αυτών σε συμβολισμό Gibbs είναι η εξής:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (3.1)$$

όπου:

- τ είναι ο δυαδικός ιξώδους τάσης και
- $\dot{\gamma}$ ο δυαδικός ρυθμού παραμόρφωσης.

Σε συμβολισμό δεικτών η σχέση (3.1) γράφεται :

$$\tau_{ij} = f(\dot{\gamma}_{ij}) \quad (3.2)$$

όπου τ_{ij} και $\dot{\gamma}_{ij}$ είναι οι συνιστώσες των δυαδικών τ και $\dot{\gamma}$. Η αναλυτική μορφή της σχέσης (3.1) εξαρτάται από τη φύση του ρευστού και για δεδομένο ρευστό είναι ορισμένη. Γενικά οι υλικές σχέσεις των ρευστών είναι αρκετά πολύπλοκες αλλά για τα συνήθη ρευστά είναι σχετικά απλές. Με βάση τη μορφή της υλικής σχέσης, τα ρευστά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες τα *Νευτωνικά* και τα *Μη Νευτωνικά*.

3.2.1. Νευτώνικά ρευστά

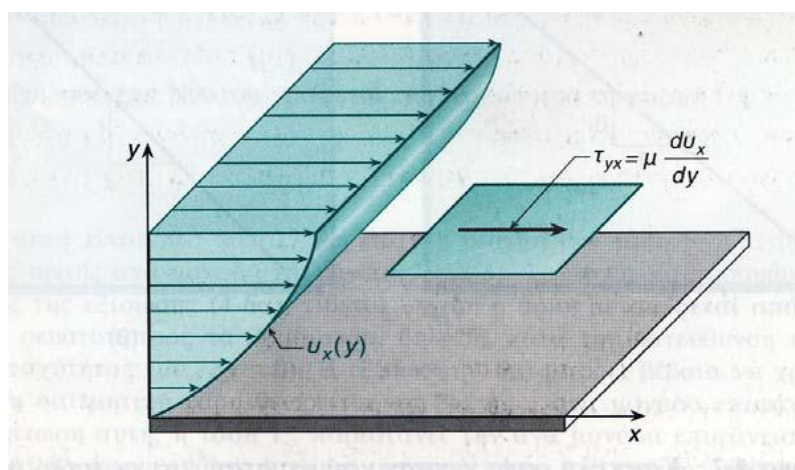
Νευτώνικά ονομάζονται τα ρευστά εκείνα στα οποία η εξάρτηση της ιξώδους τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού είναι γραμμική. Η απλούστερη μορφή υλικής σχέσης στην οποία υπακούουν τα νευτώνικά ρευστά είναι ο νόμος ιξώδους του Newton από όπου προέρχεται και η ονομασία τους. Γενικά νευτώνική συμπεριφορά εμφανίζουν τα αέρια, τα περισσότερα από τα συνήθη υγρά και τα διαλύματα ουσιών μικρού μοριακού βάρους. Τα πιο κοινά νευτώνικά ρευστά είναι το νερό και ο αέρας. Το χαρακτηριστικό των νευτώνικών ρευστών είναι ότι το ιξώδες αποτελεί για αυτά πραγματική ιδιότητα, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη μοριακή φύση και την κατάσταση (πίεση, θερμοκρασία) στην οποία βρίσκεται το ρευστό.

3.2.1.1. Νόμος ιξώδους του Newton

Νόμος ιξώδους του Newton ονομάζεται η υλική σχέση η οποία περιγράφει τη ρεολογική συμπεριφορά των νευτώνικών ρευστών στην ειδική περίπτωση στρωτής μονοδιάστατης ροής. Πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι στην περίπτωση αυτή ο λόγος της ιξώδους διατμητικής τάσης που αναπτύσσεται σε ένα σημείο του πεδίου ροής προς τον αντίστοιχο ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης είναι ίσος με το δυναμικό ιξώδες του ρευστού:

$$(Ιξώδης \text{ διατμητική τάση}) / (\text{Ρυθμός γωνιακής παραμόρφωσης}) = Ιξώδες \quad (3.3)$$

Ας θεωρήσουμε τη στρωτή ροή ενός νευτώνικού ρευστού το οποίο κινείται πάνω από μια ακίνητη επίπεδη πλάκα όπως στο Σχήμα 3.1 .



Σχήμα 3.1: Στρωτή και μονοδιάστατη ροή Νευτώνικού Ρευστού πάνω σε πλάκα.

Λόγω της ομοιόμορφης κατανομής της ταχύτητας $u_x(y)$ σε κάθε σημείο του πεδίου ροής αναπτύσσεται μια διατμητική τάση τ_{yx} η οποία σύμφωνα με τη σχέση (3.3) είναι ίση με το γινόμενο του ιξώδους μ επί τον τοπικό ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης $\dot{\gamma}_{yx}$, του ρευστού:

$$\tau_{yx} = \mu \cdot \dot{\gamma}_{yx} \quad (3.4)$$

Ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}_{yx}$ δίνεται από την εξίσωση:

$$\dot{\gamma}_{yx} = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (3.5)$$

η οποία για τη μονοδιάστατη x-ροή του Σχήματος 3.1 περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\dot{\gamma}_{yx} = \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (3.6)$$

Δηλαδή ο τοπικός ρυθμός γωνιακής παραμόρφωσης $\dot{\gamma}_{yx}$ του ρευστού είναι ίσος με την τοπική κλίση της καμπύλης $u_x(y)$ της ταχύτητάς του.

Λόγω της εξίσωσης (3.5) η εξίσωση (3.4) γράφεται:

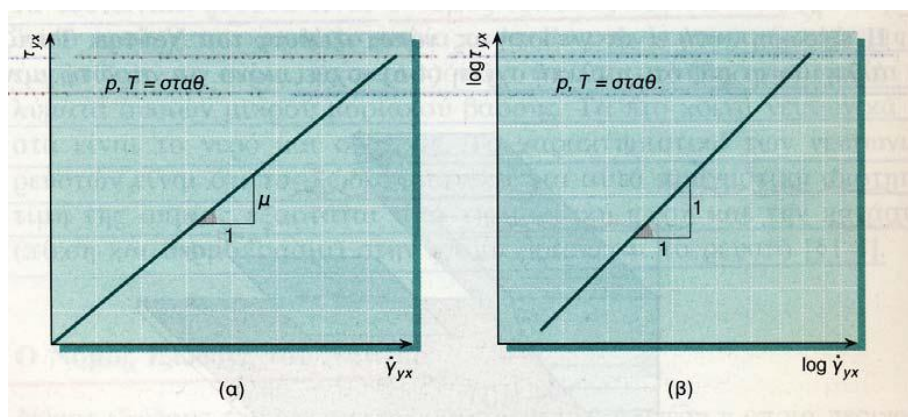
$$\tau_{yx} = \mu \cdot \frac{\partial u_x}{\partial y} \quad (3.7)$$

Η εξίσωση αυτή είναι γνωστή ως νόμος ιξώδους του Newton.

Η υλική σχέση (3.7) ισχύει μόνο για στρωτή, μονοδιάστατη ροή νευτωνικού ρευστού. Όταν η βαθμίδα ταχύτητας σε ένα σημείο του πεδίου ροής είναι μηδέν τότε και η αντίστοιχη διατμητική τάση που αναπτύσσεται σε εκείνο το σημείο είναι μηδέν, δηλαδή:

$$\tau_{yx} = 0 \text{ όταν } \frac{\partial u_x}{\partial y} = 0 \quad (3.8)$$

Αυτό συμβαίνει όταν η καμπύλη κατανομής της ταχύτητα εμφανίζει στο θεωρούμενο σημείο ακρότατο ή σημείο καμπής. Αν η εξίσωση (3.8) ισχύει σε κάθε σημείο του πεδίου ροής τότε το ρευστό κινείται με ομοιόμορφη ταχύτητα όπως συμβαίνει στην περιοχή έξω από το οριακό στρώμα ή όταν πρόκειται για ιδανικό ρευστό. Προφανώς η εξίσωση (3.8) ισχύει σε κάθε περίπτωση ακίνητου ρευστού. Η καμπύλη γραμμή που παριστάνει την εξάρτηση της διατμητικής τάσης από το ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης ονομάζεται *καμπύλη ροής* και το διάγραμμα “διατμητικής τάσης-ρυθμού γωνιακής παραμόρφωσης” βασικό *ρεολογικό διάγραμμα*. Η καμπύλη ροής ενός νευτωνικού ρευστού (σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση) είναι ευθεία γραμμή και όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 διέρχεται από την αρχή των αξόνων τ_{yx} και $\dot{\gamma}_{yx}$. Η κλίση της γραμμής αυτής είναι ίση με το ιξώδες μ του ρευστού (στις δεδομένες συνθήκες P και T). Σε λογαριθμικό διάγραμμα η καμπύλη ροής των νευτωνικών ρευστών είναι επίσης ευθεία γραμμή αλλά με κλίση ίση με ένα.



Σχήμα 3.2: Καμπύλη ροής νευτωνικού ρευστού (α) σε απλό διάγραμμα και (β) σε λογαριθμικό διάγραμμα.

3.2.1.2. Σχέσεις ιξώδους του Stokes

Ο Stokes επέκτεινε τα όρια της σχέσης (3.3) και σε τρισδιάστατη ροή. Έτσι, κάθε ιξώδης διατμητική τάση, τ_{ij} , που αναπτύσσεται σε ένα σημείο του χώρου κατά την στρωτή τρισδιάστατη ροή νευτωνικών ρευστών είναι ίση με το γινόμενο του ιξώδους μ επί τον αντίστοιχο τοπικό ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης $\dot{\gamma}_{ij}$ του ρευστού:

$$\tau_{ij} = \mu \cdot \dot{\gamma}_{ij}, \quad \forall i \neq j \quad (3.9)$$

Ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}_{ij}$ δίνεται από την εξίσωση: ij

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (3.10)$$

οπότε η εξίσωση (3.9) γράφεται:

$$\tau_{ij} = \mu \cdot \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad \forall i \neq j \quad (3.11)$$

Αν στην τελευταία εξίσωση θέσουμε όλες τις δυνατές τιμές (x,y και z) των ελεύθερων δεικτών i, j προκύπτουν οι υλικές σχέσεις:

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \mu \cdot \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \quad (3.11 \alpha)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = \mu \cdot \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) \quad (3.11 \beta)$$

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \mu \cdot \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) \quad (3.11 \gamma)$$

Η μορφή των υλικών σχέσεων που συνδέουν τις κάθετες ιξώδεις τάσεις με τους αντίστοιχους ρυθμούς γωνιακής παραμόρφωσης είναι :

$$\tau_{xx} = 2 \cdot \mu \cdot \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + \left(\kappa - \frac{2}{3} \cdot \mu \right) \cdot \text{div}u \quad (3.11 \delta)$$

$$\tau_{yy} = 2 \cdot \mu \cdot \left(\frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + \left(\kappa - \frac{2}{3} \cdot \mu \right) \cdot \text{div}u \quad (3.11 \epsilon)$$

$$\tau_{zz} = 2 \cdot \mu \cdot \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \left(\kappa - \frac{2}{3} \cdot \mu \right) \cdot \text{div}u \quad (3.11 \sigma\tau)$$

όπου

- $\text{div}u$ είναι η απόκλιση του ανύσματος u της ταχύτητας και
- κ το διαστολικό ιξώδες του ρευστού.

Η αναλυτική έκφραση της απόκλισης της ταχύτητας u σε καρτεσιανές συντεταγμένες είναι :

$$\text{div}u = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (3.12)$$

Το διαστολικό ιξώδες εμφανίζεται σε ρευστά τα μόρια των οποίων, εκτός από μεταφορική, εκτελούν και περιστροφική κίνηση γύρω από τους άξονες συντεταγμένων του συστήματος αναφοράς ή/και παλμικές κινήσεις (δηλαδή τα μόρια των ρευστών αυτών έχουν εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας περιστροφικούς ή/και ταλάντωσης). Επομένως τα μονατομικά ρευστά έχουν μηδενικό διαστολικό ιξώδες. Όμως υπάρχουν και περιπτώσεις ροής όπου το πρώτο είναι μεγαλύτερο από το δεύτερο. Η τιμή του διαστολικού ιξώδους προσδιορίζεται πειραματικά ή υπολογίζεται με τη βοήθεια αναλυτικών σχέσεων. *Οι εννέα υλικές σχέσεις (3.11 α-στ) είναι γνωστές ως σχέσεις ιξώδους του Stokes.*

Από τις σχέσεις αυτές (και εφόσον ικανοποιούνται οι προϋποθέσεις που απαιτούνται για την εφαρμογή του) μπορούμε να υπολογίσουμε τις ιξώδεις τάσεις σε

κάθε σημείο του πεδίου ροής, αν είναι γνωστή η αναλυτική έκφραση της συνάρτησης του πεδίου ταχύτητας.

3.2.1.3. Νόμος ιξώδους Newton-Poisson

Οι σχέσεις ιξώδους του Stokes αποτελούν συνιστώσες της εξίσωσης:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} + \left[\left(\kappa - \frac{2}{3} \right) \cdot \text{div}u \right] \quad (3.13)$$

Όπου

- τ είναι ο δυαδικός ιξώδους τάσης ,
- γ ο δυαδικός ρυθμού παραμόρφωσης και
- U ο μοναδιαίος δυαδικός.

Η δυαδική εξίσωση (3.13) είναι γνωστή ως *νόμος ιξώδους των Newton Poisson*. Στην ασυμπιεστη ροή η απόκλιση $\text{div}u$ είναι μηδέν οπότε η εξίσωση γράφεται :

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (3.14) \text{ ή}$$

$$\tau = \mu \cdot [\text{div}u + (\text{div}u)^T] \quad (3.15)$$

όπου

- $\text{div}u$ είναι ο δυαδικός ταχύτητας και
- $(\text{div}u)^T$ ο ανάστροφός του.

Σε μορφή πινάκων η εξίσωση (3.15) γίνεται:

$$\begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} = \mu \cdot \left[\begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_z}{\partial x} \\ \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial y} \\ \frac{\partial u_x}{\partial z} & \frac{\partial u_y}{\partial z} & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} & \frac{\partial u_x}{\partial z} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} & \frac{\partial u_y}{\partial z} \\ \frac{\partial u_z}{\partial x} & \frac{\partial u_z}{\partial y} & \frac{\partial u_z}{\partial z} \end{pmatrix} \right] \quad (3.16)$$

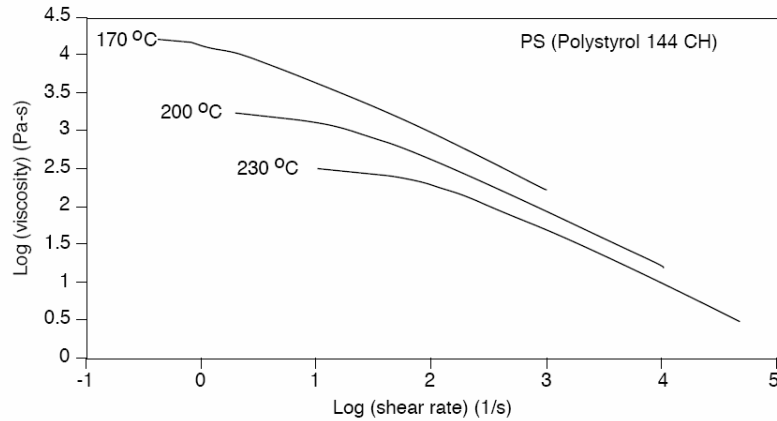
Από την τελευταία σχέση προκύπτουν άμεσα οι υλικές σχέσεις των *ασυμπιεστων νευτωνικών ρευστών*. Οι παραπάνω εξισώσεις είναι αρκετές για τον υπολογισμό των τάσεων (κάθετων και διατμητικών) κατά την τρισδιάστατη ροή νευτωνικού ρευστού σε δεδομένο σημείο του χώρου όταν είναι γνωστά το πεδίο ταχύτητας και η πίεση του ρευστού.

Η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία ορίζεται ως:

$$\mu(T, \dot{\gamma}) = f(T) \cdot \mu(\dot{\gamma}) \quad (3.17)$$

όπου για μικρές διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας $f(T)$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια εκθετική συνάρτηση όπως αυτή που ακολουθεί:

$$f(T) = \exp(-\alpha \cdot (T - T_0)) \quad (3.18)$$



Σχήμα 3.3: Καμπύλες ιξώδους για πολυστυρένιο.

3.2.1.4. Συντελεστής Arrhenius

Ο τελεστής αυτός χρησιμοποιείται για ημικρυσταλλικά πολυμερή και ορίζεται ως:

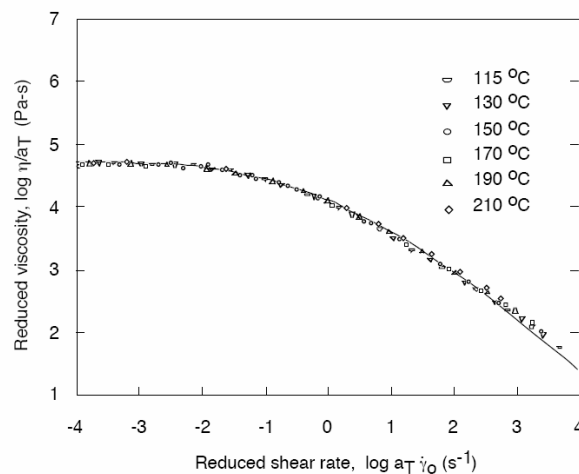
$$a_T = \frac{\mu_0}{\mu_0} = \exp\left(\frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (3.19)$$

Όπου

- E_0 είναι η ενέργεια ενεργοποίησης,
- T_0 η θερμοκρασία αναφοράς και
- R η σταθερά των αερίων.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω σχέση μπορούμε να ανάγουμε τις καμπύλες ιξώδους διαφορετικών θερμοκρασιών στην καμπύλη ιξώδους μιας συγκεκριμένης θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 3.4 που ακολουθεί παρουσιάζεται το ιξώδες ενός χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου σε θερμοκρασία αναφοράς 150°C και ενέργειας $E_0=54\text{KJ/mol}$.



Σχήμα 3.4: Ιξώδες LDPE (πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας)

3.2.2. Μη νευτώνια ρευστά

Μη νευτωνικά ρευστά ονομάζονται τα ρευστά εκείνα στα οποία η εξάρτηση της ιξώδους τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού είναι *μη γραμμική*. Συνεπώς η καμπύλη ροής των μη νευτωνικών ρευστών δεν είναι ευθεία γραμμή. Αυτό σημαίνει ότι η κλίση της (η οποία στα νευτωνικά ρευστά είναι σταθερή, ίση με το ιξώδες του ρευστού) εξαρτάται, εκτός από τη θερμοκρασία και την πίεση και από τον ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης (ή ρυθμό διάτμησης) του ρευστού. Σε ορισμένα μη νευτωνικά ρευστά η κλίση της καμπύλης ροής εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως το χρόνο διάτμησης του ρευστού ή, ακόμη και την γεωμετρία του χώρου όπου βρίσκεται το διατεμνόμενο ρευστό. Έτσι το ιξώδες ως έννοια δεν έχει νόημα στην περίπτωση των μη νευτωνικών ρευστών, έχει νόημα μόνον όταν συνδέεται με κάποιο συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης. Για τον λόγο αυτό εισάγεται η έννοια του *φαινομένου ιξώδους* μ_{ϕ} , το οποίο ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης, τ_{yx} , προς τον αντίστοιχο ρυθμό διάτμησης $\dot{\gamma}_{yx}$ του ρευστού:

$$\mu_{\phi} = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_{yx}} \quad (3.20)$$

Για λόγους απλούστευσης στις σχέσεις που ακολουθούν θα παραλείπονται οι δείκτες x και y και η σχέση παίρνει την απλοποιημένη μορφή:

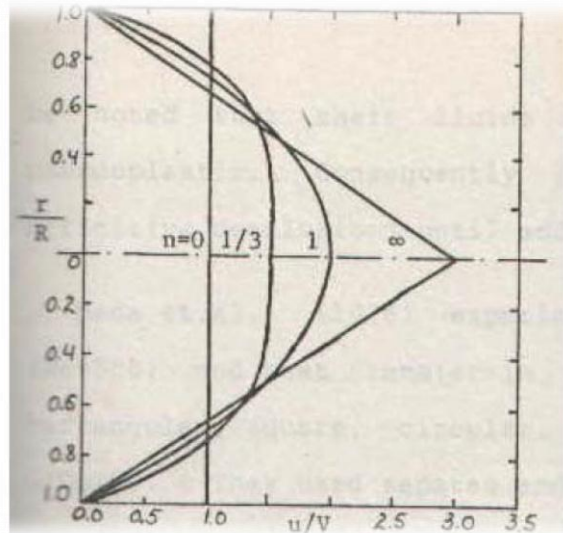
$$\mu_{\phi} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.21)$$

Μη νευτωνικά ρευστά συναντώνται σε πολλές τεχνικές εφαρμογές και σε μεγάλο αριθμό χημικών βιομηχανιών. Ενδεικτικά, αναφέρουμε τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και πλαστικών, όπου τα χρησιμοποιούμενα ρευστά είναι ως επί το πλείστον μη νευτωνικά. Η ρεολογική συμπεριφορά των μη νευτωνικών ρευστών εξετάζεται από ιδιαίτερο κλάδο της ρευστομηχανικής, ο οποίος ονομάζεται ρεολογία. Η ρεολογία ασχολείται με τη μελέτη των υλικών σχέσεων όλων των υλικών σωμάτων μεταξύ των ελαστικών (κατά Hooke) στερεών και των νευτωνικών ρευστών.

Με βάση τη ρεολογική συμπεριφορά τους, τα μη νευτωνικά ρευστά ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- *Μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου:* Στα ρευστά της κατηγορίας αυτής ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού εξαρτάται μόνον από το μέγεθος της διατμητικής τάσης.
- *Μη νευτωνικά ρευστά εξαρτώμενα από το χρόνο:* Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των ρευστών αυτών είναι ότι η ρεολογική συμπεριφορά τους, εκτός από τον ρυθμό διάτμησης, εξαρτάται και από την κατάστασή τους σε προηγούμενους χρόνους.
- *Ιξωδοελαστικά ρευστά:* Τα υλικά της κατηγορίας αυτής, εκτός από χαρακτηριστικά ρευστών, εμφανίζουν και χαρακτηριστικά στερεών.

Η κατανομή της ταχύτητας ενός Μη νευτωνικού ρευστού εξαρτάται από από την “μη νευτωνική συμπεριφορά” του.



Σχήμα 3.5: Κατανομή ταχύτητας Μη Νευτωνικού Ρευστού

3.2.2.1. Μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου

Η ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών της κατηγορίας αυτής περιγράφεται από μία συναρτησιακή σχέση της μορφής:

$$\dot{\gamma} = f(\tau) \quad (3.22)$$

Η σχέση αυτή δηλώνει ότι ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού σε ένα δεδομένο σημείο του πεδίου ροής εξαρτάται μόνον από τη διατμητική τάση που ασκείται στο ρευστό στο σημείο αυτό. Ανάλογα με την αναλυτική μορφή της συνάρτησης (3.22) τα μη νευτωνικά ρευστά υποδιαιρούνται σε πλαστικά, ψευδοπλαστικά και διασταλτικά.

3.2.2.1.1. Πλαστικά ρευστά (ή πλαστικά Bingham)

Πλαστικά ρευστά (ή πλαστικά Bingham) ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά τα οποία ρέουν μόνον όταν η εφαρμοζόμενη σε αυτά διατμητική τάση υπερβεί μία ορισμένη τιμή, τ_0 , η οποία ονομάζεται *τάση ροής* του ρευστού. Η οριακή τιμή τ_0 εξαρτάται από τη φύση του πλαστικού ρευστού. Όταν η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση υπερβεί την τιμή τ_0 το πλαστικό Bingham αρχίζει να ρέει, συμπεριφερόμενο σαν νευτωνικό ρευστό το οποίο υφίσταται την επίδραση της διατμητικής τάσης $\tau - \tau_0$, δηλαδή :

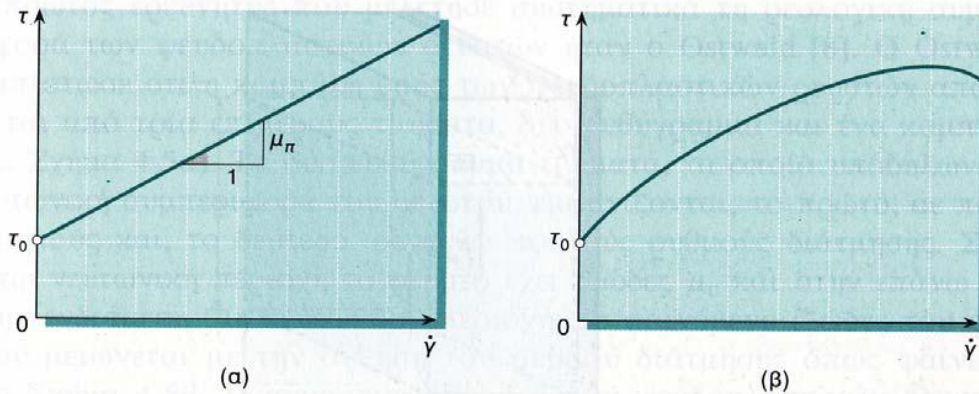
$$\tau - \tau_0 = \mu_{\pi} \cdot \dot{\gamma} \quad (3.23)$$

όπου ο συντελεστής μ_{π} ονομάζεται πλαστικό ιξώδες (ή συντελεστής ακαμψίας) του πλαστικού ρευστού.

Η καμπύλη ροής των πλαστικών ρευστών είναι ευθεία γραμμή και όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6(α) τέμνει τον άξονα των τάσεων στο σημείο $(0, \tau_0)$. Η κλίση της γραμμής αυτής είναι ίση με το πλαστικό ιξώδες του ρευστού. Όμως, πρέπει να έχουμε υπόψη μας ότι το ιξώδες μ_{π} δεν αποτελεί πραγματική ιδιότητα του ρευστού. Πειραματικές μετρήσεις έχουν δείξει ότι το πλαστικό ιξώδες των ρευστών Bingham δεν παραμένει σταθερό όταν ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού μεταβάλλεται σημαντικά (σχήμα 3.6 (β)). Επομένως, η εξίσωση (3.24) είναι η υλική σχέση των ιδανικών πλαστικών ρευστών. Στην πράξη η εξίσωση αυτή δίνει ικανοποιητικά

αποτελέσματα για τα περισσότερα ρευστά της κατηγορίας αυτής. Όταν η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση είναι μικρότερη ή ίση με την τάση ροής, το πλαστικό ρευστό αντιδρά με στατική παραμόρφωση συμπεριφερόμενο σαν σταθερό σώμα, δηλαδή:

$$\dot{\gamma} = \frac{du_x}{dy} = 0 \quad (3.24)$$



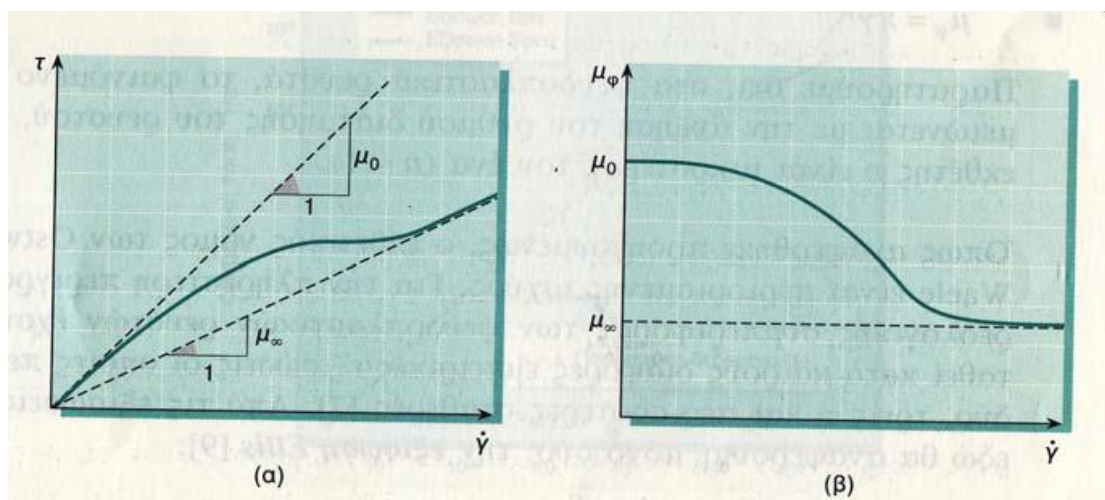
Σχήμα 3.6: Καμπύλη ροής (α) ιδανικού και (β) πραγματικού πλαστικού ρευστού (τ_0 =τάσης ροής και $\mu\pi$ =πλαστικό ιξώδες)

Στην κατηγορία των πλαστικών ρευστών ανήκουν οι οδοντόπαστες, το μέλι, η μαγιονέζα, οι ζελατίνες, η ιλύς γεωτρήσεων κ.ά. Μια πιθανή ερμηνεία της ρεολογικής συμπεριφοράς των πλαστικών ρευστών είναι η εξής: Σε κατάσταση ηρεμίας, τα πλαστικά ρευστά έχουν τρισδιάστατη ελαστική δομή. Η δομή αυτή αντέχει όταν το ρευστό υφίσταται την επίδραση μικρών διατμητικών τάσεων, αλλά καταρρέει όταν οι τάσεις αυτές υπερβούν μία ορισμένη τιμή (την τ_0). Μετά την άρση της διατμητικής τάσης που προκάλεσε την παραμόρφωση ή την πλήρη κατάρρευση της δομής του πλαστικού ρευστού, η τελευταία επανέρχεται βαθμιαία στην αρχική της μορφή.

3.2.2.1.2. Μοντέλο εκθετικού νόμου-Power Law (Ψευδοπλαστικά)

Ψευδοπλαστικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες των οποίων μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η τάση ροής των ρευστών αυτών είναι μηδέν. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως ψευδοπλαστικά ρευστά προς διάκριση από τα πραγματικά πλαστικά ρευστά, η τάση διαρροής των οποίων είναι διάφορη του μηδενός. Τα ψευδοπλαστικά ρευστά αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία μη νευτωνικών ρευστών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το αίμα, οι χυμοί φρούτων, οι φυσικές κόλλες, ο χαρτοπολτός, τα τήγματα πλαστικών, τα κολλοειδή διαλύματα, τα γαλακτώματα κ.α. Ο πρώτος ερευνητής που μελέτησε συστηματικά τη ρεολογική συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών ρευστών ήταν ο Osstwald. Ο Osstwald διαπίστωσε ότι η καμπύλη ροής των ψευδοπλαστικών ρευστών αποτελείται από τρία επιμέρους τμήματα, δύο ευθύγραμμα και ένα καμπύλο (βλ. Σχήμα 3.7(α)). Τα δύο ευθύγραμμα τμήματα, τα οποία υποδηλώνουν νευτωνική συμπεριφορά του ρευστού, εμφανίζονται, το πρώτο, σε πολύ χαμηλούς και, το

δεύτερο, σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης. Στην κάτω νευτωνική περιοχή το ρευστό έχει ιξώδες μ_0 και στην επάνω μ_∞ . Στην ενδιάμεση μη νευτωνική περιοχή, το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7(β). Η συμπεριφορά αυτή των ψευδοπλαστικών ρευστών βρίσκει σημαντική πρακτική εφαρμογή. Για παράδειγμα, στα λιπαντικά δίνεται η ιδιότητα της ψευδοπλαστικότητας με προσθήκη οργανικών ουσιών πολύ μεγάλης μοριακής μάζας (τα μόρια αυτών των ουσιών αποτελούνται από 103 έως 109 άτομα). Με τον τρόπο αυτό το λιπαντικό στην περιοχή λίπανσης εδράνων, όπου ο ρυθμός διάτμησης είναι αρκετά υψηλός ($du_x/dy \gg 0$), προβάλλει μικρή αντίσταση στην περιστροφή των αξόνων, ενώ στις φλάντζες και σε άλλες συναρμογές μηχανικών εξαρτημάτων, όπου ο ρυθμός du_x/dy έχει μικρή τιμή, το λιπαντικό γίνεται παχύρρευστο ώστε να αποφεύγεται η διαρροή του.



Σχήμα 3.7: (α) καμπύλη ροής και (β) εξάρτηση του φαινόμενου ιξώδους ψευδοπλαστικού ρευστού από το ρυθμό διάτμησης του.

Η περιγραφείσα μορφή της καμπύλης ροής των ψευδοπλαστικών ρευστών δυσκολεύει σημαντικά τη μαθηματική περιγραφή της. Για την περιγραφή της συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών ρευστών ο Osstwald πρότεινε την εμπειρική σχέση

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.25)$$

όπου τα μεγέθη m και n είναι σταθερές οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από τη φύση του ρευστού. Η εξίσωση 3.25 είναι γνωστή ως εκθετικός νόμος των Osstwald – de Waele.

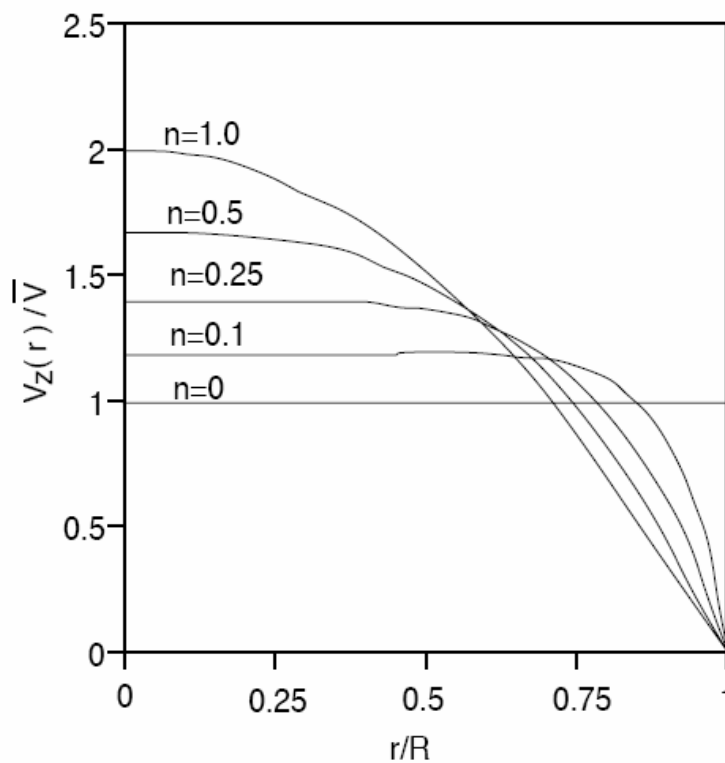
Ο νόμος αυτός δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περιοχή ρυθμών διάτμησης από 1 έως $30s^{-1}$. Στην πράξη ρυθμοί διάτμησης μικρότεροι από $1s^{-1}$ σπάνια συναντώνται.

Ο συντελεστής m είναι διαστατικό μέγεθος και ονομάζεται δείκτης συνοχής (ή ρεολογική σταθερά) του ρευστού. Ο δείκτης συνοχής αποτελεί μέτρο ευστάθειας του ψευδοπλαστικού ρευστού. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη m τόσο πιο ιξώδες είναι το ρευστό. Ο δείκτης συνοχής των νευτωνικών ρευστών είναι ίσος με το ιξώδες τους ($m=\mu$).

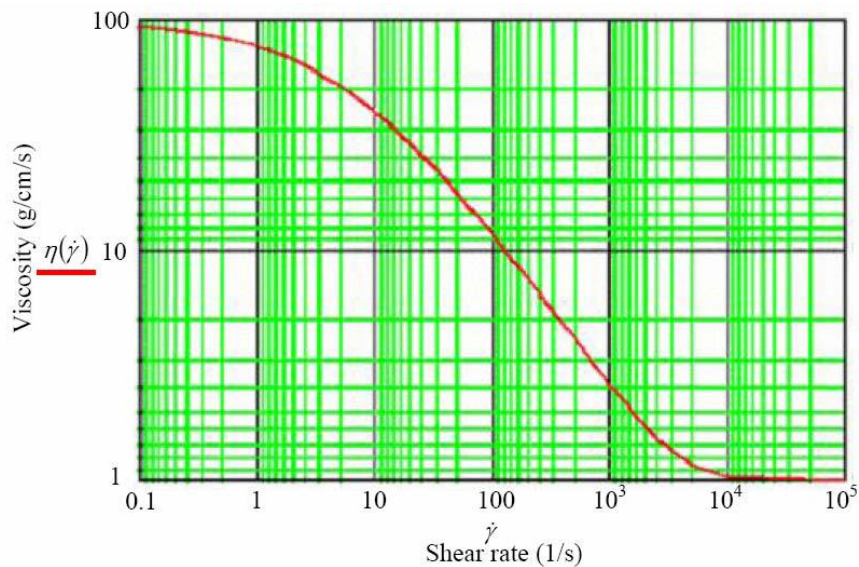
Ο εκθέτης n είναι αδιάστατο μέγεθος και ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς του ρευστού. Ο δείκτης n λαμβάνει θετικές τιμές μικρότερες του ένα ($0 < n < 1$). Για τα νευτώνικά ρευστά ισχύει $n=1$. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του δείκτη n από την μονάδα τόσο πιο έντονη είναι η μη νευτώνική συμπεριφορά του ρευστού. Θα πρέπει να έχουμε υπόψη μας πως ο δείκτης n δεν έχει την ίδια τιμή σε όλες τις πιθανές περιοχές ρυθμού διάτμησης του ρευστού. Επομένως ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς δεν είναι πραγματική σταθερά, χαρακτηριστική του ρευστού. Αυτό δεν αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα από τεχνική άποψη, γιατί στις τεχνικές εφαρμογές ενδιαφέρει η μορφή της υλικής σχέσης που περιγράφει τη συμπεριφορά του ρευστού σε μια συγκεκριμένη περιοχή διάτμησης, η οποία αντιμετωπίζεται σε συγκεκριμένο πρόβλημα ροής. Πάνω από μια τέτοια περιοχή, ο δείκτης n μπορεί να θεωρηθεί σαν σταθερά, η οποία χαρακτηρίζει την συμπεριφορά του ρευστού στην περιοχή αυτή.

Το φαινόμενο ιξώδες των ψευδοπλαστικών ρευστών υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\mu_{\phi} = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.26)$$



Σχήμα 3.8: Κατανομή ταχύτητας μη νευτώνικού ρευστού για διάφορους εκθέτες (n) του εκθετικού μοντέλου.



Σχήμα 3.9: Γραφική συσχέτιση του δυαδικού ρυθμού παραμόρφωσης συναρτήσει του ιξώδους για το εκθετικό μοντέλο για διάφορες τιμές του εκθέτη n .

Παρατηρούμε ότι στα ψευδοπλαστικά ρευστά, το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης του ρευστού, αφού ο δείκτης n είναι μικρότερος της μονάδας ($n < 1$). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ο εκθετικός νόμος των Osstwald–de Waele είναι περιορισμένης ισχύος. Για την πληρέστερη περιγραφή της ρεολογικής συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών ρευστών έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορες εμπειρικές εξισώσεις οι οποίες περιέχουν δύο, τρεις ή και περισσότερες σταθερές.

Από αυτές εδώ θα αναφέρουμε μόνο δύο:

1. Την εξίσωση Ellis:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{1}{\mu_0} + k_e \cdot |\tau|^{\alpha_e - 1} \right) \quad (3.27)$$

Η εξίσωση Ellis προβλέπει ικανοποιητικά τη ρεολογική συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών ρευστών σε σχετικά χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης. Η εξίσωση αυτή δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, επειδή δεν μπορεί να περιγράψει τη μορφή της καμπύλης ροής πέρα από το σημείο καμπής. Η εξίσωση Ellis εμπεριέχει ως οριακές μορφές, το νόμο ιξώδους του Newton και τον εκθετικό νόμο ($\alpha_e = 1/n$). Για ένα ψευδοπλαστικό ρευστό ($n < 1$ και $\alpha_e > 1$) η εξίσωση Ellis πλήρως την κάτω νευτωνική περιοχή καθώς ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού τείνει προς το μηδέν.

2. Την εξίσωση Sisco:

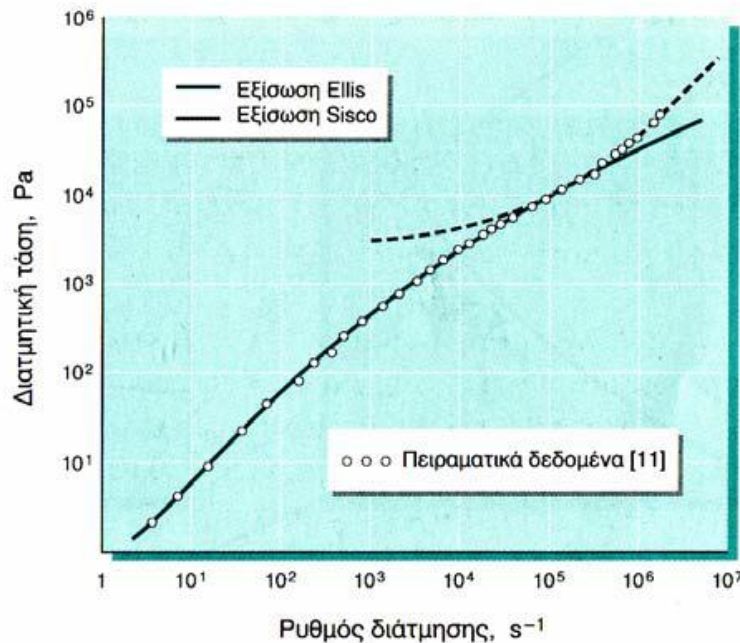
$$\tau = [\mu_\infty + k_s \cdot |\dot{\gamma}|^{\alpha_s - 1}] \cdot \dot{\gamma} \quad (3.28)$$

Η εξίσωση Sisco προβλέπει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των πλαστικών ρευστών σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης, ενώ σε χαμηλούς ρυθμούς οι προβλέψεις της είναι γενικά ανεπιτυχείς. Όπως η εξίσωση Ellis έτσι και η εξίσωση Sisco εμπεριέχει ως οριακές μορφές τον νόμο ιξώδους του Newton και τον εκθετικό νόμο. Η εξίσωση περιγράφει πλήρως την πάνω νευτωνική περιοχή καθώς ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού τείνει προς το άπειρο. Επομένως αν και οι δύο αυτές

εξισώσεις συνδυαστούν κατάλληλα μπορούν να περιγράψουν αποτελεσματικά την καμπύλη ροής ενός ψευδοπλαστικού ρευστού, όπως φαίνεται και στο σχήμα (3.10).

Στις εξισώσεις (3.27) και (3.28)

- k_e , k_s , a_e , a_s είναι σταθερές οι τιμές των οποίων προσδιορίζονται πειραματικά.
- Τα μεγέθη μ_0 , μ_∞ παριστάνουν το ιξώδες του ρευστού στην κάτω και επάνω νευτωνική περιοχή αντίστοιχα.



Σχήμα 3.10: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων Ellis και Sisko

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	$m (Pa \cdot sec^{-n})$	n	T (°C)
Polystyrene	$2,8 \cdot 10^4$	0,28	170
HDPE	$2,0 \cdot 10^4$	0,41	180
LDPE	$6,0 \cdot 10^3$	0,39	160
PP	$7,5 \cdot 10^3$	0,38	200
PVC	$1,7 \cdot 10^4$	0,26	180

Πίνακας 3.1: Συντελεστές m και εκθέτες n για διάφορα θερμοπλαστικά.

3.2.2.1.3. Μοντέλο Bird-Carreau-Yasuda

Πρόκειται για ένα μοντέλο τριών παραμέτρων για την περιγραφή της ρεολογικής συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών ρευστών. Περιγράφεται από τη σχέση :

$$\frac{\mu - \mu_0}{\mu_0 - \mu_\infty} = [1 + |\lambda \cdot \dot{\gamma}|^\alpha]^{\frac{\mu - 1}{\alpha}} \quad (3.29)$$

Όπου

- μ_0 το ιξώδες για μηδενικές διατμητικές τάσεις,
- μ_∞ η τιμή του ιξώδους όταν οι διατμητικές τάσεις τείνουν στο άπειρο,
- λ η σταθερά του χρόνου και n ο εκθέτης Power Law.

Στο μοντέλο Bird-Carreau η σταθερά a λαμβάνει την τιμή 2. Σε πολλές περιπτώσεις η τιμή του ιξώδους όταν οι διατμητικές τάσεις τείνουν στο άπειρο θεωρείται αμελητέα μειώνοντας τον αριθμό των παραμέτρων της εξίσωσης (3.29) σε τρεις. Προκειμένου να ληφθεί υπόψιν και η επίδραση της θερμοκρασίας στο μοντέλο οι Merges, Wortberg και Michaeli καθιέρωσαν την σχέση:

$$\mu = \frac{k_1 \cdot \alpha_T}{(1 + k_2 \cdot \dot{\gamma} \cdot \alpha_T)^{k_3}} \quad (3.30)$$

όπου ο συντελεστής α_T ισούται με:

$$\ln \alpha_T = \frac{8,86 \cdot (k_4 - k_5)}{101,6 + k_4 - k_5} - \frac{8,86 \cdot (T - k_5)}{101,6 + T - k_5} \quad (3.31)$$

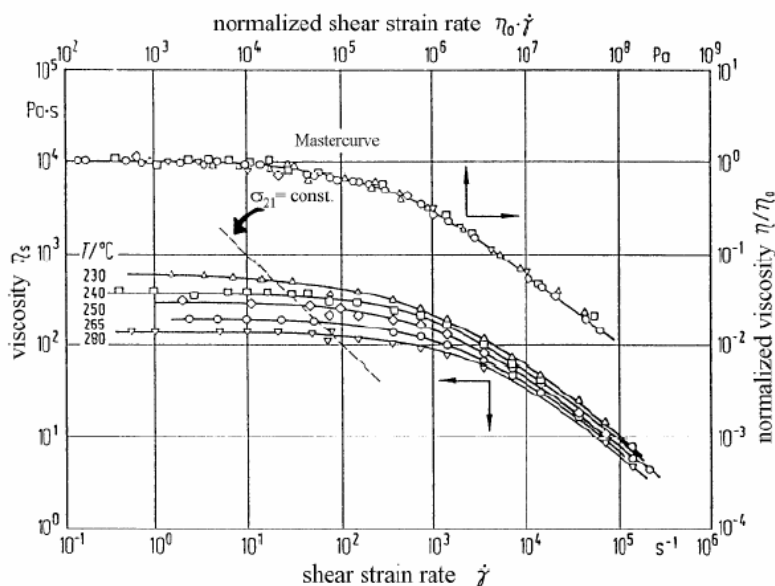
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	K1 (Pa·sec)	K2 (sec)	K3	K4 (°C)	K5 (°C)	T ₀ (°C)	E ₀ (J/mol)
PP	1386	0,091	0,68	-	-	220	427198
HDPE	24198	1,38	0,60	-	-	200	22272
LDPE	317	0,015	0,61	-	-	189	43694
PVC	1786	0,054	0,68	185	88	-	-

Πίνακας 3.2: Συντελεστές μοντέλου Bird-Carreau-Yasuda

Επιπροσθέτως της εξάρτησης του μοντέλου από τη θερμοκρασία οι Merges, Wortberg και Michaeli εισήγαγαν και την τιμή της πίεσης στη μελέτη του φαινομένου. Η σχέση που προκύπτει είναι η εξής:

$$\log \mu(T, p) = \log \mu_0 + \frac{8,86 \cdot (T^* - T_s)}{101,6 + T^* - T_s} - \frac{8,86 \cdot (T^* - T_s + 0,02 \cdot p)}{101,6 + T^* - T_s + 0,02 \cdot p} \quad (3.32)$$

Το ιξώδες των περισσοτέρων ρευστών μειώνεται με τη θερμοκρασία και αυξάνεται με την πίεση. Μια αύξηση στη θερμοκρασία συνήθως προκαλεί αναδιανομή των δεσμών του ρευστού με αποτέλεσμα την μείωση της τριβής μεταξύ των μορίων του ρευστού. Η καμπύλη του ιξώδους συναρτήσει του δυαδικού ρυθμού παραμόρφωσης δεν αλλάζει σημαντικά με την μεταβολή της θερμοκρασίας και μάλιστα οι καμπύλες πολλών θερμοκρασιών μπορούν να συνθέσουν την κύρια καμπύλη. Η εξάρτηση του ιξώδους από τον δυαδικό ρυθμό παραμόρφωσης πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψιν σε περιπτώσεις μαθηματικών υπολογισμών.



Σχήμα 3.11: Διάγραμμα δυαδικού ρυθμού παραμόρφωσης και ιξώδους.

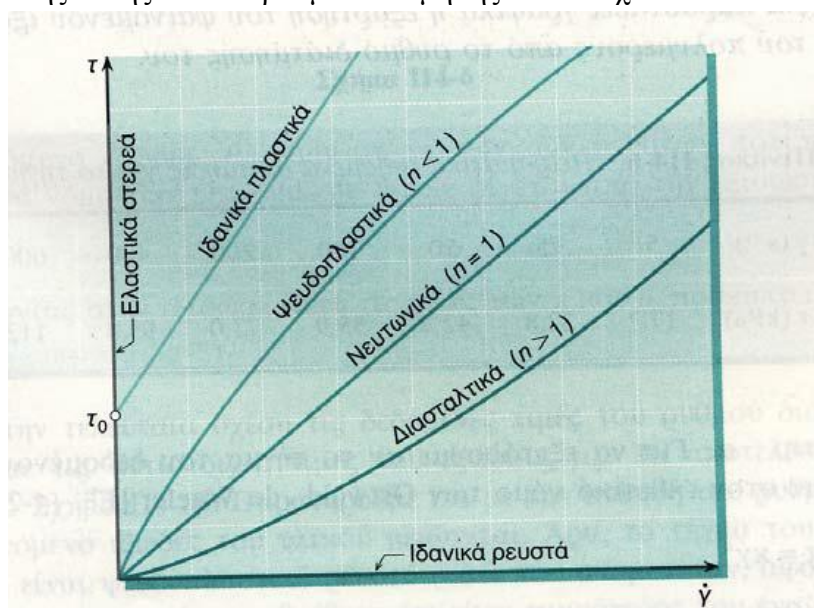
3.2.2.1.4. Διασταλτικά ρευστά

Διασταλτικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες των οποίων αυξάνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η τάση ροής των διασταλτικών ρευστών είναι μηδέν ($\tau_0 = 0$). Στο σχήμα 3.12 παριστάνεται γραφικά η εξάρτηση του της διατμητικής τάσης και του φαινόμενου ιξώδους ενός τυπικού διασταλτικού ρευστού από τον ρυθμό διάτμησης. Τα διασταλτικά ρευστά είναι συνήθως πυκνά αιωρήματα στερεών σε υγρά. Τυπικά παραδείγματα διασταλτικών ρευστών είναι οι κόλλες, το υγρό τσιμεντοσκυρόδεμα, ο χαλαζίας και η άμμος. Η ρεολογική συμπεριφορά των διασταλτικών ρευστών περιγράφεται ικανοποιητικά από τον εκθετικό νόμο των Osstwald –de Waele:

$$\tau = \mu_{\phi} \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.33)$$

αλλά στην περίπτωση αυτή, ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς του ρευστού είναι μεγαλύτερος από το ένα ($n > 1$). Κατά τα άλλα ισχύουν όσα αναφέραμε προηγουμένως για τα ψευδοπλαστικά ρευστά. Αυτό το είδος ρεολογικής συμπεριφοράς παρατηρήθηκε πρώτη φορά από τον Reynolds σε διμερή μείγματα στερεών – υγρών όπου η παρουσία στερεού (σε μορφή αιωρήματος) ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη του υγρού. Κατά τον Reynolds, όταν το μείγμα βρίσκεται σε ηρεμία, το υγρό μόλις που φτάνει να γεμίσει τον κενό χώρο μεταξύ των σωματιδίων του στερεού. Έτσι σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης, το υγρό λιπαίνει κατά κάποιο τρόπο την κίνηση του ενός σωματιδίου πάνω στο άλλο, με αποτέλεσμα οι αναπτυσσόμενες διατμητικές τάσεις (άρα και το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού) να είναι μικρές. Κάτω από τις συνθήκες αυτές, το διασταλτικό ρευστό εμφανίζει νευτωνική συμπεριφορά. Με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, η αρχική (πυκνή) διάταξη των σωματιδίων του στερεού διαταράσσεται σημαντικά, με αποτέλεσμα τα σωματίδια αυτά να καταλαμβάνουν μεγαλύτερο χώρο. Παρατηρείται έτσι ένα είδος διαστολής του μείγματος, με αποτέλεσμα η ποσότητα υγρού να μην επαρκεί για την πλήρωση του πρόσθετου κενού που δημιουργείται μεταξύ των σωματιδίων του στερεού. Έτσι η

λίπανση της κίνησης των στερεών σωματιδίων είναι ανεπαρκής γεγονός που συνεπάγεται την αύξηση του φαινόμενου ιξώδους του ρευστού. Όμως, ορισμένα ρευστά, όπως π.χ οι αμυλούχες κόλλες, εμφανίζουν αύξηση του ιξώδους, με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης, χωρίς η αύξηση αυτή να συνοδεύεται από διόγκωση του υλικού. Παρ' όλα αυτά, ο όρος διασταλτικά ρευστά εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα. Στο ρεολογικό διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.12) εικονίζονται οι καμπύλες ροής των νευτωνικών ρευστών και των μη νευτωνικών ρευστών τα οποία έχουν εξεταστεί έως τώρα. Επίσης, για λόγους σύγκρισης, στο ίδιο διάγραμμα έχουν σχεδιαστεί και οι καμπύλες ροής των ελαστικών στερεών και των ιδανικών ρευστών οι οποίες συμπίπτουν με τους άξονες της διατμητικής τάσης και του ρυθμού διάτμησης αντίστοιχα.



Σχήμα 3.12: Καμπύλες ροής διαφόρων υλικών σωματίων.

3.2.2.2. Μη νευτωνικά ρευστά εξαρτώμενα από το χρόνο

Η ρεολογική συμπεριφορά των ρευστών της κατηγορίας αυτής περιγράφεται από μία συναρτησιακή σχέση της μορφής:

$$\tau = f(\dot{\gamma}, t) \quad (3.34)$$

Αυτή η σχέση δηλώνει ότι η διατμητική τάση που αναπτύσσεται σε ένα δεδομένο σημείο του πεδίου ροής εξαρτάται όχι μόνο από τον τοπικό ρυθμό διάτμησης αλλά και από την διάρκεια διάτμησης του ρευστού. Έτσι το φαινόμενο ιξώδες ενός τέτοιου ρευστού μεταβάλλεται με το χρόνο ακόμα και αν η διάτμησή του γίνεται με σταθερό ρυθμό. Ανάλογα με το είδος της μεταβολής αυτής, τα ρευστά τα οποία υπακούουν στην εξίσωση (3.34) χαρακτηρίζονται είτε ως θιξοτροπικά είτε ως ρεοπηκτικά.

3.2.2.2.1. Θιξοτροπικά ρευστά

Θιξοτροπικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτώνικά ρευστά το φαινόμενο ιξώδες των οποίων μειώνεται με την πάροδο του χρόνου όταν υφίστανται διάτμηση, με σταθερό ρυθμό (σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας). Η περίεργη αυτή συμπεριφορά των θιξοτροπικών ρευστών βρίσκει σημαντική εφαρμογή στην βιομηχανία πλαστικών, χρωμάτων και τροφίμων. Για παράδειγμα, ένα καλό χρώμα βαφής της επιφάνειας στερεών πρέπει να είναι θιξοτροπικό, ώστε όταν είναι στο κουτί του να είναι πολύ ιξώδες για να μην διαχωρίζεται η χρωστική ουσία από το διαλυτικό μέσο. Όταν ανακατεύεται να γίνεται λεπτόρευστο για να απλώνεται εύκολα στην επιφάνεια κατά το βάψιμο και αμέσως μετά τη χρησιμοποίησή του να ξαναγίνεται παχύρευστο για να συγκρατείται πάνω στην βαμμένη επιφάνεια, ώστε το βάψιμό της να παραμένει ομοιόμορφο.

Μία πιθανή ερμηνεία της ρεολογικής συμπεριφοράς των θιξοτροπικών ρευστών είναι η εξής: Σε κατάσταση ηρεμίας, τα θιξοτροπικά ρευστά έχουν μία ορισμένη ελαστική δομή η οποία χαρακτηρίζεται από κάποιο βαθμό ακαμψίας. Όταν ένα θιξοτροπικό ρευστό υποβάλλεται σε συνεχή διάτμηση, με σταθερό ρυθμό, η δομή του αρχίζει να καταστρέφεται με αποτέλεσμα το ρευστό να γίνεται λιγότερο ιξώδες. Η καταστροφή αυτή οφείλεται στη μηχανική λύση των δεσμών που συνδέουν τις δομικές μονάδες του δεσμού. Ο ρυθμός καταστροφής της δομής του ρευστού εξαρτάται από τον αριθμό των παρόντων δεσμών οι οποίοι, κάθε στιγμή, προσφέρονται για μηχανική διάσπαση. Ο αριθμός αυτός μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, με αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του ιξώδους του ρευστού. Όμως, παράλληλα με την λύση, αρχίζει και ο επανασχηματισμός δεσμών από τις ελεύθερες δομικές μονάδες του ρευστού. Ο ρυθμός αποκατάστασης της δομής αυξάνεται με τον χρόνο, λόγω της αύξησης των ελεύθερων δομικών μονάδων (που προέρχονται από την καταστροφή της δομής). Τελικά, σε κάποια στιγμή ο ρυθμός καταστροφής και ο ρυθμός αποκατάστασης της δομής του ρευστού γίνονται ίσοι, οπότε αποκαθίσταται μία κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Από την στιγμή εκείνη και μετά, το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού παραμένει σταθερόσταθερό. Η τιμή του ιξώδους μ_{ϕ} στην κατάσταση της δυναμικής ισορροπίας εξαρτάται από το μέγεθος του ρυθμού διάτμησης του ρευστού. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός διάτμησης τόσο μικρότερη είναι η τελική τιμή του φαινομένου ιξώδους.

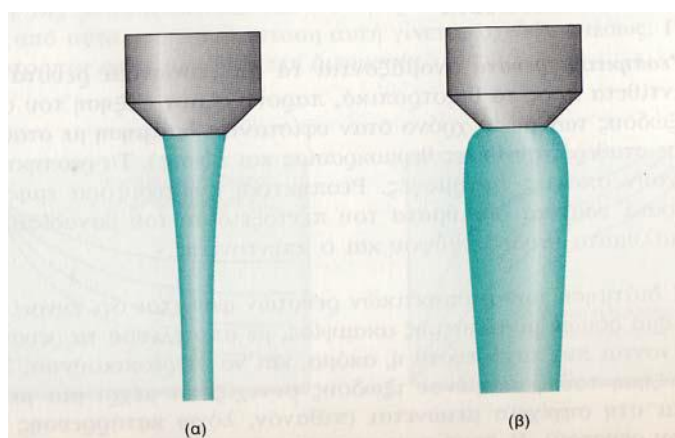
Τέλος, όταν ένα θιξοτροπικό ρευστό υποβληθεί σε συνεχή διάτμηση, πρώτα με σταθερά αυξανόμενο ρυθμό (από τη τιμή 0 μέχρι την τιμή $\dot{\gamma}_{max}$) και αμέσως μετά με σταθερά μειούμενο ρυθμό (από τη τιμή $\dot{\gamma}_{max}$ μέχρι την τιμή 0) οι αντίστοιχες καμπύλες ροής στο ρεολογικό διάγραμμα σχηματίζουν ένα βρόχο υστέρησης. Η μορφή του βρόχου υστέρησης εξαρτάται από τη ρεολογική κατάσταση και το είδος του θιξοτροπικού ρευστού.

3.2.2.2. Ρεοπηκτικά ρευστά

Ρεοπηκτικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά τα οποία, αντίθετα προς τα θιξοτροπικά, παρουσιάζουν αύξηση του φαινόμενου ιξώδους των με τον χρόνο όταν υφίστανται διάτμηση με σταθερό ρυθμό (σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης). Τα ρεοπηκτικά ρευστά έχουν σπάνιες εφαρμογές. Ρεοπηκτική συμπεριφορά εμφανίζουν τα αραιά υδατικά διαλύματα του πεντοξειδίου του βαναδίου, τα πυκνά διαλύματα ένυδρου γύψου και ο μπετονίτης. Η διάτμηση των ρεοπηκτικών ρευστών φαίνεται ότι ευνοεί το σχηματισμό δομών μεγαλύτερης ακαμψίας, με αποτέλεσμα τα ρευστά αυτά να γίνονται πιο παχύρευστα ή ακόμα και να στερεοποιούνται. Συνήθως, η αύξηση του φαινόμενου ιξώδους συνεχίζεται μέχρι μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται (πιθανόν λόγω κατάρρευσης της δομής του ρευστού). Η δομή των ρεοπηκτικών ρευστών αποκαθίσταται όταν αφεθούν σε ηρεμία για κάποιο χρονικό διάστημα. Δηλαδή η ρεοπηξία είναι αντιστρεπτό φαινόμενο.

3.3. Ιξωδοελαστικά ρευστά

Ιξωδοελαστικά ρευστά ονομάζονται τα υλικά σώματα τα οποία, εκτός από χαρακτηριστικά ρευστών, εμφανίζουν και χαρακτηριστικά στερεών σωμάτων. Ιξωδοελαστική συμπεριφορά εμφανίζουν το ασπράδι των αυγών, η πίσσα, ο υγρός στόκος, τα τήγματα πλαστικών και γενικά τα διαλύματα πολυμερών μεγάλης μοριακής μάζας. Κατά την πειραματική μελέτη ιξωδοελαστικών ρευστών έχουν παρατηρηθεί ορισμένα ασυνήθιστα φαινόμενα. Για παράδειγμα αν σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό τοποθετηθεί ένας περιστρεφόμενος άξονας, παρατηρείται αναρρίχηση του ρευστού αυτού στον άξονα. Το φαινόμενο αυτό καλείται στη ρεολογία φαινόμενο *Weissenberg* και δημιουργεί σημαντικά προβλήματα στην ανάδευση υλικών ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς. Ένα άλλο επίσης ασυνήθιστο φαινόμενο παρατηρείται κατά την έξοδο ιξωδοελαστικών ρευστών από στόμια αγωγών. Η φλέβα ενός κοινού υγρού συστέλλεται κατά την έξοδό της από το στόμιο του αγωγού. Αντίθετα το ιξωδοελαστικό υλικό διαστέλλεται και μάλιστα σημαντικά.



Σχήμα 3.13: Μορφή φλέβας ρευστού μετά την έξοδο από το στόμιο αγωγού: (α) κοινό υγρό και (β) ιξωδοελαστικό ρευστό.

Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των ιξωδοελαστικών υλικών θα φανούν αν τα αντιπαραβάλουμε με αυτά του νευτωνικού ρευστού και του ελαστικού στερεού υπό την ίδια διατμητική τάση. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.14 τα τρία υλικά υπόκεινται σε διατμητική τάση, η οποία αρχίζει την χρονική στιγμή $t = 0$ και αίρεται την στιγμή $t = t_0$.

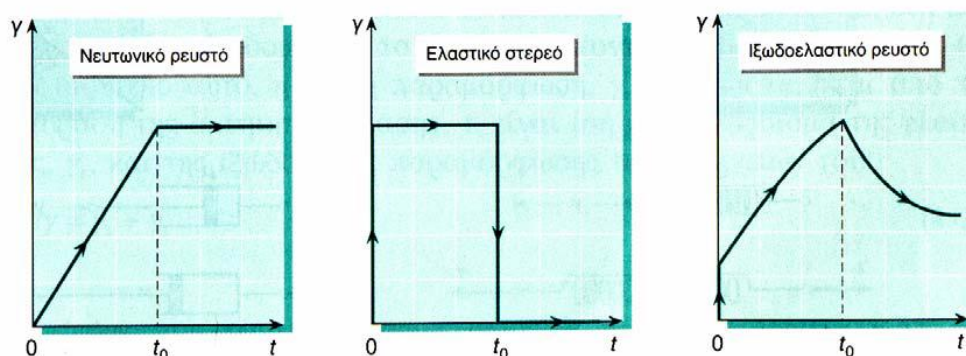
Στα νευτωνικά ρευστά παρατηρούμε τα εξής:

- Παραμορφώνονται συνεχώς και γραμμικά υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης
- Δεν εμφανίζουν καμία τάση για επάνοδο με το πέρας αυτής.

Στα ελαστικά στερεά αντίστοιχα:

- Αντιδρούν σχεδόν ακαριαία στην επίδραση της διατμητικής τάσης με στατική παραμόρφωση το μέγεθος της οποίας διατηρείται σταθερό όσο διαρκεί η επίδραση της τάσης αυτής
- Επανέρχονται σχεδόν αμέσως στην αρχική τους κατάσταση με το πέρας της διατμητικής τάσης.

Τα ιξωδοελαστικά ρευστά συμπεριφέρονται δανειζόμενα ιδιότητες και από τις δύο περιπτώσεις που εξετάστηκαν. Με την έναρξη της επίδρασης της διατμητικής τάσης το ιξωδοελαστικό ρευστό αντιδρά με στατική παραμόρφωση ορισμένου μεγέθους, στην συνέχεια παραμορφώνεται συνεχώς όσο διαρκεί η επίδραση της τάσης αυτής και μόλις αρθεί η δράση της, εμφανίζει τάση για επάνοδο στην αρχική του μορφή, χωρίς να επανέρχεται τελικά σε αυτήν. Παρατηρούμε ότι το ιξωδοελαστικό υλικό συμπεριφέρεται σαν στερεό τη χρονική στιγμή $t=0$ (αφού αντιδρά με στατική παραμόρφωση) και για $t > t_0$ (αφού εμφανίσει τάση ανάκτησης της αρχικής του μορφής). Το ίδιο υλικό συμπεριφέρεται σαν ρευστό το διάστημα $0 < t \leq t_0$ (αφού παραμορφώνεται συνεχώς υπό την επίδραση της διατμητικής τάσης). Το πόσο έντονη θα είναι η εκδήλωση των επιμέρους χαρακτηριστικών εξαρτάται από τη φύση του ιξωδοελαστικού ρευστού.



Σχήμα 3.14: Παραμόρφωση υλικών σωμάτων τα οποία υφίστανται την επίδραση σταθερής διατμητικής τάσης το χρονικό διάστημα $0 < t \leq t_0$

Συμπερασματικά στα Νευτωνικά Ρευστά το ιξώδες αποτελεί σταθερά, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη μοριακή φύση και την κατάσταση (θερμοκρασία και πίεση) του ρευστού. Στα Μη Νευτωνικά Ρευστά η σχέση μεταξύ τάσης και ρυθμού

παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική και για το λόγο αυτό εισήχθη στην παραπάνω ανάλυση η έννοια του φαινόμενου ιξώδους οι τιμές του οποίου μπορεί να είναι συνάρτηση του ρυθμού παραμόρφωσης ,της τάσης και του χρόνου. Σε πολυμερικά διαλύματα και τήγματα παρατηρείται το φαινόμενο το ιξώδες να μειώνεται με την αύξηση της του ρυθμού διάτμησης du/dy και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *διατμητική λέπτυνση (shear thinning)*. Η εξήγηση σε μοριακό επίπεδο της διατμητικής λέπτυνσης βασίζεται στην επίδραση της διατμητικής παραμόρφωσης στις μοριακές εμπλοκές (entanglements).

Σε χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης οι μοριακές εμπλοκές των πολυμερικών αλυσίδων αποτελούν εμπόδιο στη ροή διάτμησης με αποτέλεσμα το ιξώδες να είναι υψηλό. Με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης οι αλυσίδες αρχίζουν να προσανατολίζονται προς την κατεύθυνση της ροής με αποτέλεσμα την απεμπλοκή της μιας από την άλλη και κατά συνέπεια την πτώση του ιξώδους. Τέλος σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης οι μοριακές αλυσίδες προσανατολίζονται πλήρως στην κατεύθυνση της ροής. Στο σημείο αυτό οι μοριακές εμπλοκές δεν είναι δυνατόν να παραμείνουν περαιτέρω σταθερές και το ιξώδες αποκτά χαμηλές τιμές, ανεξάρτητες από το ρυθμό διάτμησης. Η δεύτερη αυτή περιοχή Νευτωνικής συμπεριφοράς παρατηρείται σε κάποιες περιπτώσεις διαλυμάτων πολυμερών αλλά είναι πολύ σπάνια σε τήγματα. Στην περίπτωση των τηγμάτων απαιτούνται τόσο υψηλοί ρυθμοί διάτμησης για τον προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων, ώστε αυτές υφίστανται αποικοδόμηση.

Παροσίαση μοντέλων:		
Μοντέλο	Ιξώδες	Χαρακτηριστικός χρόνος
Ellis	$1/\mu = (1/\mu_0) \cdot [1 + (\tau/\tau_{1/2})]^{(1/\mu)-1}$	
Power Law	$\mu = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1}$	-
Carreau	$\mu = \mu_\infty + (\mu_0 - \mu_\infty) \cdot [1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^\alpha]^{(n-1)/2}$	λ
Eyring	$\mu = \mu_0 \cdot [(\sinh^{-1}(\lambda \cdot \dot{\gamma}))/\lambda \cdot \dot{\gamma}]$	λ
Sutterby	$\mu = \mu_0 \cdot [(\sinh^{-1}(\lambda \cdot \dot{\gamma}))/\lambda \cdot \dot{\gamma}]^\alpha$	λ

Πίνακας 3.3:Συνοπτική παρουσίαση μοντέλων

Επισημαίνεται ότι η διατμητική τάση $\tau_{1/2}$ αναφέρεται σε ιξώδες $\mu = \mu_0/2$

3.4. Μαθηματική ανάλυση ροής πολυμερικών τηγμάτων

3.4.1. Εξισώσεις

Στο μεγαλύτερο μέρος των τεχνικών μορφοποίησης τα πολυμερή βρίσκονται στην κατάσταση τήγματος. Επομένως γίνεται φανερό ότι για την ανάλυση μιας διεργασίας μορφοποίησης πρέπει να γνωρίζουμε τις βασικές αρχές της ρεολογίας πολυμερικών τηγμάτων. Η ρεολογία περιγράφει την παραμόρφωση ενός στερεού,υγρού,αερίου υπό την επίδραση τάσεων. Τα ιδανικά στερεά παραμορφώνονται ελαστικά,δηλαδή η ενέργεια που απαιτείται για την παραμόρφωσή τους ανακτάται πλήρως όταν αφαιρούνται οι τάσεις.

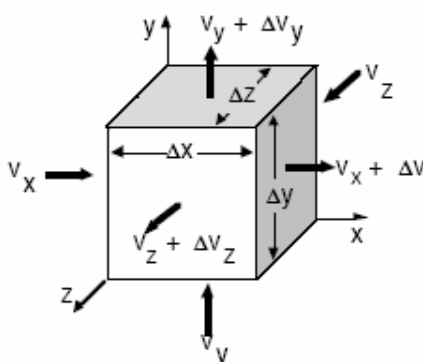
Τα ιδανικά ρευστά παραμορφώνονται αναντιστρεπτά, η ενέργεια που απαιτείται για την παραμόρφωσή τους μεταπίπτει σε θερμική, μη ανακτήσιμη

ενέργεια στο ρευστό. Τα τήγματα των πολυμερών εμφανίζουν τόσο ιξώδη όσο και ελαστική συμπεριφορά (ιξωδοελαστική). Η διεργασία της εκβολής είναι αρκετά σύνθετη και η μοντελοποίησή της είναι μία ιδιαίτερος επίπονη εργασία. Για το λόγο αυτό επιδιώκεται η μαθηματική ανάλυση και η αριθμητική επίλυση με τη χρήση απλοποιημένων προσεγγίσεων και περιορισμών. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατό να γίνει κατανοητό πως οι διάφορες παράμετροι μιας παραγωγικής διαδικασίας επηρεάζουν την τελική απόδοση της διεργασίας. Όπως όλες οι διεργασίες μορφοποίησης πολυμερών, έτσι και η εκβολή, περιλαμβάνει τη ροή πολυμερικών τηγμάτων υπό την επίδραση βαθμίδας πίεσης και διατμητικών τάσεων. Λόγω δε ότι τα τήγματα πολυμερών είναι Μη Νευτώνικά Ρευστά είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την ακριβή σχέση που συνδέει την τάση και την παραμόρφωση ώστε να γίνει η ανάλυση της ροής.

Τέλος, σε γενικές γραμμές η επίλυση ενός προβλήματος ροής μπορεί να περιγραφεί με τις τρεις εξισώσεις των φαινομένων μεταφοράς δηλαδή την εξίσωση συνέχειας, κίνησης και ενέργειας που βασίζονται στις αρχές διατήρησης μάζας, ορμής και ενέργειας αντίστοιχα.

1. ΕΞΙΣΩΣΗ ΣΥΝΕΧΕΙΑΣ-ΑΡΧΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΜΑΖΑΣ

Σε ένα σημείο του ρευστού πυκνότητας ρ όπως φαίνεται παρακάτω, οι v_x , v_y και v_z αποτελούν συνιστώσες της ταχύτητας του ρευστού στο σημείο αυτό.



Σχήμα 3.15:Στοιχειώδες τμήμα του ρευστού

Σε καρτεσιανές συντεταγμένες (x,y,z) η Αρχή Διατήρησης Μάζας γράφεται:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(\rho \cdot v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho \cdot v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho \cdot v_z) \quad (3.35)$$

Από τη σχέση απόκλισης έχουμε:

$$div = \delta_x \frac{\partial}{\partial x} + \delta_y \frac{\partial}{\partial y} + \delta_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.36)$$

όπου δ_x , δ_y και δ_z οι συνιστώσες του μοναδιαίου διανύσματος.

Επομένως η εξίσωση 3.35 μέσω της 3.36 γράφεται ως:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -div(\rho \cdot \vec{v}) \quad (3.37)$$

και με χρήση της παραγώγου (substantial derivative) ($\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \text{div}$) προκύπτει η σχέση:

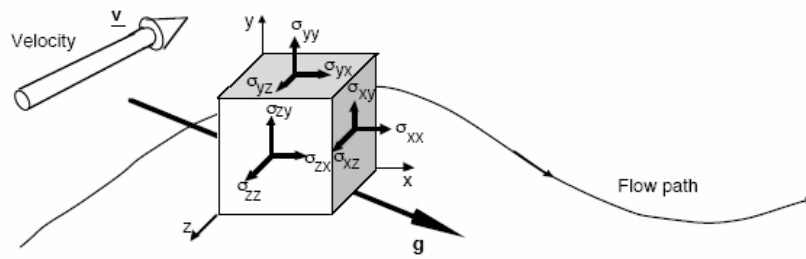
$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \cdot \text{div}(\vec{v}) \quad (3.38)$$

Για ασυμπίεστα ρευστά η πυκνότητα ρ είναι ανεξάρτητη από τις συντεταγμένες x, y, z και το χρόνο t και επομένως οι εξισώσεις 3.35 και 3.38 παίρνουν τη μορφή:

$$\text{div}(\vec{v}) = 0 \quad (3.39)$$

2. ΕΞΙΣΩΣΗ ΚΙΝΗΣΗΣ-ΑΡΧΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΟΡΜΗΣ

Όπως ήδη γνωρίζουμε το γινόμενο της ταχύτητας επί τη μάζα είναι η ορμή. Δεδομένου δε ότι η ταχύτητα αποτελεί διάνυσμα κατά συνέπεια και η ορμή είναι διάνυσμα που διατηρείται σταθερό στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Θεωρώ στοιχειώδη όγκο ελέγχου που κινείται κατά τη φορά του ρευστού.



Σχήμα 3.16: Στοιχειώδης όγκος ελέγχου του ρευστού.

Η συνολική ορμή σε ολόκληρο τον όγκο του ρευστού V προκύπτει από τη δράση δύο μηχανισμών. Αυτών της αγωγής, της συναγωγής και της δράση βαρυτικών δυνάμεων στη μάζα του ρευστού. Επομένως η εξίσωση της κίνησης είναι:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \cdot \vec{v} dV = \int_S [\vec{n} \cdot \rho \cdot \vec{v} \cdot \vec{v}] dS - \int_S [\vec{n} \cdot \vec{\pi}] dS + \int_V \rho \cdot \vec{g} dV \quad (3.40)$$

όπου \vec{g} είναι το διάνυσμα της τοπικής επιτάχυνσης της βαρύτητας. Χρησιμοποιώντας το θεώρημα Gauss η εξίσωση κίνησης που καλείται και εξίσωση Cauchy γράφεται στην εξής μορφή:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \cdot \vec{v}) = -[\nabla \rho \cdot \vec{v} \cdot \vec{v}] - [\nabla \vec{\pi}] + \rho \cdot \vec{g} \quad (3.41)$$

όπου

- \vec{g} είναι το διάνυσμα της τοπικής επιτάχυνσης της βαρύτητας και
- $\vec{\pi}$ είναι ο τανυστής των συνολικών τάσεων και ισούται με :

$$\vec{\pi} = P \cdot \vec{\delta} + \vec{\tau} \quad (3.42)$$

Όπου:

- $\vec{\tau}$ είναι ο τανυστής των διατμητικών τάσεων
- P οι δυνάμεις πίεσης και
- $\vec{\delta}$ ο μοναδιαίος τανυστής που είναι ίσος με :

$$\vec{\delta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

Με χρήση της ουσιαστικής παραγώγου (substantial derivative) η εξίσωση 3.40 γράφεται:

$$\rho \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} = -[\nabla\vec{\pi}] + \rho \cdot \vec{g} \quad (3.44)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 3.42 στις 3.41 και 3.44 προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \cdot \vec{v}) = -[\nabla\rho \cdot \vec{v} \cdot \vec{v}] - \nabla P - [\nabla\vec{\tau}] + \rho \cdot \vec{g} \quad (3.45)$$

$$\rho \cdot \frac{D\vec{v}}{Dt} = -\nabla P - [\nabla\vec{\tau}] + \rho \cdot \vec{g} \quad (3.46)$$

Επομένως η εξίσωση Κίνησης σε καρτεσιανές συντεταγμένες γράφεται :

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} - \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) + \rho \cdot g_x \quad (3.47\alpha)$$

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial y} - \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right) + \rho \cdot g_y \quad (3.47\beta)$$

$$\rho \cdot \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial z} - \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) + \rho \cdot g_z \quad (3.47\gamma)$$

Στην περίπτωση δισδιάστατων ροών σε (σε ορθογώνιο σύστημα συντεταγμένων) η Αρχή Διατήρησης της Ορμής γράφεται:

$$-\frac{\partial P}{\partial x} = \left(\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \right) \quad (3.48)$$

$$-\frac{\partial P}{\partial y} = \left(\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} \right) \quad (3.49)$$

Τέλος για ροή μονής κατεύθυνσης ισχύει:

$$-\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = 0 \quad (3.50)$$

Τονίζεται ότι οι δυνάμεις συναγωγής (έρπουσα ροή) καθώς και οι δυνάμεις βαρύτητας θεωρούνται αμελητέες. Επιπλέον η ροή κυριαρχείται από την ισορροπία δυνάμεων πίεσης και ιξώδους (τάσεων) και η πίεση P θεωρείται βαθμωτό μέγεθος. Οι τάσεις αποτελούν τανυστή με εννέα συνιστώσες:

$$\vec{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

όπου είναι κάθετος στο επίπεδο όπου δρα η τάση ενώ ο δεύτερος αναφέρεται στην κατεύθυνση της τάσης.

3. ΕΞΙΣΩΣΗ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Σε μη ισοθερμικρασιακά προβλήματα η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας. Η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας γράφεται:

$$\dot{E}_{acc} + \dot{E}_{conv} = \dot{E}_{cond} + \dot{E}_{diss} \quad (3.52)$$

όπου:

- \dot{E}_{acc} είναι ο παράγοντας συσσώρευσης και ισούται με:

$$\dot{E}_{acc} = \rho \cdot C_v \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.53)$$

- \dot{E}_{conv} είναι ο παράγοντας μετάδοσης θερμότητας με συναγωγή και ισούται με:

$$\dot{E}_{conv} = \rho \cdot C_v \cdot \left(v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.54)$$

όπου C_v η ειδική γραμμομοριακή θερμότητα του ρευστού.

- \dot{E}_{cond} είναι ο παράγοντας μετάδοσης θερμότητας με αγωγή και ισούται με:

$$\dot{E}_{cond} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3.55)$$

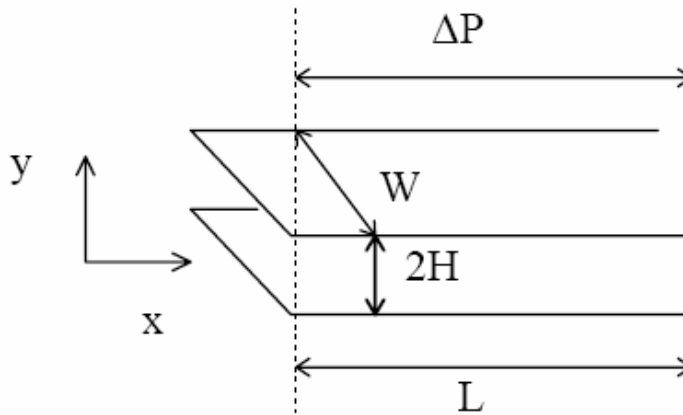
όπου k ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας και

- \dot{E}_{diss} ο παράγοντας απωλειών ενέργειας που ισούται με:

$$\dot{E}_{diss} = \tau_{xx} \cdot \frac{\partial v_x}{\partial x} + \tau_{yy} \cdot \frac{\partial v_y}{\partial y} + \tau_{zz} \cdot \frac{\partial v_z}{\partial z} + \tau_{xy} \cdot \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} \right) + \tau_{xz} \cdot \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) + \tau_{yz} \cdot \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \quad (3.56)$$

3.5. Ροή πολυμερικών τηγμάτων σε αγωγούς

3.5.1. Ροή ρευστού εκθετικού νόμου υπό πίεση μεταξύ παράλληλων πλακών



Σχήμα 3.17: Επίπεδη ροή μεταξύ παράλληλων πλακών.

Από την εξίσωση διατήρησης της ορμής έχουμε:

$$-\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = 0 \quad (3.57)$$

Ενώ για τη βαθμίδα πίεσης έχουμε:

$$-\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\Delta P}{L} \quad (3.58)$$

από τον εκθετικό νόμο προκύπτει:

$$\tau_{yx} = \mu \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = m \cdot \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.59)$$

Η απόλυτη τιμή κρίνεται απαραίτητη καθώς ορισμένες φορές το διαφορικό $x \frac{\partial v_x}{\partial y}$ παίρνει αρνητικές τιμές ενώ για τα πολυμερή ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς του ρευστού είναι μικρότερος της μονάδος ($n < 1$).

Έτσι με αντικατάσταση από τις (3.57) και (3.58) έχουμε:

$$-\frac{\Delta P}{L} = \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} \quad (3.60)$$

Με ολοκλήρωση έχουμε:

$$\tau_{yx} = -\frac{\Delta P}{L} \cdot y + C_1 \quad (3.61)$$

Με αντικατάσταση της (3.59) στην (3.61) προκύπτει :

$$m \cdot \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{\Delta P}{L} \cdot y + C_1 \quad (3.62)$$

Η σταθερά C_1 προκύπτει μέσω της οριακής συνθήκης συμμετρίας $\frac{\partial v_x}{\partial y} = 0$ και $y=0$ ίση με $C_1 = 0$ και τελικά η σχέση (3.61) γίνεται:

$$m \cdot \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{\Delta P}{L} \cdot y \quad (3.63)$$

Το δεξί σκέλος της εξίσωσης (3.63) είναι αρνητικό και επομένως ο όρος $\frac{\partial v_x}{\partial y}$ θα πρέπει να είναι αρνητικός. Δηλαδή:

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = -\left(\frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta P}{L}\right)^{1/n} \cdot y^{1/n} \quad (3.64)$$

και κατόπιν ολοκλήρωσης η σχέση γίνεται:

$$v_x = -\frac{n}{n+1} \cdot \left(\frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta P}{L}\right)^{1/n} \cdot y^{(n+1)/n} + C_2 \quad (3.65)$$

Η σταθερά C_2 προσδιορίζεται με χρήση της οριακής συνθήκης μη ολίσθησης για $y=H$ και το προφίλ της ταχύτητας μετασχηματίζεται δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$v_x = \frac{n}{n+1} \cdot \left[\frac{H^{n+1}}{m} \cdot \left(\frac{\Delta P}{L}\right)\right]^{1/n} \cdot \left[1 - \left(\frac{y}{H}\right)^{(n+1)/n}\right] \quad (3.66)$$

Η μέγιστη ταχύτητα που αναπτύσσεται στο κέντρο για $y=0$ δίνεται από τη σχέση:

$$v_x = \frac{n}{n+1} \cdot \left[\frac{H^{n+1}}{m} \cdot \left(\frac{\Delta P}{L}\right)\right]^{1/n} \quad (3.67)$$

ενώ με βάση την έκφραση για τη μέγιστη ταχύτητα η ταχύτητα v_x υπολογίζεται ως εξής:

$$v_x = v_{max} \cdot \left[1 - \left(\frac{y}{H}\right)^{(n+1)/n}\right] \quad (3.68)$$

Η ογκομετρική παροχή δίνεται από τη σχέση:

$$Q = \frac{2 \cdot n + 1}{2 \cdot n} \cdot W \cdot \left[\frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta P}{L}\right]^{1/n} \cdot H^{\frac{1}{n} + 2} \quad (3.69)$$

Για την πτώση πίεσης ΔP προκύπτει:

$$\Delta P = \left[m \cdot L \cdot \frac{2 \cdot n + 1}{2 \cdot n} \cdot \frac{Q}{W} \cdot H^{\frac{2 \cdot n + 1}{n}} \right]^n \quad (3.70)$$

Ο ρυθμός διάτμησης δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{n+1}{n} \cdot v_{max} \cdot \frac{1}{H} \cdot \left(\frac{y}{H}\right)^{1/n} \quad (3.71)$$

Ενώ ο ρυθμός διάτμησης στο τοίχωμα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\dot{\gamma}_W = \frac{n+1}{n} \cdot \frac{v_{max}}{H} \cdot \frac{2 \cdot Q}{4 \cdot W \cdot H^2} \quad (3.72)$$

Η διατμητική τάση που προκύπτει από τη σχέση:

$$\tau_{yx} = -\frac{\Delta P}{L} \cdot y \quad (3.73)$$

μεταβάλλεται γραμμικά και λαμβάνει τη μέγιστη τιμή στο τοίχωμα που είναι ίση με :

$$\tau_W = -\frac{\Delta P}{L} \cdot H \quad (3.74).$$

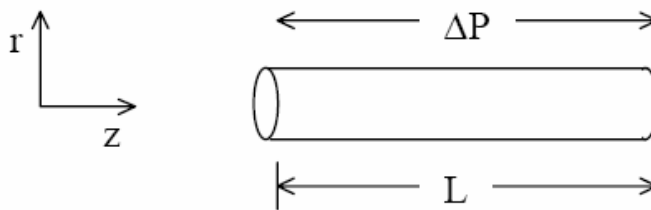
Οπότε:

$$\tau_W = \mu \cdot \dot{\gamma}_W = \mu \cdot \dot{\gamma}^n = m \cdot \left[\frac{n+1}{n} \cdot \frac{v_{max}}{H} \right]^n = m \cdot \left[\frac{2 \cdot n+1}{n} \cdot \frac{2 \cdot Q}{4 \cdot W \cdot H^2} \right] \quad (3.75).$$

Το αρνητικό πρόσημο δείχνει ότι όταν η τάση πολλαπλασιάζεται με το εμβαδόν, δίνει τη δύναμη που εξασκείται από την πλάκα στο ρευστό και η οποία έχει φορά στην αρνητική κατεύθυνση του άξονα x. Επομένως η δύναμη που ασκείται από το ρευστό στο τοίχωμα είναι θετική. Εάν στις παραπάνω σχέσεις θέσουμε n=1 τότε θα λάβουμε τις αντίστοιχες εξισώσεις για το Νευτωνικό Ρευστό.

3.5.2. Ροή ρευστού εκθετικού νόμου υπό πίεση σε κυλινδρικό αγωγό

Θεωρούμε την περίπτωση αξονικής στρωτής ροής σε αγωγό κυλινδρικής διατομής, γνωστή ως ροή Poiseuille.



Σχήμα 3.18: Ροή δια μέσου κυλινδρικού αγωγού.

Η κίνηση του ρευστού γίνεται προς την κατεύθυνση z κατά μήκος του άξονα του σωλήνα. Η κλίση της ταχύτητας κατευθύνεται ακτινικά από τον άξονα προς την περιφέρεια του κυλίνδρου. Η επίδραση της εισόδου στην διαμόρφωση της ροής θεωρείται αμελητέα. Επομένως, η ανάλυση που ακολουθεί αναφέρεται σε πλήρως αναπτυγμένη ροή από την είσοδο του αγωγού. Λόγω της γεωμετρίας του προβλήματος το καταλληλότερο σύστημα συντεταγμένων είναι το κυλινδρικό. Για λόγους συμμετρίας ο άξονας του κυλίνδρου συμπίπτει με τον άξονα του αγωγού. οι ασκούμενες δυνάμεις σε κυλινδρικό στοιχείο κατά τη διεύθυνση z οφείλονται στην πτώση πίεσης του ρευστού κατά μήκος του κυλίνδρου και στην διατμητική τάση στην επιφάνεια του στοιχειώδους κυλίνδρου.

Από την Αρχή Διατήρησης της Ορμής έχουμε:

$$0 = \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \tau_{rz}) \quad (3.76)$$

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\Delta P}{L} \quad (3.77)$$

$$\tau_{rz} = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{r}{2} + C_1 \quad (3.78)$$

Χρησιμοποιώντας τον εκθετικό νόμο έχουμε:

$$\tau_{rz} = m \cdot \left| \frac{\partial v_z}{\partial r} \right|^{n-1} \cdot \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (3.79)$$

και ολοκληρώνοντας με οριακές συνθήκες $\left\{ r = 0, \left| \frac{\partial v_z}{\partial r} \right| = 0 \right\}$ και $\{ r = R, v_z = 0 \}$ προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις:

$$v_z = v_{max} \cdot \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^{(n+1)/n} \right] \quad (3.80)$$

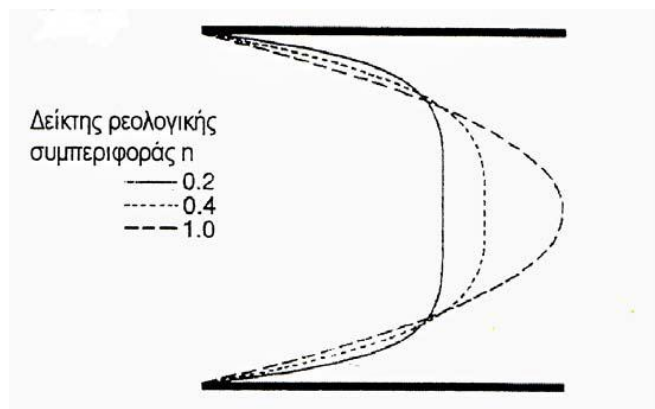
$$v_{max} = \frac{n+1}{n} \cdot \left[\frac{R^{n+1}}{2 \cdot m} \cdot \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \right]^{1/n} \quad (3.81)$$

$$\Delta P = 2 \cdot m \cdot L \left[\frac{3 \cdot n + 1}{n} \cdot \frac{Q}{\pi} \cdot R^{-\frac{3 \cdot n + 1}{n}} \right]^n \quad (3.82)$$

Για τη διατμητική τάση προκύπτει ότι είναι γραμμική συνάρτηση της ακτίνας:

$$\tau_{rz} = -\frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{r}{2} \quad (3.68).$$

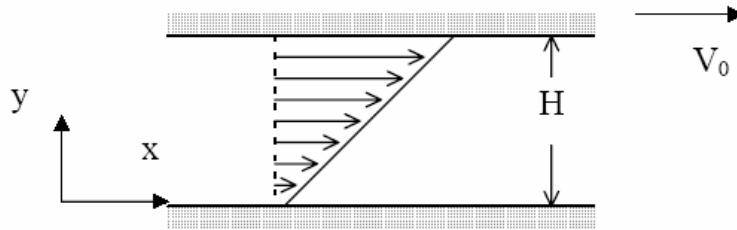
Από την εξίσωση αυτή παρατηρείται ότι η τάση τ_{rz} είναι 0 στον άξονα του αγωγού ($r=0$) και παίρνει τη μέγιστη τιμή στην επιφάνεια των τοιχωμάτων ($r=R$). Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται το προφίλ της ταχύτητας κατά τη ροή σε κυλινδρικό αγωγό ρευστού που υπακούει στον εκθετικό νόμο. Παρατηρείται ότι όσο μειώνονται οι τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς n δηλαδή αύξηση της διατμητικής λέπτυνσης του ρευστού το προφίλ γίνεται πιο επίπεδο και η ροή αποκτά περισσότερο εμβολικό χαρακτήρα.



Σχήμα 3.19: Το προφίλ της ταχύτητας ρευστού που υπακούει στον εκθετικό νόμο κατά την ισοθερμοκρασιακή ροή του σε κυλινδρικό αγωγό για διάφορες τιμές του δείκτη n .

3.5.3. Ροή οπισθέλκουσας (ροή Couette) μεταξύ παράλληλων πλακών

Η ροή οπισθέλκουσας (ή ροή Couette) αναπτύσσεται όταν το ρευστό βρίσκεται ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες, σε απόσταση H και η πάνω πλάκα κινείται με σταθερή ταχύτητα V_0 , στην z διεύθυνση, ενώ η κάτω πλάκα παραμένει ακίνητη. Στην περίπτωση αυτή δεν είναι απαραίτητη η ανάπτυξη βαθμίδας πίεσης για τη δημιουργία πεδίο ροής.



Σχήμα 3.20: Ροή μεταξύ των παράλληλων πλακών εκ των οποίων η άνω πλάκα κινείται με ταχύτητα V_0 .

Από την Αρχή Διατήρησης της Ορμής λαμβάνεται:

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} \quad (3.83)$$

Όμως παράλληλα ισχύει

$$\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} = 0 \Rightarrow \tau_{yz} = \text{cons} \quad (3.84).$$

Από τον εκθετικό νόμο συνεπάγεται ότι:

$$m \cdot \left| \frac{dv_z}{dy} \right|^{n-1} \cdot \frac{dv_z}{dy} = \text{cons} \quad (3.85)$$

και με ολοκλήρωση αυτής προκύπτει τελικά

$$v_z = C_1 \cdot y + C_2 \quad (3.86)$$

Θεωρώντας ότι δεν υπάρχει ολίσθηση του ρευστού στην επιφάνεια των δύο επίπεδων πλακών και δεδομένου ότι για $y=H$ και $v_z = V_0$, ενώ η ταχύτητα στην κάτω πλάκα είναι μηδενική ($y=0, v_z=0$) έπεται ότι η ταχύτητα για τον στοιχειώδη όγκο του ρευστού είναι:

$$v_z = \frac{V_0}{H} \cdot y \quad (3.87)$$

και η μέση ταχύτητα είναι

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \cdot V_0 \quad (3.88)$$

Τέλος, η ογκομετρική παροχή σε όλο το ύψος H και πλάτος W του επίπεδου αγωγού δίνεται από τη σχέση:

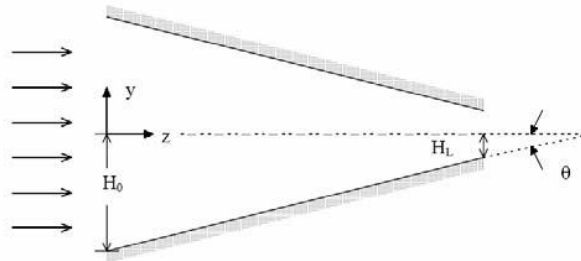
$$Q = \frac{1}{2} \cdot V_0 \cdot H \cdot W \quad (3.89)$$

Η έκφραση αυτή δίνει το ποσό του ρευστού που σύρεται από την κινούμενη πλάκα.

3.5.4. Ροή σε αγωγούς με επικλινή τοιχώματα

Μήτρες εκβολής με επικλινή τοιχώματα (σφήνες ή κόλουροι κώνοι) χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σε διεργασίες πολυμερικών τηγμάτων. Παρακάτω θα μελετήσουμε τη ροή σε σφηνοειδή αγωγό αλλά και τη ροή σε αγωγό με τη μορφή κόλουρου κώνου.

3.5.4.1. Ροή σε σφηνοειδή αγωγό



Σχήμα 3.21: Ροή δια μέσου σφηνοειδούς σχισμής

Από την έκφραση για την πτώση πίεσης που εξήχθη για τη ροή μεταξύ παράλληλων πλακών ρευστού που υπακούει στον εκθετικό νόμο έχουμε:

$$\Delta P = \left[m \cdot L \cdot \frac{2 \cdot n + 1}{2 \cdot n} \cdot \frac{Q}{W} \cdot H^{-\frac{3 \cdot n + 1}{n}} \right]^n \quad (3.90)$$

Έτσι λοιπόν για στοιχειώδες άνοιγμα μήκους dz προκύπτει :

$$dP = \left[m \cdot L \cdot \frac{2 \cdot n + 1}{2 \cdot n} \cdot \frac{Q}{W} \cdot H^{-\frac{3 \cdot n + 1}{n}} \right]^n dz \quad (3.91)$$

ενώ για σφηνοειδή αγωγό ισχύει :

$$H = H_0 - \frac{H_0 - H_L}{L} \cdot z \quad (3.92)$$

Ολοκληρώνοντας τη σχέση (3.91) με άνω όριο το $z = L$ και κάτω όριο το $z = 0$ έπεται ότι:

$$\Delta P = P_0 - P_L = \frac{m \cdot L}{2^{n+1} \cdot n} \cdot \left[\frac{Q}{W} \cdot \left(\frac{1}{n} + 2 \right) \right]^n \cdot \left(\frac{H_0^{-2 \cdot n} - H_L^{-2 \cdot n}}{H_0 - H_L} \right) \quad (3.93)$$

Περαιτέρω λαμβάνοντας υπόψιν ότι:

$$H_0 = \frac{L + S}{\cot \theta} \quad (3.94)$$

και

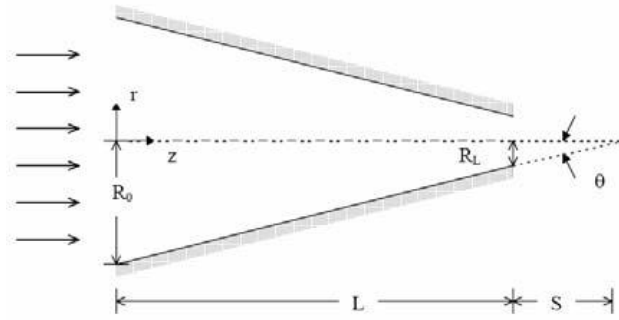
$$H_L = \frac{S}{\cot \theta} \quad (3.95)$$

λαμβάνουμε τελικά :

$$\Delta P = P_0 - P_L = \frac{m \cdot \cot \theta}{2^{n+1} \cdot n} \cdot \left[\frac{Q}{W} \cdot \left(\frac{1}{n} + 2 \right) \right]^n \cdot \left[1 - \left(\frac{H_L}{H_0} \right) \right]^{2 \cdot n} \quad (3.96)$$

Η εξαγωγή της τελευταίας αυτής σχέσης βασίστηκε στην παραδοχή ροής μεταξύ σχεδόν παράλληλων πλακών. Η παραδοχή αυτή θεωρείται γενικά μία πολύ ικανοποιητική προσέγγιση για γωνίες συστολής μέχρι $\theta = 15^\circ$.

3.5.4.2. Ροή σε κώλουρο κώνο



Σχήμα 3.22: Ροή δια μέσου κώλουρου κώνου

Για απειροελάχιστο τμήμα κολοροκωνικού αγωγού μήκους dz ισχύει:

$$dP = 2 \cdot m \cdot R^{-(3 \cdot n + 1)} \cdot \left[\frac{Q}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{n} + 3 \right) \right]^n dz \quad (3.97)$$

Εάν όπως στην προηγούμενη περίπτωση του σφηνοειδούς αγωγού ολοκληρώσουμε με με άνω όριο το $z = L$ και κάτω όριο το $z = 0$ και εφόσον ισχύει:

$$R = R_0 - \frac{R_0 - R_L}{L} \cdot z \quad (3.98)$$

τελικά για την πτώση πίεσης λαμβάνουμε :

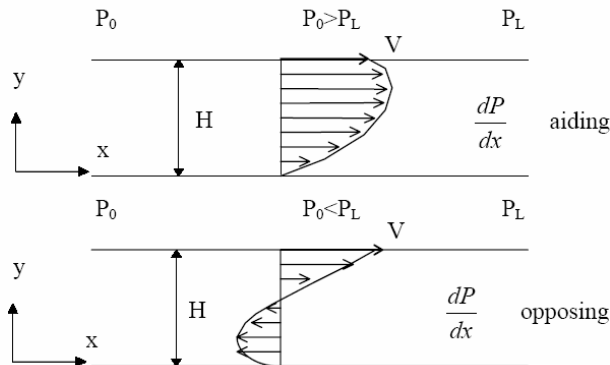
$$\Delta P = P_0 - P_L = \frac{2 \cdot m \cdot L}{3 \cdot n} \cdot \left[\frac{Q}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{n} + 3 \right) \right]^n \cdot \left(\frac{R_0^{-3 \cdot n} - R_L^{-3 \cdot n}}{R_0 - R_L} \right) \quad (3.99)$$

ή

$$\Delta P = P_0 - P_L = \frac{2 \cdot m \cdot \cot \theta}{3 \cdot n} \cdot \left[\frac{Q}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{n} + 3 \right) \right]^n \cdot R_L^{-3 \cdot n} \cdot \left[1 - \left(\frac{R_L}{R_0} \right) \right]^{3 \cdot n} \quad (3.100)$$

Αυτή η έκφραση ισχύει για σχεδόν παράλληλη ροή και για γωνίες συστολής μέχρι $\theta = 15^\circ$.

3.5.5. Ροή συνδιασμού πίεσης και οπισθέλκουσας μεταξύ παράλληλων πλακών



Σχήμα 3.23: Συνδυασμένη ροή μεταξύ παράλληλων πλακών

Από την εξίσωση της ορμής προκύπτει όπως έχουμε ήδη αναφέρει :

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y}$$

ενώ όπως και προηγουμένως για τον εκθετικό νόμο ισχύει:

$$\tau_{yx} = \mu \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = m \cdot \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

Δυστυχώς η εξίσωση που προκύπτει εάν αντικαταστήσουμε την δεύτερη εξίσωση στην πρώτη δεν έχει απλή αναλυτική λύση. Επειδή όμως αυτός ο τύπος ροής παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσιάσουμε τη λύση στην περίπτωση Νευτωνικού Ρευστού, δηλαδή για $n=1$. Αναλυτικότερα έχουμε:

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial x} + \mu \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.101)$$

όπου $\mu=m$ εφόσον πρόκειται για Νευτωνικό ιξώδες.

Η βαθμίδα πίεσης η οποία μπορεί να βοηθά ή να αντιτίθεται στη ροή ισούται με :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\frac{P_0 - P}{L} \quad (3.102)$$

Οπότε:

$$v_x = \frac{v}{H} \cdot y + \frac{1}{2 \cdot \mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \cdot y \cdot (H - y) \quad (3.103)$$

Η ογκομετρική παροχή δίνεται από τη σχέση :

$$Q = W \cdot \int_0^H v_x dy \quad (3.104)$$

Με ολοκλήρωση αυτής λαμβάνουμε την εξίσωση:

$$\frac{Q}{W} = \frac{V \cdot H}{2} \cdot \left(1 + \frac{H^2}{6 \cdot \mu \cdot V} \cdot \frac{\Delta P}{L} \right) \quad (3.105)$$

και εισάγοντας την βαθμίδα πίεσης έχουμε:

$$\frac{Q}{W} = \frac{V \cdot H}{2} \cdot \left(1 - \frac{H^2}{6 \cdot \mu \cdot V} \cdot \frac{dP}{dx} \right) \quad (3.106)$$

και τελικά κατόπιν ολοκλήρωσης αυτής προκύπτει η πίεση σαν συνάρτηση του x η οποία είναι:

$$P - P_0 = \frac{12 \cdot \mu}{H^3} \cdot \left(\frac{V \cdot H}{2} - \frac{Q}{W} \right) \cdot (x - x_0) \quad (3.107)$$

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου:

1. Παναγιώτου Κ., "Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών", Θεσσαλονίκη 2000.
2. Τσαγγάρη Σ., "Μηχανική ρευστών", Αθήνα 1996.
3. Leaversuch J., "Modern plastics" International, 1987.
4. Pattanakul C.- Selke S., "J.OF APPL. Polymer science", 1991.
5. Zahavish A.- Takasc E., "Advanced in Polymer technology", 1999.
6. Bird B.R., Armstrong R.C. and Hassager O., "Dynamics of Polymeric liquids", John Wiley & Sons, New York 1987.
7. Sperling L.H., "Introduction to physical Polymer science", (2006)
8. Ashby M.F. and Jones D.R.H., "Engineering materials 2: an introduction to microstructures, processing and design", (1998)
9. Ashby M.F. and Jones D.R.H., "Engineering materials 1: an introduction to their properties & applications", (1980)
10. Dealy J.M., "Rheometers for Molten Plastics", Van Nostrand Reinhold NY (1983).
11. Dealy J.M. and K.F. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing", Van Nostrand Reinhold, NY (1990).
12. Dealy J.M., and R.G. Larson, "Structure and Rheology of Molten Polymers", Hanser, Munich (2006).
13. Macosco C.W., "Rheology: Principles, Measurements and Applications", VCH, London (1994).
14. Tanner R.I., "Engineering Rheology", Clarendon Press, Oxford (1985).
15. Bird R.B., Armstrong R.C. and Hassager O., "Dynamics of Polymeric Liquids: Vol. 1, Fluid Mechanics", Wiley, New York (1987).
16. Collyer A.A. and Clegg D.W., "Rheological Measurements", Elsevier, London, (1988)
17. Kennedy P., "Flow Analysis Reference Manual", Moldflow Pty Ltd., Kilsyth, Melbourne (1993)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΣΕ ΠΟΛΥ-ΑΕΡΙΩΘΟΥΜΕΝΟ

ΣΩΛΗΝΩΕΙΔΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

4.1. Εισαγωγή

Οι τυρβώδεις ροές, που αφορούν την ταχείες κινητικές αντιδράσεις, είναι αρκετά κοινές στην παραγωγή πολυμερών. Οι πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρευστοδυναμικής και “γρήγορων” χημικών αντιδράσεων μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση των αντιδραστήρων, έχοντας επιπτώσεις ειδικότερα στη μετατροπή και την παραγωγή των πολυμερών. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της ανάμειξης και της αντίδρασης μπορούν επίσης να επηρεάσουν το μέσο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων, την κατανομή του μοριακού βάρους, τη διασύνδεση, και την αλυσίδα διακλάδωσης. Όλες αυτές οι ιδιότητες επηρεάζουν άμεσα τα χαρακτηριστικά του τελικού υλικού.

Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε τον πολυμερισμό συμπύκνωσης σε σωληνοειδή αντιδραστήρα, όπου η ανάμειξη στο εσωτερικό του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται από πρόσκρουση αεριοθούμενων αντιδρώντων το ένα πάνω στο άλλο. Αρχικά, ένα μοντέλο εξιδανικευμένης στρωτής ροής θα χρησιμοποιηθεί για να αναπαραστήσει τον πολυ-αεριοθούμενο αντιδραστήρα στο Reaction Engineering Lab του Comsol. Έπειτα, τα λεπτομερή αποτελέσματα της μηχανικής των ρευστών και η γεωμετρία του αντιδραστήρα λαμβάνονται υπόψη στο COMSOL multiphysics.

4.2. Το πρόγραμμα Comsol Multiphysics

Το COMSOL Multiphysics είναι ένα ισχυρό διαδραστικό περιβάλλον για τη μοντελοποίηση και την επίλυση όλων των ειδών επιστημονικών και τεχνικών προβλημάτων που περιγράφονται από μερικές διαφορικές εξισώσεις (ΜΔΕ). Οι ΜΔΕ αποτελούν τη βάση για πολλούς από τους νόμους της επιστήμης και της φυσικής και παρέχουν τη βάση για τη μοντελοποίηση ευρέος φάσματος φαινομένων στις επιστήμες της φυσικής και της μηχανικής. Κατά την επίλυση των ΜΔΕ, το COMSOL Multiphysics χρησιμοποιεί την ιδιαίτερα επιτυχημένη και διαδεδομένη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (FEM). Σημαντικό πλεονέκτημα του COMSOL είναι η δυνατότητα αλληλεπίδρασής του με το MATLAB πράγμα που μας διευκολύνει πάρα πολύ, καθώς είναι εφικτή η αποθήκευση ενός υπολογιστικού μοντέλου σε μορφή κώδικα, στον οποίο μπορεί εύκολα να γίνονται αλλαγές και τροποποιήσεις.

Εν γένει, η αναλυτική λύση των εξισώσεων με τις οποίες περιγράφονται τα διάφορα τεχνικά προβλήματα είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μόνο σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου τα προβλήματα είναι πάρα πολύ απλής μορφής. Όμως, η ανάγκη επίλυσης προβλημάτων πιο σύνθετης μορφής οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων προσεγγιστικών μεθόδων, μία εκ των οποίων είναι και η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων μπορεί να είναι προσεγγιστική αλλά μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα και να εφαρμοστεί σε πολύ μεγαλύτερο εύρος προβλημάτων, ανεξαρτήτως γεωμετρικής πολυπλοκότητας. Το μόνο μειονέκτημα που έχει είναι οι αυξημένες απαιτήσεις σε υπολογιστική ισχύ, ιδίως όταν εφαρμόζεται σε σύνθετα προβλήματα, κάτι το οποίο έχει μειωθεί στο ελάχιστο λόγω της αξιοσημείωτης ανάπτυξης των ηλεκτρονικών υπολογιστών.

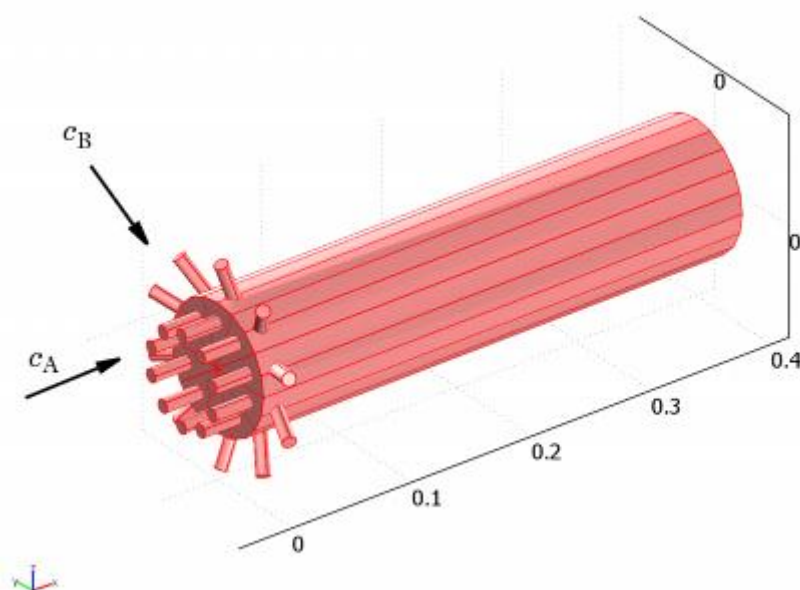
Η εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων απαιτεί τα ακόλουθα στάδια:

1. Εισάγεται η γεωμετρία της υπό μελέτη κατασκευής σε ένα πρόγραμμα, όπως π.χ. το COMSOL Multiphysics 3.5a, και δημιουργείται ένα τρισδιάστατο μοντέλο αυτής.
2. Χωρίζεται το μοντέλο σε πεπερασμένα στοιχεία, δημιουργείται το πλέγμα, επιλέγεται ο τρόπος επίλυσης και εισάγονται τα επιπλέον δεδομένα που απαιτούνται.
3. Όταν είναι έτοιμα τα δεδομένα για επίλυση, εισάγονται στο πρόγραμμα που θα επιλύσει το πρόβλημα.
4. Μετά το πέρας της επίλυσης του προβλήματος, χρησιμοποιείται ένα πρόγραμμα ώστε να είναι δυνατή η απεικόνιση των αποτελεσμάτων και η ανάγνωσή τους από τον μελετητή.

4.3. Ορισμός μοντέλου

4.3.1. Γεωμετρική περιγραφή

Η γεωμετρία του τμήματος εισόδου ενός πολυ-αεριωθόμενου σωληνοειδούς αντιδραστήρα φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



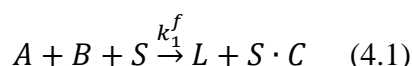
Σχήμα 4.1: Τμήμα εισόδου ενός σωληνοειδούς αντιδραστήρα Multijet. Το μονομερές A εισέρχεται αξονικά μέσα από τις εισόδους, ενώ το μονομερές B εισέρχεται μέσα από τις ακτινωτές θύρες.

Δύο αντιδρόντα μονομερή εισέρχονται μέσω ξεχωριστών θυρών εισόδου. Το μονομερές A εισέρχεται μέσα από τις αξονικές εισόδους, ενώ το μονομερές B εισέρχεται μέσα από τις ακτινωτές θύρες. Οι θύρες είναι 20, 10 είναι οι αξωνικές θύρες και οι άλλες 10 είναι οι ακτινικές με την κάθε μία να έχει διατομή $0,776 \text{ cm}^2$. Ο αντιδραστήρας έχει μήκος $0,4 \text{ m}$ και διατομή $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Στην ανάλυση επικεντρωνόμαστε στην περιοχή εισόδου καθώς η περιοχή αυτή είναι “ευαίσθητη” σε ρευστοδυναμικές διεγερσίες, πού όταν συνδιάζονται με την χημεία του πολυμερισμού, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση του αντιδραστήρα αλλά και την λειτουργικότητά του.

Δύο διαφορετικά μοντέλα χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση της μεταφοράς και της αντίδρασης στον αντιδραστήρα πολυμερισμού. Τα αποτελέσματα φαίνονται στη συνέχεια, συγκρίνονται με τον αντίστοιχο εξαρτώμενο μοντέλο, και αντιπροσωπεύουν την λεπτομερή γεωμετρία του σχεδιασμού του πολυ-αεριωθόμενου αντιδραστήρα.

4.3.2. Χημεία

Οι αντιδράσεις συμπύκνωσης είναι θεμελιώδεις για την παραγωγή πολλών σημαντικών πολυμερών, όπως πολυαμιδίων, πολυεστέρων, πολυουραιθανών, και σιλικόνης. Η παρακάτω ακολουθία περιγράφει την αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης των μονομερών A και B, που διαμορφώνει τον πολυμερή σύνδεσμο, L. Οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα με την παρουσία του διαλύτη, S. Το καταλυτικό διαλυτικό είδος, S, είναι προσωρινά παγιδευμένο σε ένα σύνθετο υποπροϊόν, S·C, όπου C αντιπροσωπεύει το υποπροϊόν συμπύκνωσης.



Η αναγέννηση του διαλύτη διέπεται από την αμφίδρομη αντίδραση:



Οι ρυθμοί αντίδρασης είναι:

$$r_1 = k_1^f \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C \quad (4.3)$$

και

$$r_2 = k_2^f \cdot c_A \cdot c_{SC} - k_2^r \cdot c_S \cdot c_{AC} \quad (4.4)$$

όπου οι σταθερές δίνονται από την έκφραση του Arrhenius:

$$k_j = A_j \cdot \exp\left(\frac{E_j}{R_g \cdot T}\right) \quad (4.5)$$

Όπου

- A_j είναι ο παράγοντας της συχνότητας και
- E_j η ενέργεια ενεργοποίησης (J/mol) για την j αντίδραση.

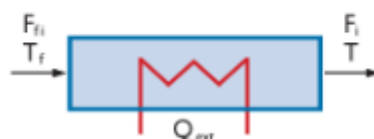
Ο παρακάτω πίνακας περιλαμβάνει τις τιμές των παραμέτρων του Arrhenius για τις αντιδράσεις.

REACTION	FREQUENCY FACTOR	ACTIVATION ENERGY (J/mol)
Forward reaction 1	25.6	$61 \cdot 10^3$
Forward reaction 2	$3.9 \cdot 10^3$	$56.8 \cdot 10^3$
Reverse reaction 2	$4.7 \cdot 10^3$	$102 \cdot 10^3$

Πίνακας 4.1: Παράμετροι Arrhenius και για τις δύο αντιδράσεις.

4.3.3. Ιδανικό μοντέλο αντιδραστήρα

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού υποτίθεται ότι λαμβάνουν χώρα σε έναν αντιδραστήρα στρωτής ροής:



Τα ισοζύγια μάζας περιγράφονται από την σχέση:

$$\frac{dF_i}{dV} = R_i \quad (4.6)$$

Όπου:

- F_i είναι ο μοριακός ρυθμός ροής των ειδών (mol/s),
- V είναι ο όγκος του αντιδραστήρα (m^3), και
- R_i είναι η έκφραση ποσοστού των ειδών ($mol/(m^3 \cdot s)$).

Ο μοριακός ρυθμός ροής των ειδών υπολογίζεται από τους χρόνους συγκέντρωσης, το ογκομετρικό ρυθμό ροής μέσω του αντιδραστήρα, v (m^3/s):

$$F_i = c_i \cdot v \quad (4.7)$$

Επειδή το αντιδρόν ρευστό είναι ασυμπιεστο, ο ογκομετρικός ρυθμός ροής είναι σταθερός. Η τιμή του v μπορεί να υπολογισθεί από τους όρους λειτουργίας για την πραγματική γεωμετρία του αντιδραστήρα (Σχήμα 4.1). Στο σωληνοειδή αντιδραστήρα Multijet, οι ροές εισέρχονται με ταχύτητα στα 5 m/s στις 20 θύρες εισόδου, με την κάθε μία να έχει εμβαδόν $0,776 \text{ cm}^2$. Αυτό δίνει την ογκομετρική παροχή, ως εξής:

$$v = 5 \cdot 20 \cdot 7,76 \cdot 10^{-5} = 7,76 \cdot 10^{-3} \frac{m^3}{s} \quad (4.8)$$

Υπολογίζοντας τον ρυθμό αντίδρασης και τη στοιχειομετρία της Εξίσωση 4.1 και 4.2, έχουμε:

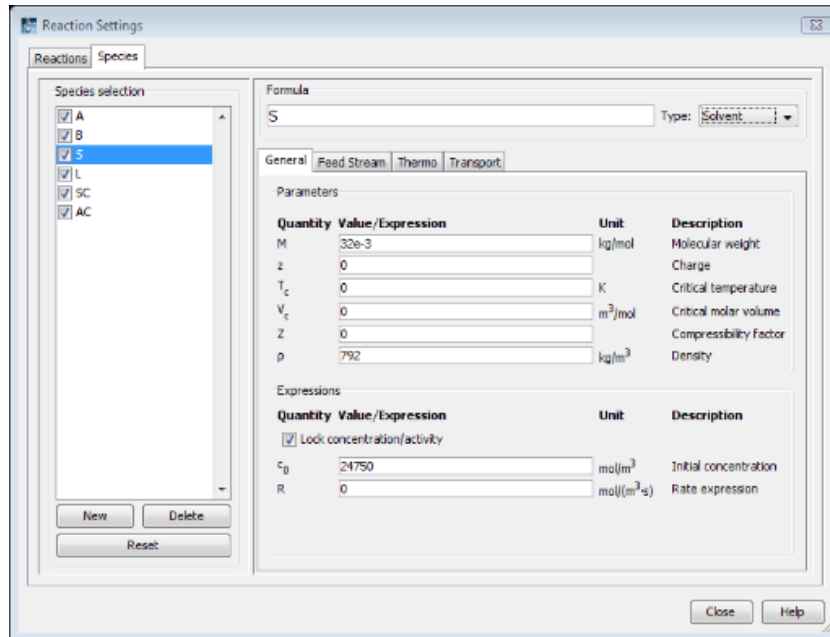
$$R_i = \sum_j v_{i,j} \cdot r_j \quad (4.9)$$

Παραπάνω, ο v_{ij} δείχνει το στοιχειομετρικό συντελεστή για τα είδη i στην αντίδραση j , που ορίζεται ως αρνητικό για τα αντιδρόντα και θετικό για τα προϊόντα.

Η συγκέντρωση του διαλύτη (S), στην είσοδο είναι $24,75 \text{ kmol/m}^3$, ενώ οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι $0,6 \text{ kmol/m}^3$ για A και $0,5 \text{ kmol/m}^3$ για B . Το γεγονός ότι ο διαλύτης είναι το κυρίαρχο είδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να τροποποιήσει τις πρότυπες εξισώσεις. Καταρχήν, η συγκέντρωση του S μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σταθερή, c_s^0 . Κατά συνέπεια, δεν υπάρχει καμία ανάγκη να χρησιμοποιήσουμε ισοζυγίο μάζας για τον διαλύτη. Επιπλέον, οι αραιωμένες εκφράσεις ποσοστού των ειδών έρχονται να περιλάβουν την σταθερά c_s^0 , οπότε:

$$\begin{aligned} R_A &= -k_1^f \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_s^0 - k_2^f \cdot c_A \cdot c_{SC} + k_2^r \cdot c_s \cdot c_{AC} \\ R_B &= -k_1^f \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_s^0 \\ R_L &= -k_1^f \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_s^0 - k_2^f \cdot c_A \cdot c_{SC} + k_2^r \cdot c_s^0 \cdot c_{AC} \\ R_{SC} &= k_1^f \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_s^0 - k_2^f \cdot c_A \cdot c_{SC} - k_2^r \cdot c_s^0 \cdot c_{AC} \\ R_{AC} &= -k_2^f \cdot c_A \cdot c_{SC} - k_2^r \cdot c_s^0 \cdot c_{AC} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Οι αναφερθείσες πρότυπες τροποποιήσεις επιβάλλονται αυτόματα όταν ένα είδος ορίζεται ως *διαλύτης (Solvent)* στις *Ρυθμίσεις αντίδρασης (Reaction Settings)*. Στο σχήμα 4.2, το S έχει επιλεγεί από τον *κατάλογο επιλογής ειδών (Species selection list)* και ο *τύπος (Type)* ειδών έχει τεθεί στο *διαλύτη (Solvent)*. Επίσης επιλέγεται το *παράθυρο ελέγχου συγκέντρωσης/δραστηριότητας (Lock concentration/activity)*.



Σχήμα 4.2: Όταν ορίζεται ως διαλύτης (Solvent) η συγκέντρωση των ειδών υποτίθεται ότι ήταν σταθερή και το ισοζύγιο μάζας της παραλείπεται. Επιπλέον, οι εκφράσεις ρυθμών αντίδρασης ρυθμίζονται αυτόματα για να αποτελέσουν μια σταθερή διαλυτική συγκέντρωση.

Μια περαιτέρω επίδραση ενός κυρίαρχου διαλύτη είναι ότι οι φυσικές του ιδιότητες μπορούν να θεωρηθούν ότι αντιπροσωπεύουν το σύστημα στο σύνολό του. Αυτό υπολογίζεται αυτόματα μόλις ένα είδος επιλεγεί ως διαλύτης (*Solvent*), και προκαλεί προσαρμοσμένες εξισώσεις ισορροπίας. Το ενεργειακό ισοζύγιο για τον αντιδραστήρα στρωτής ροής δίνεται από:

$$Q = \sum_j F_i \cdot C_{p,j} \cdot \frac{dT}{dV} \quad (4.11)$$

Όταν επιλέγεται ένα είδος διαλύτη, η εξίσωση αυτή τροποποιείται ως εξής:

$$Q = F_S \cdot C_{p,S} \cdot \frac{dT}{dV} \quad (4.12)$$

Όπου:

- $C_{p,S}$ αντιπροσωπεύει τη διαλυτική ικανότητα της θερμότητας ($J/(mol \cdot K)$) και
- F_S είναι ο ρυθμός μοριακής ροής του διαλύτη (mol/s).

Το Q υποδηλώνει τη θερμότητα λόγω της χημικής αντίδρασης ($J/(m^3 \cdot s)$), δίνεται από:

$$Q = -\sum_j H_j \cdot r_j \quad (4.13)$$

Όπου:

- H_j είναι η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση j .

Εδώ, $H_1 = 100 \text{ kJ/mol}$ και $H_2 = -40 \text{ kJ/mol}$. Ο αντιδραστήρας οργανώνεται αδιαβατικά, και ως εκ τούτου δεν είναι παρούσα καμία άλλη πηγή θερμότητας.

4.3.4. Μοντέλο αντιδραστήρα εξαρτώμενο από τον χώρο

Ένα δεύτερο μοντέλο έχει λυθεί σε COMSOL Multiphysics, υπολογίζοντας την τυρβώδη ροή του υγρού και τη μεταφορά μάζας και ενέργειας. Η γεωμετρία του μοντέλου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.

Μεταφορά Ορμής

Το k-ε μοντέλο περιγράφει την τυρβώδη ροή στην περιοχή. Οι ακόλουθες εξισώσεις έχουν συσταθεί για τη μεταφορά ορμής και συνέχειας του ασυμπίεστου ρευστού σε σταθερή κατάσταση:

$$-\nabla \cdot \left[\left(\eta + \rho \cdot \frac{C_\mu}{\sigma_k} \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \cdot (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \rho \cdot U \cdot \nabla U + \nabla P = 0$$

$$\nabla \cdot U = 0 \quad (4.14)$$

Όπου:

- ρ δηλώνει την πυκνότητα του ρευστού (kg/m^3),
- U αντιπροσωπεύει την μέση ταχύτητα (m/s),
- η το δυναμικό ιξώδες ($\text{N}\cdot\text{s/m}^2$),
- P είναι η πίεση (Pa),
- k αντιπροσωπεύει την ενέργεια τυρβής (m^2/s^2), και
- ε αφορά το ρυθμό διάχυσης της τυρβώδης ενέργειας (m^2/s^3).

Η τυρβώδης ενεργειακή εξίσωση δίνεται από τη σχέση:

$$-\nabla \cdot \left[\left(\eta + \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \cdot \nabla k \right] + \rho \cdot U \cdot \nabla k = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \cdot ((\nabla U + (\nabla U)^T))^2 - \rho \cdot \varepsilon \quad (4.15)$$

και η εξίσωση διασκεδασμού δίνεται από την σχέση:

$$-\nabla \cdot \left[\left(\eta + \rho \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \cdot \nabla \varepsilon \right] + \rho \cdot U \cdot \nabla \varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot C_{\varepsilon 1} \cdot k \cdot ((\nabla U + (\nabla U)^T))^2 - \rho \cdot C_{\varepsilon 2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4.16)$$

Οι ταχύτητες στις ακτινικές και αξονικές εισόδους τίθενται 5 m/s. Επιπλέον, η πίεση που βρίσκεται στην έξοδο είναι σταθερή και ίση με μηδέν και οι logarithmic wall functions καθορίζονται στα “στερεά” τείχη.

Μεταφορά μάζας

Η μεταφορά και η αντίδραση των διαφόρων ειδών στο διάλυμα περιγράφονται από τις εξισώσεις διάχυσης-μεταφοράς:

$$\nabla \cdot (-D_i \cdot \nabla c_i) = R_i - U \cdot \nabla c_i \quad (4.17)$$

Ο όρος R_i αντιστοιχεί στον ρυθμό αντίδρασης των καθαρών ειδών, όπως περιγράφεται από τις εξισώσεις 4.10. Επιπλέον, ο όρος D_i υποδηλώνει την αποτελεσματική διάχυση (m^2/s):

$$D_i = D_i^0 + \frac{\eta_T}{\rho} \quad (4.18)$$

Όπου:

- D_i^0 είναι η διάχυση Fick (m^2/s)
- η_T το τυρβώδες ιξώδες ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$),
- ρ η πυκνότητα (kg/m^3), και
- ο δεύτερος όρος στην εξίσωση 4.18 αποτελεί τα τυρβώδη αποτελέσματα ανάμειξης.

Οριακές συνθήκες συγκέντρωσης εφαρμόζονται στις εισόδους οπότε:

- $c_A = 1200 \text{ mol/m}^3$ στις αξονικές εισόδους
- $c_B = 1000 \text{ mol/m}^3$ στις ακτινικές εισόδους (4.19)

Στην έξοδο χρησιμοποιούμε:

$$n \cdot (-D\nabla c) = 0 \quad (4.20)$$

Όλα τα άλλα όρια τα είναι μονωμένα άρα:

$$n \cdot (-D\nabla c + c \cdot U) = 0 \quad (4.21)$$

Μεταφορά ενέργειας

Η εξίσωση της ενέργειας που εφαρμόζεται στον τομέα του αντιδραστήρα, θεωρεί τη μεταφορά θερμότητας μέσω συναγωγής και αγωγής:

$$\nabla \cdot (-k_{eff} \cdot \nabla T) + \rho \cdot C_p \cdot \nabla T = Q \quad (4.22)$$

Ο όρος $Q \text{ (W/m}^3\text{)}$ είναι ο ίδιος όρος πηγής που περιγράφεται είναι Εξίσωση 4.13, λόγω της αλλαγής θερμότητας που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η αποτελεσματική θερμική αγωγιμότητα είναι ένα άθροισμα δύο όρων:

$$k_{eff} = k + \eta_T \cdot C_p \quad (4.23)$$

Όπου:

- k είναι η θερμική αγωγιμότητα του ρευστού ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
- η_T τυρβώδης ιξώδες ($\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$) και
- C_p θερμοχωρητικότητα του ρευστού ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$).
- Ο δεύτερος όρος στην εξίσωση 4.23 υπολογίζει τα τυρβώδη αποτελέσματα ανάμειξης.

Οριακές συνθήκες θερμοκρασίας εφαρμόζονται σε όλες τις εισόδους:

$$T = 440 \text{ K} \quad (4.24)$$

Στην έξοδο έχουμε ορίσει ένα όριο συναγωγής της ροής (Convective flux). Αυτό προϋποθέτει ότι όλη η ενέργεια που διέρχεται από το όριο αυτό γίνεται μέσω της συναγωγής των μεταφορών. Αυτό σημαίνει ότι η ροή θερμότητας λόγω αγωγής πέρα από το όριο αυτό είναι μηδέν:

$$q_{cond} \cdot n = -k \cdot \nabla T \cdot n = 0 \quad (4.25)$$

έτσι η εξίσωση που προκύπτει για τη συνολική ροή θερμότητας γίνεται:

$$q \cdot n = \rho \cdot C_p \cdot T \cdot U \cdot n \quad (4.26)$$

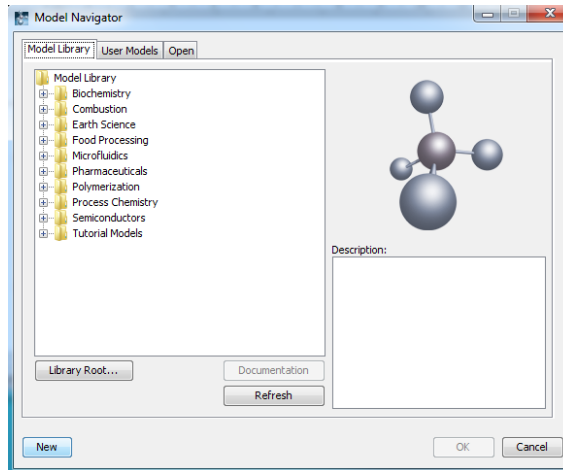
Τέλος, υποθέτουμε ότι δεν μεταφέρεται η ενέργεια σε όλα τα τοιχώματα του αντιδραστήρα, και η συνθήκη θερμικής μόνωσης που υπάρχει στα όρια είναι η εξής:

$$q \cdot n = 0 \quad (4.27)$$

4.4. Μοντελοποίηση χρησιμοποιώντας το COMSOL Reaction Engineering Lab

4.4.1. Πλοήγηση μοντέλου

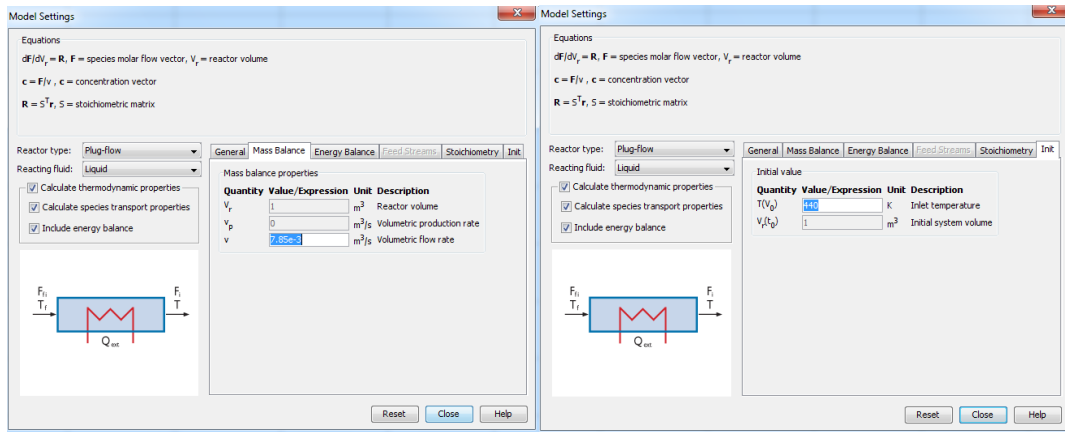
1. Έναρξη του COMSOL Reaction Engineering Lab.
2. Κάνουμε κλικ στο *Νέο (New)* στο παράθυρο του *Περιήγηση μοντέλο (Model Navigator)*.



Σχήμα 4.3: Έναρξη προγράμματος.

4.4.2. Επιλογές και ρυθμίσεις

1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Ρυθμίσεις Μοντέλου (Model Settings)* στη Βασική γραμμή εργαλείων .
2. Από τη λίστα *Τύπος Αντιδραστήρα (Reactor type)*, επιλέγουμε *Στρωτή ροή (Plug-flow)*.
3. Από τη λίστα *Αντιδρώντας ρευστό (Reacting fluid)*, επιλέγουμε *ρευστό (Liquid)*.
4. Επιλέγουμε το πλαίσιο *Υπολογισμού θερμοδυναμικών ιδιοτήτων (Calculate thermodynamic properties)*.
5. Επιλέγουμε το πλαίσιο *Υπολογισμού ιδιοτήτων ειδών μεταφορών (Calculate species transport properties)*.
6. Επιλέγουμε το πλαίσιο να περιλαμβάνει το ισοζύγιο ενέργειας (*Include energy balance*).
7. Στην σελίδα *ισοζυγίου μάζας (Mass Balance)*, στον τομέα επεξεργασίας v (v) πληκτρολογούμε $7.85e-3$.
8. Στην *Init (Init)* σελίδα, πληκτρολογούμε 440 στο $T (V_0)$.
9. Κάνουμε κλικ στο *Κλείσιμο (Close)*.



(α)

(β)

Σχήμα 4.4 (α),(β): Εισαγωγή επιλογών και ρυθμίσεων.

Τώρα πρέπει να ορίσουμε σταθερές και εκφράσεις που θα χρησιμοποιήσουμε αργότερα:

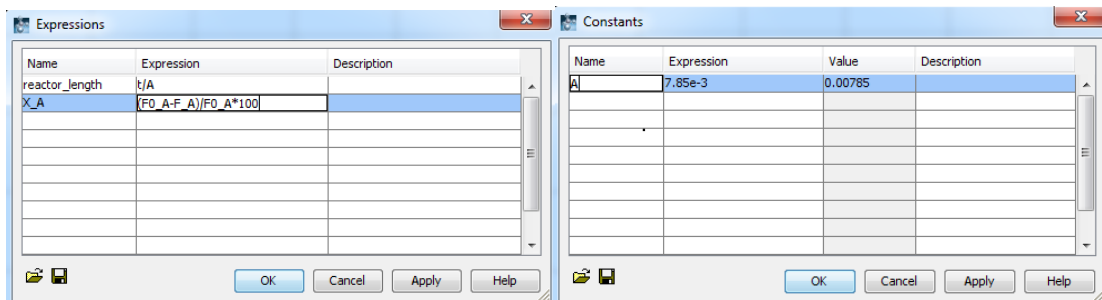
1. Επιλέγουμε το μενού *Μοντέλο > Σταθερές (Model > Constants)*, στη συνέχεια, πληκτρολογούμε τα ακόλουθα δεδομένα:

Όνομα	Έκφραση
A	7.85e-3

2. Κάντε κλικ στο *OK (OK)*.
3. Επιλέγουμε το μενού *Μοντέλο > Εκφράσεις (Model > Expressions)*, στη συνέχεια, πληκτρολογούμε τα ακόλουθα δεδομένα:

Όνομα	Έκφραση
reactor_length	t/A
X_A	(F0_A-F_A)/F0_A*100

4. Κάντε κλικ στο κουμπί *OK*.



(α)

(β)

Σχήμα 4.5 (α),(β): Εισαγωγή εκφράσεων (α) και σταθερών (β).

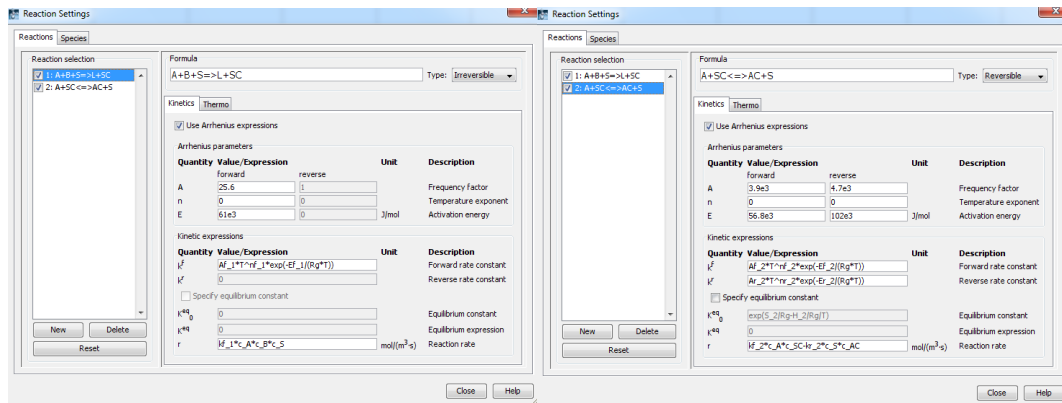
4.4.3. Αντιδράσεις Interface

1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Ρυθμίσεις αντίδρασης (Reaction Settings)* στη βασική γραμμή εργαλείων.
2. Βεβαιωνόμαστε ότι η σελίδα *αντιδράσεων (Reaction)* είναι ενεργή. Δημιουργούμε δύο καταχωρήσεις στον κατάλογο επιλογής αντίδρασης (*Reaction selection*), κάνοντας κλικ στο κουμπί *Νέο (New)* δύο φορές.
3. Εισάγουμε τους ακόλουθους τύπους αντίδραση επιλέγοντας πρώτα την κατάλληλη γραμμή στη λίστα *επιλογής αντίδρασης (Reaction selection)* και κατόπιν να μπει στο αντίστοιχο κείμενο στον τομέα *Formula*.

Reaction ID #	Reaction formula
1	A+B+S=>L+SC
2	A+SC<=>AC+S

4. Επιλέγουμε τη γραμμή 1 από τη λίστα *επιλογής αντίδρασης (Reaction selection)*.
5. Επιλέγουμε το πλαίσιο της *Χρήσης εκφράσεων Arrhenius (Use Arrhenius expressions)*.
6. Εισάγουμε 25,6 στο πεδίο επεξεργασίας A και 61e3 στο πεδίο επεξεργασίας E.
7. Επιλέγουμε τη γραμμή 2 από τη λίστα *επιλογής αντίδρασης (Reaction selection)*.
8. Επιλέγουμε το πλαίσιο της *Χρήσης εκφράσεων Arrhenius (Use Arrhenius expressions)*.
9. Εισάγουμε τις ακόλουθες τιμές για τις παραμέτρους Arrhenius:

Quantity#	Forward	Reverse
A	3.9e3	4.7e3
E	56.8e3	102e3

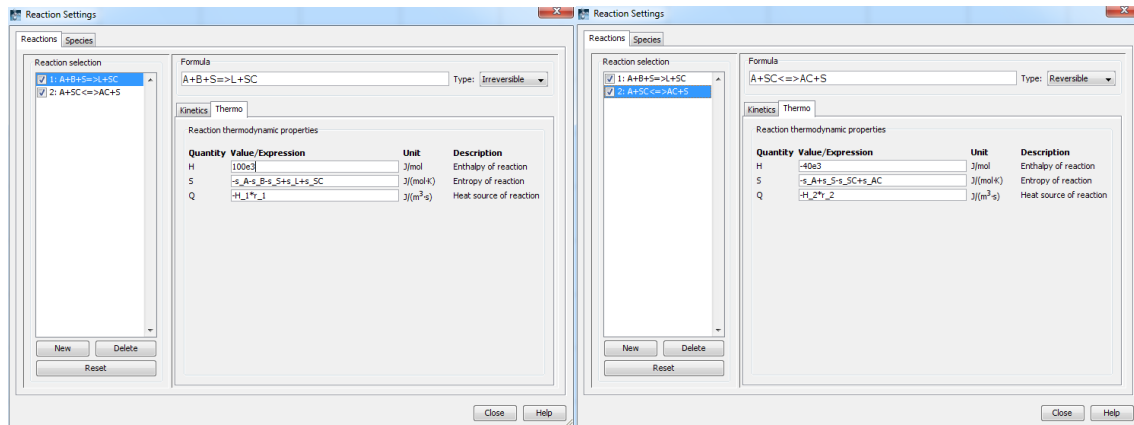


(α)

(β)

Σχήμα 4.6 (α),(β): Εισαγωγή χημικών τύπων και τιμών Arrhenius.

10. Κάνουμε κλικ στην *καρτέλα Θέρμο (Thermo tab)*.
11. Επιλέγουμε την Αντίδραση 1 από τη λίστα *επιλογής αντίδρασης (Reaction selection)* και πληκτρολογούμε 100e3 στον τομέα επεξεργασίας της *ενθαλπίας της αντίδρασης (Enthalpy of reaction)*.
12. Επιλέγουμε την Αντίδραση 2 από τη λίστα *επιλογής αντίδρασης (Reaction selection)* και πληκτρολογούμε -40e3 στην *ενθαλπία της αντίδρασης (Enthalpy of reaction)* στον τομέα επεξεργασίας.



(α)

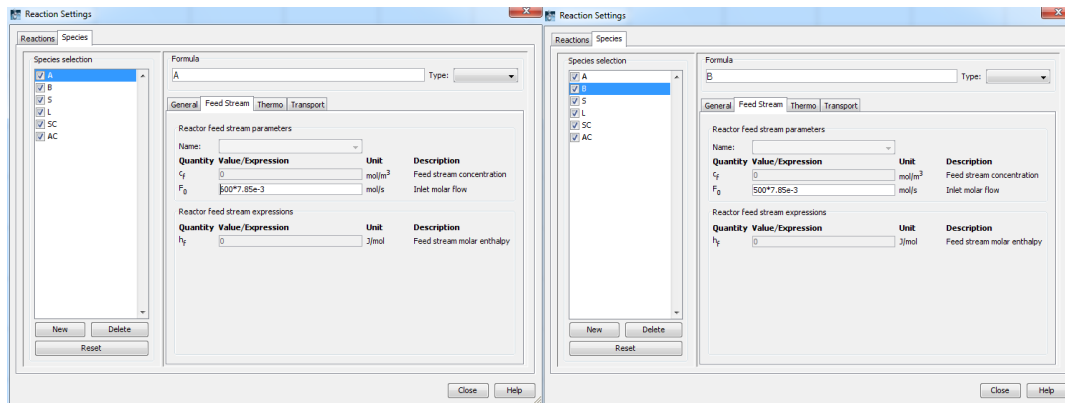
(β)

Σχήμα 4.7 (α),(β): Εισαγωγή ενθαλπίας αντίδρασης για κάθε μία αντίδραση.

4.4.4. Είδη περιβάλλοντος

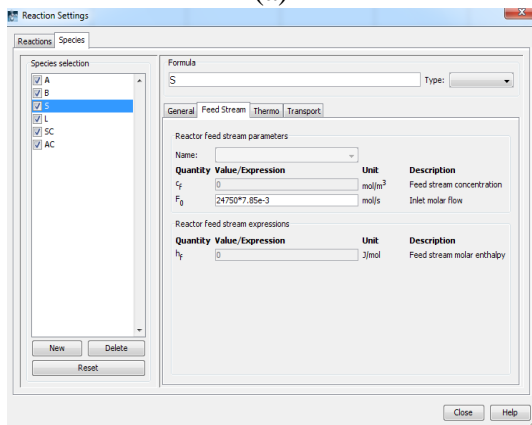
1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Ρυθμίσεις αντίδρασης (Reaction Settings)* στη βασική γραμμή εργαλείων.
2. Κάνουμε κλικ στην *καρτέλα ειδών (Species tab)*.
3. Μεταβαίνουμε στην *σελίδα ρεύμα τροφοδοσίας (Feed Stream)*.
4. Επιλέγουμε την κατάλληλη καταχώρηση από τη *λίστα επιλογής ειδών (Species selection)* και στη συνέχεια εισάγουμε την αντίστοιχη τιμή για τη *μοριακή ροή εισόδου (Inlet molar flow)* :

Species name (Είδος)	F ₀ (molar flow) (Μοριακή ροή)
A	600*7.85e-3
B	500*7.85e-3
S	24750*7.85e-3



(a)

(b)

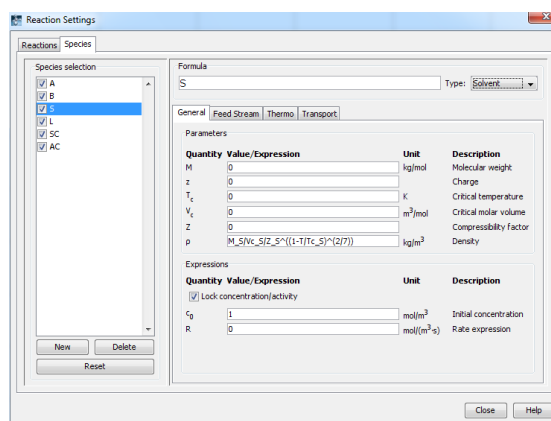


(c)

Σχήμα 4.8 (a),(b),(c): Εισαγωγή μοριακής ροής (F_0) για κάθε είδος της αντίδρασης

Η μοριακή ροή εισόδου αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του ογκομετρικού ρυθμού ροής στην είσοδο.

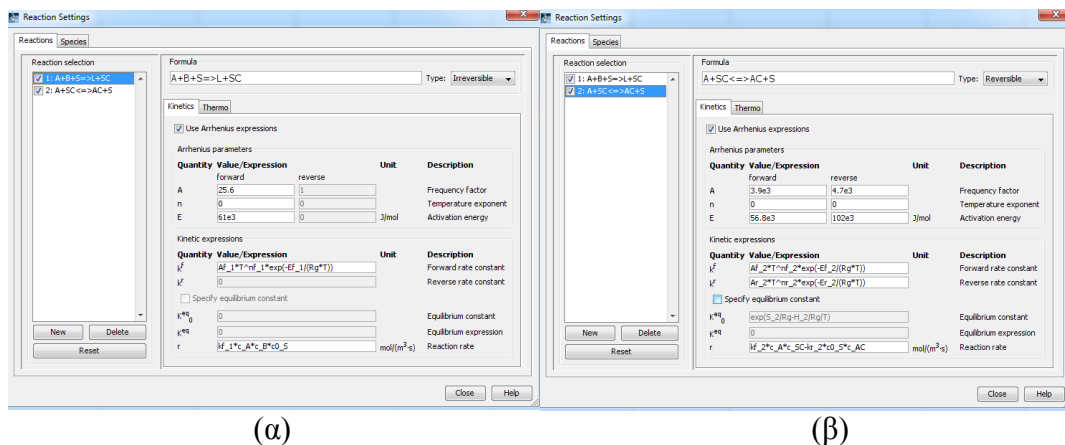
5. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα Γενικά (*General tab*).
6. Επιλέξτε το είδος *S* από τη λίστα επιλογής ειδών (*Species selection*) και στη συνέχεια επιλέξτε διαλύτη (*Solvent*) από τη λίστα Τύπος (*Type*).



Σχήμα 4.9: Καθορισμός του S ως διαλύτης.

Αυτή η επιλογή είναι κατάλληλη όταν ένα είδος στο μείγμα της αντίδρασης είναι σε περίσσεια. Η συγκέντρωση του διαλύτη (*Solvent*) υποτίθεται ότι είναι σταθερή, και ως εκ τούτου, δεν υπάρχει ισοζύγιο μάζας. Εδώ, ο διαλύτης, S, παίρνει μέρος και στις δύο αντιδράσεις που ορίζεται στο περιβάλλον αντίδρασης (*Reactions interface*).

Αν παρατηρήσουμε τις εκφράσεις του ρυθμού αντίδρασης, που δίνονται στον τομέα επεξεργασίας r , θα διαπιστώσουμε ότι οι κινητικές εκφράσεις περιλαμβάνουν την σταθερά συγκέντρωσης του διαλύτη $c0_S$ (Σχήμα 4.10 α,β).



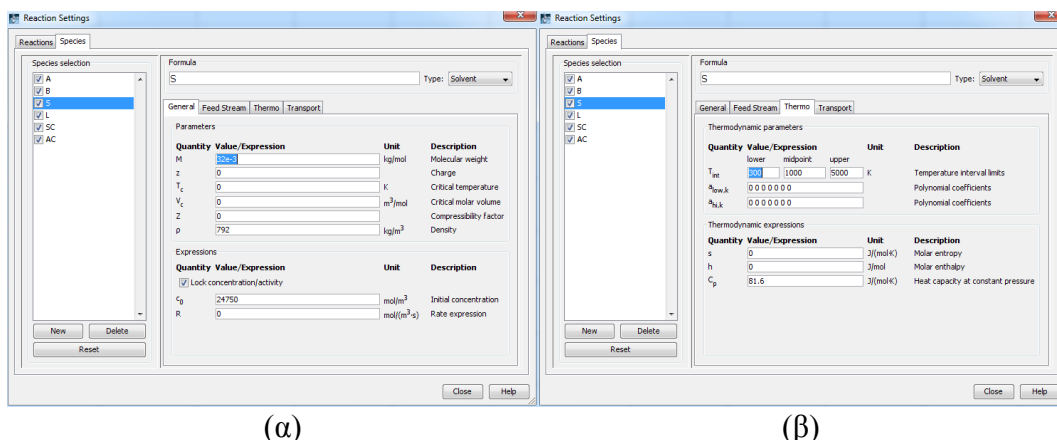
Σχήμα 4.10 (α),(β): Η σταθερά συγκέντρωσης $c0_S$ στις αντιδράσεις.

- Εισάγουμε τη συγκέντρωση του διαλύτη S πληκτρολογώντας στο Αρχικό πεδίο συγκέντρωσης (*Initial concentration*) που είναι 24750
- Στην περιοχή Παράμετροι (*Parameters*), εισάγουμε τις ακόλουθες τιμές:

Παράμετροι	Τιμές
Μοριακό βάρος (Molecular weight)	32e-3
Πυκνότητα (Density)	792

Μια περαιτέρω επίδραση της επιλογής ενός είδους ως διαλύτη είναι ότι οι φυσικές ιδιότητες του αντιδρόντος ρευστού θεωρούνται ότι είναι εκείνες του διαλύτη. Ως εκ τούτου, αρκεί να εισάγουμε μόνο τις ιδιότητες του διαλύτη καθώς δημιουργούμε το μοντέλο.

- Βεβαιωνόμαστε ότι το είδος S έχει επιλεγεί στη λίστα επιλογή ειδών (*Species selection*) και στη συνέχεια να μεταβαίνουμε στη σελίδα Θέρμο (*Thermo tab*).
- Στον τομέα C_p , πληκτρολογούμε 81,6. Αυτή είναι η μόνη ιδιότητα του ρευστού που απαιτείται για την ενεργειακή ισορροπία, σύμφωνα με την εξίσωση 4.12.

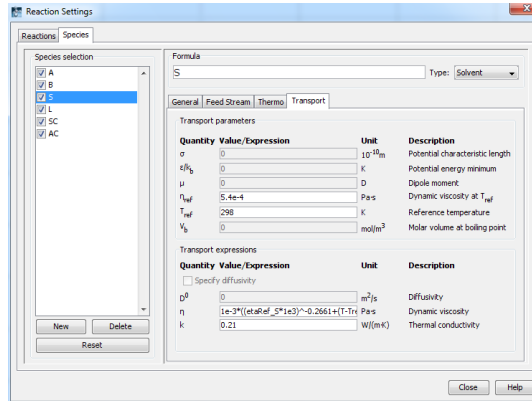


Σχήμα 4.11 (α),(β): Εισαγωγή τιμών για τον διαλύτη S .

- Κάνουμε κλικ στην καρτέλα Μεταφορών (*Transport tab*).

Όλες οι ρυθμίσεις στην καρτέλα *Μεταφορών (Transport tab)* ισχύουν μόνο για τη μεταφορά των εξισώσεων στο COMSOL multiphysics.

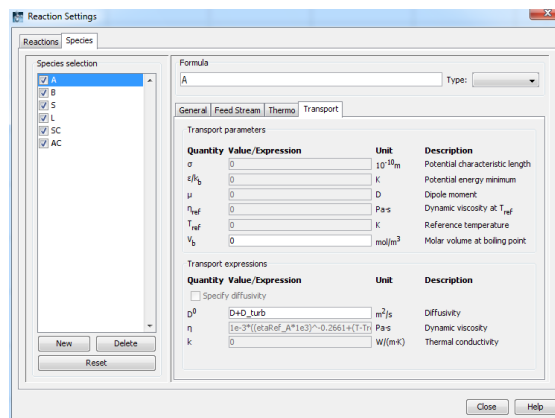
12. Πληκτρολογούμε $5.4e-4$ στον τομέα η_{ref} και 298 στον τομέα T_{ref} . Οι καταχωρήσεις αυτές χρησιμεύουν ως εισροές στην προκαθορισμένη έκφραση στον τομέα η .
13. Πληκτρολογούμε 0,21 στον τομέα k .



Σχήμα 4.12: Εισαγωγή τιμών για τον διαλύτη S στην καρτέλα Transport.

Το Δυναμικό ιξώδες και η θερμική αγωγιμότητα είναι και πάλι ιδιότητες του διαλύτη S. Έπειτα, εισάγουμε τους συντελεστές διάχυσης των αραιωμένων ειδών σε σχέση με το διαλύτη.

14. Ενώ είμαστε ακόμα στη σελίδα *Μεταφορών*, επιλέγουμε το A από τη λίστα επιλογής ειδών.
15. Πληκτρολογούμε $D + D_{turb}$ στο πεδίο επεξεργασίας D^0 .
16. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 14 και 15 για τα άλλα διαλυμένα είδη, B, L, SC, και AC.
17. Κάνουμε κλικ στο *Κλείσιμο (Close)*.

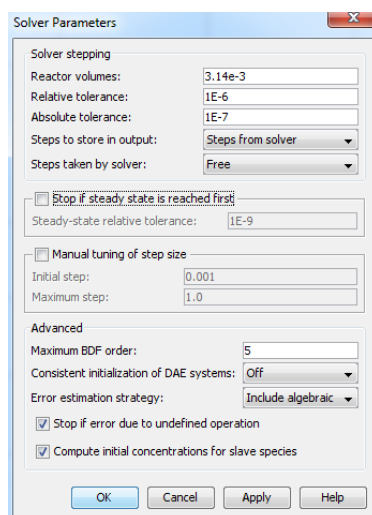


Σχήμα 4.13: Εισαγωγή της τιμής διάχυσης του μονομερούς A στην καρτέλα Transport.

Θα καθορίσουμε το D και D_{turb} σύμφωνα με την εξίσωση 4.18 στη συνέχεια της μοντελοποίησης στο COMSOL multiphysics.

4.4.5. Υπολογίζοντας τη λύση

1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Παράμετροι επίλυσης (Solver Parameters)* στη Βασική γραμμή εργαλείων.
2. Στο πεδίο *όγκου αντιδραστήρα (Reactor volumes)*, πληκτρολογούμε $3.14e-3$.
(Ο διαμορφωμένος αντιδραστήρας έχει μήκος 0,4 m, και διατομή $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$.)
3. Καταργούμε την επιλογή *διακοπή εάν επιτυγχάνεται πρώτα η σταθερή κατάσταση (Stop if steady state is reached first)*.
4. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *OK*.
5. Υπολογίζουμε τη λύση, κάνοντας κλικ στο κουμπί *Επίλυση προβλήματος (Solve Problem)* στη Βασική γραμμή εργαλείων.

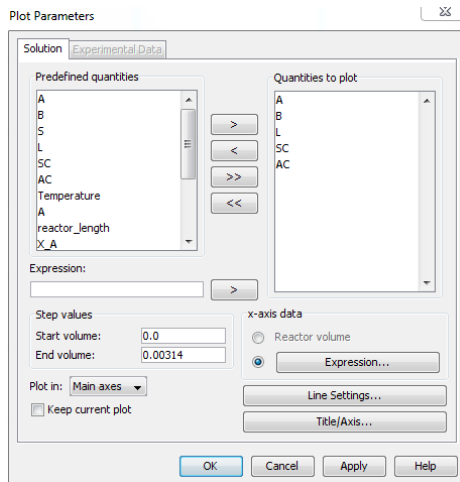


Σχήμα 4.14: Εισαγωγή της παραμέτρων επίλυσης.

4.4.6. Μετεπεξεργασία και απεικόνιση με το COMSOL Reaction Engineering Lab

Εκτελούμε τα παρακάτω βήματα για να αναπαράγουμε το Σχήμα 5.1:

1. Επιλέγουμε *Μετεπεξεργασία>Παράμετροι διαγράμματος (Postprocessing>Plot Parameters)* (ή κάνουμε κλικ στο αντίστοιχο κουμπί στη Βασική γραμμή εργαλείων).
2. Από τη *λίστα ποσοτήτων για διάγραμμα (Quantities to plot)*, επιλέγουμε *S*. Κάνουμε κλικ στο κουμπί < για να το καταργήσουμε από την λίστα.
3. Στην περιοχή *δεδομένων του x-άξονα (x-axis data)*, κάνουμε κλικ πρώτα στο κάτω κουμπί και στη συνέχεια το κουμπί *Έκφραση (Expression)*.
4. Από την *λίστα προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε *reactor_length* (μήκος αντιδραστήρα). Κάνουμε κλικ στο *OK*.



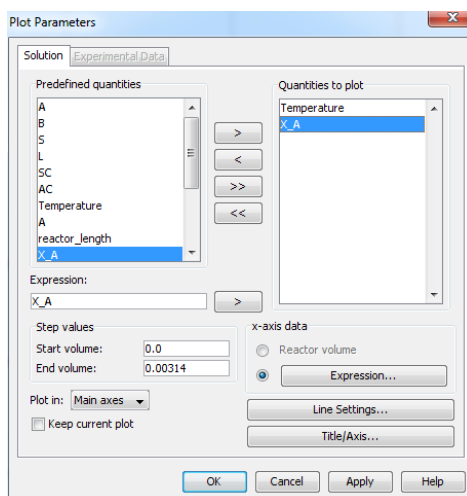
Σχήμα 4.15: Δημιουργία διαγράμματος

Η ανεξάρτητη μεταβλητή του μοντέλου της στρωτής ροής είναι ο όγκος του αντιδραστήρα, V_r , από προεπιλογή. Υποθέτοντας σταθερό το εμβαδόν διατομής του αντιδραστήρα, μπορούμε να αλλάξουμε την κλίμακα του άξονα x στο μήκος του αντιδραστήρα διαιρώντας τον όγκο της διατομής.

5. Κάνουμε κλικ στο *Apply* για να παράγουν την γραφική παράσταση.

Για να δημιουργήσουμε το *σχήμα 5.2*, ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

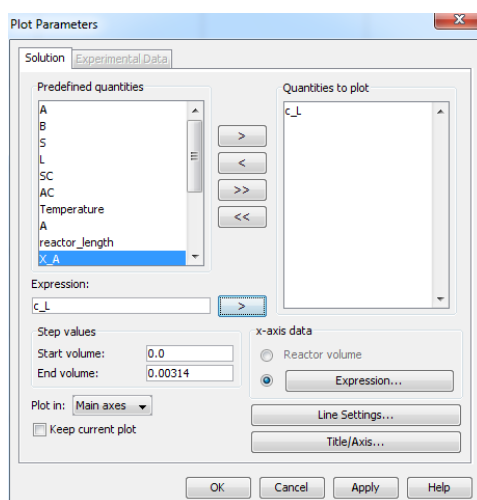
1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί << για να αφαιρέσουμε όλες τις καταχωρήσεις από τη λίστα *λίστα ποσοτήτων για διάγραμμα (Quantities to plot)*.
2. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε τη *θερμοκρασία (Temperature)*. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Προσθήκη (>)* (*Add button (>)*).
3. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε *X_A*. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Προσθήκη (>)* (*Add button (>)*).
4. Κάνουμε κλικ στο *Apply*.



Σχήμα 4.16: Δημιουργία διαγράμματος

Για να δημιουργήσουμε τον γράφο της στρωτής ροής στο *σχήμα 5.9* και στο *σχήμα 5.11* χρειαζόμαστε το διάγραμμα της συγκέντρωσης του L οπότε κάνουμε τα εξής:

1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί << για να αφαιρέσετε όλες τις καταχωρήσεις από τις λίστα *λίστα ποσοτήτων για διάγραμμα (Quantities to plot)*.
2. Στο πεδίο *έκφρασης (Expression)* πληκτρολογούμε c_L και κάνουμε κλικ στο κουμπί *Προσθήκη Εισαγωγή έκφρασης (Add Entered Expression)*.
3. Κάνουμε κλικ στο *OK*.

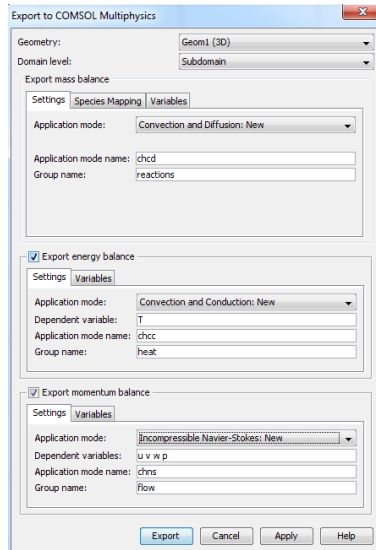


Σχήμα 4.17: Δημιουργία διαγράμματος

4.4.7. Εξαγωγή ρυθμίσεων

Τώρα εξάγουμε το μοντέλο αντίδρασης από το Reaction Engineering Lab στο COMSOL multiphysics για να παρατηρήσουμε πώς συμπεριφέρεται η χημεία του πολυμερισμού σε ένα σύστημα που εξαρτάται από το χώρο.

1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Export to COMSOL multiphysics* στη Βασική γραμμή εργαλείων.
2. Επιλέγουμε *3D* από τη λίστα διάσταση χώρου, κάνουμε κλικ στο *OK*. Εμφανίζεται παράθυρο διαλόγου της εξαγωγής στο *COMSOL multiphysics (Export to COMSOL multiphysics)*.
3. Μεταβαίνουμε στην ζώνη *εξαγωγής ισοζυγίου μάζας (Export mass balance)*, και στη *λίστα εφαρμογών (Application mode)* επιλέγουμε *Μεταφορά και Διάχυση: Νέα (Convection and Diffusion: New)*
4. Στο *όνομα της ομάδας (Group name)* πληκτρολογούμε *αντιδράσεις (reactions)*.
5. Πηγαίνουμε στην *Εξαγωγή του ενεργειακού ισοζυγίου (Export energy balance)*, και στη *λίστα εφαρμογών (Application mode)* επιλέγουμε *Μεταφορά και αγωγιμότητα: Νέα (Convection and Conduction: New)*.
6. Στο *όνομα της ομάδας (Group name)*, πληκτρολογούμε *θερμότητα (heat)*.
7. Πηγαίνουμε στη ζώνη *εξαγωγή ισορροπίας ορμής (Export momentum balance)*.
8. Βεβαιωνόμαστε ότι η *λίστα Εφαρμογής (Application mode)* δείχνει *ασυμπίεστο Navier-Stokes: Νέα (Incompressible Navier-Stokes: New)*.
9. Στο *όνομα της ομάδας (Group name)* πληκτρολογούμε *ρευστό (flow)*.
10. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Export* στο κάτω μέρος του πλαισίου διαλόγου.



Σχήμα 4.18: Εξαγωγή του μοντέλου στο COMSOL multiphysics

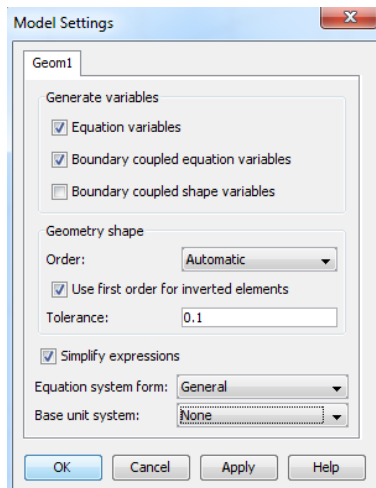
4.5. Μοντελοποίηση χρησιμοποιώντας το COMSOL multiphysics

Κάνουμε κλικ στο παράθυρο COMSOL multiphysics.

4.5.1. Ρυθμίσεις μοντέλου

Επειδή το Reaction Engineering Lab δεν υποστηρίζει μονάδες, απενεργοποιούμε την υποστήριξη μονάδας για το συγκεκριμένο μοντέλο για να αποφευχθούν οι προειδοποιήσεις που σχετίζονται με τις μονάδες στο COMSOL multiphysics.

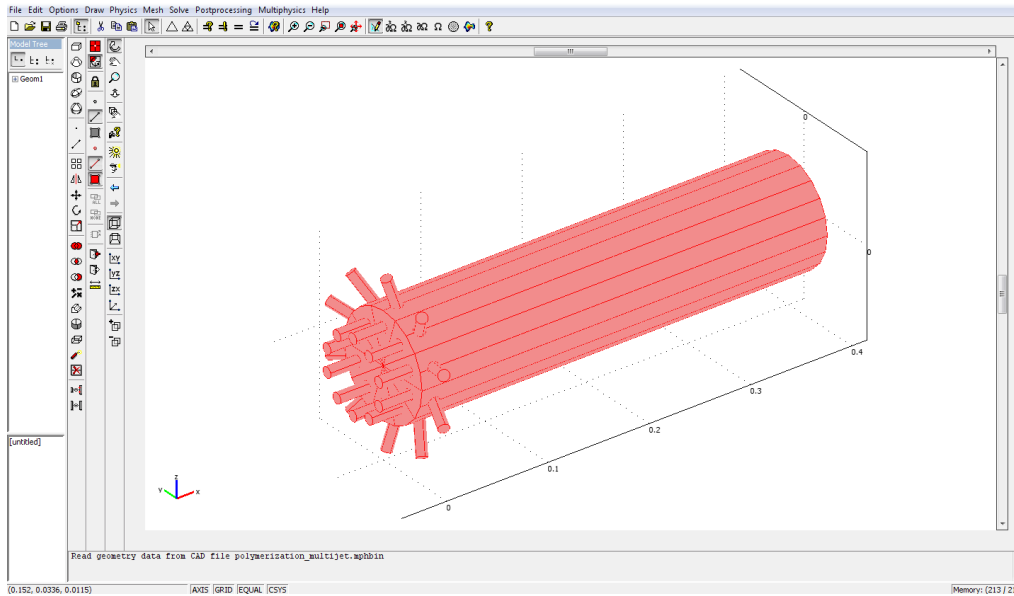
1. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Ρυθμίσεις μοντέλου (Model Settings)*.
2. Από την λίστα του συστήματος σχετικά με τις μονάδες (*Base unit system*), επιλέγουμε *Καμία (None)*.
3. Κάντε κλικ στο *OK*.



Σχήμα 4.19: Ρυθμίσεις μονάδων

4.5.2. Μοντελοποίηση γεωμετρίας

1. Επιλέγουμε το στοιχείο μενού *Αρχείο > Εισαγωγή > δεδομένα CAD Από αρχείο (File > Import > CAD Data From File)*.
2. Επιλέγουμε το αρχείο *polymerization_multijet.mphbin*.
3. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Εισαγωγή (Import)*.

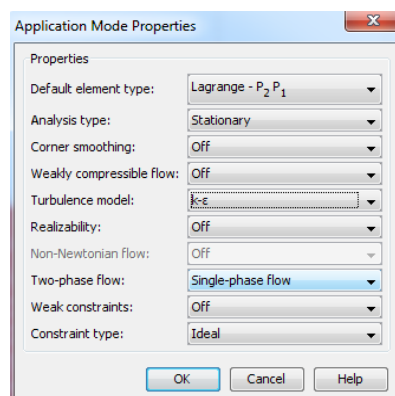


Σχήμα 4.20: Εισαγωγή σχήματος στο COMSOL multiphysics από Autocad.

4.5.3. Φυσική-ρυθμίσεις.

4.5.3.1. Λειτουργία εφαρμογής Navier-Stokes.

1. Από το μενού *multiphysics*, επιλέγουμε *ασυμπίεστο Navier-Stokes (CHNS) (Incompressible Navier-Stokes (chns))*.
2. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Ιδιότητες (Properties)*.
3. Στο παράθυρο διαλόγου *Λειτουργίας εφαρμογών ιδιοτήτων (Application Mode Properties)*, ορίζουμε τον *Τύπο ανάλυσης (Analysis type)* σε *Σταθερό (Stationary)* και το *μοντέλο τύρβης στο k-ε (Turbulence model to k-ε)*. Η επιλογή αυτή μετατρέπει τη λειτουργία της εφαρμογής *ασυμπίεστου Navier-Stokes (Incompressible Navier-Stokes (chns))* στο *μοντέλο τύρβης στο k-ε (Turbulence model to k-ε)*.
4. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *OK*.

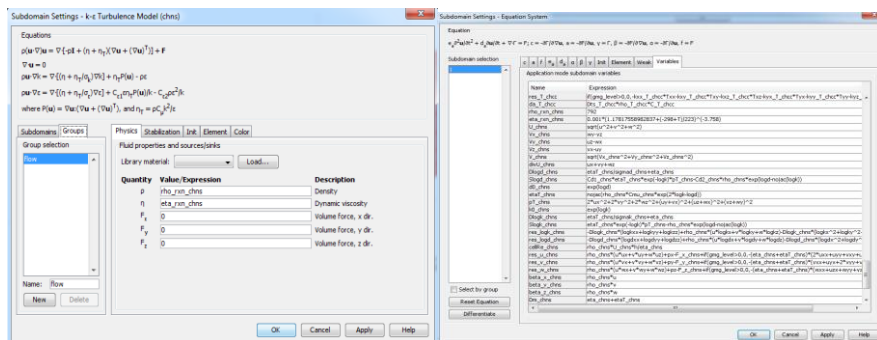


Σχήμα 4.21: Εισαγωγή ρυθμίσεων

4.5.3.1.1. Υποκατηγορία ρυθμίσεις (Subdomain Settings)

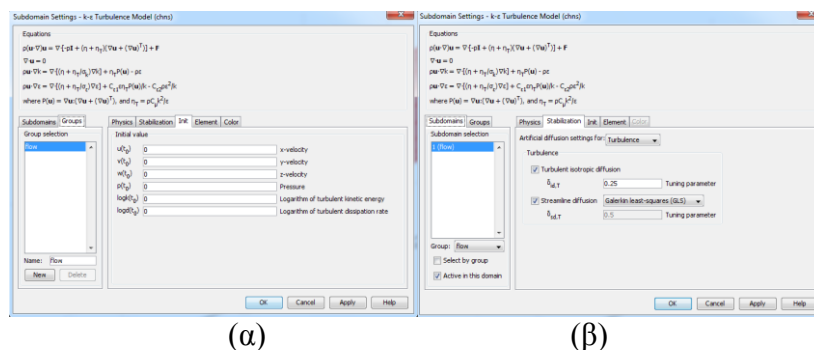
1. Από το μενού Φυσικής (Physics), επιλέγουμε Υποκατηγορία Ρυθμίσεων (Subdomain Settings).
2. Επιλέγουμε Υποκατηγορία 1 (Subdomain 1).
3. Από τη λίστα Group, επιλέγουμε ροή (flow).

Αυτή είναι η ομάδα που δημιουργήθηκε μέσα από την εξαγωγή από το Reaction Engineering Lab. Παρατηρούμε πώς οι τομείς επεξεργασίας του ρ και η περιέχουν αυτόματα rho_rxn_chns και eta_rxn_chns. Μπορούμε να δούμε τις εκφράσεις που σχετίζονται με τα ονόματα των μεταβλητών επιλέγοντας Φυσική>Σύστημα Εξίσωσης>Υποκατηγορία Ρυθμίσεις, (Physics>Equation System>Subdomain Settings) επιλέγοντας Υποκατηγορία 1 (Subdomain 1), και στη συνέχεια επιλέγοντας τη σελίδα Μεταβλητές (Variables). Παρατηρούμε ότι η rho_rxn_chns είναι 792 και η eta_rxn_chns είναι $0,001 * (1,17817558982837 + (-298 + T) / 223) ^ (-3,758)$ (Σχήμα 4.22 (β)).



(α) (β)
Σχήμα 4.22 (α),(β):Οι μεταβλητές rho_rxn_chns και eta_rxn_chns.

4. Στο παράθυρο διαλόγου Υποκατηγορία Ρυθμίσεις (Subdomain Settings), κάνουμε κλικ στην καρτέλα Init.
5. Πληκτρολογούμε 0 στο logK(t₀) όπως και στο logd(t₀).
6. Πηγαίνουμε στη καρτέλα Σταθεροποίησης (Stabilization).
7. Στην θέση ρυθμίσεις τεχνητής διάχυσης (Artificial diffusion settings for) επιλέγουμε Turbulence.
8. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου Βελτιστοποίηση διάχυσης (Streamline diffusion) και στη συνέχεια επιλέγουμε Galerkin ελαχίστων τετραγώνων (GLS) από τη σχετική λίστα.
9. Κάνουμε κλικ στο OK για να κλείσουμε το παράθυρο διαλόγου των Ρυθμίσεων Βελτιστοποίησης διάχυσης (Streamline diffusion Settings).
10. Κάνουμε κλικ στο OK.



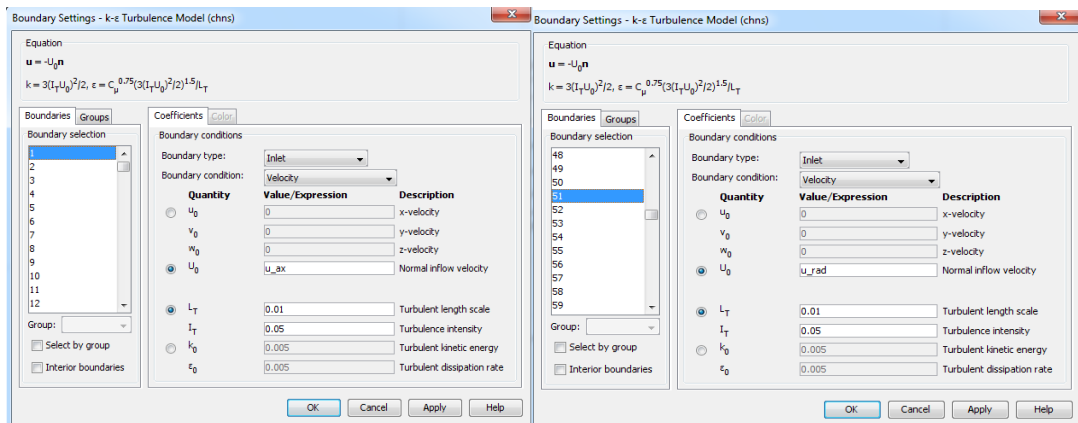
(α) (β)
Σχήμα 4.23 (α),(β): Εισαγωγή ρυθμίσεων.

4.5.3.1.2. Συνοριακές συνθήκες

1. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Οριακές Ρυθμίσεις (Boundary Settings)*.
2. Εισάγουμε τις ρυθμίσεις σε κάθε σύνορο σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα:

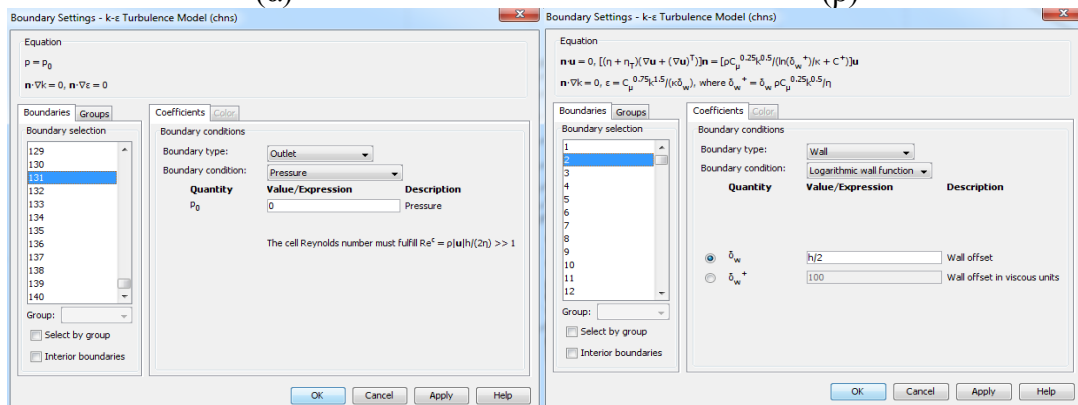
Settings (Ρυθμίσεις)	Boundaries (Ορια)	Boundaries (Ορια)	Boundaries (Ορια)	all others (Υπόλοιπα)
	1, 4, 11, 14, 21, 24, 31, 34, 41, 44	51, 54, 57, 60, 63, 66, 69, 72, 75, 78	131–140	
Boundary type (Τύπος ορίου)	Inlet (Είσοδος)	Inlet (Είσοδος)	Outlet (Εξοδος)	Wall (Τοίχωμα)
Boundary condition (Οριακή κατάσταση)	Velocity (Ταχύτητα)	Velocity (Ταχύτητα)	Pressure (Πίεση)	Logarithmic wall function
U_0	u_{ax}	u_{rad}	0	
ρ_0				

3. Κάνουμε κλικ στο *OK*.



(α)

(β)



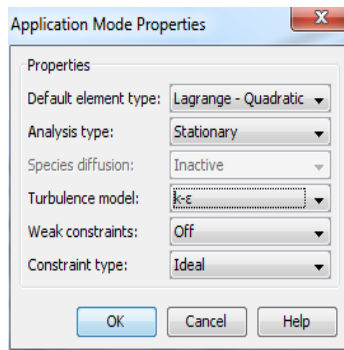
(γ)

(δ)

Σχήμα 4.24 (α),(β),(γ),(δ): Εισαγωγή οριακών ρυθμίσεων.

4.5.3.2. Μεταφορά και αγωγιμότητα (Convection and Conduction)

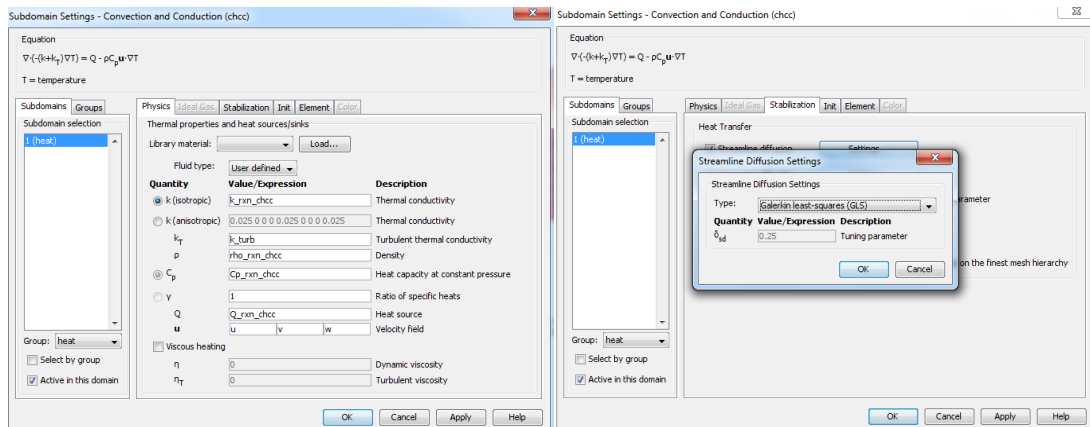
1. Από το μενού Multiphysics, επιλέγουμε *Μεταφορά και αγωγιμότητα (chcc)* (*Convection and Conduction (chcc)*).
2. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Ιδιότητες (Properties)*.
3. Στο παράθυρο διαλόγου *Λειτουργία εφαρμογής Ιδιοτήτων (Application Mode Properties)*, ορίζουμε τον *τύπο ανάλυσης (Analysis type)* σε *Σταθερό (Stationary)* και το *μοντέλο τύρβης στο k-ε (Turbulence model to k-ε)*.
4. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *OK*.



Σχήμα 4.25: Εισαγωγή ρυθμίσεων.

4.5.3.2.1. Υποκατηγορία ρυθμίσεις (Subdomain Settings)

1. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Υποκατηγορία Ρυθμίσεις (Subdomain Settings)*.
2. Επιλέγουμε *Υποκατηγορία 1 (Subdomain 1)*.
3. Από την λίστα *Group* επιλέγουμε τη *θερμότητα (heat)*.
4. Πληκτρολογούμε k_{turb} στον τομέα επεξεργασίας k_T .
5. Πληκτρολογούμε u , v , w και στους τομείς επεξεργασίας u .
6. Πηγαίνουμε στην καρτέλα *Σταθεροποίηση (Stabilization)*.
7. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου *Βελτιστοποίηση διάχυσης (Streamline diffusion)* και στη συνέχεια επιλέγουμε *Galerkin ελαχίστων τετραγώνων (GLS)* από τη σχετική λίστα.
8. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να κλείσουμε το παράθυρο διαλόγου των *Ρυθμίσεων Βελτιστοποίησης διάχυσης (Streamline diffusion Settings)*.
9. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να κλείσουμε το παράθυρο διαλόγου *Υποκατηγορία Ρυθμίσεις (Subdomain Settings)*.



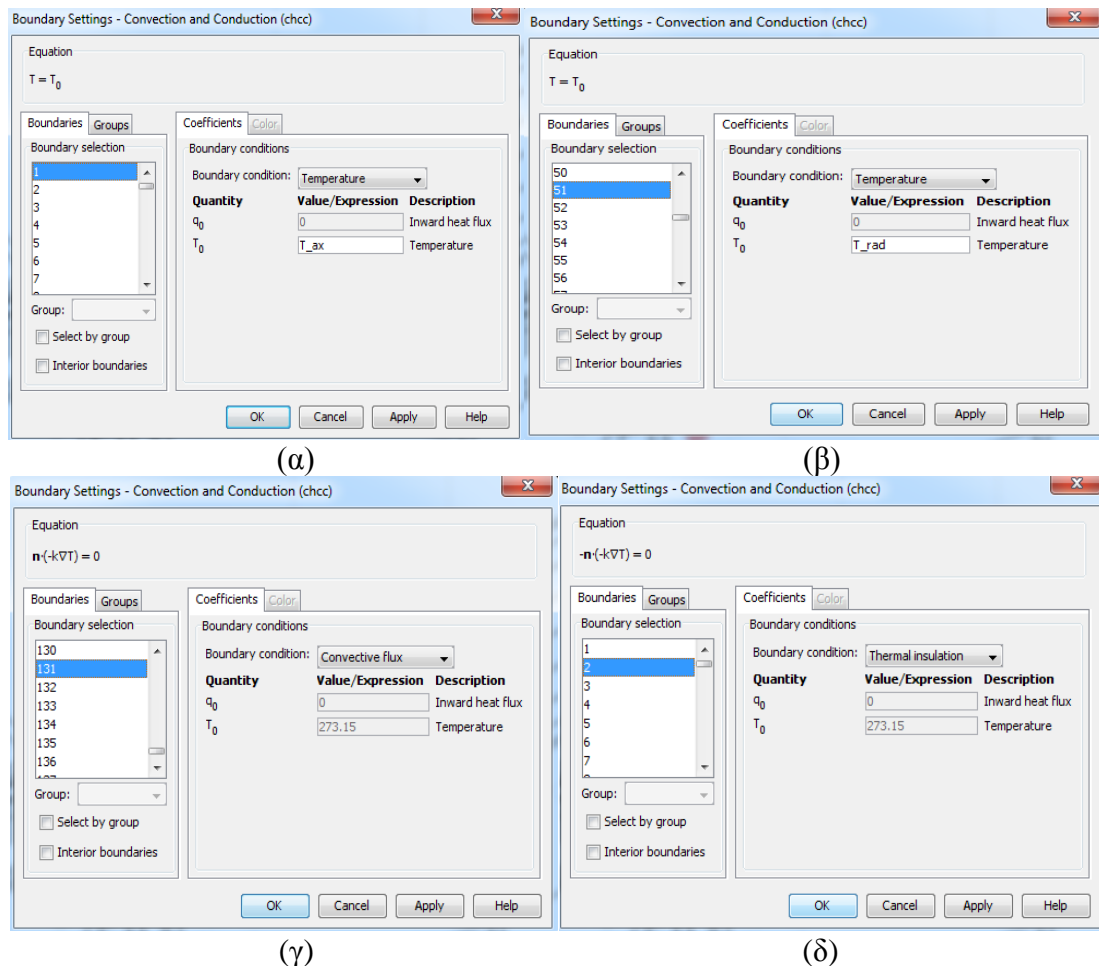
(α) (β)
Σχήμα 4.26(α),(β): Εισαγωγή ρυθμίσεων.

4.5.3.2.2. Συνοριακές συνθήκες

1. Από το μενού Φυσικής (Physics), επιλέγουμε Οριακές Ρυθμίσεις (Subdomain Settings).
2. Εισάγουμε τις ρυθμίσεις ορίων σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα:

Settings (Ρυθμίσεις)	Boundaries (όρια)	Boundaries (όρια)	Boundaries (όρια)	all others
	1, 4, 11, 14, 21,24, 31, 34, 41, 44	51, 54, 57, 60, 63, 66, 69, 72, 75, 78	131–140	
Boundary condition (Οριακή κατάσταση)	Temperature (Θερμοκρασία)	Temperature (Θερμοκρασία)	Convective flux	Thermal insulation (Θερμομόνωση)
q_0 T_0	T_{ax}	T_{rad}		

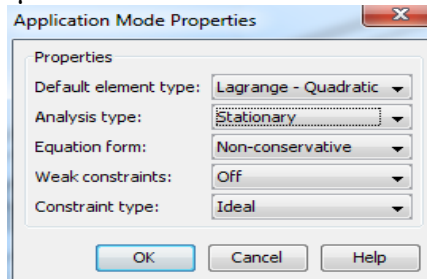
3. Κάνουμε κλικ στο OK.



Σχήμα 4.27(α),(β),(γ),(δ):Εισαγωγή οριακών συνθηκών.

4.5.3.3. Μεταφορά και διάχυση (Convection and Diffusion)

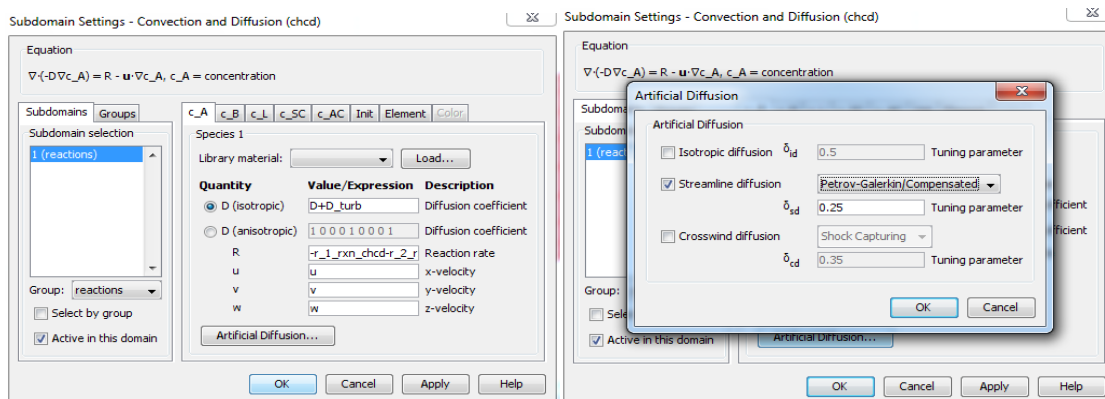
1. Από το μενού multiphysics, επιλέγουμε *Μεταφορά και Διάχυση (chcd)* (*Convection and Diffusion (chcd)*).
2. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *ιδιότητες (Properties)*.
3. Στο παράθυρο διαλόγου *Λειτουργία εφαρμογής ιδιοτήτων (Application Mode Properties)*, ορίζουμε τον τύπο ανάλυσης σε σταθερό (*stationary*).
4. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *OK*.



Σχήμα 4.28: Εισαγωγή ρυθμίσεων.

4.5.3.3.1. Υποκατηγορία ρυθμίσεις (Subdomain Settings)

1. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Ρυθμίσεις Υποκατηγοριών (Subdomain Settings)*.
2. Επιλέγουμε *Υποκατηγορία 1 (Subdomain 1)*.
3. Από την λίστα *Group*, επιλέγουμε *αντιδράσεις (reactions)*.
4. Στην σελίδα *c_A*, στους τομείς επεξεργασίας *U, V, W* πληκτρολογούμε *u, v, και w*, αντίστοιχα.
5. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Τεχνητή διάχυσης (Artificial Diffusion)*.
6. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου *Βελτιστοποίηση διάχυσης (Streamline diffusion)* και βεβαιωνόμαστε ότι έχει επιλεγεί *Petrov-Galerkin/Compensated* από τη σχετική λίστα.
7. Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 4 έως 6 για τις σελίδες *c_B, c_L, c_SC, και c_AC*.
8. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να κλείσουμε το παράθυρο διαλόγου *Ρυθμίσεις Υποκατηγοριών (Subdomain Settings)*.



(α) (β)

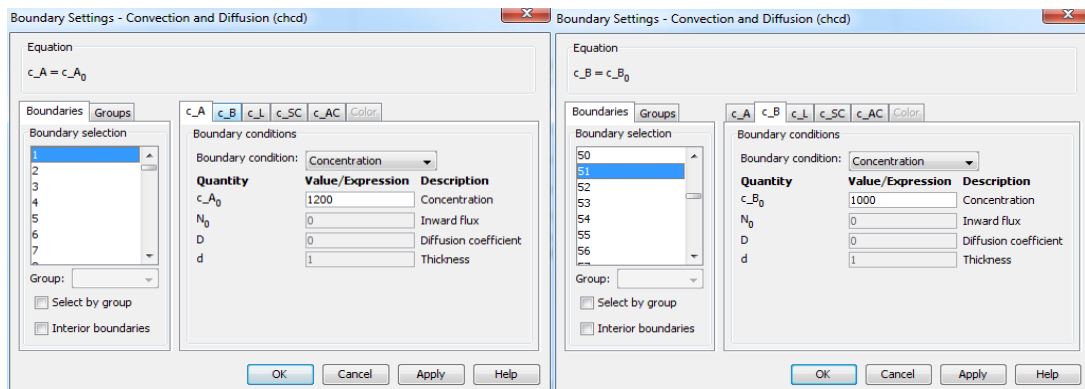
Σχήμα 4.29(α),(β): Εισαγωγή ρυθμίσεων.

4.5.3.3.2. Συνοριακές συνθήκες

1. Από το μενού *Φυσικής (Physics)*, επιλέγουμε *Οριακές Ρυθμίσεις (Boundary Settings)*.
2. Εισάγουμε τις ρυθμίσεις ορίων σύμφωνα με τον ακόλουθο πίνακα:

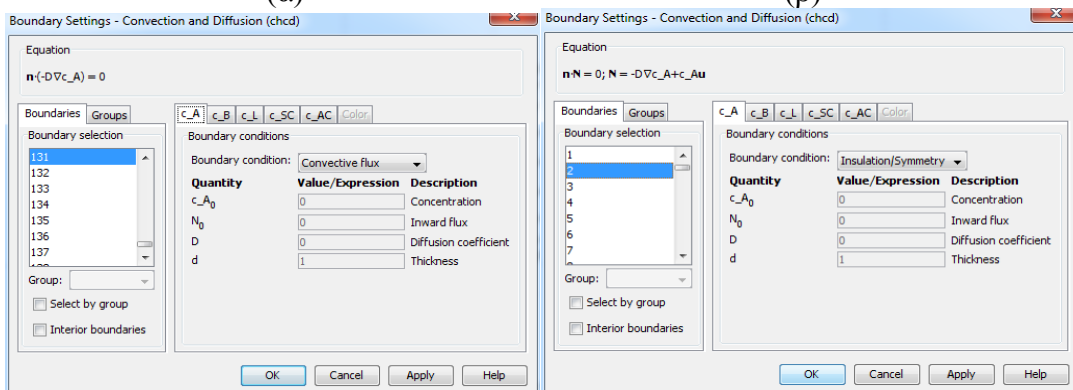
Settings (Ρυθμίσεις)	Boundaries (Όρια)	Boundaries (Όρια)	Boundaries (Όρια)	all others (Υπόλοιπα)
	1, 4, 11, 14, 21, 24, 31, 34, 41, 44	51, 54, 57, 60, 63, 66, 69, 72, 75, 78	131-140	
Boundary condition (Οριακή κατάσταση)	Concentration (Συγκέντρωση)	Concentration (Συγκέντρωση)	Convective flux	Insulation/Symmetry (Μόνωση/Συμμετρία)
c _{A0}	1200	0		
c _{B0}	0	1000		
c _{L0}	0	0		
c _{SC0}	0	0		
c _{AC0}	0	0		

3. Κάνουμε κλικ στο OK.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Σχήμα 4.30 (α),(β),(γ),(δ): Εισαγωγή οριακών συνθηκών.

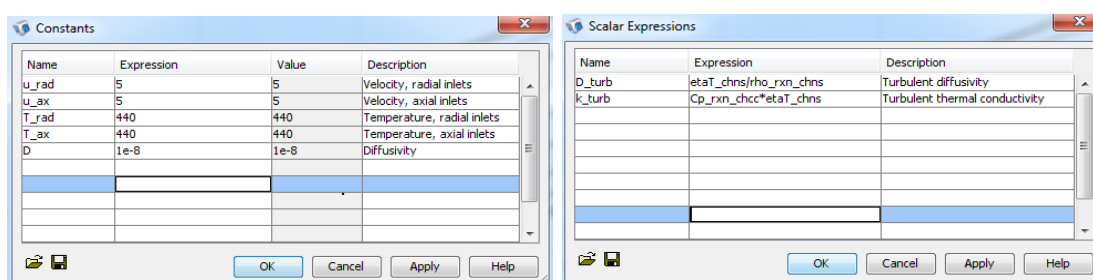
4.5.4. Επιλογές και ρυθμίσεις

1. Από το μενού *Επιλογές (Options)*, επιλέγουμε *σταθερές (Constants)*.
2. Στο παράθυρο διαλόγου *σταθερές (Constants)*, εισάγουμε τα ακόλουθα ονόματα παραμέτρων και τιμές:

NAME	EXPR.	Description
u_rad	5	Velocity, radial inlets (ταχύτητα στις ακτινικές εισόδους)
u_ax	5	Velocity, axial inlets (ταχύτητα στις αξονικές εισόδους)
T_rad	440	Temperature, radial inlets (θερμοκρασία στις ακτινικές εισόδους)
T_ax	440	Temperature, axial inlets (θερμοκρασία στις αξονικές εισόδους)
D	1e-8	Diffusivity (διάχυση)

3. Κάνουμε κλικ στο *OK*.
4. Από το μενού *Επιλογές (Options)*, επιλέγουμε *Εκφράσεις>Κλιμακωτές Εκφράσεις (Expressions>Scalar Expressions)*.
5. Εισάγουμε τα ακόλουθα ονόματα παραμέτρων και εκφράσεις και όταν τελειώσουμε, κάνουμε κλικ στο κουμπί *OK*.

NAME	EXPRESSION	Description
D_turb	etaT_chns/rho_rxn_chns	Turbulent diffusivity (Τυρβώδης διάχυση)
k_turb	Cp_rxn_chcc*etaT_chns	Turbulent thermal conductivity (Τυρβώδης θερμική αγωγιμότητα)



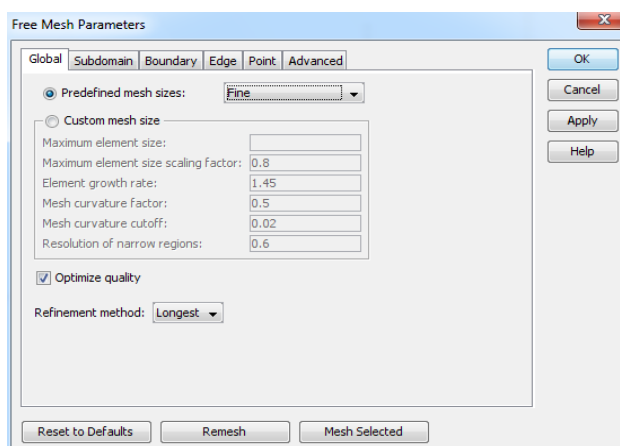
(α)

(β)

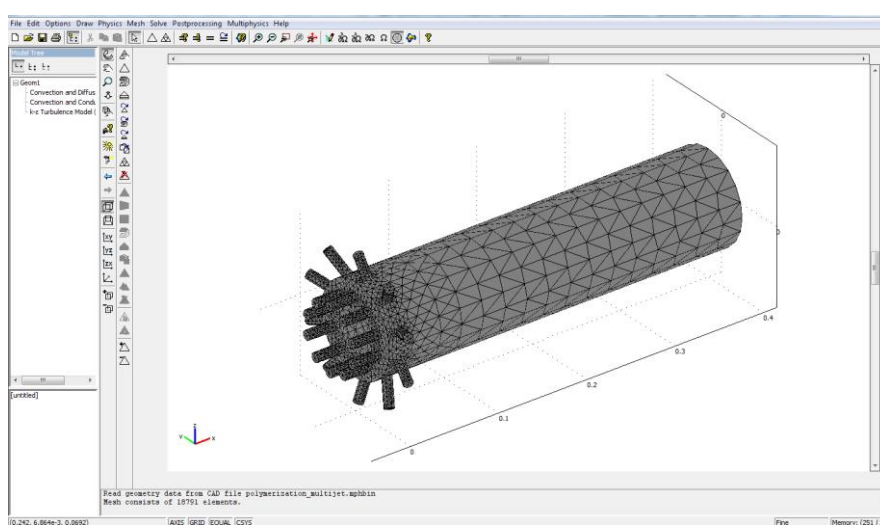
Σχήμα 4.31 (α),(β): Εισαγωγή σταθερών και εκφράσεων.

4.5.5. Δημιουργία πλέγματος

1. Από το μενού *Πλέγματος (Mesh)*, επιλέγουμε *Ελεύθεροι Παράμετροι πλέγματος (Free Mesh Parameters)*
2. Από την προκαθορισμένη λίστα μεγέθους πλέγματος (*Predefined mesh sizes*), επιλέγουμε *Fine (Fine)*.
3. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Remesh*, και έπειτα κάνουμε κλικ στο *OK*.



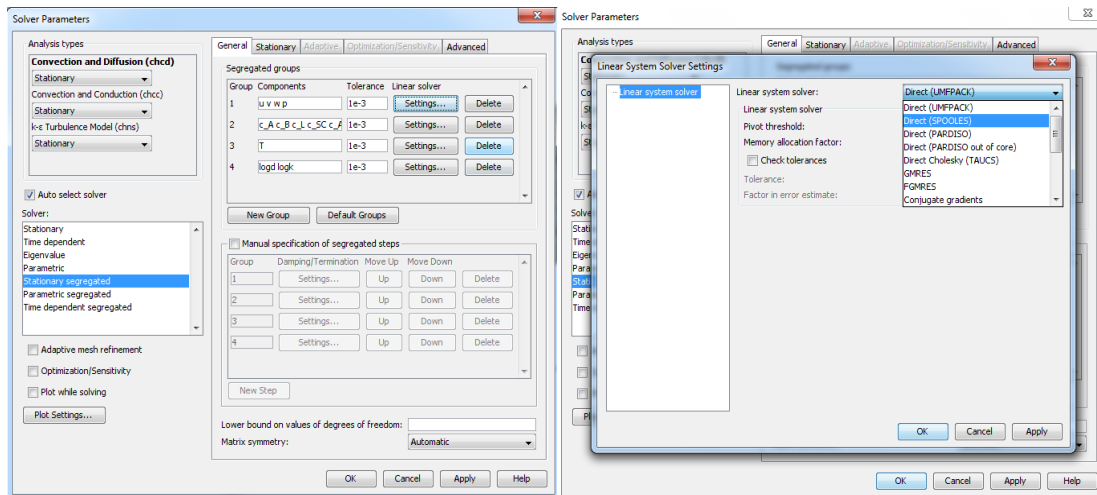
Σχήμα 4.32: Ρυθμίσεις για την δημιουργία πλέγματος.



Σχήμα 4.33: Δημιουργία πλέγματος.

4.5.6. Υπολογίζοντας τη λύση

1. Από το μενού *Επίλυση (Solve)*, επιλέγουμε *Παράμετροι επίλυσης (Solver Parameters)*.
2. Από τη λίστα *Επίλυση (Solve)*, επιλέγουμε *Σταθερά διαχωρισμένες (Stationary segregated)*.
3. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Ρυθμίσεις (Settings)* στην πρώτη διαχωρισμένη ομάδα.
4. Επιλέγουμε *Σύστημα Γραμμικού λήτη>Άμεση (PARDISO) (Linear system solver>Direct (PARDISO))* και κάνουμε κλικ στο *OK*.
5. Επαναλαμβάνουμε τα παραπάνω βήματα για τις υπόλοιπες διαχωρισμένες ομάδες (2 έως 4).
6. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να κλείσουμε το παράθυρο διαλόγου *Παράμετροι Επίλυσης (Solver Parameters)*.
7. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Επίλυση (Solve)* στη Βασική γραμμή εργαλείων.



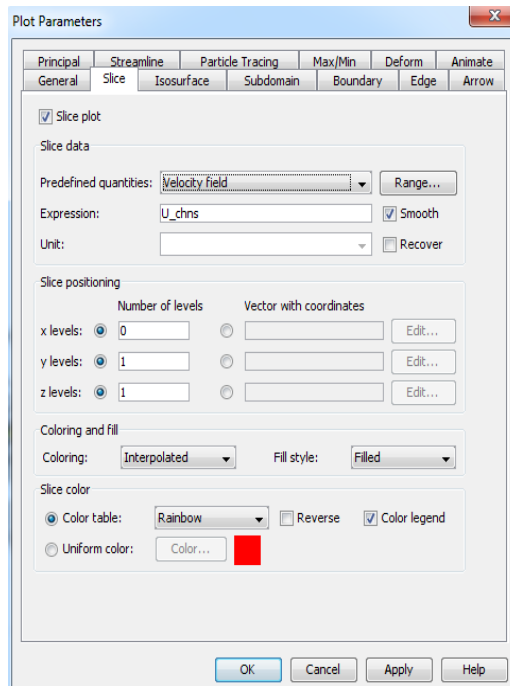
(α)

(β)

Σχήμα 4.34 (α),(β): Ρύθμιση παραμέτρων για την επίλυση του μοντέλου.

Τα ακόλουθα βήματα παράγουν το διάγραμμα του πεδίου ροής στο σχήμα 5.3:

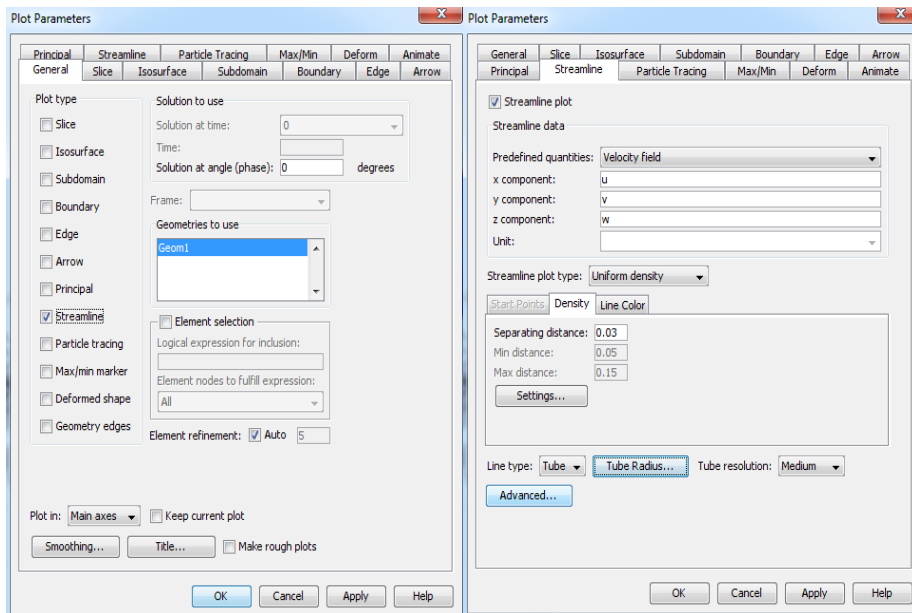
1. Από το μενού *μετεπεξεργασίας (Postprocessing)*, ανοίγουμε το παράθυρο διαλόγου *Παράμετροι Διαγράμματος (Plot Parameters)*.
2. Μεταβαίνουμε στην σελίδα *Slice*.
3. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε το μοντέλο *τυρβής k-ε (CHNS)>Πεδίο Ταχύτητας (k-ε Turbulence Model (chns)>Velocity field)*.
4. Πληκτρολογούμε 0 στο πεδίο επεξεργασίας του *x επιπέδου (x levels)*, στη συνέχεια, πληκτρολογούμε 1 στα πεδία επεξεργασίας των επιπέδων *y (y levels)* και *z (z levels)*.
5. Κάνουμε κλικ στο *Apply* για να δημιουργήσουμε το διάγραμμα.



Σχήμα 4.35: Δημιουργία διαγράμματος.

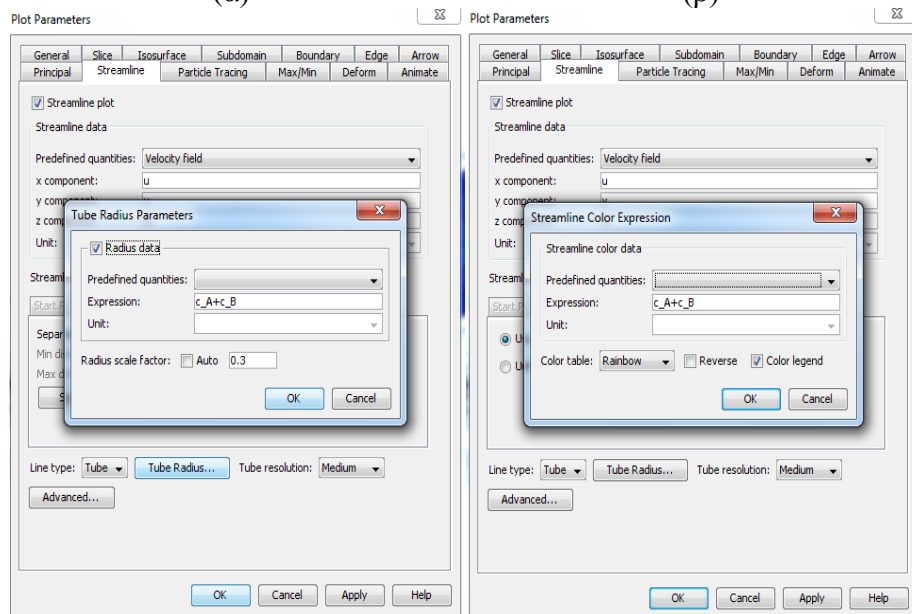
Δημιουργούμε το διάγραμμα του αεροδυναμικού σχήματος 5.4 με αυτόν τον τρόπο:

1. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα *Γενικά (General)*.
2. Καταργούμε τα πλαίσια ελέγχου της *Slice* και της *Γεωμετρίας (Geometry)*.
3. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου *Βελτίωση (Streamline)*.
4. Μετάβαση στη σελίδα *Βελτίωση (Streamline)*.
5. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε *μοντέλο τύρβης k-ε (CHNS)>Πεδίο Ταχύτητας (k-ε Turbulence Model (chns)>Velocity field)*.
6. Από τη λίστα *Βελτίωση Τύπου διαγράμματος (Streamline plot type)*, επιλέγουμε *ομοιόμορφη πυκνότητα (Uniform density)*.
7. Πληκτρολογούμε 0,03 στον τομέα *επεξεργασίας της διαχωριστικής απόστασης (Separating distance)*.
8. Από τη λίστα *Τύπος γραμμής (Line type)*, επιλέγουμε το *σωλήνα (Tube)*. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Ακτίνα σωλήνα (Tube Radius)*.
9. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου *δεδομένα Ακτίνας (Radius data)* και τον πληκτρολογούμε c_A+c_B στον τομέα *επεξεργασίας της Έκφρασης (Expression)*.
10. Απαλοΐφουμε το πλαίσιο ελέγχου *Αυτόματο (Auto)* και πληκτρολογούμε 0,3 στον τομέα *επεξεργασίας παράγοντα κλίμακα Ακτίνας (Radius scale factor)*.
11. Κάνουμε κλικ στο *OK*.
12. Μεταβαίνουμε στη σελίδα *Χρώμα γραμμής (Line Color)*.
13. Επιλέγουμε το κουμπί *επιλογής της Χρήσης έκφρασης (Use expression)*, και στη συνέχεια κάνουμε κλικ στο κουμπί *Χρώμα Έκφραση (Color Expression)*.
14. Πληκτρολογούμε c_A+c_B στον τομέα *επεξεργασίας της έκφρασης (Expression)*.
15. Κάνουμε κλικ στο *OK*.
16. Κάνουμε κλικ στο *Apply*.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

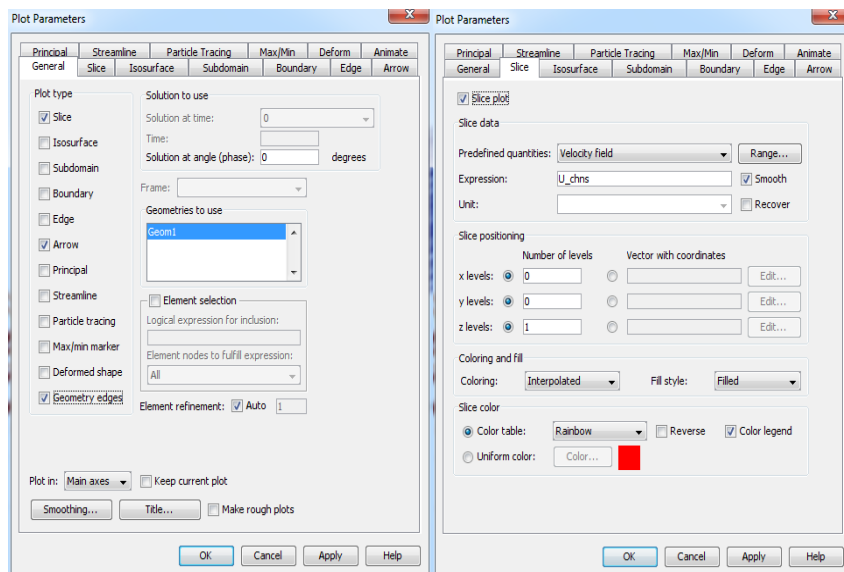
Σχήμα 4.36 (α),(β),(γ),(δ): Βήματα δημιουργίας γιαγράμματος.

Με τα ακόλουθα βήματα, μπορούμε να αναπαράγουμε το Σχήμα 5.5:

1. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα *Γενικά (General)*.
2. Καταργούμε το πλαίσιο ελέγχου *Βελτίωση (Streamline)*.
3. Επιλέγουμε τα πλαίσια ελέγχου την *Slice*, *Arrow*, και *Geometry*.
4. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα *Slice*.
5. Πληκτρολογούμε 1 στο τομέα επεξεργασίας στο επίπεδο *z* (*z levels*), και στη συνέχεια, πληκτρολογούμε 0 στα επίπεδα *x* (*x levels*) και *y* (*y levels*)
6. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα *βέλος (Arrow)*.
7. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε το μοντέλο *k-ε τυρβής (CHNS)>Πεδίο Ταχύτητας (k-ε Turbulence Model (chns)>Velocity field)*.
8. Στην περιοχή *τοποθέτησης Arrow (Arrow positioning)*, εισάγουμε τις ακόλουθες ρυθμίσεις:

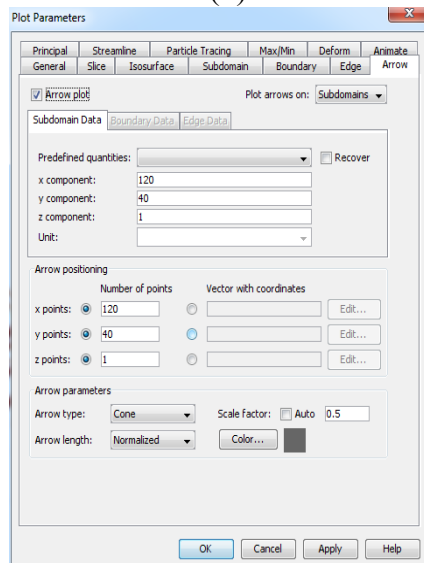
Ιδιότητα	Τιμή
x points	120
y points	40
z points	1

9. Από τη λίστα *Τύπου βέλους (Arrow type)*, επιλέγουμε *Κώνο (Cone)*.
10. Από τη λίστα *μήκος βέλους (Arrow length)*, επιλέγουμε *Ομαλό (Normalized)*.
11. Απαλοΐφουμε το πλαίσιο ελέγχου *Αυτόματο (Auto)* και πληκτρολογούμε 0,5 στον τομέα *επεξεργασίας παράγοντα κλίμακα (Scale factor)*.
12. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Χρώμα (Color)*, επιλέγουμε ένα χρώμα γκρι, και κάνουμε κλικ στο *OK*.
13. Κάνουμε κλικ στο *Apply*.
14. Κάνουμε ζουμ στην είσοδο του αντιδραστήρα, κάνοντας κλικ στο κουμπί *Παράθυρο Ζουμ (Zoom Window)* στην κύρια γραμμή εργαλείων.



(α)

(β)

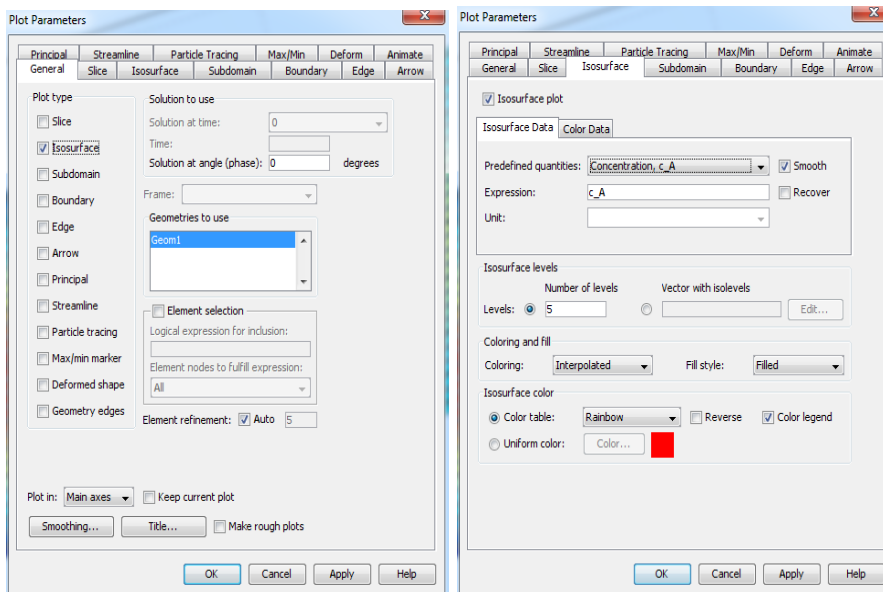


(γ)

Σχήμα 4.37 (α),(β),(γ): Βήματα δημιουργίας γράφου.

Για την αναπαραγωγή του isosurface γράφου στο Σχήμα 5.7 ακολουθούμε τα εξής βήματα:

1. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα *Γενικά (General)*.
2. Καταργούμε τα πλαίσια ελέγχου την *Slice*, *Arrow*, και *Geometry*.
3. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου *Isosurface*.
4. Μεταβαίνουμε στην σελίδα *Isosurface*.
5. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε *Μεταφορά και Διάχυση (chcd) > Συγκέντρωση, c_A (Convection and Diffusion (chcd) > Concentration, c_A)*.
7. Κάνουμε κλικ στο *Apply*.
8. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Επέκταση Ζουμ (Zoom Extents)* στη Βασική γραμμή εργαλείων.



(α)

(β)

Σχήμα 4.38(α),(β),(γ): Βήματα δημιουργίας γράφου.

Για να αξιολογήσουμε την μέση συγκέντρωση των ειδών στην έξοδο του αντιδραστήρα, ακολουθήστε τα εξής βήματα:

1. Από το μενού *μετεπεξεργασίας (Postprocessing)*, ανοίγουμε το παράθυρο διαλόγου *Οριακή Ολοκλήρωση (Boundary Integration)*.
2. Επιλέγουμε καταχωρήσεις 131 σε 140 από τη λίστα *Επιλογής συνόρων (Boundary selection)*.
3. Πληκτρολογούμε $c_A/7.85e-3$ στον τομέα επεξεργασίας της *Έκφρασης (Expression)*.

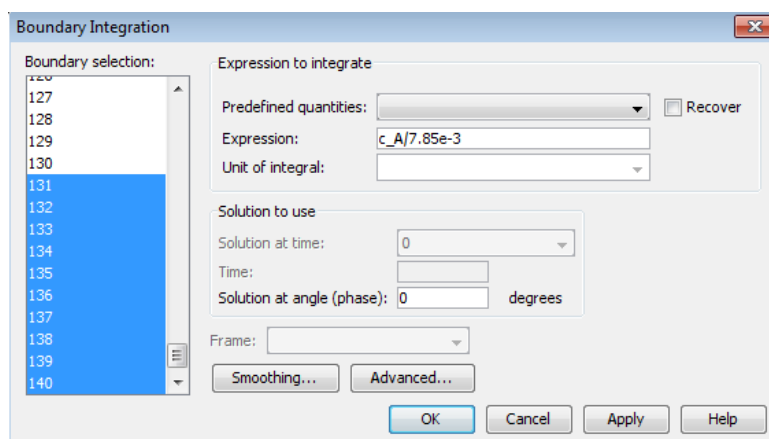
Το ακόλουθο ολοκλήρωμα αξιολογείται για να βρούμε το μέσο όρο συγκέντρωσης στην έξοδο:

$$\bar{c}_A = \int \frac{c_A dA}{A}$$

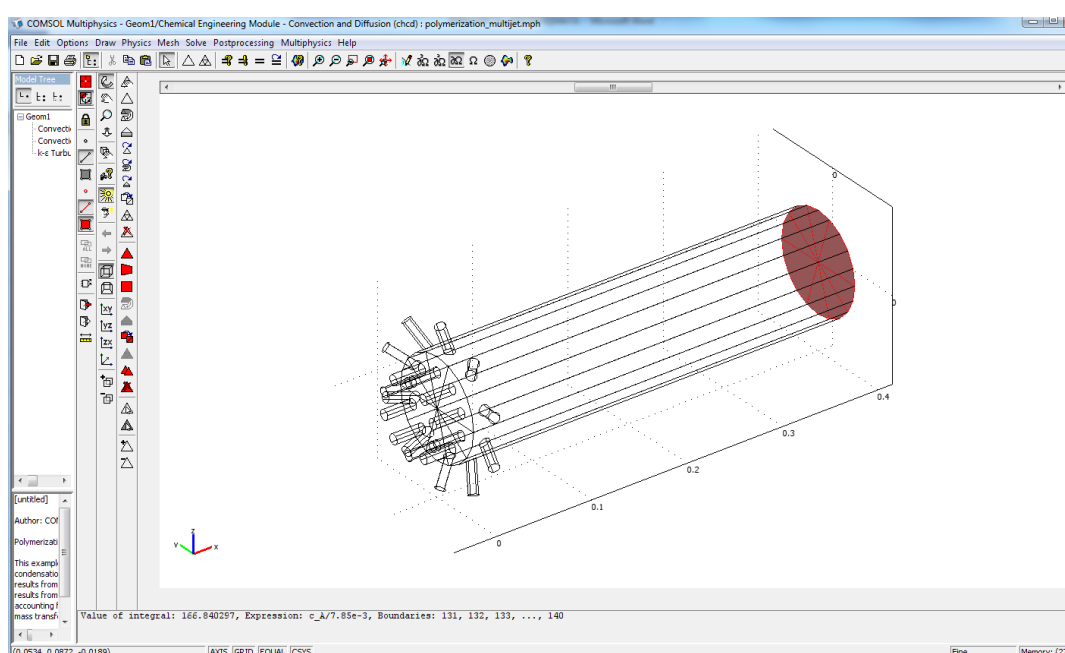
Η περιοχή εξόδου είναι $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$, όπως αναφέρεται παραπάνω.

4. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *OK*.

Η τιμή 166,84 εμφανίζεται στο αρχείο καταγραφής στο κάτω μέρος της διεπαφής του χρήστη (Σχήμα 4.40).



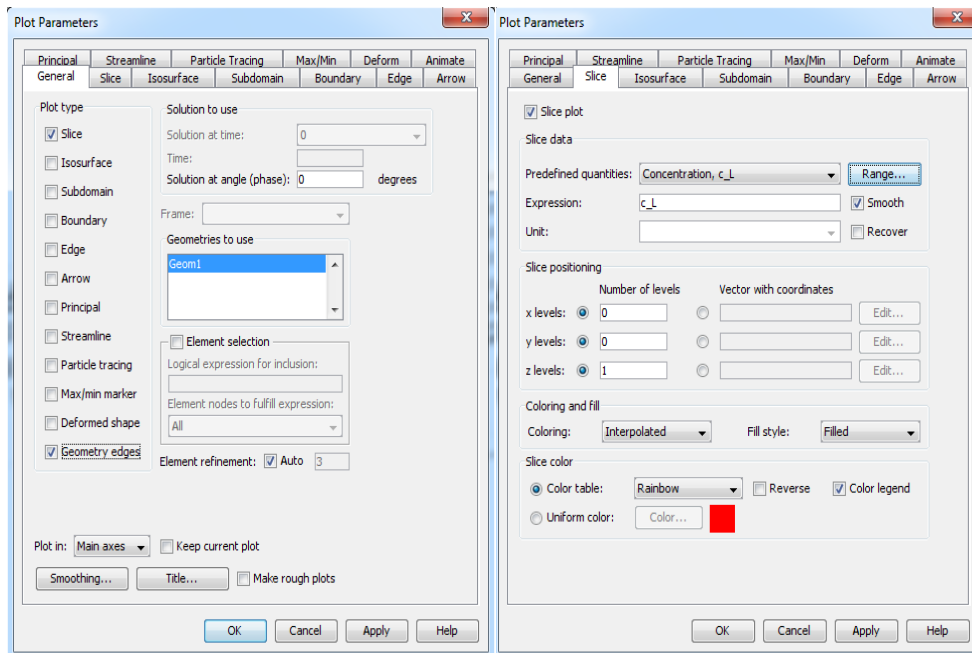
Σχήμα 4.39: Απεικόνιση βημάτων για την αξιολόγηση της μέσης συγκέντρωσης.



Σχήμα 4.40: Η τιμή 166,84 εμφανίζεται στο κάτω μέρος της διεπαφής του χρήστη.

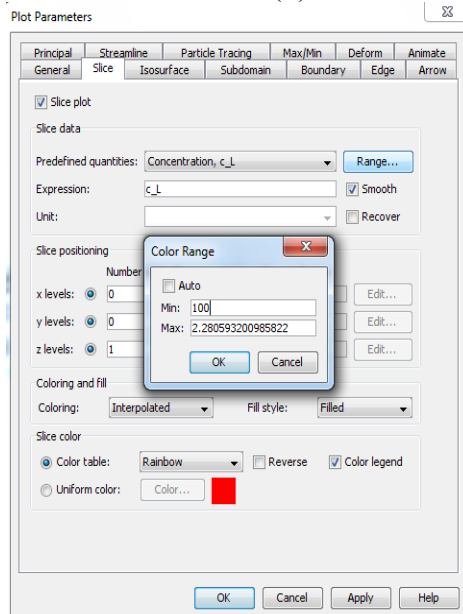
Για την δημιουργία του Σχήματος 5.8 ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

1. Μεταβαίνουμε στην σελίδα *Γενικά (General)*.
2. Καταργούμε την επιλογή του πλαισίου ελέγχου *Isosurface*.
3. Επιλέγουμε τα πλαίσια ελέγχου *Slice* και *Γεωμετρίας (Geometry)*.
4. Μεταβαίνουμε στη σελίδα *Slice*.
5. Πληκτρολογούμε 0 στο τομέα επεξεργασίας *y (y levels)*.
6. Από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε *Μεταφορά και Διάχυση (chcd) > Συγκέντρωση, c_L (Convection and Diffusion (chcd) > Concentration, c_L)*.
7. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Πεδίο (Range)*.
8. Απαλοίφουμε το πλαίσιο ελέγχου *Αυτόματο (Auto)*.
9. Πληκτρολογούμε 100 στον τομέα επεξεργασίας *Ελάχιστο (Min)*, κάνουμε κλικ στο *OK*.
10. Κάνουμε κλικ στο *OK*.



(α)

(β)

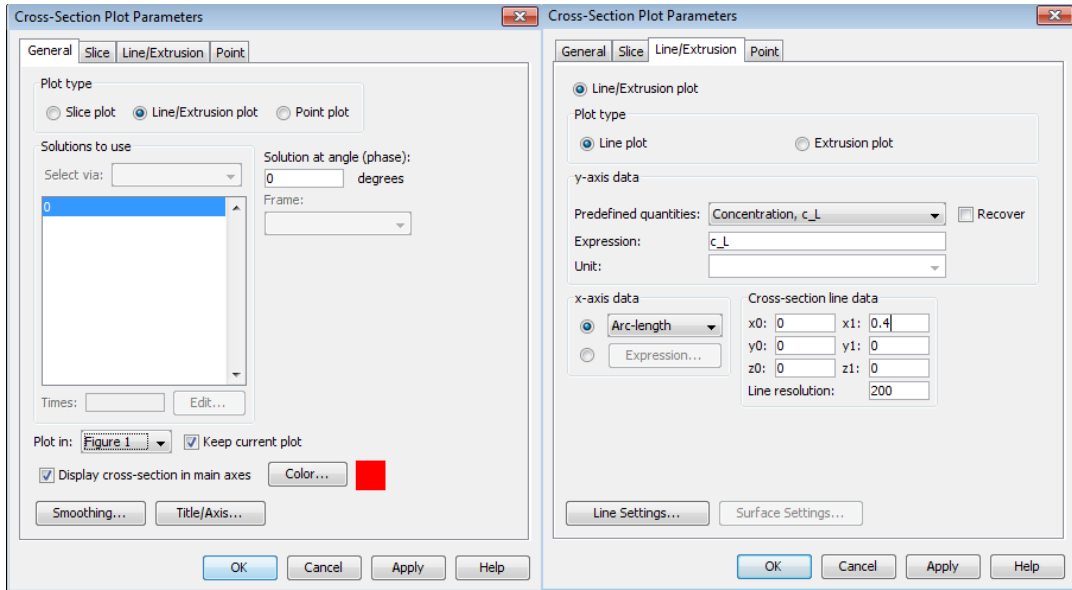


(γ)

Σχήμα 4.41 (α),(β), (γ): Περιγραφή βημάτων για τη δημιουργία του διαγράμματος.

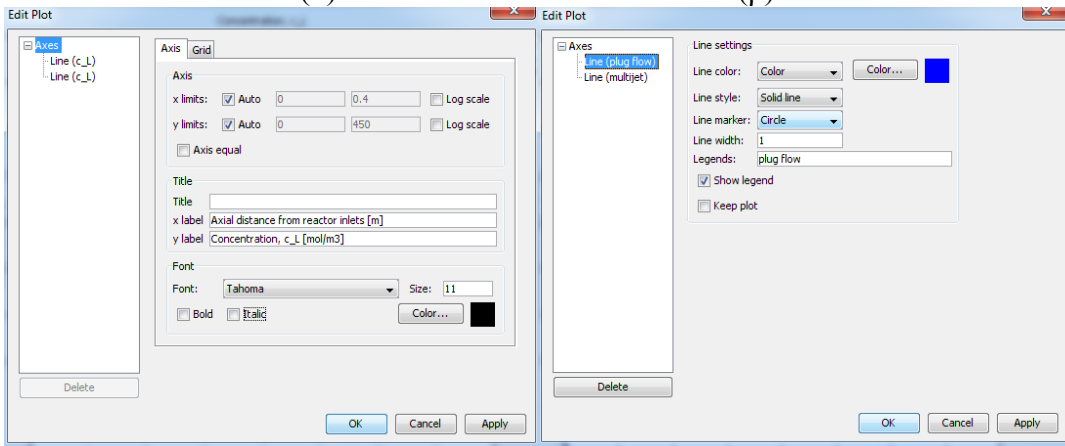
Για να δημιουργήσουμε το γράφημα του αντιδραστήρα Multijet του Σχήματος 5.9 προχωρούμε ως εξής:

1. Από το μενού *μετεπεξεργασίας (Postprocessing)*, ανοίγουμε το παράθυρο διαλόγου *Διατομή Παράμετροι Διαγράμματος (Cross-Section Plot Parameters)*.
2. Σύμφωνα με παραπάνω οδηγίες για τη δημιουργία των σχημάτων 5.9 και 5.11 και αφήνοντας το παράθυρο ανοιχτό, επιλέγουμε το *σχήμα 1 (Figure 1)*, από την *λίστα διαγραμμάτων (Plot in)* στη σελίδα *Γενικά (General)*.
3. Επιλέγουμε πλαίσιο ελέγχου να *κρατήσουμε το τρέχον διάγραμμα (Keep current plot)*.
4. Κάνουμε κλικ στην καρτέλα *Γραμμή / Εξώθηση (Line/Extrusion)*.
5. Από την *λίστα προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*, επιλέγουμε *Μεταφορά και Διάχυση (chcd) > Συγκέντρωση, c_L (Convection and Diffusion (chcd) > Concentration, c_L)*.
6. Στην *περιοχή δεδομένων της διατομής (Cross-section line data)*, θέτουμε x_1 σε 0,4 (x_1 to 0.4). Αφήνουμε τις άλλες παραμέτρους στις προεπιλεγμένες τιμές τους, που είναι μηδέν.
7. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να δημιουργηθεί το δεύτερο γράφημα.
8. Στο παράθυρο του σχήματος, κάνουμε κλικ στο κουμπί της γραμμής εργαλείων *Επεξεργασία Διαγράμματος (Edit Plot)*.
9. Κάνουμε κλικ για να επιλέξουμε *αξόνες (Axes)* στην επάνω αριστερή πλευρά του πλαισίου διαλόγου *Επεξεργασία Διαγράμματος (Edit Plot)* (αν η προβολή δέντρου συμπιέζεται, κάνουμε κλικ στο κουμπί + για να την αναπτύξουμε).
10. Στη σελίδα *Αξονα (Axis)*, πηγαίνουμε στην *περιοχή του τίτλου (Title)* και πληκτρολογούμε τον κατάλληλο τίτλο διαγράμματος και τις ετικέτες του άξονα.
11. Κάνουμε κλικ για να επιλέξουμε το πρώτο αντικείμενο *γραμμής (Line)* στο δέντρο *Αξόνων (Axes)*.
12. Από τη *λίστα Γραμμή δείκτη (Line marker)*, επιλέγουμε *Κύκλο (Circle)*. Αλλάζουμε την είσοδο στον τομέα της επεξεργασίας των *Γράφων (Legends)* για *στρωτή ροή (plug flow)*.
13. Κάνουμε κλικ για να επιλέξουμε το δεύτερο αντικείμενο της *Γραμμής (Line)*. Ρυθμίζουμε το *δείκτη γραμμής στο Τρίγωνο (Line marker to Triangle)*.
14. Επιλέγουμε το πλαίσιο ελέγχου *Εμφάνιση του γράφου (Show legend)* και πληκτρολογούμε Multijet στον τομέα επεξεργασίας των *Γράφων (Legends)*.
15. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να ολοκληρώσουμε το διάγραμμα.



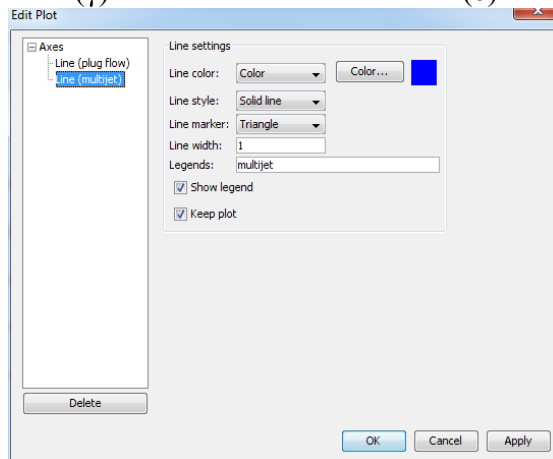
(α)

(β)



(γ)

(δ)



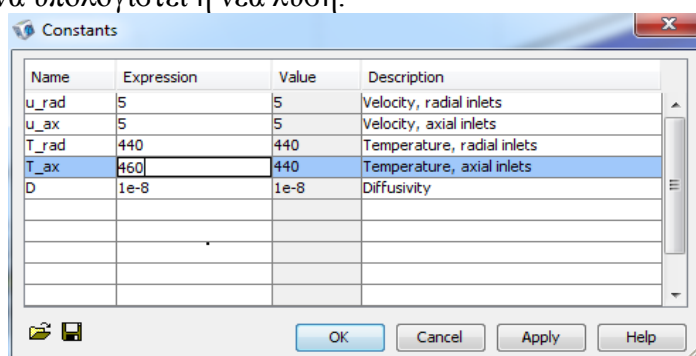
(ε)

Σχήμα 4.42 (α),(β),(γ),(δ),(ε): Δημιουργία γραφήματος του αντιδραστήρα Multijet.

4.5.7. Υπολογισμός λύσης για αξονικά ρεύματα εισόδου σε 460 K

Για να επαναλάβουμε την προσομοίωση για μια αξονική θερμοκρασία του ρεύματος εισόδου από 460 K, ανοίγουμε το παράθυρο διαλόγου *Σταθερές (Constants)*, αλλάζουμε την έκφραση (*Expression*) για $T_{ax} = 460$, και κάνουμε κλικ

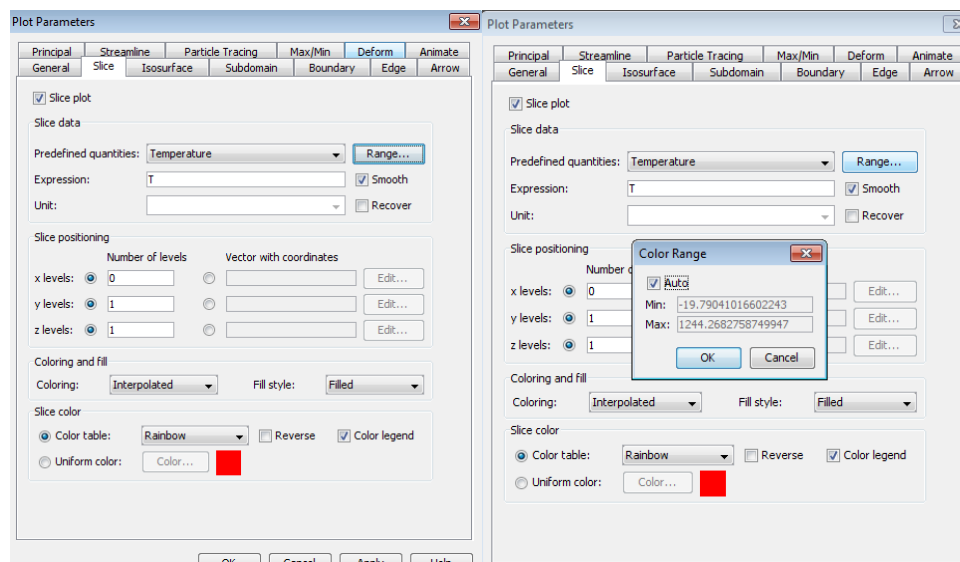
στο OK. Στη συνέχεια, κάνουμε κλικ στο κουμπί *Επίλυση (Solve)* στη Βασική γραμμή εργαλείων για να υπολογιστεί η νέα λύση.



Σχήμα 4.43: Αλλαγή της τιμής T_ax σε 460K.

Όταν ο λύτης τελειώσει, αναπαράγουμε το διάγραμμα στο *σχήμα 5.10* ως εξής:

1. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Παράμετροι διαγράμματος (Plot Parameters)* στη Βασική γραμμή εργαλείων.
2. Στη σελίδα *Slice*, πηγαίνουμε στην περιοχή δεδομένων *Slice (Slice data)* και επιλέγουμε *Μεταφορά και αγωγιμότητας (chcc)>Θερμοκρασία (Convection and Conduction (chcc))>Temperature)* από την λίστα *προκαθορισμένων ποσοτήτων (Predefined quantities)*.
3. Κάνουμε κλικ στο κουμπί *Πεδίο (Range)*. Επιλέγουμε πλαίσιο ελέγχου *Αυτόματο (Auto)*, και κάνουμε κλικ στο *OK*.
4. Στο χώρο *τοποθέτησης Slice (Slice positioning)*, ορίζουμε τον *αριθμό των επιπέδων (Number of levels)* στο 0 για το επίπεδο x (*x levels*), 1 για το επίπεδο y (*y levels*), και 1 για το επίπεδο z (*z levels*).
5. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να κλείσουμε το παράθυρο διαλόγου *Παράμετροι διαγράμματος (Plot Parameters)* και δημιουργείται το διάγραμμα.



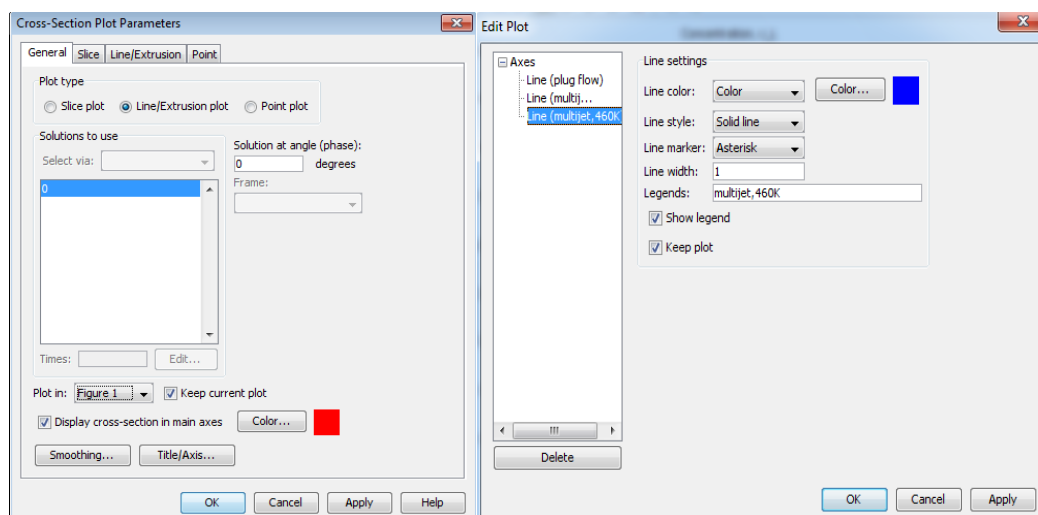
(α)

(β)

Σχήμα 4.44 (α),(β): Βήματα δημιουργίας διαγράμματος.

Τέλος, ολοκληρώνουμε το διάγραμμα στο σχήμα 5.11, ακολουθώντας τις παρακάτω οδηγίες:

1. Από το μενού *μετεπεξεργασίας (Postprocessing)*, επιλέγουμε *Διατομή Παράμετροι Διαγράμματος (Cross-Section Plot Parameters)*.
2. Βεβαιωνόμαστε ότι το πλαίσιο ελέγχου να διατηρήσουμε το συγκεκριμένο διάγραμμα (*Keep current plot*) είναι επιλεγμένο και ότι η επιλογή στη λίστα διάγραμμα (*Plot in*) είναι το Σχήμα 1 (*Figure 1*).
3. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να δημιουργηθεί η σύγκριση του τρίτου διαγράμματος.
4. Κάνουμε κλικ στο κουμπί στην γραμμή εργαλείων *Επεξεργασία διαγράμματος (Edit Plot)* στο παράθυρο σχεδίασης.
5. Στο παράθυρο διαλόγου *Επεξεργασία διαγράμματος (Edit Plot)*, καθορίζουμε τον τίτλο διαγράμματος, ετικέτες άξονα, δείκτη γραμμής, και το γράφημα, όπως περιγράφηκε προηγουμένως για το σχήμα 5.9.
6. Κάνουμε κλικ στο *OK* για να ολοκληρώσουμε το διάγραμμα.



(α)

(β)

Σχήμα 4.45(α),(β): Δημιουργία διαγράμματος για την σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Βιβλιογραφία 4^{ου} Κεφαλαίου

1. Baldyga, J., Bourne, J.R., 1984. "A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction (Part III)". *Chemical Engineering Communications* 28, 259–281.
2. Baldyga, J., Bourne, J.R., 1988. "Calculation of micromixing in inhomogeneous stirred tank reactors". *Chemical Engineering Research and Design* 66, 33–38.
3. Baldyga, J., Pohorecki, R., 1995. "Turbulent micromixing in chemical reactors—A review". *The Chemical Engineering Journal* 58, 183–195.
4. Baldyga, J., Bourne, J.R., Dubuis, B., Etchells, A.W., Gholap, R.V., Zimmermann, B., 1995. "Jet reactor scale-up for mixing-controlled reactions". *Chemical Engineering Research and Design* 73, 497–502.
5. Fox, R.O., 1998. "On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics". *Chemical Engineering and Processing* 37, 521–535.
6. Fox, R.O., 2003. "Computational models for turbulent reacting flows", Cambridge University Press, Cambridge.
7. Harada, M., 1962. "Micromixing in a continuous flow reactor (coalescence and redispersion models)". *The Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyoto University*, vol. 24, p. 431.
8. Hjertager, L.K., Hjertager, B., Solberg, T., 2002. "CFD modelling of fast chemical reactions in turbulent liquid flows". *Computers and Chemical Engineering* 26, 507–515.
9. Kolhapure, N.H., Fox, R.O., 2001. "CFD in polymer reaction engineering: combining polymerization chemistry and detailed flow models". *DECHEMA Monographs* 137, 247–271.
10. Kolhapure, N.H., Fox, R.O., Dai, A., Möhling, F.-O., 2004. "PDF simulations of ethylene decomposition in tubular LDPE reactors". *A.I.Ch.E Journal*, accepted for publication.
11. Magnussen, B.F., Hjertager, B.H., 1976. "On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion". In the 16th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Cambridge, MA, USA, pp. 719–729.
12. Pope, S.B., 1997. "Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in-situ adaptive tabulation". *Combustion Theory and Modelling* 1, 41–63.
13. Roekaerts, D., 1992. Monte Carlo "PDF method for turbulent reacting flow in a jet-stirred reactor". *Computers Fluids* 21, 1, 97–108.
14. Tsai, K., Fox, R.O., 1996. "PDF modeling of turbulent mixing effects on initiator efficiency in a tubular LDPE reactor". *A.I.Ch.E Journal* 42, 2926–2940.
15. Villermaux, J., Devillon, J.C., 1972. "Repräsentation de la coalescence et de la redispersion des domaines de stgrigation dans un fluide par un module d'interaction phunomunologique". In: proceedings of the 2nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Amersterdam, B, pp. 1–13.

16. Villermaux, J., Falk, L., 1994. "A generalized mixing model for initial contacting of reactive fluids", *Chemical Engineering Science* 49, 5127–5140.
17. Wang, X., Feng, Z., Forney, L.J., 1999. "Computational simulation of turbulent mixing with mass transfer", *Computers and Structures* 70, 447–465.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

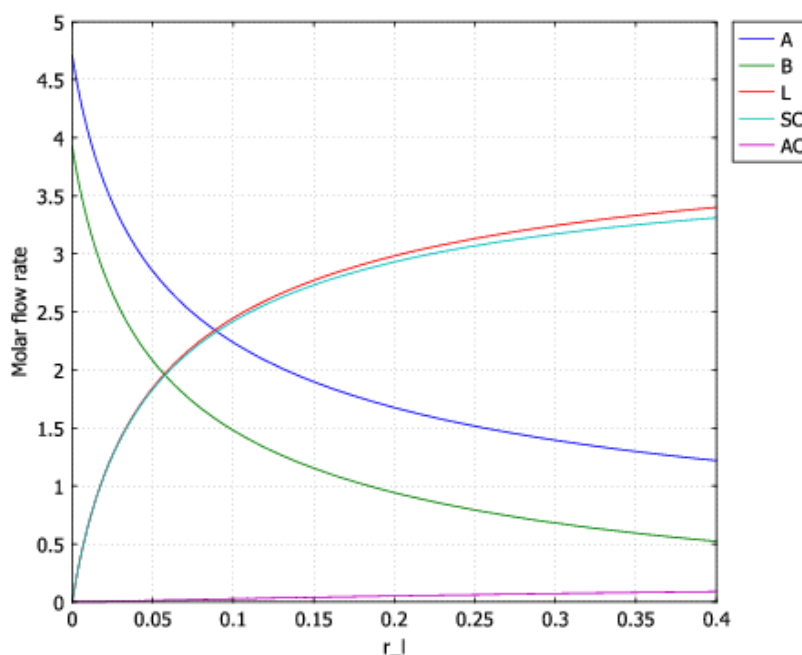
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1. Εισαγωγή

Τα αποτελέσματα χρησιμοποιούνται για να απεικονίσουμε την κατανομή της ροής των ειδών και τη θερμοκρασία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και να διερευνηθεί η αλληλεπίδραση μεταξύ ρευστοδυναμικής και χημείας σχετικά με τη λειτουργικότητα του αντιδραστήρα.

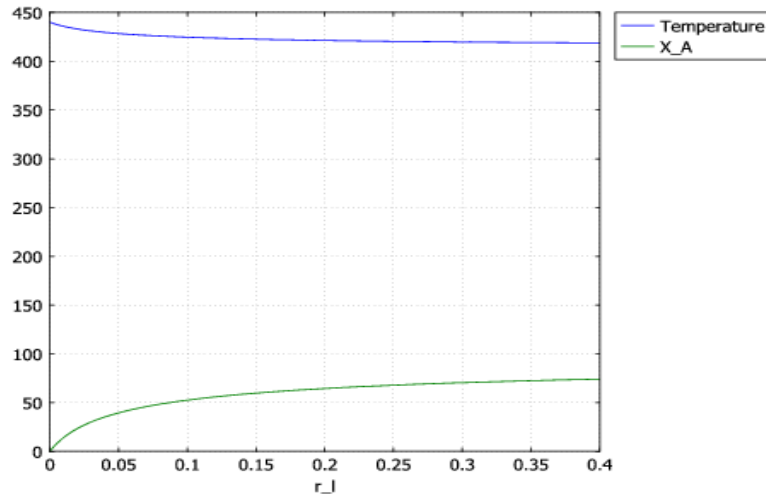
5.2. Ιδανικό μοντέλο αντιδραστήρα

Πρώτα, εξετάζουμε τα αποτελέσματα του μοντέλου αντιδραστήρα στρωτής ροής. Το Σχήμα 5.1 δείχνει τον ογκομετρικό ρυθμό ροής ως συνάρτηση της θέσης στον αντιδραστήρα, για τα μονομερή A, B, το πολυμερές L καθώς και για τα συμπυκνώματα S•C και A•C.



Σχήμα 5.1: Μοριακός ρυθμός ροής των αντιδρώντων ειδών (σε mol/s) ως συνάρτηση της θέσης στον αντιδραστήρα (m).

Το Σχήμα 5.2 παρουσιάζει τη θερμοκρασία του αντιδρώντος μείγματος ως συνάρτηση της θέσης. Η θερμοκρασία στην έξοδο είναι περίπου 419 K, σε σχέση με την θερμοκρασία στην είσοδο που είναι 440 K. Αυτό οφείλεται στην ενδοθερμότητα των αντιδράσεων. Η γραφική παράσταση δείχνει επίσης πως η μετατροπή του A (%) ποικίλλει ανάλογα με τη θέση κατά μήκος του άξονα του αντιδραστήρα. Το 74% του μονομερούς έχει μετατραπεί μετά από 0,4 m στον αντιδραστήρα.

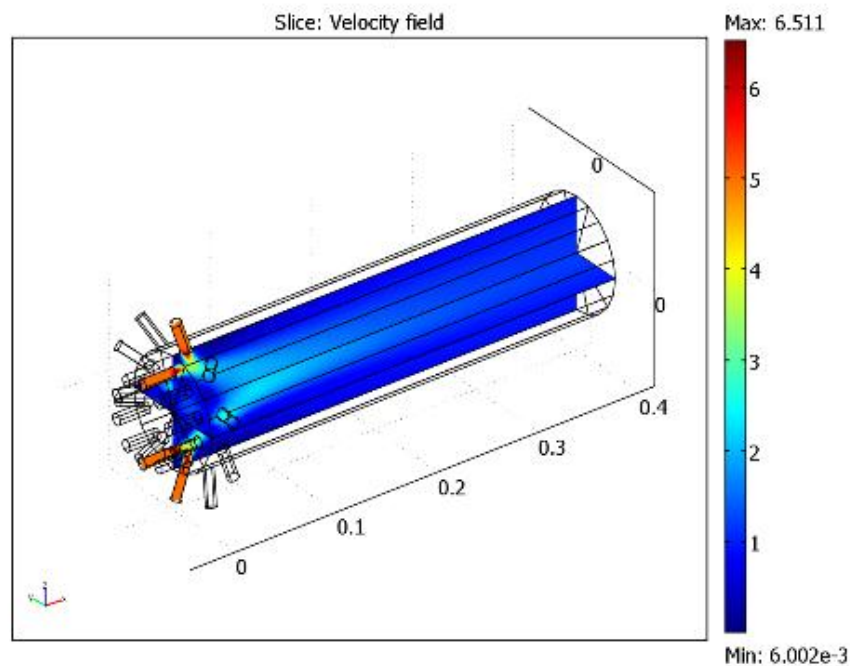


Εικόνα 5.2: Θερμοκρασία (K) και μετατροπή (%) ως συνάρτηση της αξονικής θέσης (m).

5.3. Μοντέλο αντιδραστήρα που εξαρτάται από τον χώρο

Τα παρακάτω αποτελέσματα αφορούν το μοντέλο προσομοίωσης του αντιδραστήρα που εξαρτάται από το χώρο στο COMSOL multiphysics.

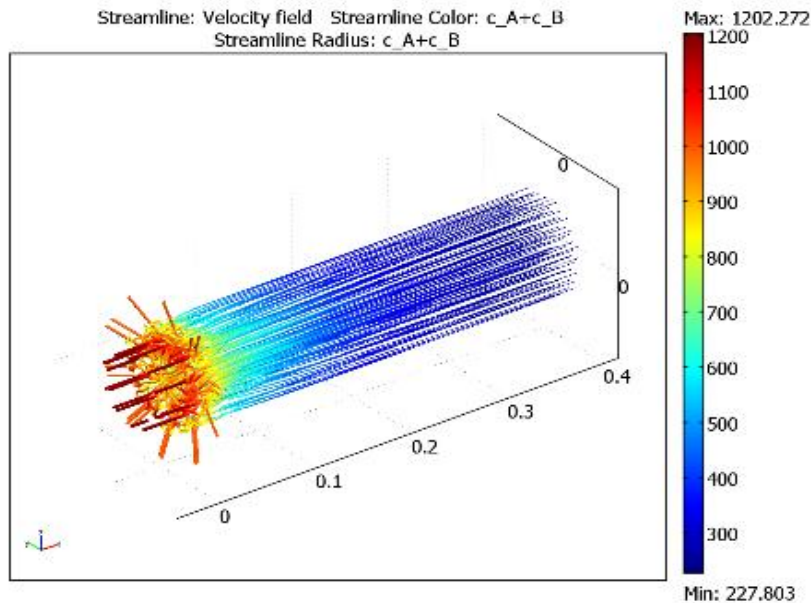
Πρώτα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών του πεδίου ροής. Το Σχήμα 5.3 δείχνει το πεδίο της ταχύτητας στο σωληνοειδή αντιδραστήρα Multijet, που απεικονίζεται σε δύο κάθετα επίπεδα μέσω του αντιδραστήρα. Στο Σχήμα 5.3 φαίνεται ότι σε απόσταση 0,1 m από την είσοδο αποκαλύπτεται η παρουσία υψηλής ταχύτητας “δακτυλιοειδής” περιοχής, με χαμηλότερες ταχύτητες κοντά στα τοιχώματα και στο κέντρο.



Σχήμα 5.3: Πεδίο ταχύτητας (m/s) σε σωληνοειδή αντιδραστήρα Multijet.

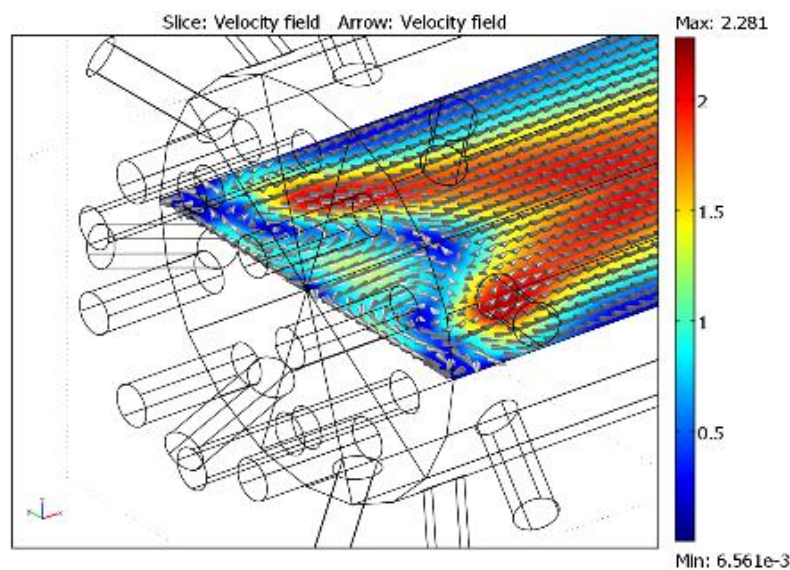
Το διάγραμμα απεικονίζει τα προσκρούοντας αξονικά και ακτινωτά μονομερή. Ο μέσος ογκομετρικός ρυθμός παροχής από τον αντιδραστήρα είναι $7,8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$.

Χαράζοντας την βελτίωση (Streamline) του πεδίου ταχύτητας μπορούμε να πάρουμε πρόσθετες πληροφορίες, δείχνοντας την πορεία της ροής. Το Σχήμα 5.4 δείχνει ένα τέτοιο διάγραμμα.



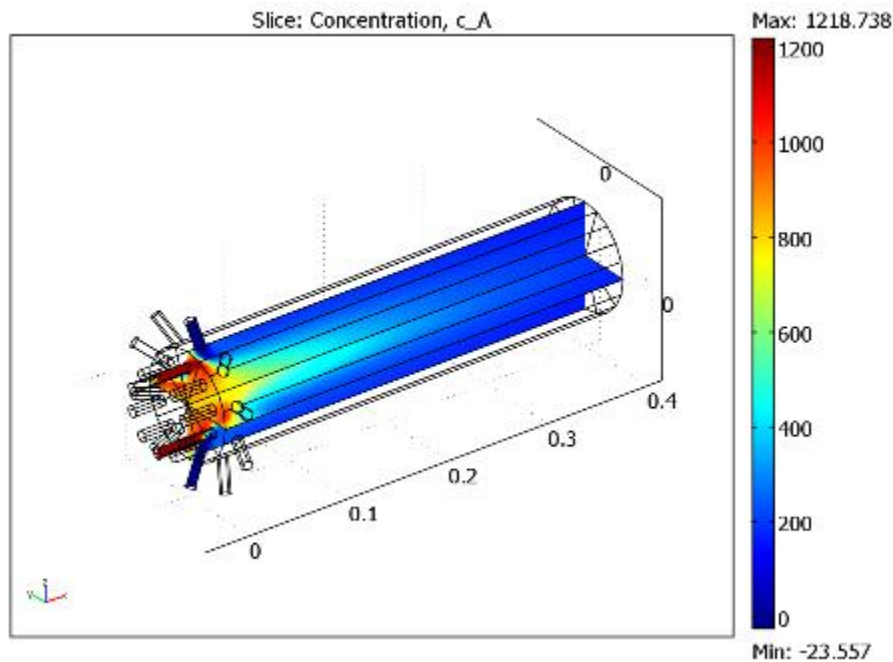
Σχήμα 5.4: Βελτίωση (Streamline) του πεδίου ταχύτητας.

Από τα παραπάνω σχήματα μπορούμε να συμπεράνουμε πως η περιοχή υψηλής ταχύτητας κινείται προς τον άξονα, ενώ στην περιοχή αυτή επεκτείνεται η περιοχή της χαμηλής ταχύτητας. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό της ανακυκλοφορίας κοντά στον τοίχο στην είσοδο. Μεγεθύνοντας την είσοδο του αντιδραστήρα αποκαλύπτονται πολλές ζώνες επανακυκλοφορίας.



Σχήμα 5.5: Πεδίο ταχύτητας στο επίπεδο $z = 0$. Η επανακυκλοφορία είναι προφανής.

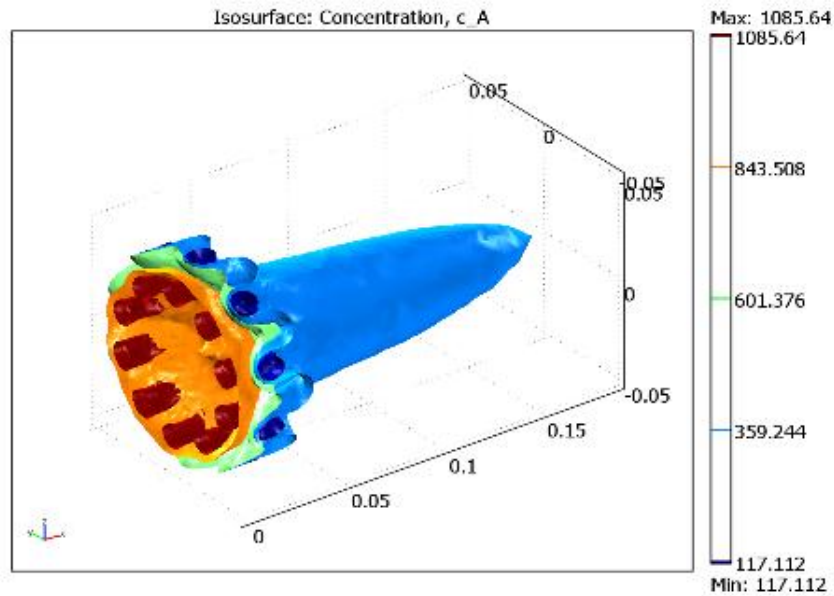
Έπειτα μπορούμε να δούμε πώς μεταφέρεται η μάζα με το υπολογιζόμενο πεδίο ροής. Μόλις το μονομερές A έρχεται σε επαφή με τα ακτινικά ρεύματα του μονομερούς B, ο πολυμερισμός ξεκινά. Το σχήμα 5.6 δείχνει το πεδίο συγκέντρωσης του μονομερούς A.



Εικόνα 5.6: Συγκέντρωση του μονομερούς A (mol/m^3).

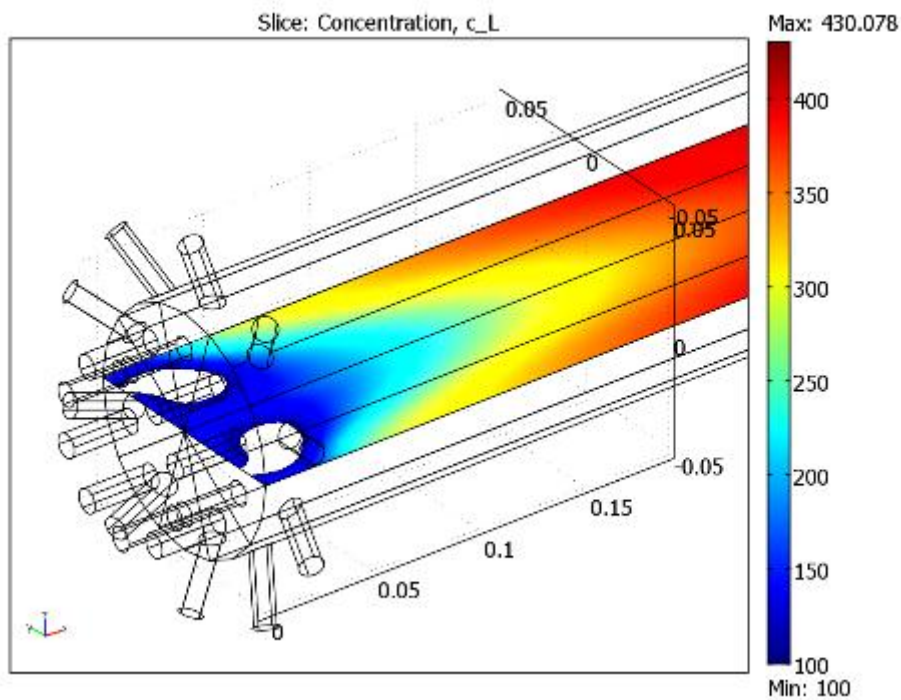
Η μέση συγκέντρωση του μονομερούς A στην έξοδο του σωληνοειδούς αντιδραστήρα Multijet εκτιμάται σε 167 mol/m^3 . Το αντίστοιχο αποτέλεσμα για τον ιδανικό αντιδραστήρα στρωτής ροής είναι 155 mol/m^3 . Σε μια παράλληλη σύγκριση, η συγκέντρωση του πολυμερούς L στην έξοδο είναι 422 mol/m^3 για την προσομοίωση του σωληνοειδούς αντιδραστήρα Multijet και 433 mol/m^3 για την προσομοίωση του αντιδραστήρα στρωτής ροής. Σαφώς, η υπόθεση της τέλει ανάμειξης του μοντέλου της στρωτής ροής “υπερνικά” την αποδοτικότητα του αντιδραστήρα.

Το σχήμα 5.7 δείχνει isosurfaces για την συγκέντρωση του μονομερούς A. Isolevels στην είσοδο του αντιδραστήρα σηματοδοτούν τις θέσεις των ρευμάτων εισόδου. Ωστόσο, οι κλίσεις της αζιμουθιακής συγκέντρωσης μειώνονται γρήγορα σε σχέση με την αξονική θέση, δείχνοντας ότι τα ρεύματα εισόδου είναι καλά αναμειγμένα περίπου 5 cm από την είσοδο του αντιδραστήρα.



Σχήμα 5.7: Isosurfaces για τη συγκέντρωση του μονομερούς A (mol/m^3).

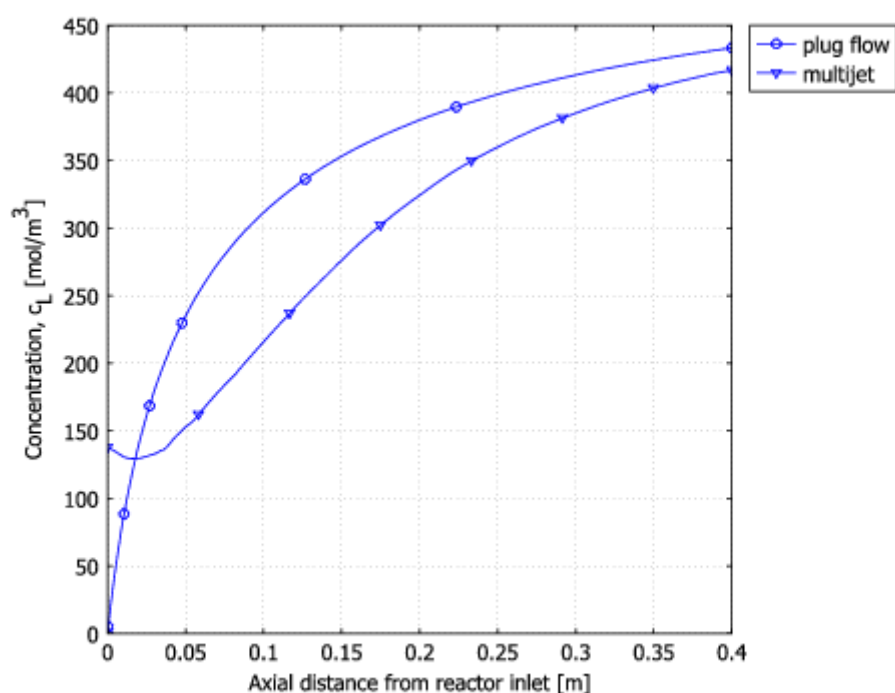
Όπως αναφέρεται παραπάνω, η ανακυκλοφορία είναι εμφανής στην είσοδο του αντιδραστήρα. Η ανακυκλοφορία θα αυξήσει την αποτελεσματικότητα του χρόνου παραμονής του αντιδραστήρα. Το σχήμα 5.8 παρουσιάζει τη συγκέντρωση του πολυμερούς L, C_L , στην περιοχή εισόδου. Το κατώτατο όριο έχει οριστεί στα 100 mol/m^3 .



Σχήμα 5.8: Συγκέντρωση του πολυμερούς, C_L (mol/m^3). Το κατώτατο όριο για το υπόμνημα χρώματος έχει οριστεί σε 100 mol/m^3 .

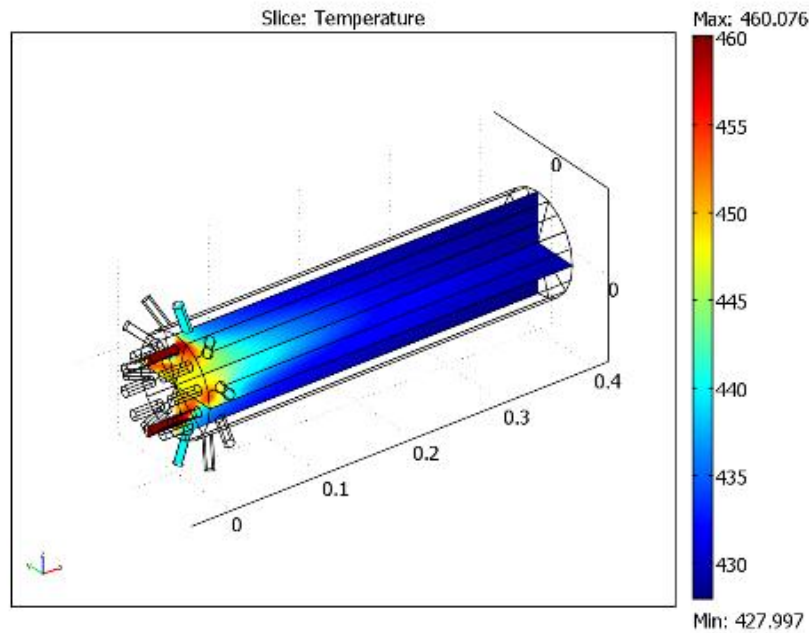
Σαφώς, η συγκέντρωση του L είναι σε σχετικά υψηλά επίπεδα στην περιοχή ανακυκλοφορίας. Στις διαδικασίες πολυμερισμού, η αυξανόμενη συγκέντρωση συνδέσμων μπορεί να οδηγήσει σε δραματικές αλλαγές στις ιδιότητες του αντιδρόντος ρευστού, ιδιαίτερα στο ιξώδες. Αυτό μπορεί στη συνέχεια να προκαλέσει βαφή ή ακόμη και αποτυχία του αντιδραστήρα.

Το σχήμα 5.9 συγκρίνει τη συγκέντρωση του L στο μοντέλο στρωτής ροής με το προφίλ συγκέντρωσης σε σωληνοειδή αντιδραστήρα Multijet. Τα αποτελέσματα ανακυκλοφορίας στην αρχή του σωληνοειδούς μοντέλου Multijet είναι εμφανή. Επίσης τα αποτελέσματα δείχνουν την επίδραση της ανάμειξης στο ρυθμό αντίδρασης. Στο μοντέλο της στρωτής ροής, η ανάμειξη θεωρείται ιδανική, ενώ η ανάμειξη στον αντιδραστήρα που είναι εξαρτώμενος από το χώρο επηρεάζεται από το λεπτομερές πεδίο ροής. Οι διαφορές μεταξύ των προφίλ συγκέντρωσης που παράγονται από τα δύο μοντέλα δείχνουν ότι η ιδανική υπόθεση ανάμειξης αποτελεί μια υπεραπλοποίηση.



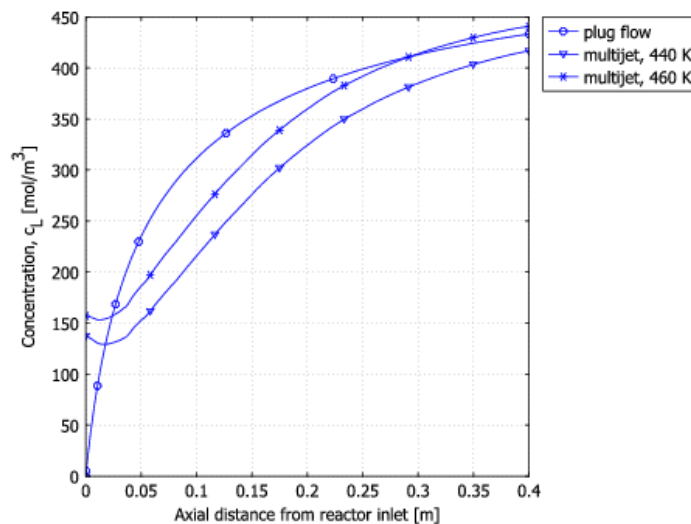
Σχήμα 5.9: Η συγκέντρωση του πολυμερούς, C_L , ως συνάρτηση της αξονικής θέσης στον αντιδραστήρα. Τα μοντέλα που εξαρτώνται από το χώρο λογαριάζουν τις επιπτώσεις της ανακυκλοφορίας κοντά στην είσοδο του αντιδραστήρα.

Η συνολική χημεία συμπύκνωσης είναι ενδόθερμη. Σε μια προσπάθεια να αυξηθεί η μετατροπή του μονομερούς στο μοντέλο, η θερμοκρασία αυξάνεται έως 460 K για τις αξονικές ροές εισόδου. Τα ακτινωτά ρεύματα παραμένουν στην αρχική θερμοκρασία των 440K. Στο σχήμα 5.10 φαίνεται το αντίστοιχο πεδίο της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα.



Σχήμα 5.10: Η κατανομή των θερμοκρασιών στο σωληνοειδή αντιδραστήρα Multijet. Οι θερμοκρασίες εισόδου της ακτινικής και αξονικής ροής είναι 440 K και 460 K αντίστοιχα.

Οι ενδόθερμες αντιδράσεις αποτελεσματικά “κρυνώνουν” το αντιδρών ρευστό. Το σχήμα 5.11 συγκρίνει τη συγκέντρωση του πολυμερούς σε συνάρτηση της αξονικής θέσης με προηγούμενα αποτελέσματα. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε παρόμοια επίπεδα συγκέντρωσης του L (C_L) στην έξοδο του αντιδραστήρα, όπως στο μοντέλο της στρωτής ροής. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το επίπεδο συγκέντρωσης του πολυμερούς (C_L) στην περιοχή ανακυκλοφορίας, φέρνοντας πιθανώς τον αντιδραστήρα έξω από το πεδίο των δυνατοτήτων του.



Σχήμα 5.11: Συγκέντρωση του πολυμερούς συνδέσμου, C_L , ως συνάρτηση της αξονικής θέσης.