



*Ιδιότητες πολυμερών στη
στερεά κατάσταση –
τεχνολογικές ιδιότητες*

Τεχνολογικές Ιδιότητες Πολυμερών στη Στερεά Κατάσταση

Χημικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται άμεσα από τη χημική φύση του μονομερούς που συνθέτει την αλυσίδα.

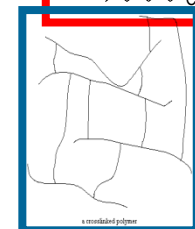
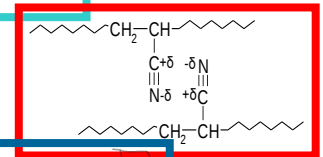
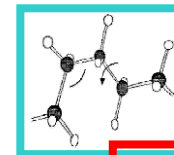
Μηχανικές ιδιότητες

Διακρίνουμε δύο τύπους μηχανικής συμπεριφοράς, αυτή που παρουσιάζεται σε **μικρές παραμορφώσεις** και εκείνη που εμφανίζεται όταν σε **μεγάλη παραμόρφωση** του υλικού.

Ελαστικά πολυμερή

Προϋποθέσεις για την εμφάνιση **ελαστικών ιδιοτήτων** στα πολυμερή είναι:

- ✓ Η δυνατότητα **περιστροφής** γύρω από τους δεσμούς της αλυσίδας
- ✓ Η ύπαρξη **ασθενών δευτερευουσών διαμοριακών δυνάμεων**
- ✓ Η **διασύνδεση** των μακρομορίων σε σημεία κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας, ώστε να σχηματίζεται **τρισδιάστατο πλέγμα**.

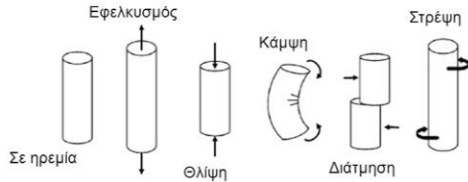




Τεχνολογικές Ιδιότητες Πολυμερών στη Στερεά Κατάσταση – Επίδραση Δομής και Συνθηκών Δοκιμής

Δυναμικές μηχανικές ιδιότητες

Είδη παραμόρφωσης

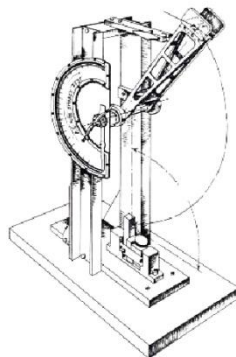
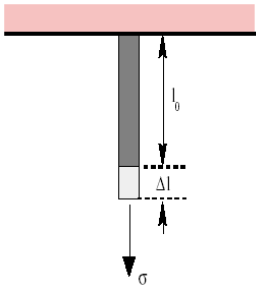


Συνθήκες φορτίσεως

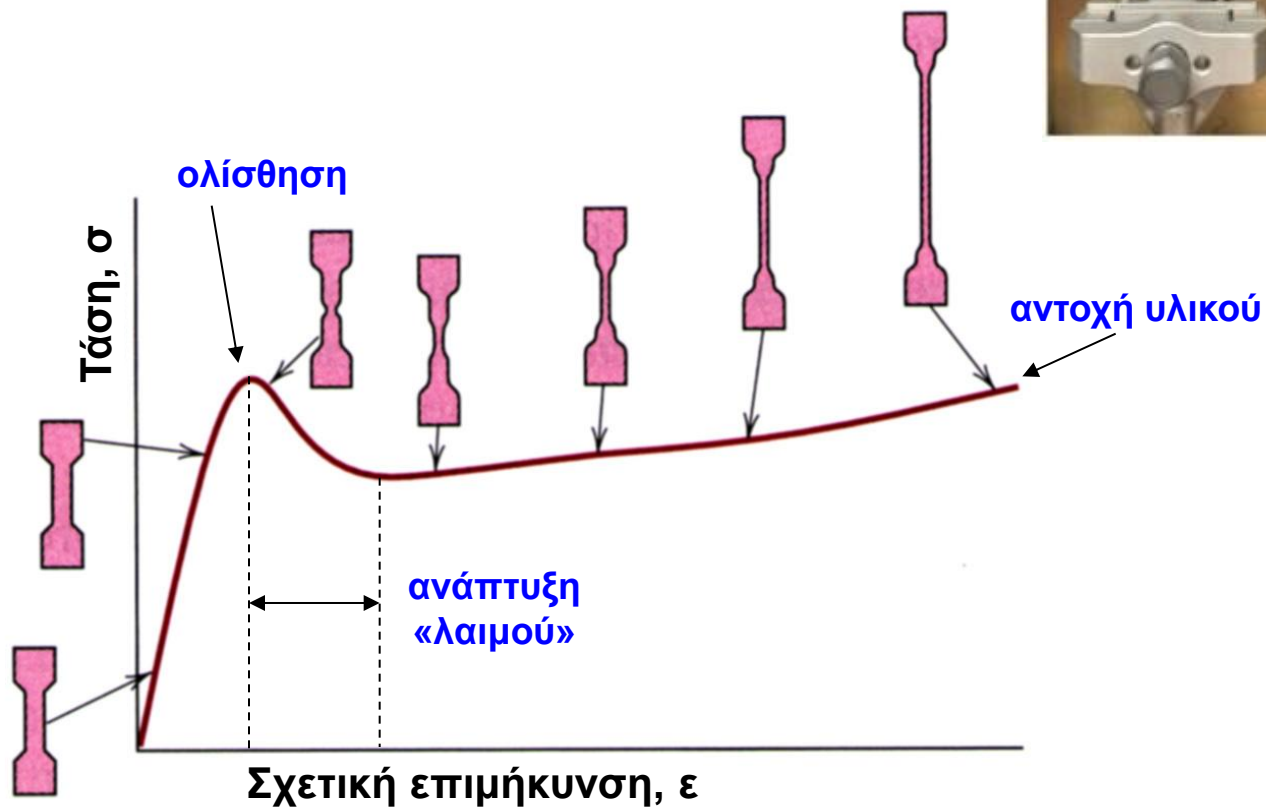
Στατικές συνθήκες φορτίσεως

Χρονικά μεταβαλλόμενη φόρτιση

Κάθε χρονικά μεταβαλλόμενη δύναμη μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει με κατάλληλη σύνθεση αρμονικών δυνάμεων

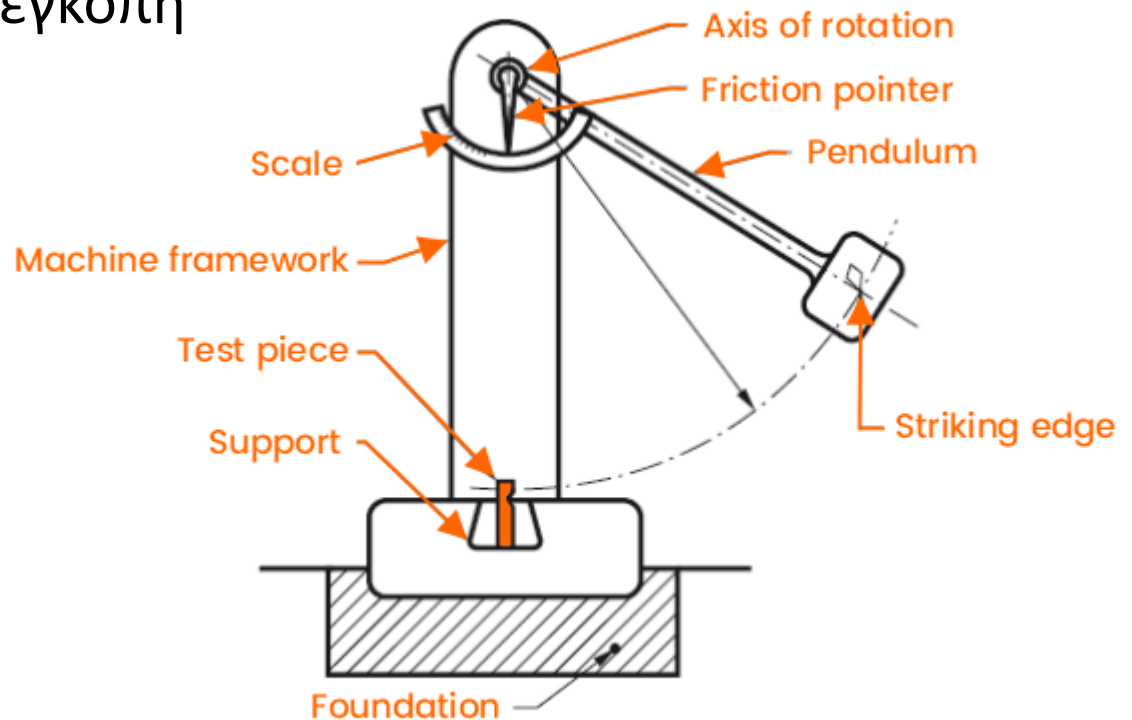
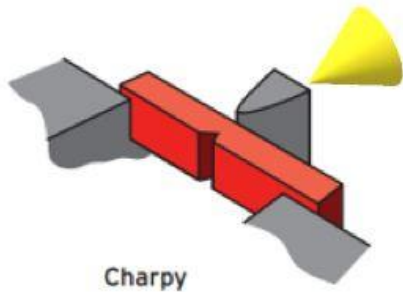
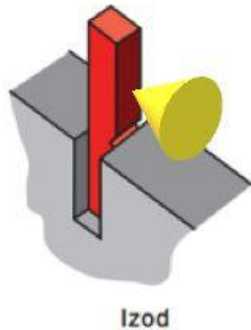


Εφελκυσμός



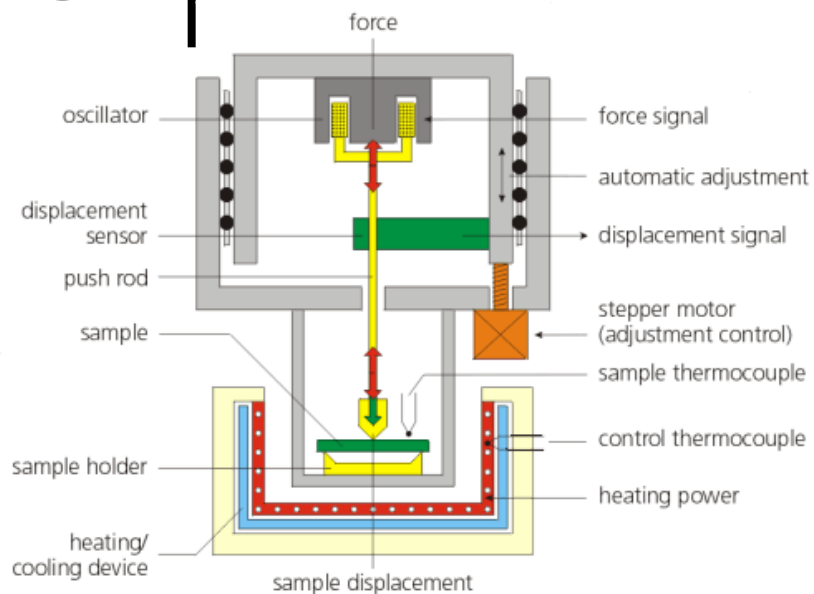
Δοκιμές αντοχής θραύσης

δοκιμή Izod σε δοκίμιο με εγκοπή

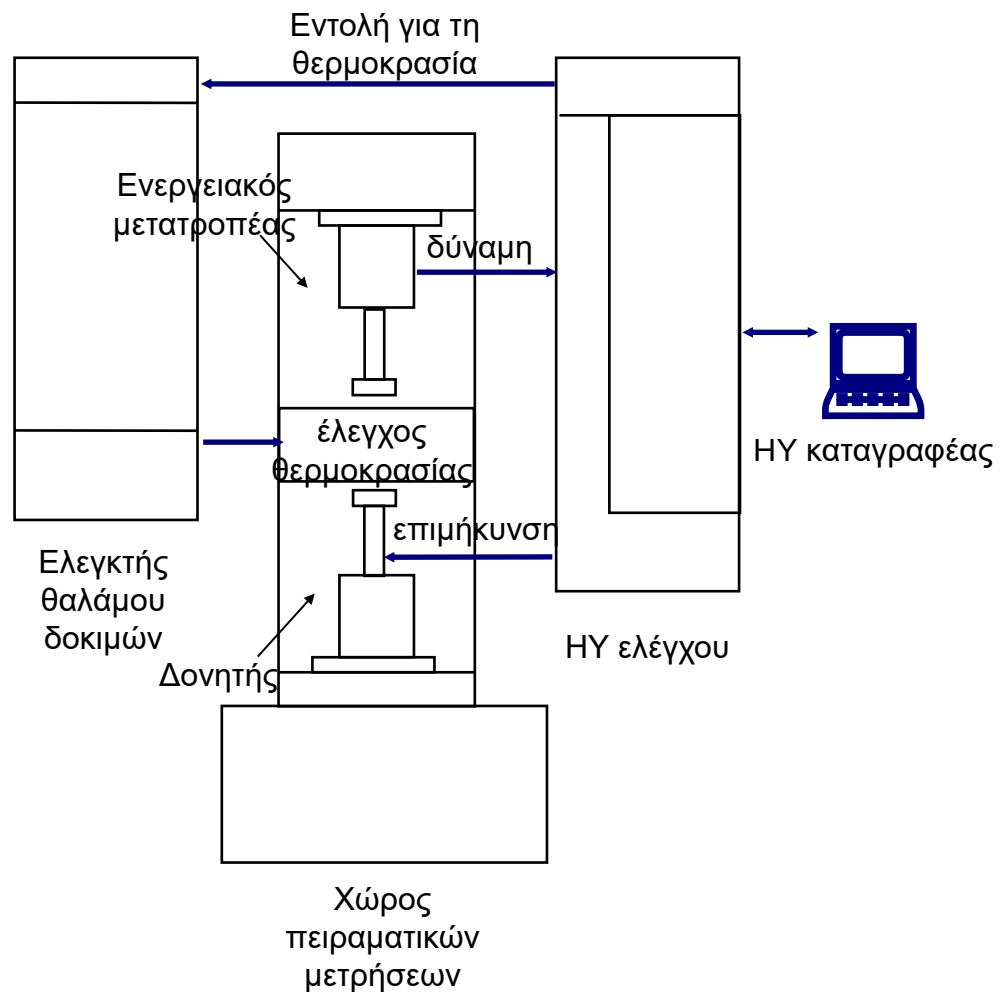
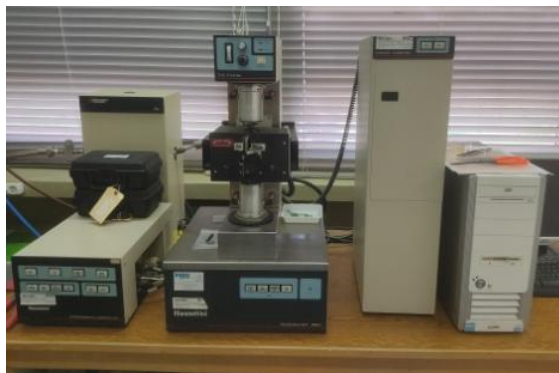


δοκιμή Charpy σε δοκίμιο με εγκοπή

Δυναμική Μηχανική Ανάλυση



Dynamic Mechanical Analyser DMA 242



Ρεολογία - Διάτμηση

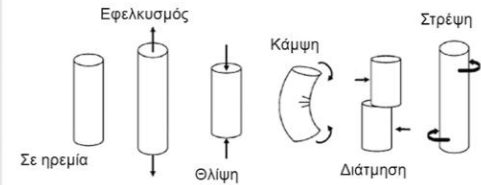




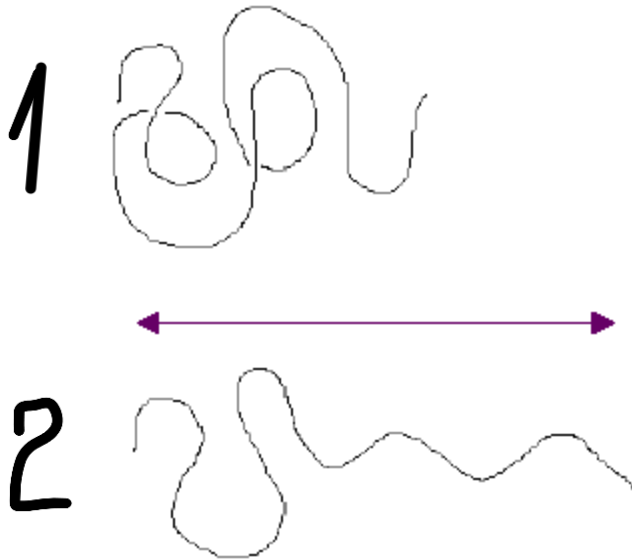
Μηχανικές ιδιότητες

Ελαστικά πολυμερή

Είδη παραμόρφωσης



Η βασική εξίσωση της ελαστικότητας στα πολυμερή βασίζεται στην μεταβολή εντροπίας για τη μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση (**προ** του εφελκυσμού) 1 στην κατάσταση (**μετά** τον εφελκυσμό) 2.

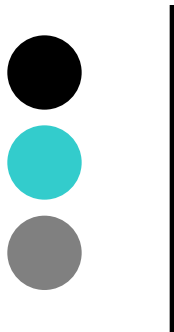


$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Εξίσωση Boltzmann

Η θερμοδυναμική θεωρία της ελαστικότητας συνδέει τη δύναμη εφελκυσμού με τη μεταβολή της εντροπίας. Η σχέση αυτή οδηγεί στην εξίσωση τάσης-εφελκυσμού.





Μηχανικές ιδιότητες– Ελαστικά πολυμερή

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\bar{M}_e} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = N_c kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Εξίσωση τάσης-εφελκυσμού

σ : τάση εφελκυσμού, (δύναμη)/(αρχική διατομή)= F/A_0 (dyn/cm²)

ρ : πυκνότητα ελαστικού (g/cm³)

R : παγκόσμια σταθερά αερίων, $8,314 \times 10^7$ erg.deg⁻¹. mole⁻¹

T : απόλυτη θερμοκρασία δοκιμίου, (deg, °K)

$\lambda = l/l_0$: λόγος επιμηκύνσεως δοκιμίου στη διεύθυνση της δύναμης, (τελικό μήκος)/(αρχικό μήκος)

$\bar{M}_e$: μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των διασυνδέσεων

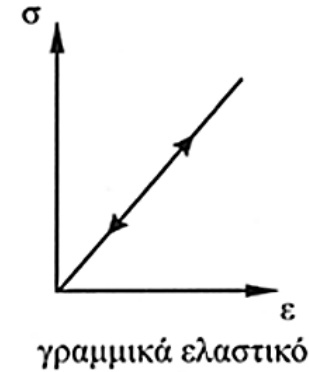
$N_c = \rho N_A / \bar{M}_e$: ο αριθμός των αλυσίδων ανά cm³ του ελαστικού



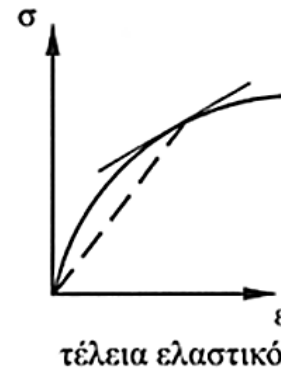
συμπεριφορά κατά τον εφελκυσμό

Η ελαστικότητα ενός υλικού μπορεί να διακριθεί στις εξής τρεις περιπτώσεις

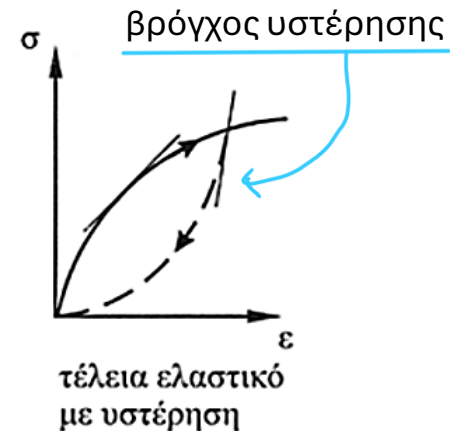
Γραμμικά ελαστικό, όπου η σχέση τάσης – παραμόρφωσης είναι της μορφής $\sigma = E \cdot \epsilon$

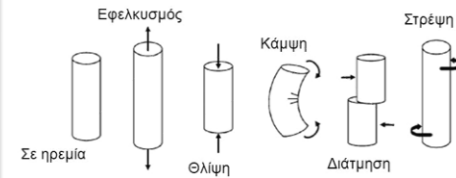


Τέλεια ελαστικό, όπου η σχέση τάσης – παραμόρφωσης είναι της μορφής $\sigma = E \cdot f(\epsilon)$

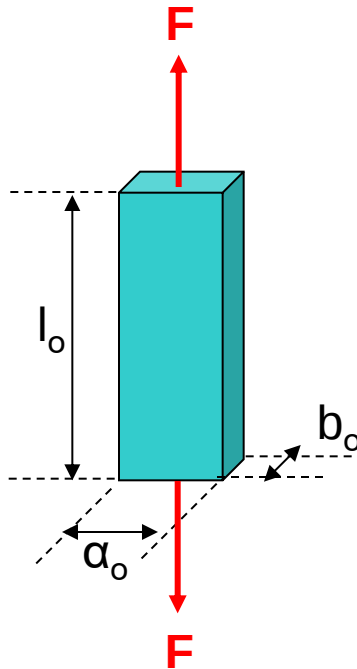


Τέλεια ελαστικό με υστέρηση, όταν κατά την αποφόρτιση του ακολουθείται διαφορετική τροχιά στο διάγραμμα τάσεων - παραμορφώσεων





Δοκιμές σε πολυμερικά υλικά



* Δοκιμή σε εφελκυσμό

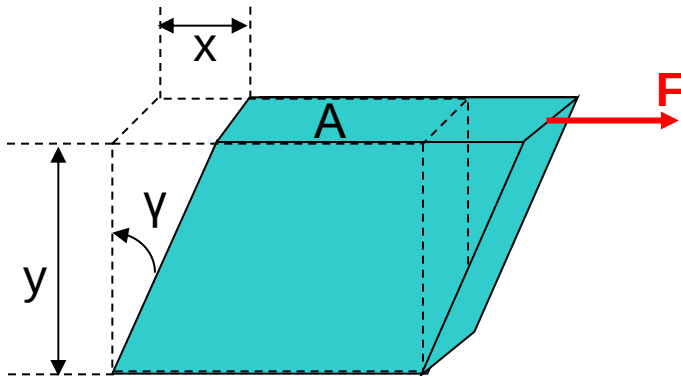
Αρχικές διαστάσεις: l_0 , a_0 , b_0

Τάση εφελκυσμού: $\sigma = F/(ab) = F/A$

Σχετική επιμήκυνση: $\varepsilon = \Delta l / l_0 = \lambda - 1$

Μέτρο του Young: $E = \sigma / \varepsilon$

Λόγος του Poisson: $\nu = -d(\ln a) / d(\ln l) = -d(\ln b) / d(\ln l)$



* Δοκιμή σε διάτμηση

Διατμητική τάση: $\sigma_\delta = F/A$

Παραμόρφωση διατμήσεως: $\gamma = x/y$

Μέτρο ελαστικότητας σε διάτμηση: $G = \sigma_\delta / \gamma$

Το μέτρο Ελαστικότητας του Young

Ας θεωρήσουμε ένα παραλληλεπίπεδο δείγμα στη μορφή μιας ράβδου με μήκος l_0 και διατομή A_0 (Σχήμα 1.1) το οποίο φορτίζεται με μια δύναμη F , η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση Δl κατά μήκος της διεύθυνσης εφαρμογής της τάσης. Η εφαρμοζόμενη τάση είναι αρκούντως μικρή ώστε να δώσει πολύ μικρή επιμήκυνση Δl συγκρινόμενη με το μήκος l_0 . Σε αυτές τις συνθήκες ορίζονται :

- Η **τάση** (stress) σ και η **παραμόρφωση** (strain) ε ως:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{και} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

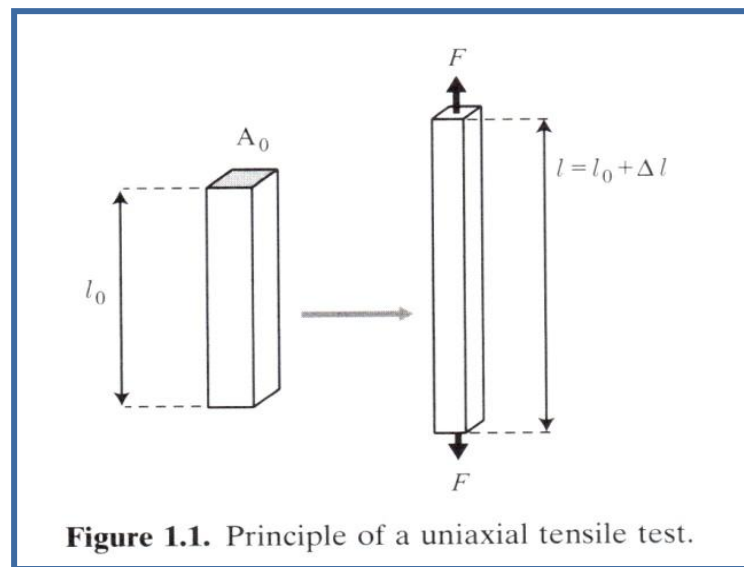
όπου το σ έχει διαστάσεις πίεσης
το ε είναι αδιάστατο μέγεθος

- Η **αναλογία τάσης- παραμόρφωσης** $\sigma \propto \varepsilon$

δίνεται από τον τύπο

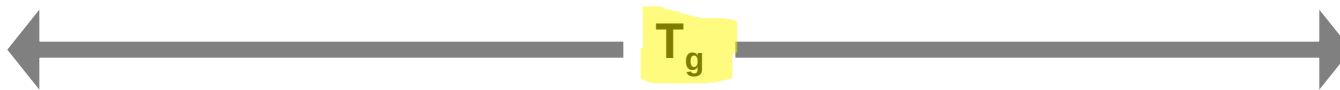
$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

όπου E ο συντελεστής αναλογίας είναι το **μέτρο ελαστικότητας E των Υλικών**. Έχει διαστάσεις πίεσης και εκφράζεται σε **Πασκάλ (Pa)** και **εξαρτάται από τη θερμοκρασία**.



Μηχανικές ιδιότητες σε μικρές παραμορφώσεις

Ιξωδο-ελαστικά πολυμερή



Σε θερμοκρασίες **κάτω της T_g** τα πολυμερή είναι **υαλώδη** και ελαστικές δυνάμεις προκαλούνται από παραμορφώσεις των ατομικών δεσμών. (Hooke)

$$\sigma = E \frac{(l - l_o)}{l} = E\varepsilon$$

ε : σχετική επιμήκυνση, (cm/cm)

E : μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό ή Young, (dyn/cm²)

Άνω της θερμοκρασίας T_g , τα πολυμερή παρουσιάζουν **μικτή** ρεολογική συμπεριφορά, χαρακτηριστική ενός **ελαστικού στερεού** και ενός **ιδανικού ρευστού**.

$$\sigma = \eta_\varepsilon \varepsilon'$$

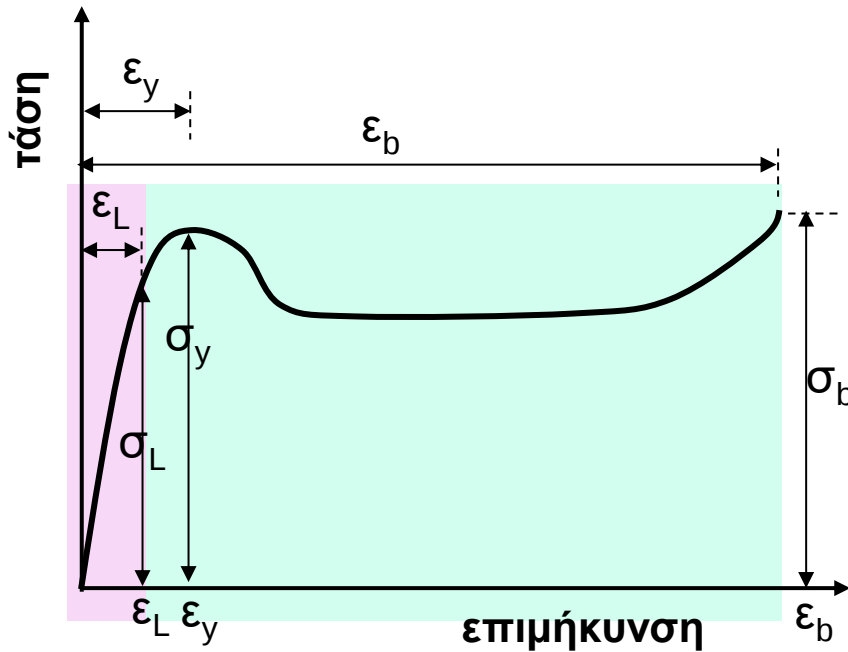
η_ε : ιξώδες "επιμηκύνσεως"

$$\eta_\varepsilon = 3\eta$$

ιξώδες διατμήσεως

Μηχανικές ιδιότητες σε μεγάλες παραμορφώσεις

Δοκιμή σε εφελκυσμό



Μέτρο ελαστικότητας Young

$$E = \sigma_L / \varepsilon_L$$

δηλ. όσο είναι γραμμικά ελαστικό

- Περιοχή μικρών επιμηκύνσεων
- Περιοχή μεγάλων παραμορφώσεων

Τυπική καμπύλη $\sigma - \varepsilon$ πολυμερούς

σ_y = τάση διαρροής

ε_y = σχετική επιμήκυνση διαρροής

σ_b = αντοχή σε εφελκυσμό

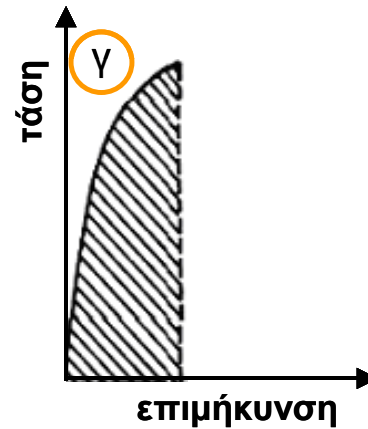
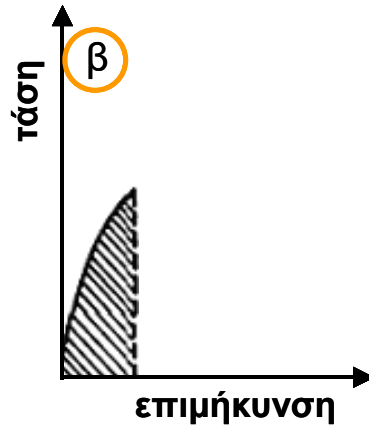
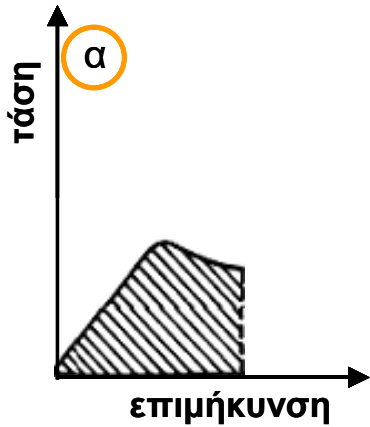
ε_b = σχετική επιμήκυνση στη θραύση

$\kappa = dL/dt$ ταχύτητα επιμήκυνσης στο δυναμόμετρο

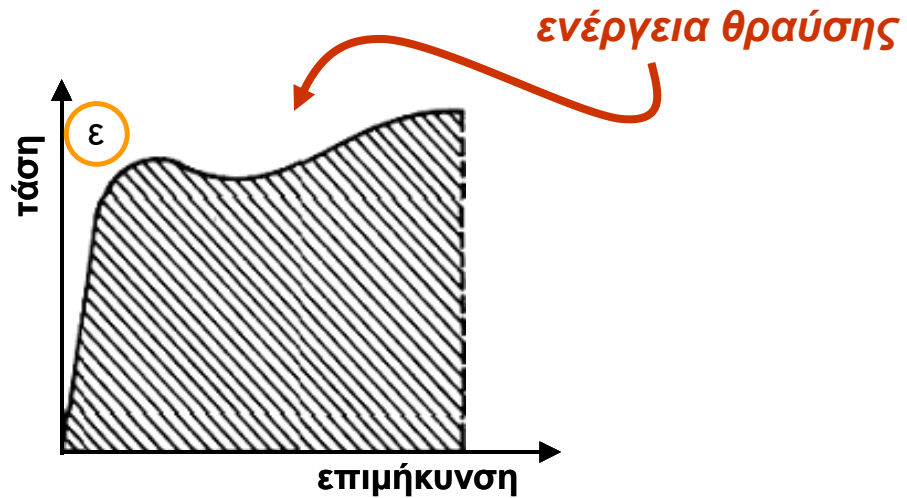
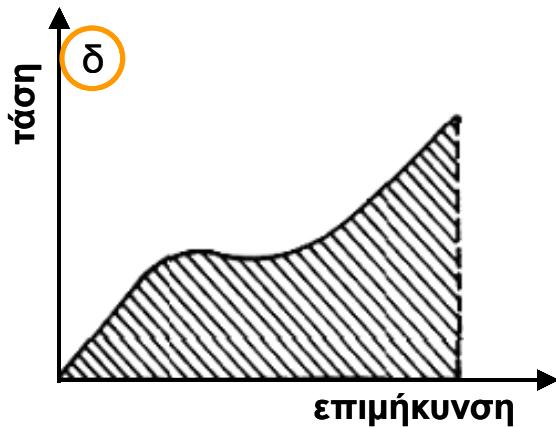
σ_L και ε_L = τάση και αντίστοιχη σχετική επιμήκυνση στο ανώτατο όριο της περιοχής Hooke

Τυπικές καμπύλες τάσης-εφελκυσμού

Καμπύλη τάσης - επιμήκυνσης σε διάφορους τύπους πολυμερών:

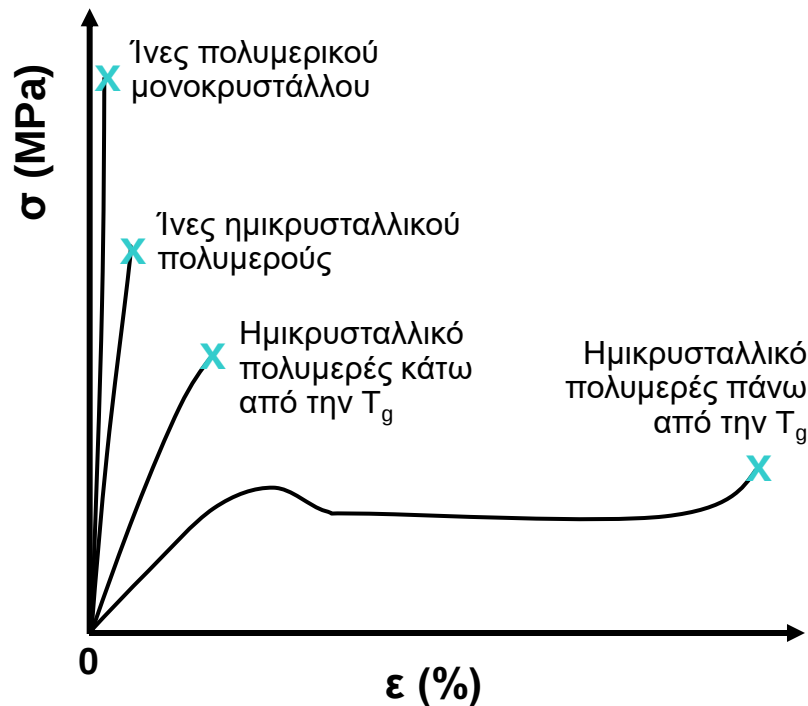


- (α) μαλακό, ασθενές,
(β) σκληρό, εύθραυστο,
(γ) σκληρό, ισχυρό
(δ) μαλακό, ανθεκτικό,
(ε) σκληρό, ανθεκτικό

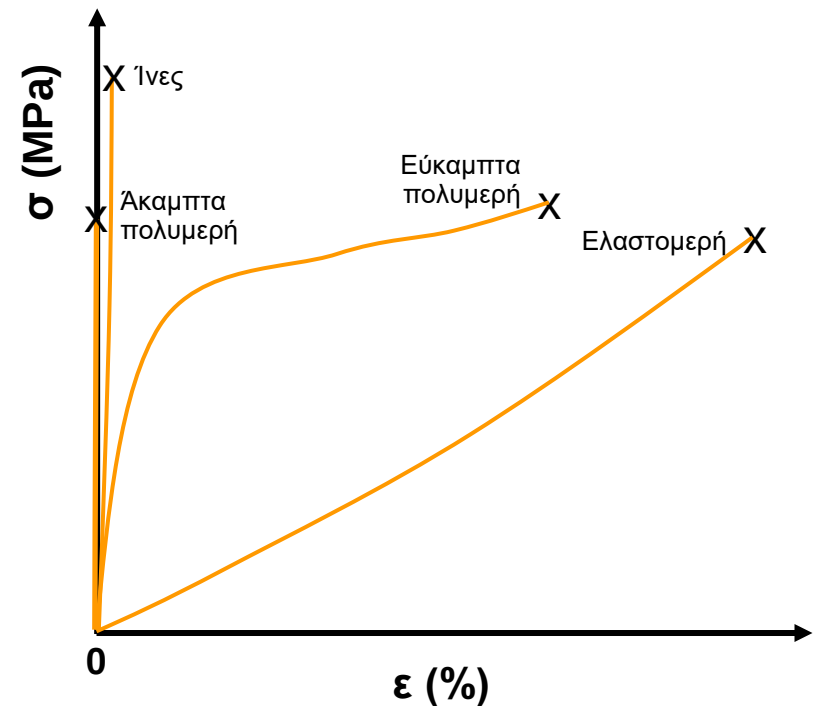


Τυπικές καμπύλες τάσης-εφελκυσμού

Τυπικές καμπύλες τάσης-εφελκυσμού (σ - ϵ)
για **κρυσταλλικά πολυμερή σε**
διαφορετικές μορφολογικές δομές



Τυπικές καμπύλες τάσης-εφελκυσμού (σ - ϵ)
για **άκαμπτα πολυμερή, ίνες, εύκαμπτα**
πολυμερή και ελαστομερή.





Οι τέσσερις κατηγορίες Πολυμερικών Υλικών

Μια από τις κύριες ιδιότητες των πολυμερών είναι οι μηχανικές ιδιότητες. Ανάλογα με το είδος του πολυμερούς έχουμε διαφορετική μηχανική συμπεριφορά. Έτσι περιγράφεται στη συνέχεια περιληπτικά η μηχανική συμπεριφορά που παρατηρείται στα διάφορα πολυμερικά υλικά.

Η μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης του E , του μέτρου ελαστικότητας του Young (Young modulus), μας οδηγεί στον διαχωρισμό των τεσσάρων κατηγοριών των πολυμερικών υλικών:

- Τα **άμορφα** πολυμερή
- Τα **ημικρυσταλλικά** πολυμερή
- Τα **θερμομόνιμα** πολυμερή
- Τα **διασυνδεδεμένα ελαστομερή**



Άμορφα Πολυμερή

Τα πολυμερικά υλικά αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του E που φαίνονται στο Σχήμα 1.2. Το σχήμα 1.2 δείχνει ότι **ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος το E ενός μη διασυνδεδεμένου άμορφου πολυμερούς είναι της τάξεως του 1 GPa (10^9 Pa) σε χαμηλές θερμοκρασίες.**

Στη θερμοκρασία μετάβασης του υάλου (T_g) τα **μικρού μοριακού βάρους** πολυμερή γίνονται ιξώδη υγρά και το μέτρο ελαστικότητας τους μειώνεται δραστικά.

Για πολυμερή **μεγαλύτερου μοριακού βάρους** από το μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών M_e

$$M_e = \frac{M}{n_e}$$

Όπου M το μοριακό βάρος και n_e ο αριθμός των εμπλοκών ανά αλυσίδα.

Το E μειώνεται μετά τη μετάβαση υάλου και φτάνει ένα πλατώ με τιμή περίπου 1MPa (10^6 Pa).

Το πλατώ αυτό καλείται **“rubbery plateau”** και μεγαλώνει (εκτείνεται) με την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

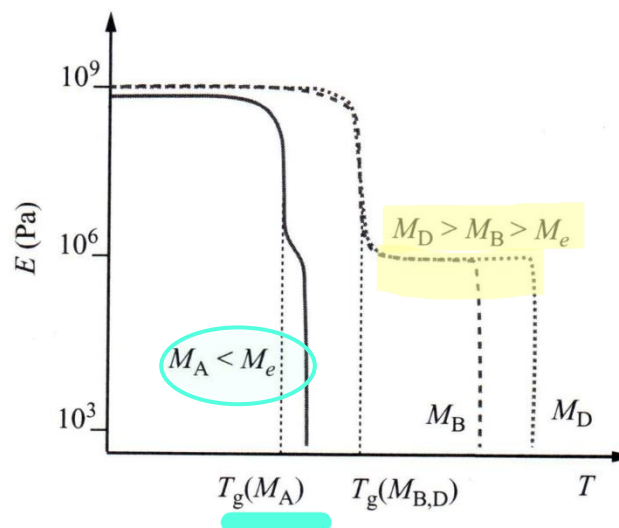
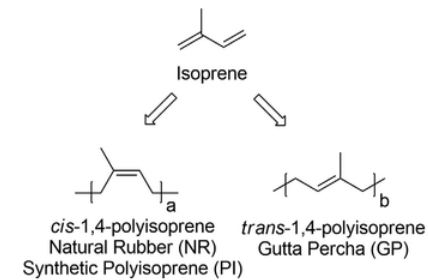


Figure 1.2. Schematic temperature dependence of the Young modulus (log scale) for three samples of the same un-cross-linked amorphous polymer, of molecular weight M_A , M_B , and M_D , respectively.



Άμορφα Πολυμερή



Για ένα μη διασυνδεδεμένο άμορφο πολυμερές τρεις παράγοντες απαιτούνται για να περιγράψουν το διάγραμμα καταστάσεων (state diagram) του υλικού

- το μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών,
- το μοριακό βάρος του πολυμερούς και
- η θερμοκρασία μετάβασης υάλου

διάγραμμα καταστάσεων
ατακτικού πολυστυρολίου
και
cis-1,4 πολυισοπρενίου

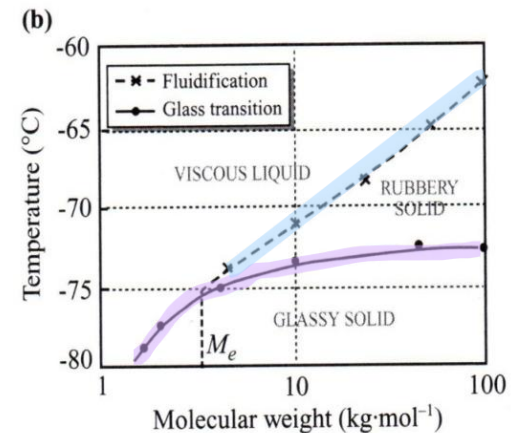
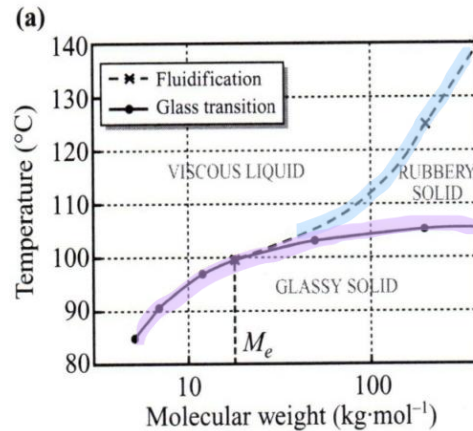


Figure 1.3. State diagram of un-cross-linked amorphous polymers: **(a)** atactic PS; **(b)** *cis*-1,4-polyisoprene.

Τα όρια της υαλώδους κατάστασης δίνονται από την εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης από το μοριακό βάρος.

Τα όρια μεταξύ του ελαστικού και του ιξώδους υγρού είναι η καμπύλη ρευστότητας του υλικού της οποίας η χαρακτηριστική θερμοκρασία μειώνεται απότομα με το μοριακό βάρος αλληλεμπλοκής του πολυμερούς.



Ημικρυσταλλικά Πολυμερή

Τα πολυμερή αυτά χαρακτηρίζονται από θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας E που φαίνεται στο σχήμα. Σε χαμηλή θερμοκρασία το μέτρο ελαστικότητας του Young, που είναι ανεξάρτητο του μοριακού βάρους του πολυμερούς, είναι της τάξης του 1 GPa όπως και στην προηγούμενη κατηγορία.

Στη θερμοκρασία μετάβασης υάλου το μέτρο ελαστικότητας του Young μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους φθάνοντας ένα πρώτο πλατώ στα 100 MPa.

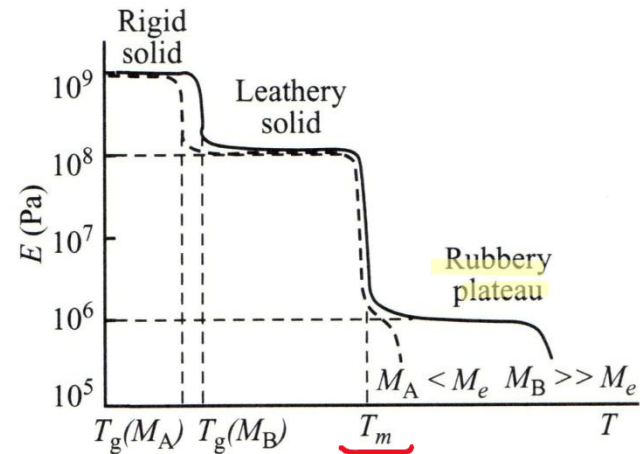


Figure 1.4. Schematized temperature dependence of the Young modulus for two samples of a semicrystalline thermoplastic polymer, with molecular weights M_A and M_B , respectively.

Στη συνέχεια κατά την τήξη των κρυσταλλικών περιοχών στην T_m το E φθάνει την τιμή του 1 MPa. Πέρα από αυτό το σημείο, πολυμερή με μοριακό βάρος M_A μικρότερο του μοριακού βάρους μεταξύ των αλληλοεμπλοκών ($M_A < M_e$) γίνονται γρήγορα ιξώδη υγρά.

Δείγματα με Μοριακό βάρος M_B μεγαλύτερο αυτού ($M_B > M_e$) το E παραμένει σταθερό και σχηματίζει το “**rubbery plateau**” του οποίου η έκταση εξαρτάται από το μοριακό βάρος και στη συνέχεια μεταπίπτει σε ένα πολύ ιξώδες υγρό.

PE, ισοτακτικό PP, PET, PA-6 και PA-6,6 είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα ημικρυσταλλικών θερμοπλαστικών.



Ημικρυσταλλικά Πολυμερή

Για τα θερμοπλαστικά χρειάζονται τέσσερις παράμετροι, για να σχηματιστεί το διάγραμμα τάσεων.

- το μοριακό βάρος μεταξύ των αλληλοεμπλοκών,
- το μοριακό βάρος του πολυμερούς,
- η θερμοκρασία μετάβασης υάλου
- η θερμοκρασία τήξης.

Ένα παράδειγμα για το ατακτικό PP φαίνεται στο Σχήμα 1.5.

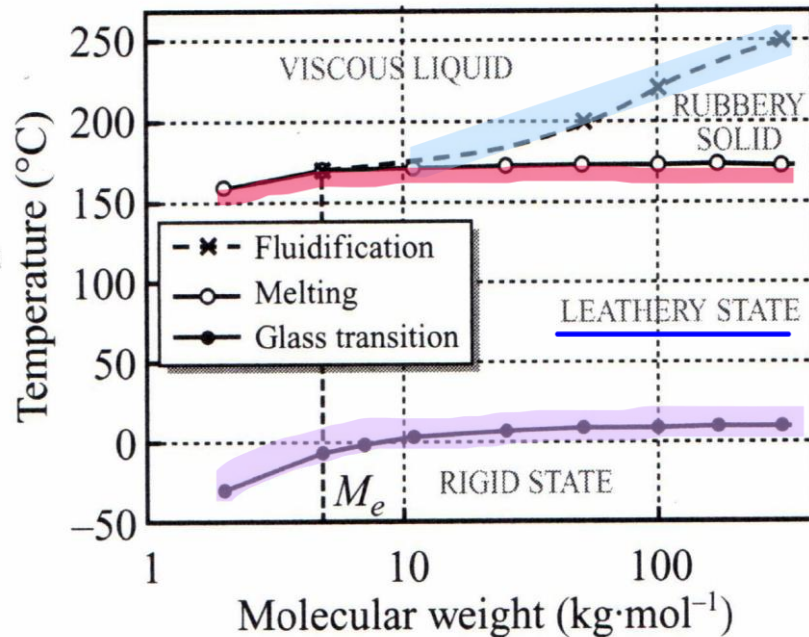


Figure 1.5. State diagram of isotactic PP.

Εδώ εκτός από τις καμπύλες που αντιστοιχούν στην εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου και της ρευστοποίησης από το μοριακό βάρος που παρουσιάζονται και στα άμορφα πολυμερή, παρουσιάζεται και η “leathery” κατάσταση που σχετίζεται με την εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης από το μοριακό βάρος.

Ο θερμοπλαστικός χαρακτήρας ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς δεν σχετίζεται με την τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου αλλά με την θερμοκρασία τήξης του T_m .



Θερμομόνιμα Πολυμερή

Τα πολυμερή αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από την θερμοκρασία της μορφής που φαίνεται στο Σχήμα 1.6.

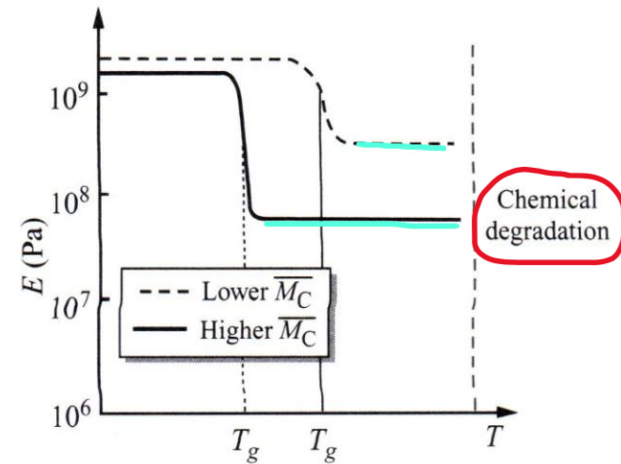


Figure 1.6. Schematized temperature dependence of the Young modulus of two thermosetting polymers with the same chemical structure and different molecular weights between cross-links, $\overline{M}_C$.

Σε χαμηλή θερμοκρασία, το μέτρο ελαστικότητας είναι της τάξης του 1 GPa όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Όταν η πυκνότητα διασύνδεσης είναι πολύ υψηλή, οι ρητίνες αυτές έχουν μια θερμοκρασία μετάβασης υάλου όπως και στα άμορφα πολυμερή. Στην T_g το E μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους ή και λιγότερο και αυτό εξαρτάται από το μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων M_c και φθάνει ένα ελαστικό πλατώ (rubber) που εκτείνεται μέχρι την χημική διάσπαση του πολυμερούς.

Η υγρή κατάσταση δεν μπορεί να υπάρξει χωρίς η διάσπαση των δεσμών της αλύσου.



Θερμομόνιμα Πολυμερή

Οι φαινολικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, οι ρητίνες μελαμίνης, είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας υλικών που αναπτύσσονται κυρίως για τις εφαρμογές τους στην υαλώδη κατάσταση. Το διάγραμμα φάσεων αυτών των υλικών σχεδιάζεται θεωρώντας το μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων M_c . Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 1.7 για εποξειδική-αμινο ρητίνη.

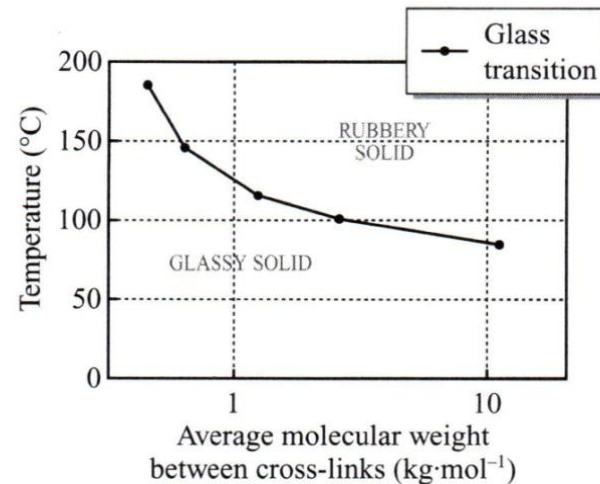


Figure 1.7. State diagram of epoxide-amine resins with the same chemical structure and different molecular weights between cross-links.

Το όριο της υαλώδους κατάστασης φαίνεται από την εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου από το μοριακό βάρος μεταξύ διασύνδεσης.



Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας των διασυνδεδεμένων ελαστομερών είναι συγκρίσιμη με αυτή των θερμομόνιμων πολυμερών

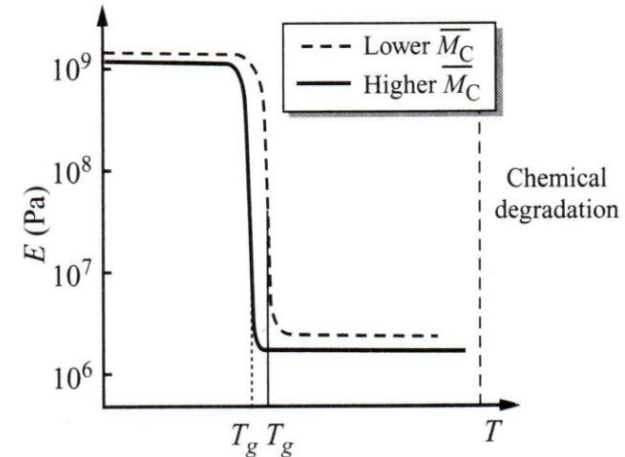


Figure 1.8. Temperature dependence of the Young modulus of two elastomers with the same chemical structure and different molecular weights between cross-links.

Και στις δυο περιπτώσεις τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από ένα **τρισδιάστατο δίκτυο** και έτσι **δεν μπορούν να ρευστοποιηθούν χωρίς θερμική διάσπαση**.

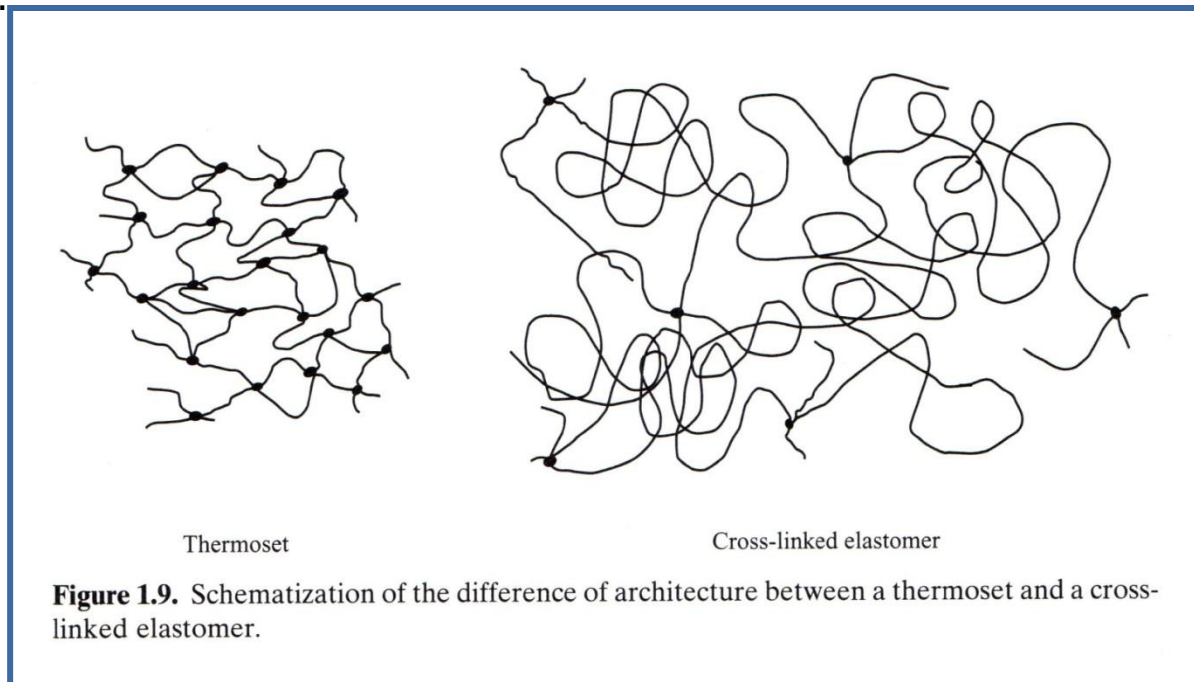
Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε αυτή την περίπτωση το μέτρο ελαστικότητας είναι της τάξεως του 1 GPa κάτι που δεν επιτρέπει τη διάκριση των διαφόρων κατηγοριών πολυμερών από την τιμή του E .

Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας ενός πολυμερούς είναι μικρότερη από την αντίστοιχη άλλων υλικών όπως τα μέταλλα, τα γυαλιά ή τα κεραμικά όπου μπορεί να φθάσει τα 100 GPa σε RT.



Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα διασυνδεδεμένα ελαστομερή από τα θερμομόνιμα πολυμερή (Σχ. 1.8 και 1.6) προέρχονται από το γεγονός ότι τα **θερμομόνιμα** δίκτυα έχουν μικρότερο μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων, M_c , και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες μετάβασης υάλου T_g , ενώ τα **διασυνδεδεμένα** ελαστομερή έχουν μεγάλες τιμές M_e και χαμηλές θερμοκρασίες T_g . Οι διαφορές στην μοριακή αρχιτεκτονική του φαίνονται σχηματικά στο Σχήμα 1.9.





Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Σαν συνέπεια το E ενός διασυνδεδεμένου ελαστομερούς μειώνεται πολύ έντονα μετά την T_g και η τιμή του ελαστικού πλατώ είναι μόλο μερικά MPa. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το φυσικό ελαστικό, το πολυβουταδιένιο, το συμπολυμερές στυρολίου-βουταδενίου. Αυτά μπορούν να διασυνδεθούν με βουλκανισμό με θείο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Χαρακτηριστικό διάγραμμα φάσεων για αυτή την κατηγορία των υλικών φαίνεται στο Σχήμα 1.10 για το **cis-1.4 πολυισοπρένιο**. Τα όρια της υαλώδους κατάστασης καθορίζονται από την εξάρτηση της T_g από το μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων.

Τα διασυνδεδεμένα ελαστομερή χρησιμοποιούνται στην ελαστική τους κατάσταση όπως γίνεται στα ελαστικά των αυτοκινήτων.

διασυνδεδεμένο
cis-1.4 πολυισοπρένιο

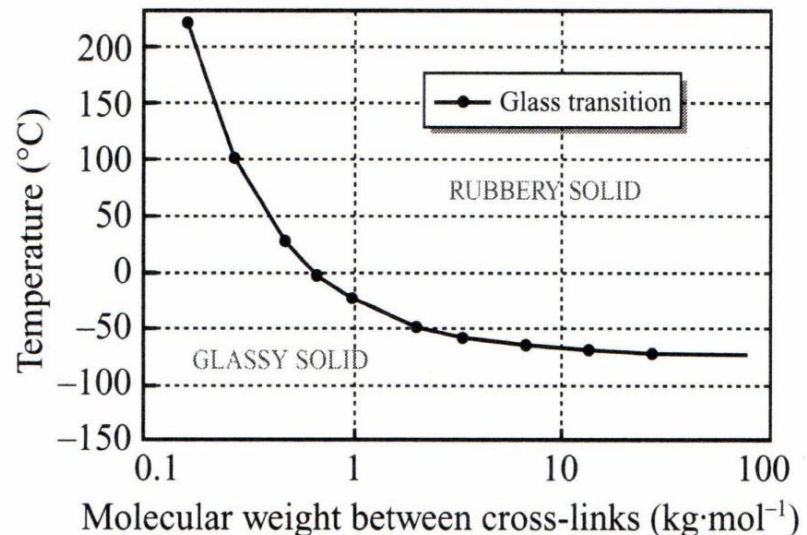


Figure 1.10. State diagram of vulcanized *cis*-1,4-PI.



Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

η κατανομή των διαγραμμάτων φάσεως των τεσσάρων κατηγοριών πολυμερών είναι σημαντική για:

- Την προσαρμογή της θερμοκρασίας λειτουργίας των υλικών στις απαιτούμενες φυσικές του ιδιότητες
- Τον καθορισμό των θερμοκρασιών επεξεργασίας-χύτευσης των μη διασυνδεδεμένων πολυμερών

που είναι περίπου: $T_g + 70K$ (άμορφα πολυμερή)

$T_m + 30K$ (ημικρυσταλλικά πολυμερή)