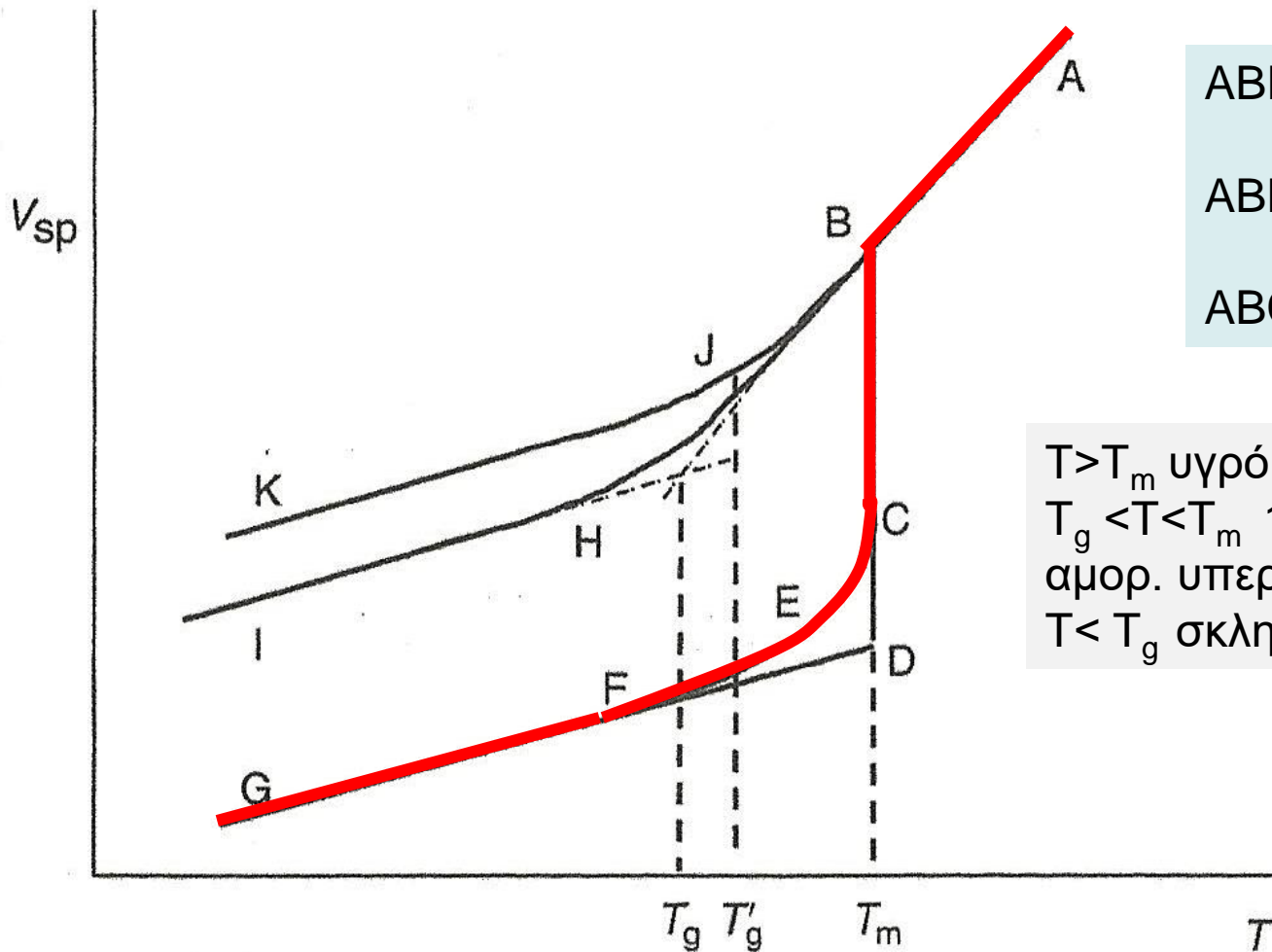


# ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**Ιδιότητες μακρομορίων στην στερεά κατάσταση**

# ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ ΣΤΗ ΣΤΕΡΑΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



ABDG μικρά μόρια

ABHI μικρά η μεγάλα

ABCEFG **μακρομόρια**

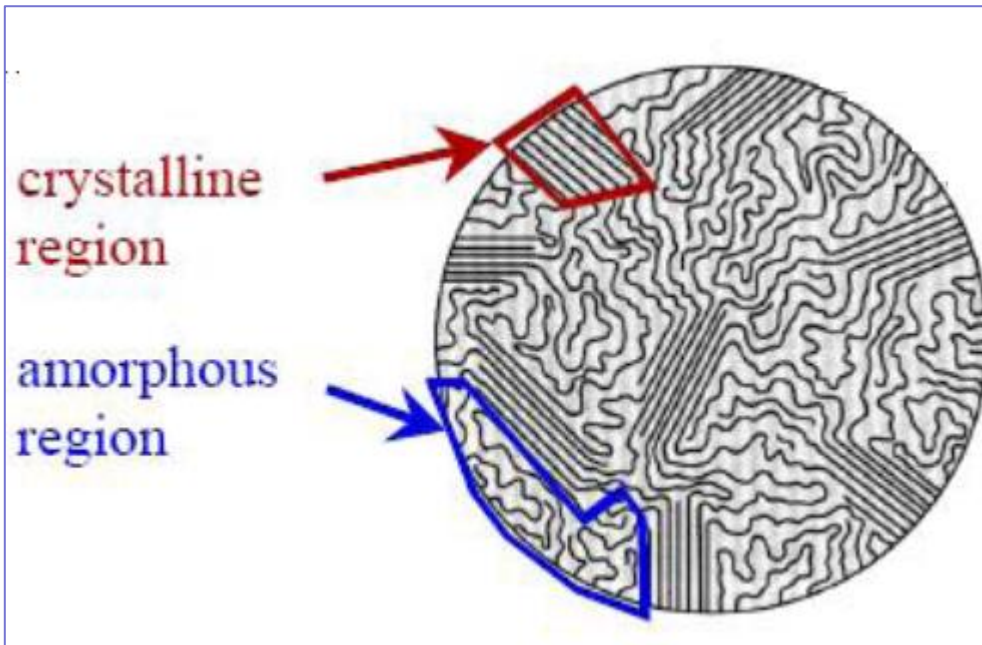
$T > T_m$  υγρό

$T_g < T < T_m$  100% αμορ.-100% κρυσ.

αμορ. υπερψυγμένο υγρό

$T < T_g$  σκληρό άκαμπτο στερεό

## ΑΜΟΡΦΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



## ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



$$X_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

## ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Συνοδεύεται με **μεγάλη αρνητική εντροπία**  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta H < 0$ : Η ευθυγράμμιση υποβοηθείται όταν οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ισχυρές.

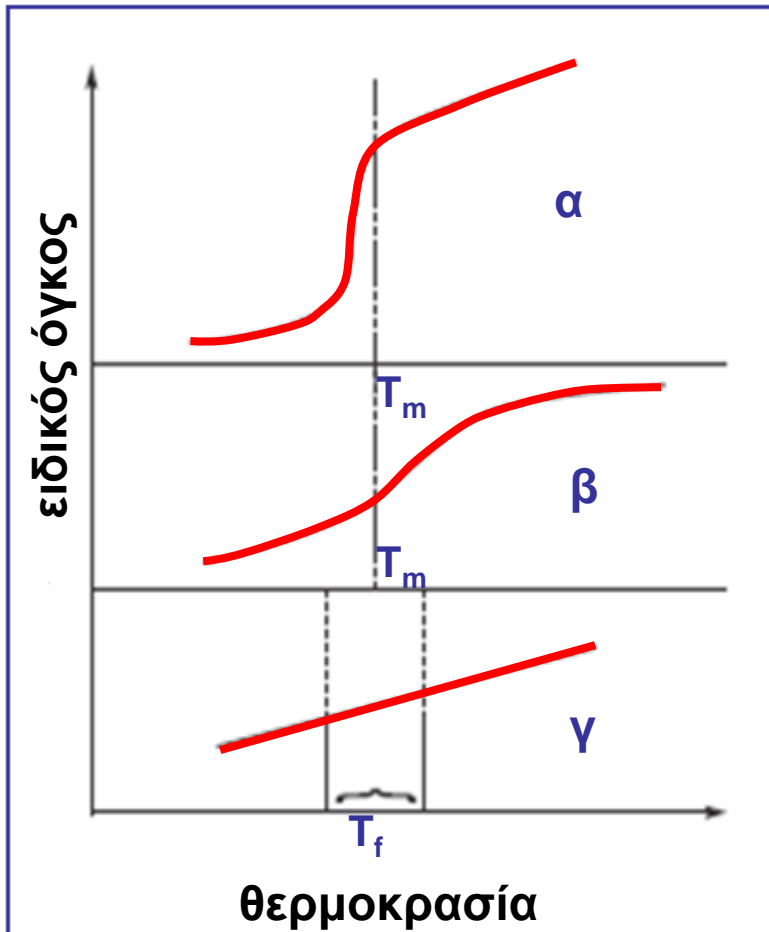
ο τυπος της αλυσίδας που αναμενεται να κρυσταλλωθει από το τηγμα προϋποθετει

- (1) Συμμετρικές αλυσίδες – κλειστό πακετάρισμα
- (2) Να κατέχουν ομάδες – ισχυρά ελκτικές αλληλεπιδράσεις - σταθεροποίηση της ευθυγράμμισης.

Επιπροσθέτως **κινητικοί παράγοντες** παίζουν σημαντικό ρόλο **ευκαμψία + κινητικότητα της αλυσίδας**

- 1 στάδιο → δημιουργία σταθερών πυρήνων
- 2 στάδιο → ανάπτυξη κρυσταλλικών περιοχών

Η τήξη συνοδεύεται από μία ασυνέχεια στην μεταβολή των πρώτων παραγώγων, ως προς την θερμοκρασία, του ειδικού όγκου και της ελευθέρως ενθαλπίας.



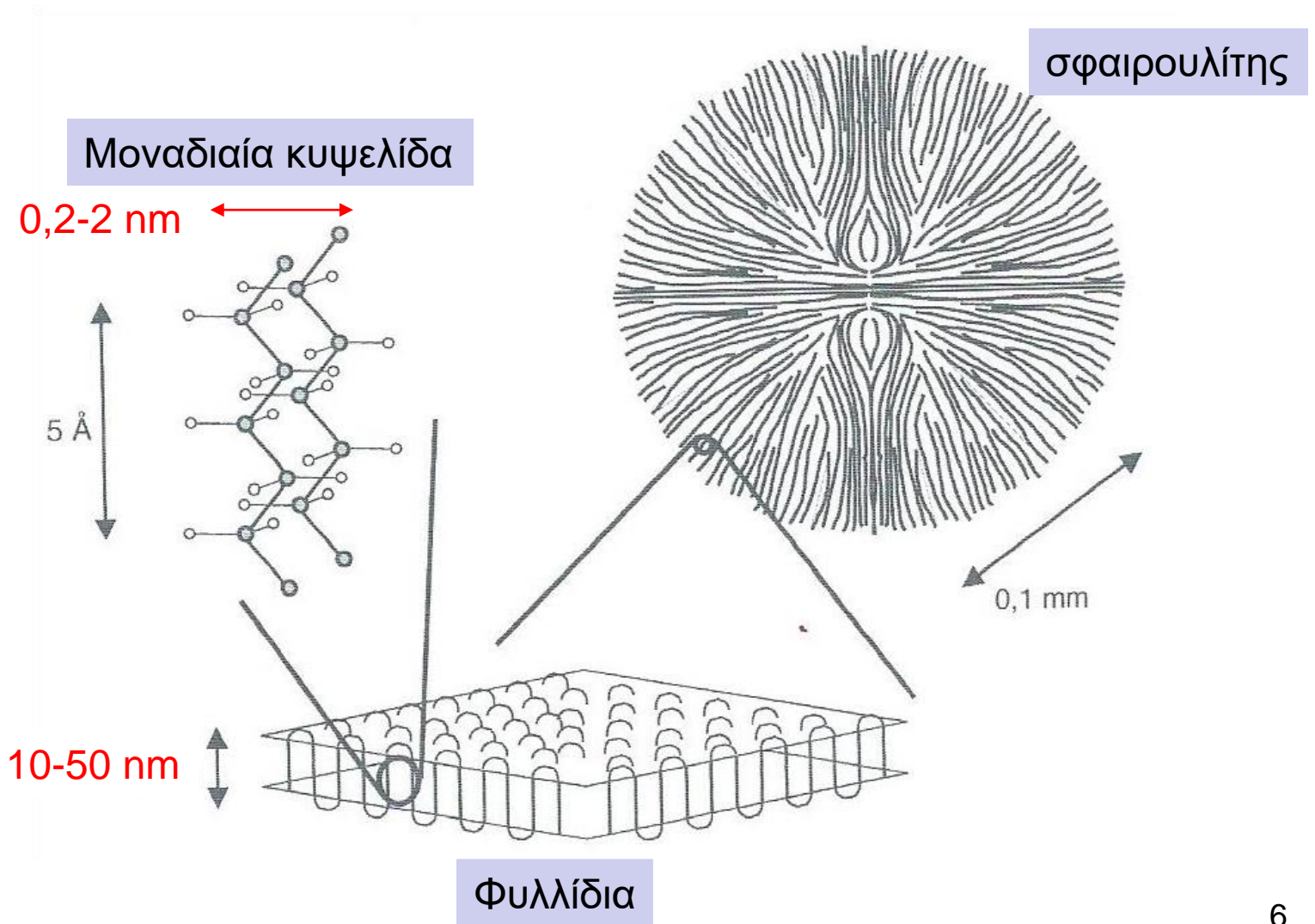
Εάν η κρυστάλλωση του πολυμερούς γίνει σε υψηλή θερμοκρασία, και μάλιστα εάν η κρυστάλλωση επιτελείται βραδέως, έχουμε δημιουργία μεγάλων κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα το προϊόν να τήκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Μία απότομη ψύξη ενός πολυμερούς, από μία θερμοκρασία πάνω από την  $T_m$ , σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, δεν επιτρέπει στο πολυμερές να κρυσταλλωθεί και παραμένει άμορφο.

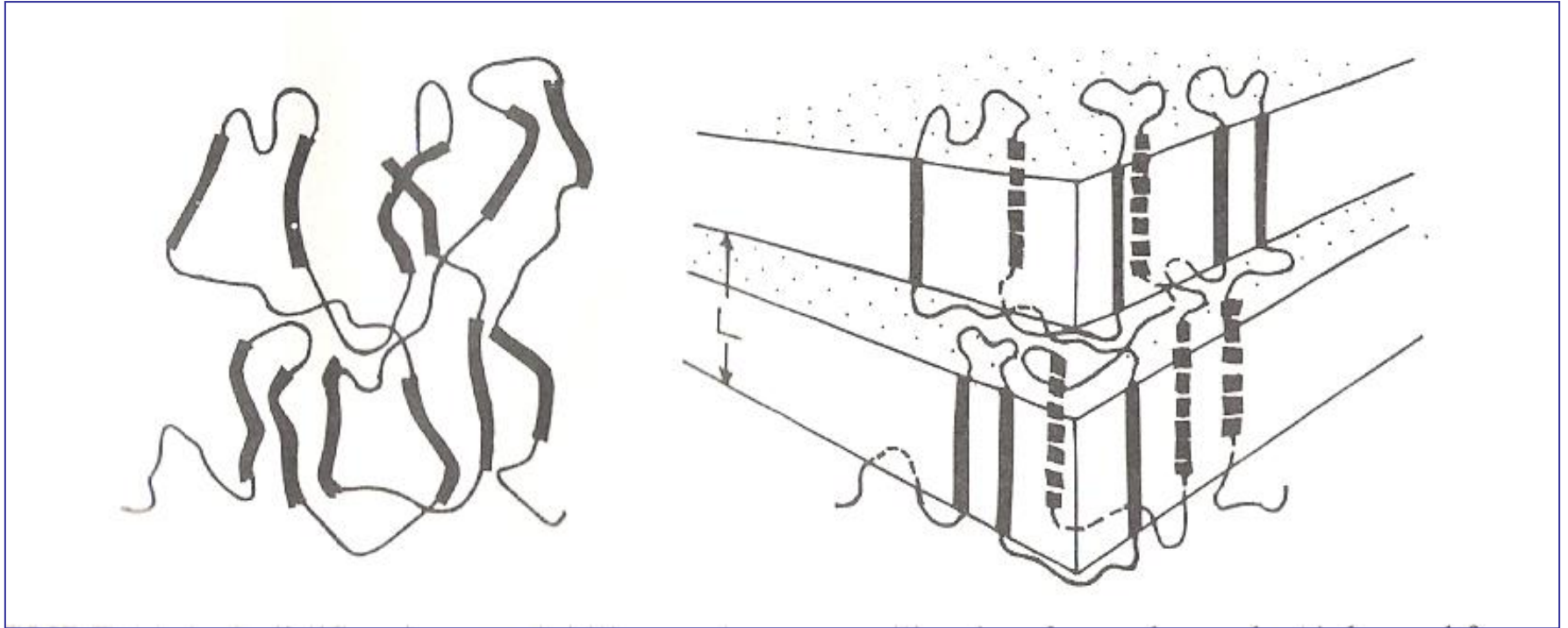
Η διαδικασία αυτή καλείται quenching (βαφή)

**α : κρυσταλλικό πολυμερές**  
**β : ημικρυσταλλικό πολυμερές**  
**γ : άμορφο πολυμερές**

## Τρία επίπεδα δομής

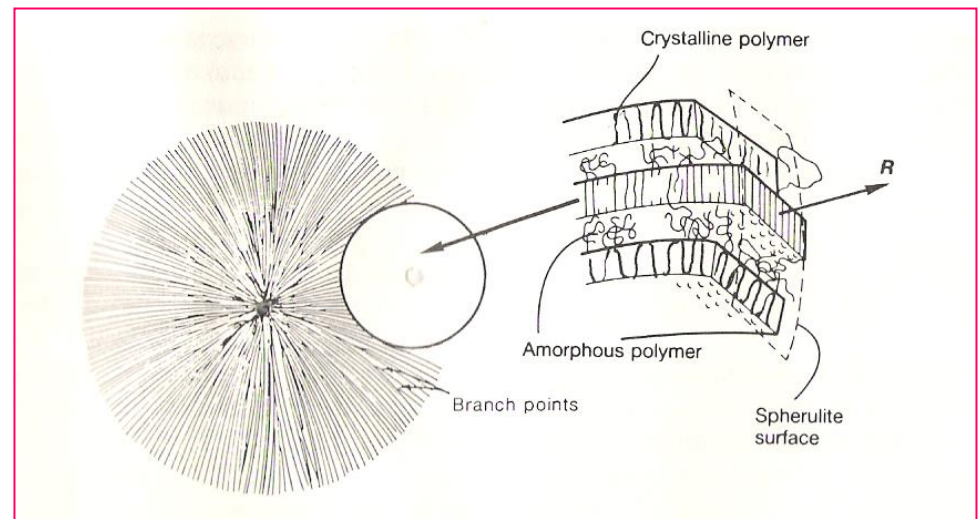
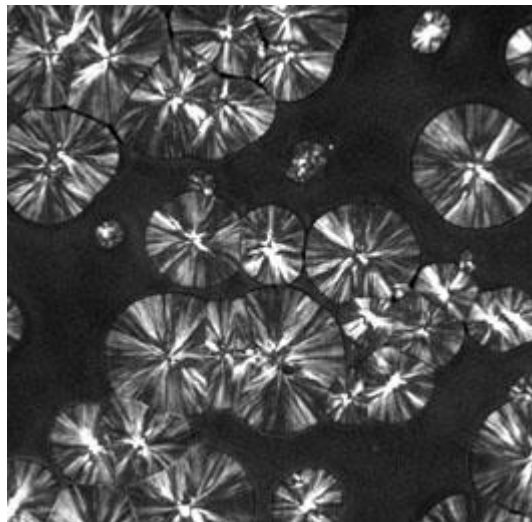
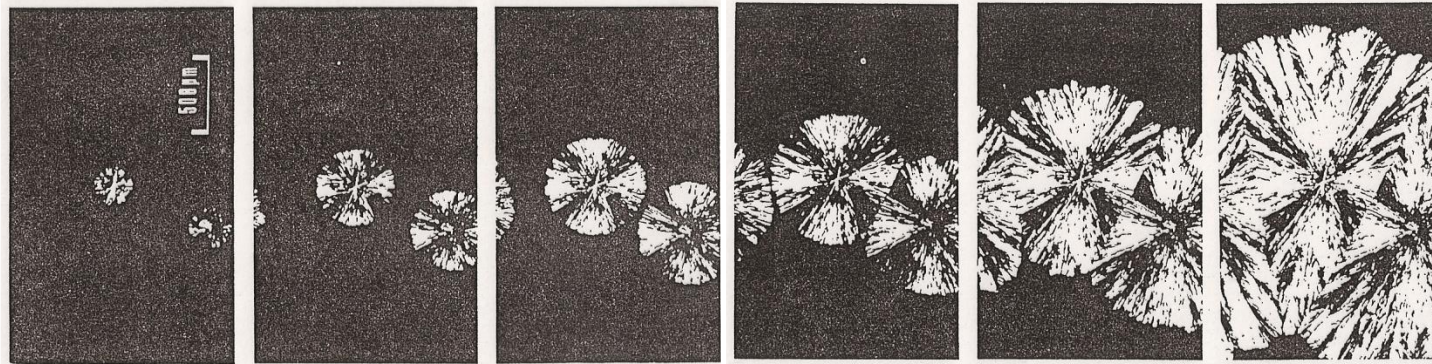


## Κρυστάλλωση από το τήγμα





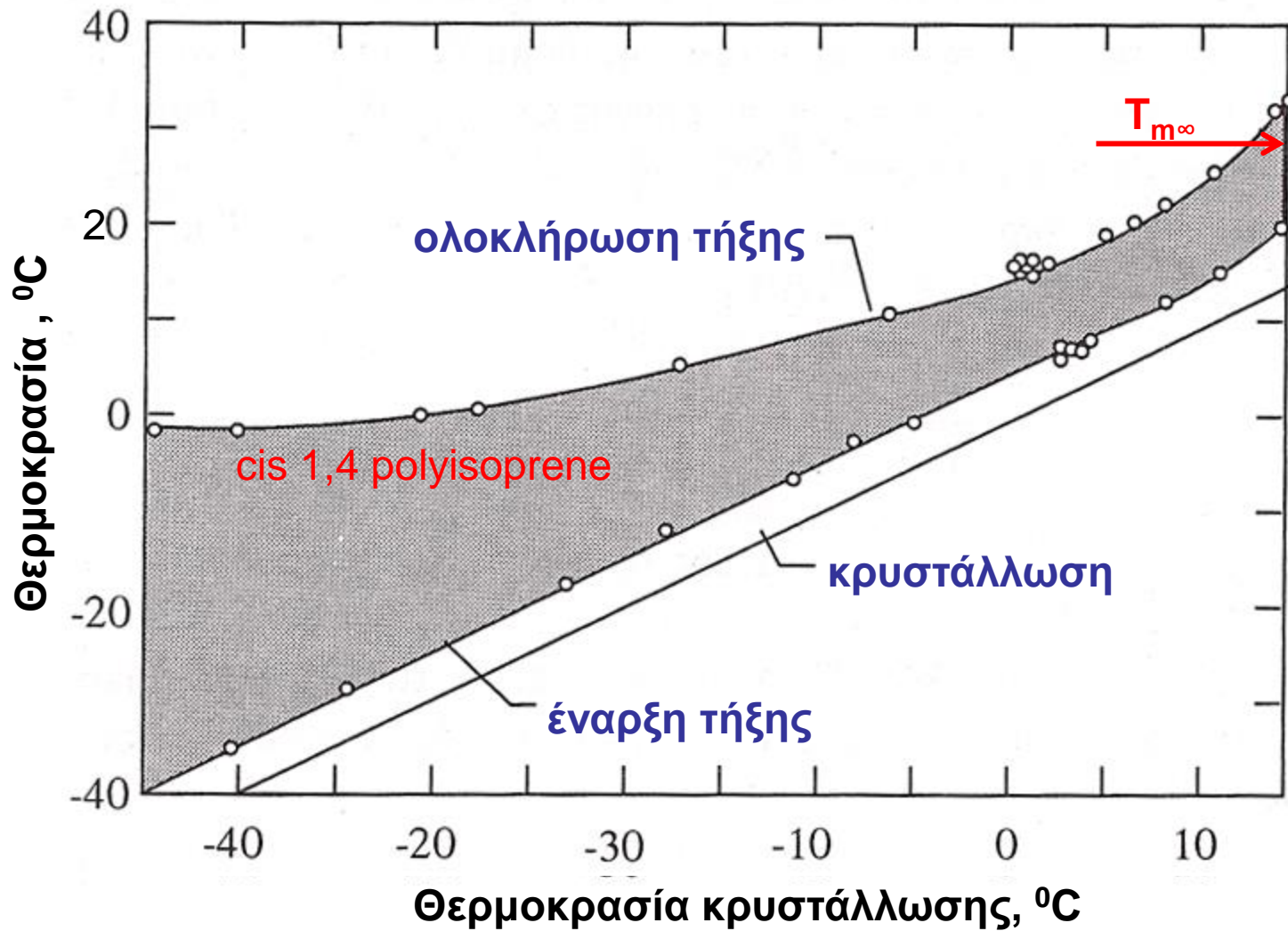
# Ανάπτυξη σφαιρουλιτών



Ανάπτυξη σφαιρουλιτών πολυαιθυλενοξειδίου με το χρόνο από οπτικό μικροσκόπιο διασταυρωμένων πολυτών

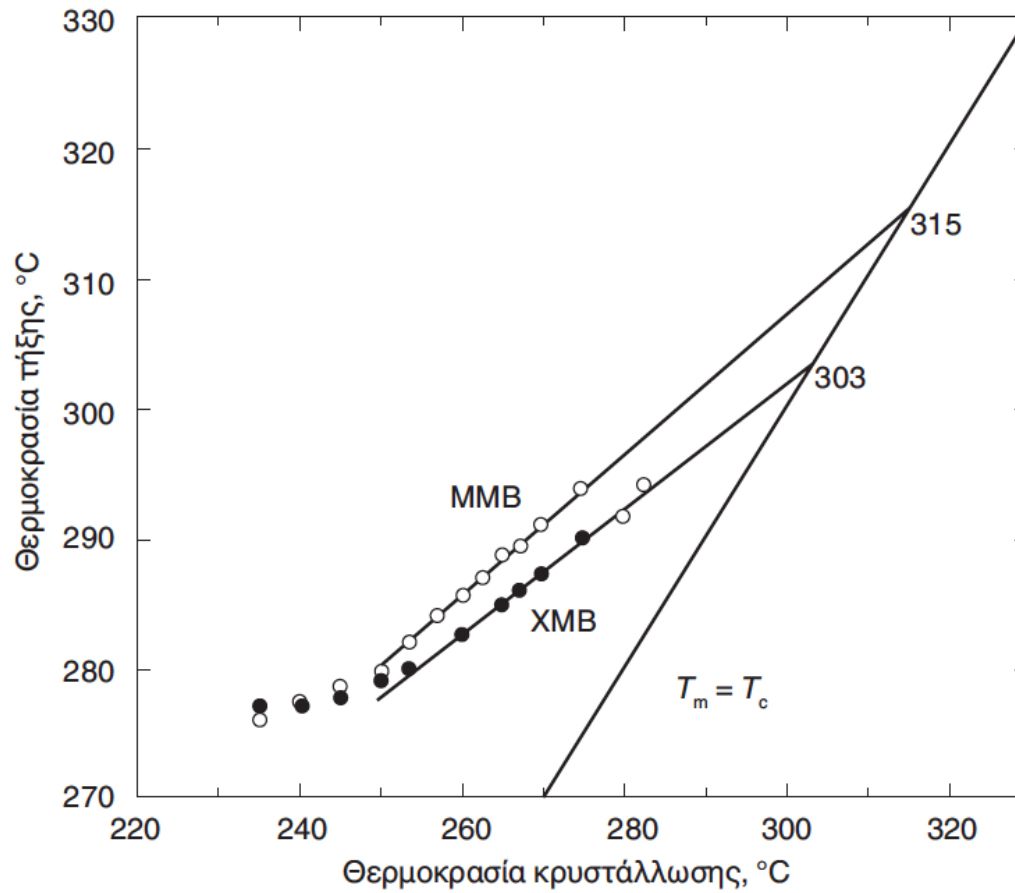


## Επίδραση της T κρυστάλλωσης στην περιοχή τήξης



Μέγεθος και τελειότητα κρυστάλλων επιδρούν στην  $T_m$  και το εύρος τήξεως

# Προσδιορισμός $T_{m\infty}$ από διαγράμματα Hoffmann Weeks



## Παράγοντες επηρεάζουν την ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ και την $T_m$ των πολυμερών

- Συμμετρία της αλυσίδας
  - Γραμμικές αλυσίδες PE
  - Βαθμός διακλάδωσης HDPE, LDPE,

Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) τήκεται στους 135 έως 140°.  
Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) στους 110°

Η **ακαμψία των μακρομοριακών αλυσίδων** παίζει ένα σπουδαίο ρόλο στη θερμοκρασία τήξεώς τους.

Η παρεμβολή αρωματικών ή άλλων δακτυλίων κατά μήκος των αλυσίδων αυξάνει το σημείο τήξεώς τους.

• Τακτικότητα

• Μοριακό Βάρος

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_{m_\infty}} + \frac{2R}{\Delta H_u DP_n}$$

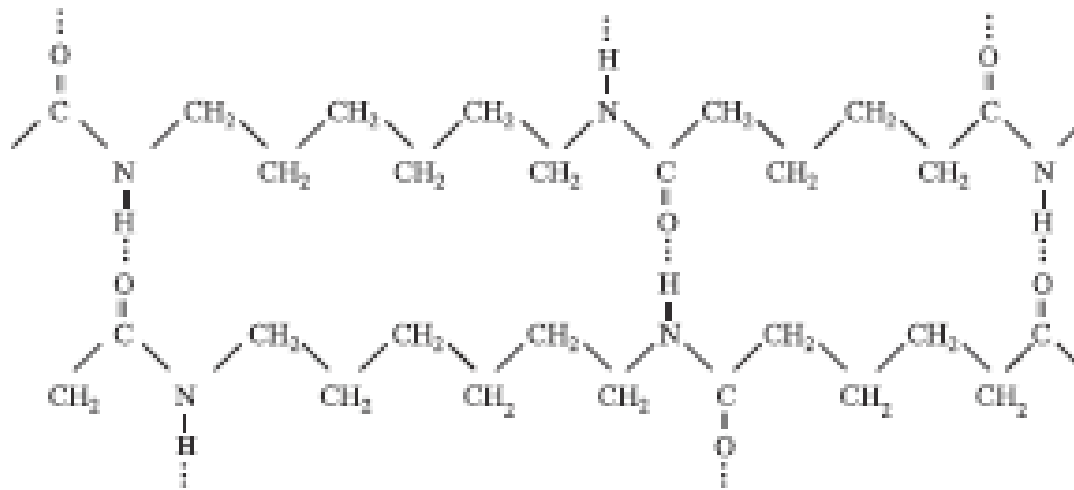
Η επίδραση των άκρων μειώνει την  $T_m$

Η σχέση μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας  $\Delta H_u$

Η χημική σύσταση του πολυμερούς επιδρά επί της θερμοκρασίας τήξεως

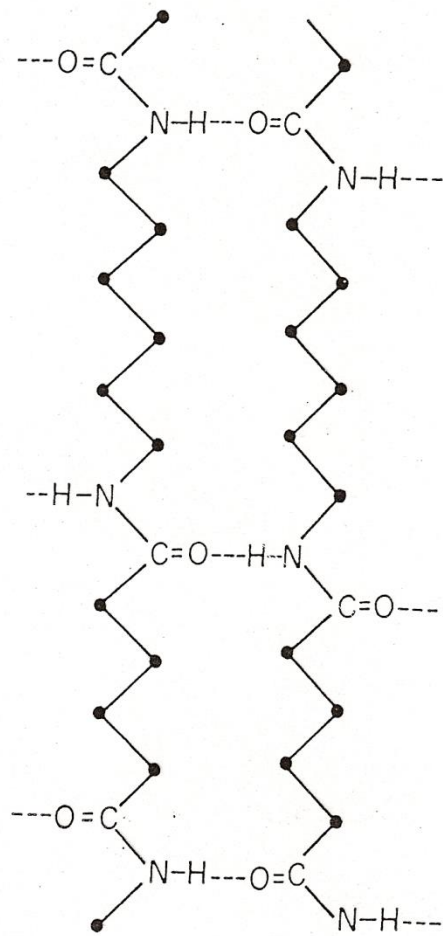
### Διαμοριακοί δεσμοί

δεσμοί H, van der Waals, διπόλου-διπόλου

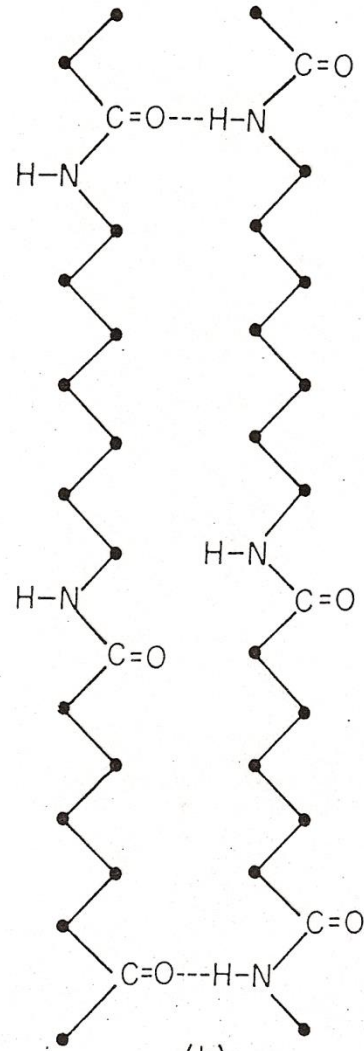


πολυαμίδια

Οι δεσμοί υδρογόνου όπως και οι ισχυρές διπολικές αλληλεπιδράσεις ανεβάζουν το σημείο τήξεως

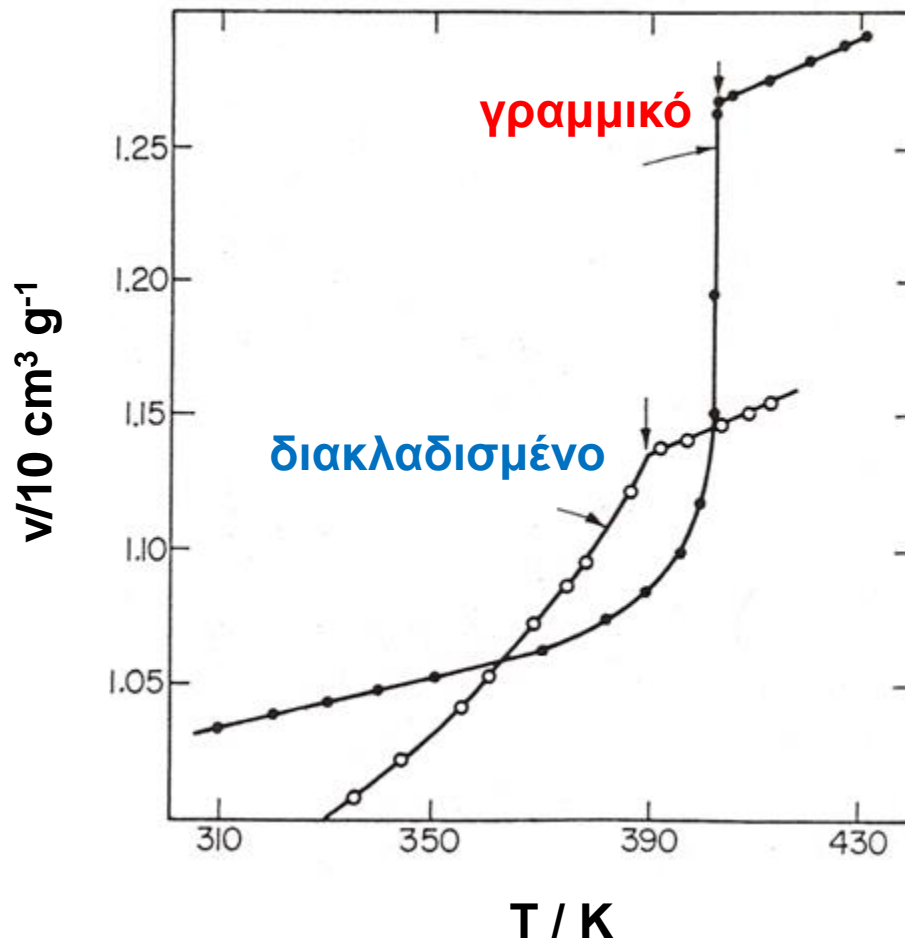


(a)



(b)

## Επίδραση του βαθμού διακλαδώσεως





# Θερμοδυναμική

Από κρύσταλλο σε υγρό

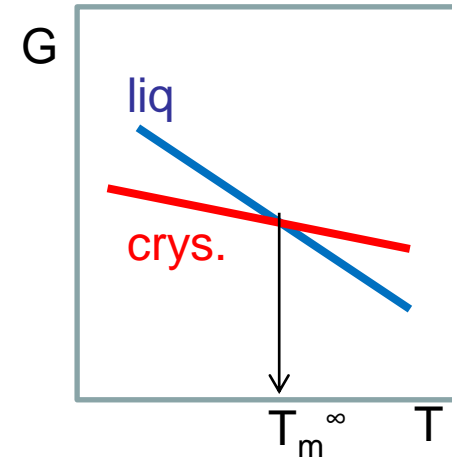
## Μετάπτωση πρώτης τάξεως

Ισορροπία  $\Delta G_f = 0$ ,  $T_m^\infty$

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u}$$

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c}$$

u: ανά mol επαναλαμβανόμενης μονάδος



Πολυαιθυλένιο

Πολυαιθυλένοξειδιο

Πολύ(δεκαμεθυλένο ηλεκτραμιδιο)  $T_m = 216^\circ\text{C}$   $\Delta H = 34700 \text{ j/mol}$   $\Delta S = 71.1 \text{ j/K mol}$

$T_m = 137,5^\circ\text{C}$   $\Delta H = 8220 \text{ j/mol}$   $\Delta S = 19.8 \text{ j/K mol}$

$T_m = 66^\circ\text{C}$   $\Delta H = 8700 \text{ j/mol}$   $\Delta S = 25.1 \text{ j/K mol}$

## Τήξη μίγματος στερεού A σε τήγμα συστατικού B

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln a_A$$

Πολυμερές (A) + διαλύτης (B)

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{R}{\Delta H_u} \frac{V_u}{V_B} (\phi_B - \chi \phi_B^2)$$

# ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ

Η χημική δομή παίζει σπουδαίο ρόλο στο ρυθμό κρυστάλλωσης

PE κρυσταλλώνεται γρήγορα

Isotactic PS κρυσταλλώνεται αργά

## Ισόθερμη κρυστάλλωση

Σε δεδομένη θερμοκρασία ο ρυθμός επηρεάζεται από

(α) ρυθμό πυρηνοποίησης (nucleation) (β) ρυθμό ανάπτυξης (growth)

• **ετερογενής** πυρηνοποίηση

• Ο σχηματισμός κέντρων διατεταγμένης ανάπτυξης από την ευθυγράμμιση των αλυσίδων ονομάζεται σποραδική πυρηνοποίηση (**ομογενής**)

όταν  $T_c$  κοντά  $T_m$  σποραδική πυρηνοποίηση → μεγάλους σφαιρουλίτες

Η ανάπτυξη των σφαιρουλιτών σε μία δύο ή τρεις διαστάσεις και ο ρυθμός ακτινικής ανάπτυξης είναι γραμμικός σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.

Εξίσωση Avrami

$$W_L/W_o = \exp(-kt^n)$$

$$\frac{W_L}{W_o} \begin{matrix} \text{Μάζα τήγματος μετά } t \\ \text{Μάζα τήγματος } t=0 \end{matrix}$$

κλάσμα μάζας τήγματος σε χρόνο t

n ακέραιος : είδος πυρηνοποίησης + διαστατικότητα

**ομογενής** 1+n  
**ετερογενής** n

# ΔΙΑΣΤΑΛΟΜΕΤΡΟ

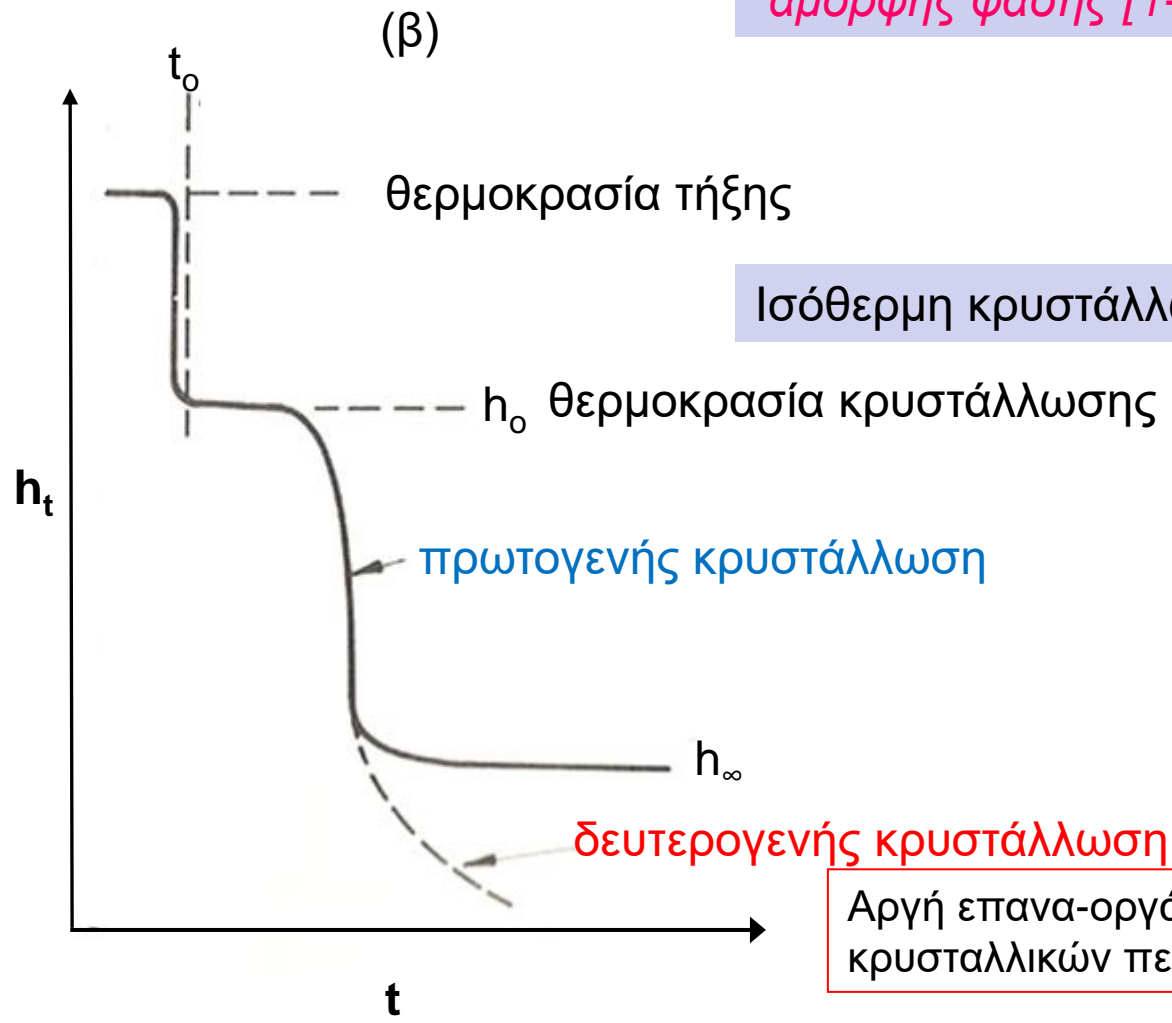
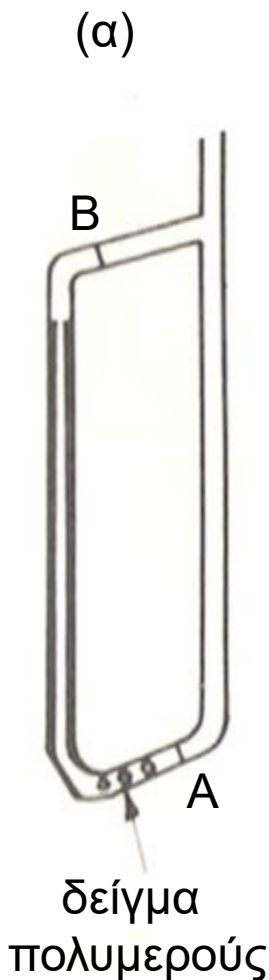
Κλάσμα βάρους άμορφης φάσης (τήγματος)

$$W_L/W_o = \exp(-kt^n)$$

$$W_L/W_o = (V_t - V_\infty)/(V_o - V_\infty) = (h_t - h_\infty)/(h_o - h_\infty)$$

$$\ln[-\ln(h_t - h_\infty)/(h_o - h_\infty)] = \ln k + n \ln t$$

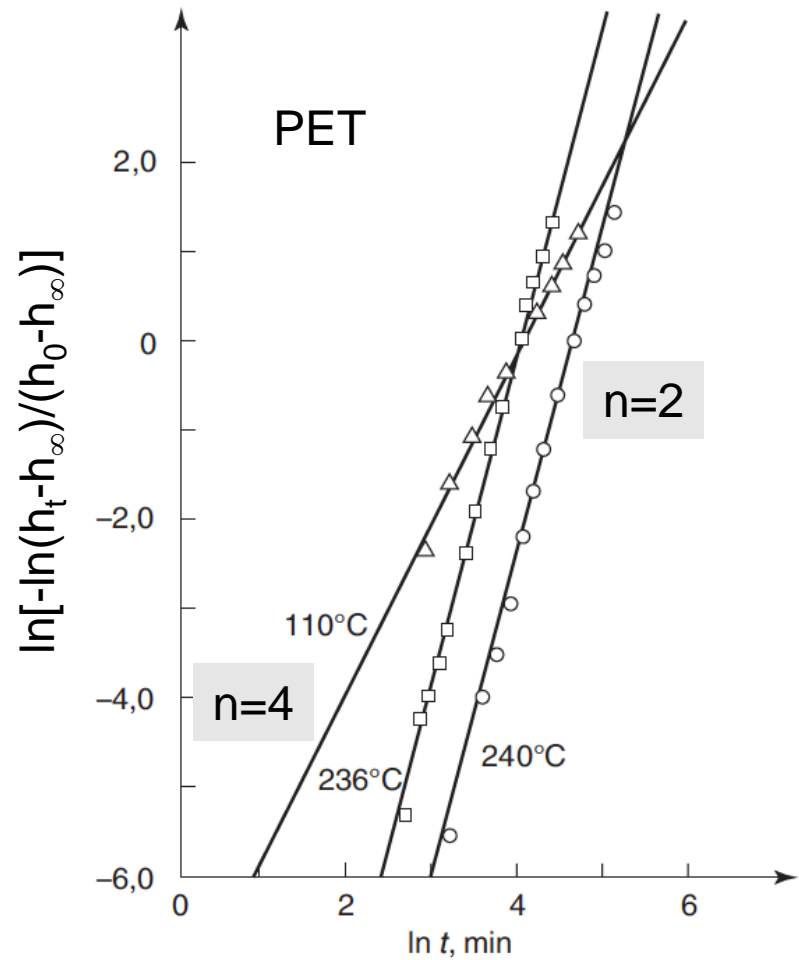
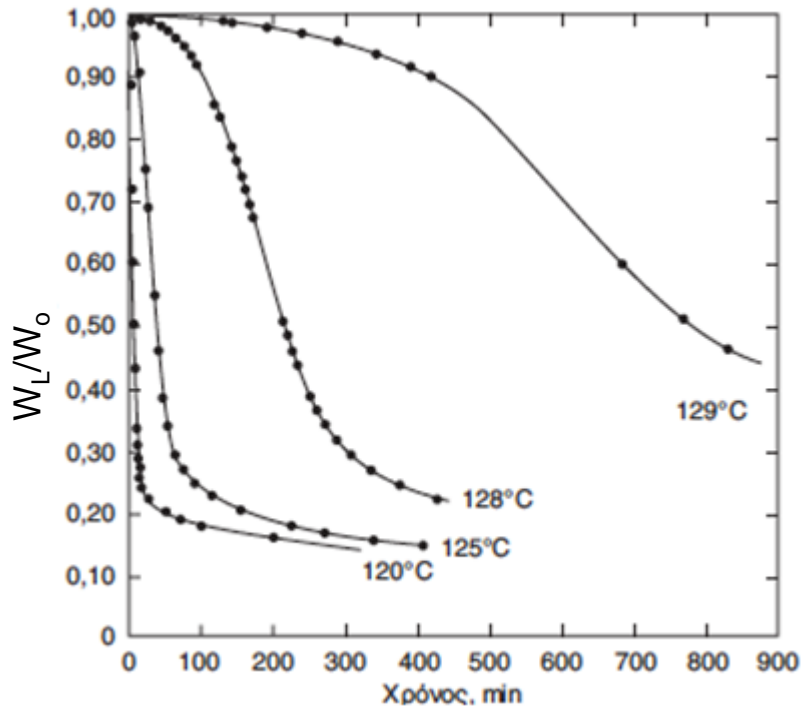
Κατ' όγκο κλάσμα της άμορφης φάσης  $[1 - \phi_c]$



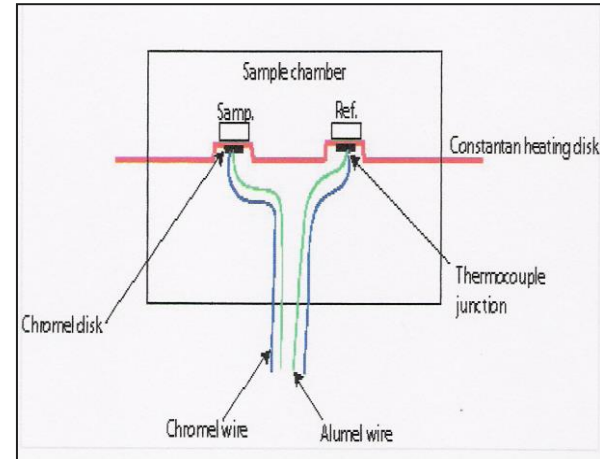
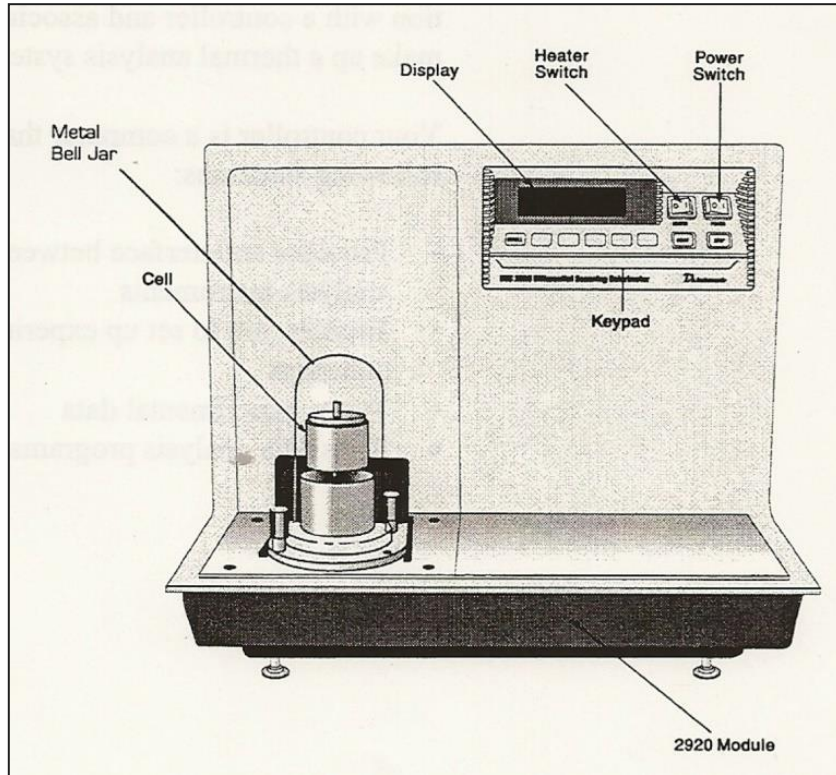
Ισόθερμη κρυστάλλωση

Αργή επανα-οργάνωση κρυσταλλικών περιοχών

$$\ln[-\ln(h_t - h_\infty)/(h_0 - h_\infty)] = \ln k + n \ln t$$



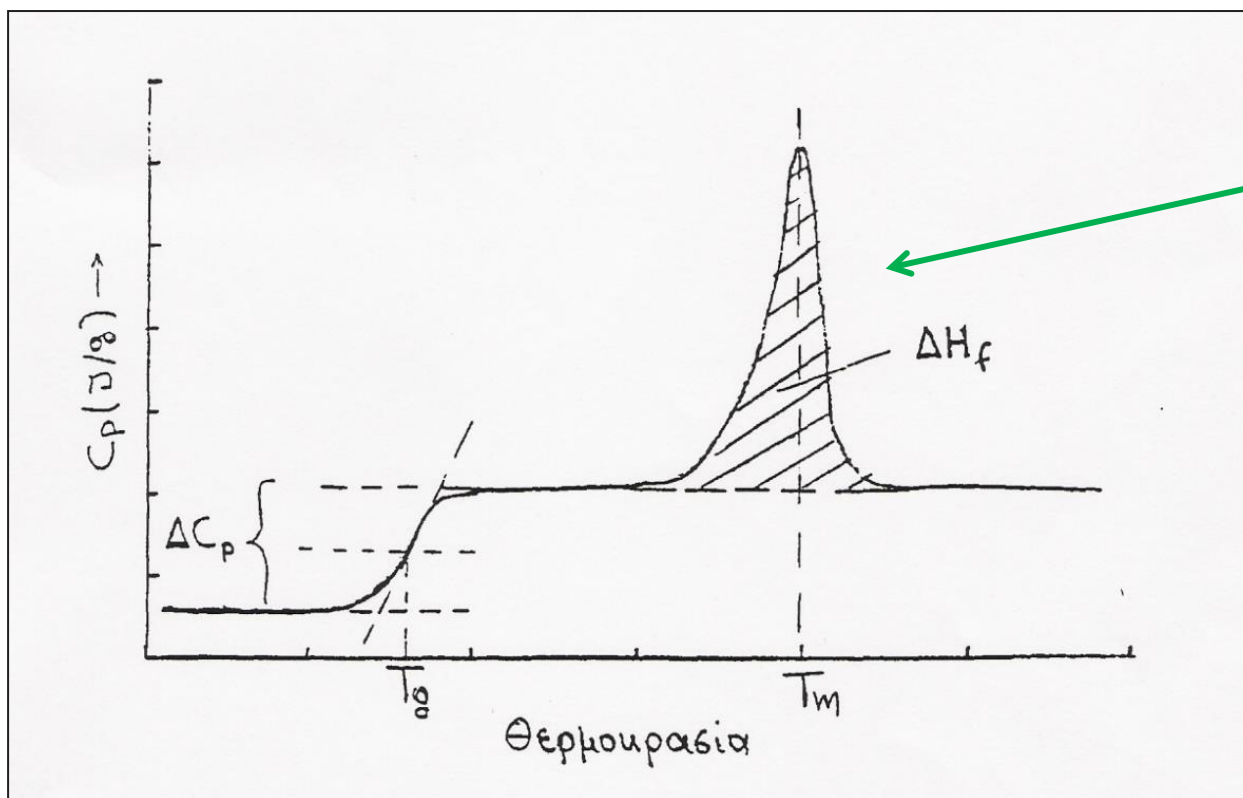
## Μέτρηση σημείου και ενθαλπίας τήξεως Με Διαφορική Θερμιδομετρία (DSC)



Οι θερμοκρασίες των δύο κυψελίδων παρακολουθούνται συνεχώς και ο ρυθμός ροής θερμότητας στο δείγμα προσαρμόζεται ώστε οι θερμοκρασίες των δύο κυψελίδων να είναι ίσες.

Η ροή θερμότητας είναι ανάλογη ενός ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα θερμαντικό στοιχείο με αντίσταση και επομένως είναι σχετικά απλό και να την ελέγχει κανείς και να την παρακολουθεί.

Όποτε το δείγμα υπόκειται σε μία μετάπτωση, ώστε να υπάρχει αλλαγή στη θερμοχωρητικότητα, το DSC καταγράφει τόσο την ποσότητα όσο και την κατεύθυνση της επιπρόσθετης ροής θερμότητας.

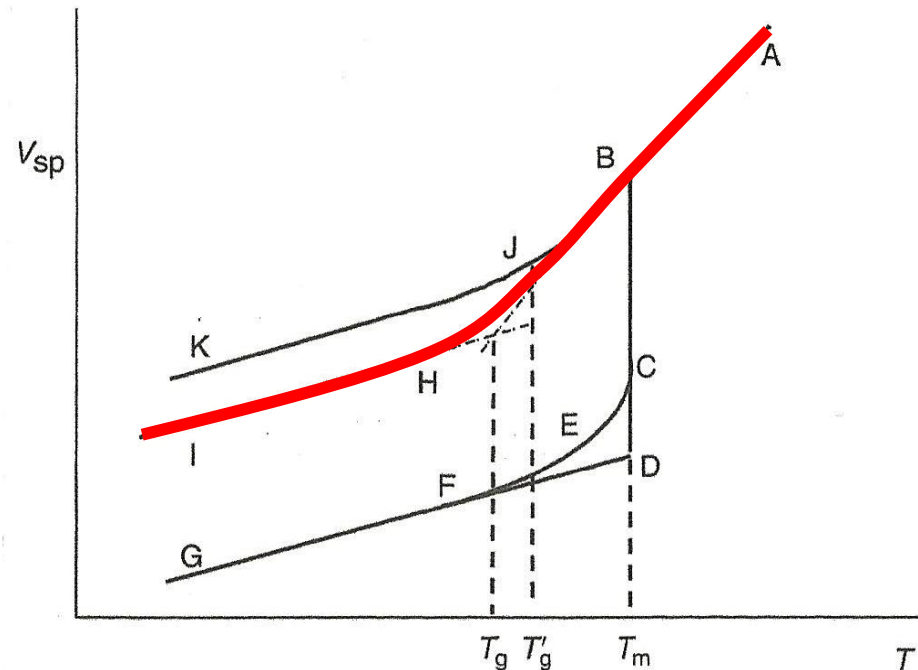


ενδόθερμη  
τήξεως



# ΑΜΟΡΦΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

## Υαλώδης μετάπτωση των πολυμερών

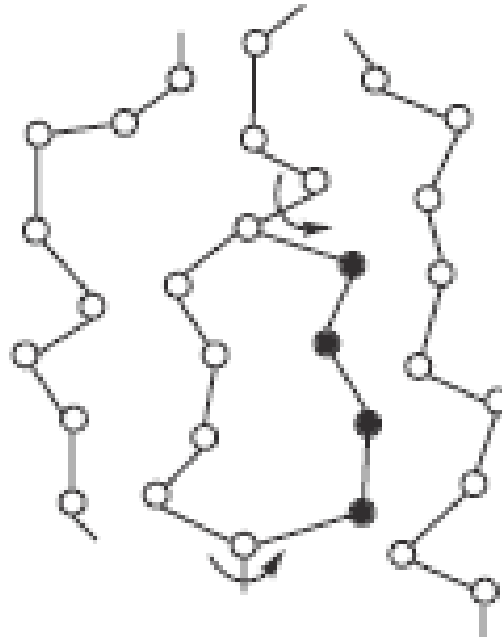


### Φαινομενολογική περιγραφή

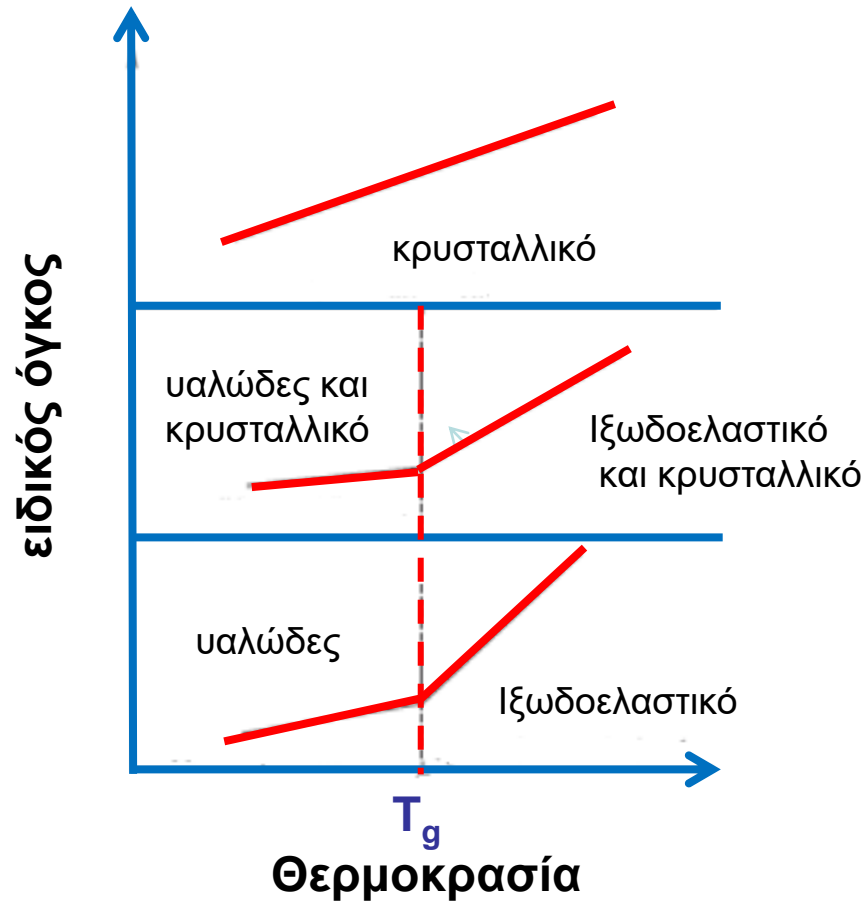
Κάτω από το σημείο τήξεως τα πολυμερή παρουσιάζουν δύο φυσικές καταστάσεις : στην πλέον χαμηλή θερμοκρασία οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν ακίνητες (υαλώδης μετάπτωση) και μετά από μία ορισμένη θερμοκρασία ορισμένα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται (ενδομοριακές κινήσεις Brown) ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται (ιξωδοελαστική κατάσταση). Η θερμοκρασία κατά την οποία ένα πολυμερές περνά από την ιξωδοελαστική κατάσταση στην υαλώδη κατάσταση ονομάζεται **θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως ( $T_g$ )**, το δε φαινόμενο υαλώδης μετάπτωση (glass transition).

μετακίνηση τμήματος αλυσίδας πάνω από την  $T_g$ , και κάτω από την  $T_m$  .

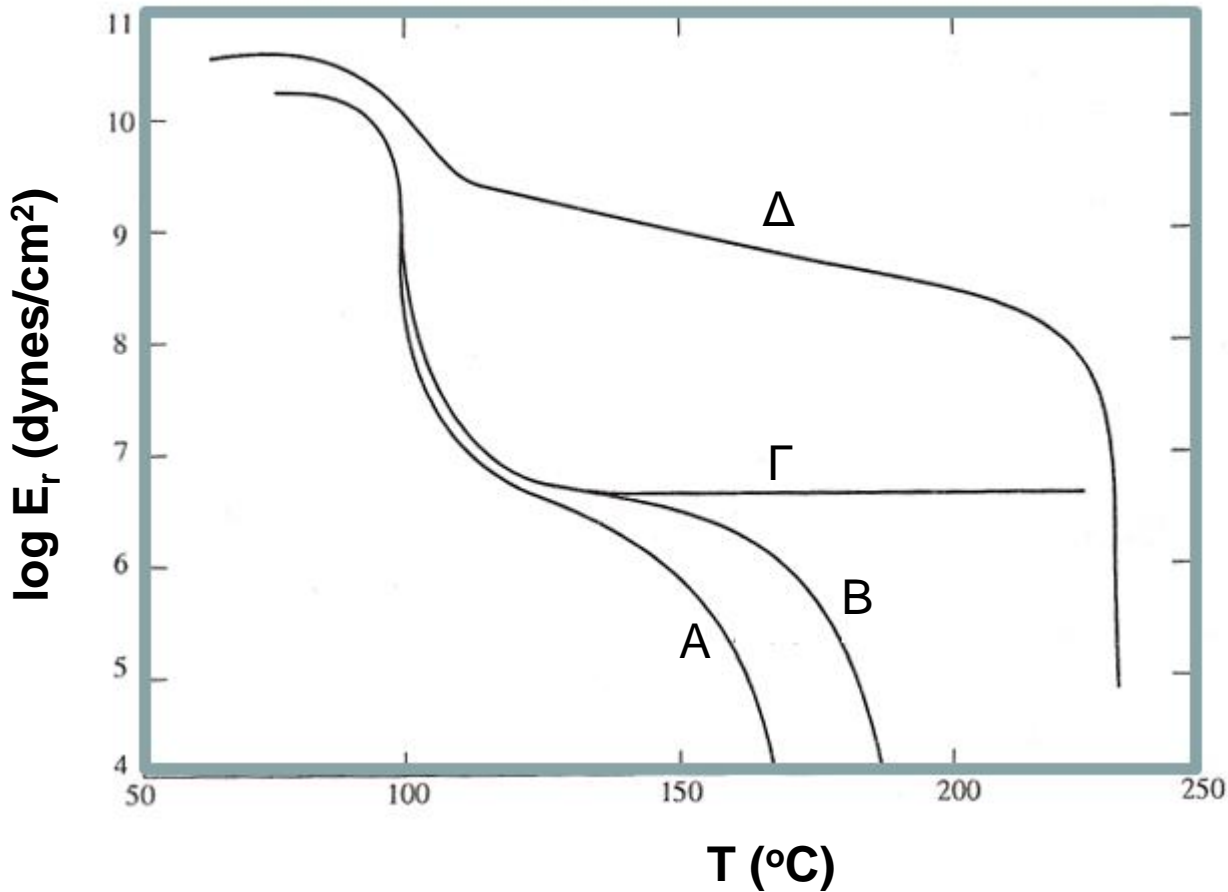
ενδομοριακή κίνηση Brown



Όπως και στο σημείο τήξεως έτσι και στο σημείο της υαλώδους μεταπτώσεως τα πολυμερή παρουσιάζουν μεταβολή του ειδικού τους όγκου.

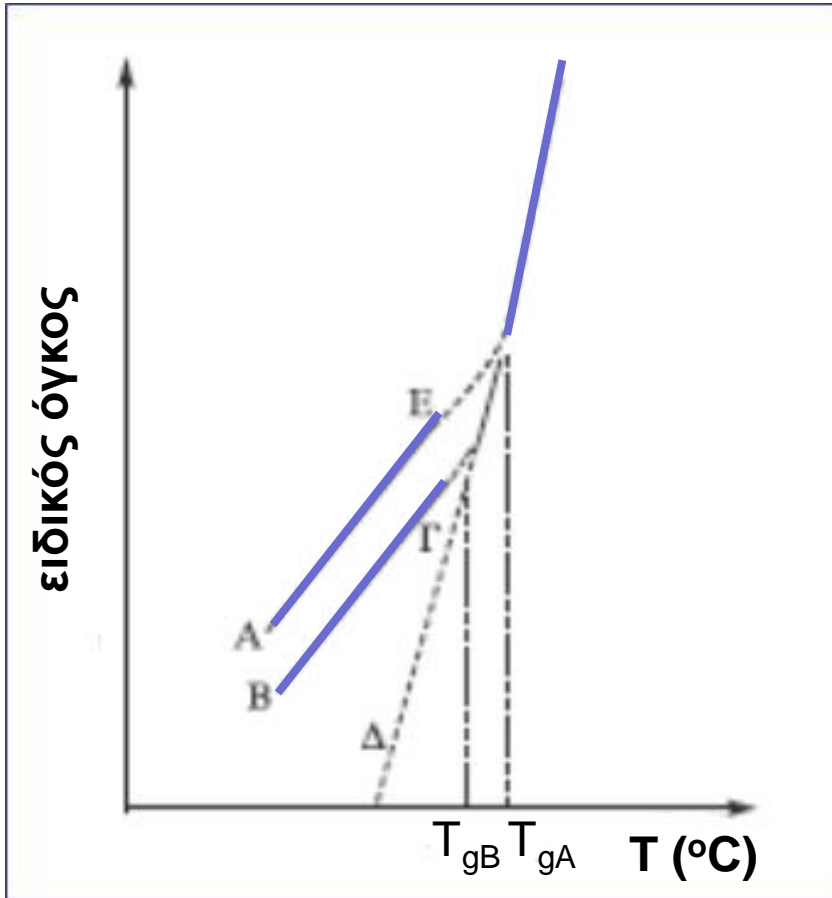


## Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας με την θερμοκρασία



- A γραμμικό  
Άμορφο MB  $1,4 \times 10^5$
- B γραμμικό  
Άμορφο MB  $2,7 \times 10^5$
- Γ Άμορφο  
+ σταυροδεσμοί
- Δ κρυσταλλικό  
Ισοτακτικό PS

Υαλώδης μετάπτωση δεν είναι ένα φαινόμενο το οποίο χαρακτηρίζεται από θερμοδυναμική ισορροπία.



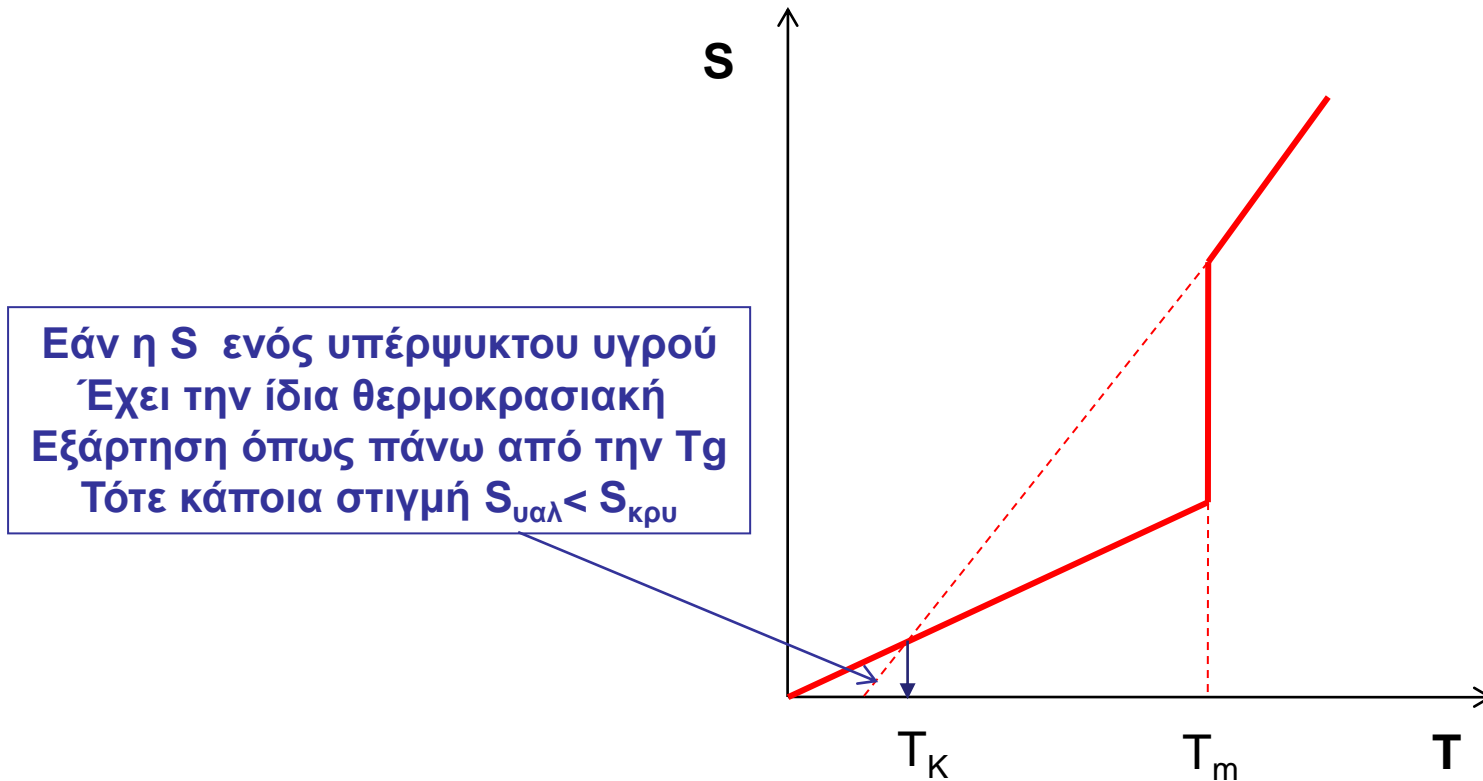
**A: 0,02 ώρες**

**B: 100 ώρες**

Η  $T_g$  θα συνεχίσει να μειώνεται?

**Παράδοξο του Kauzmann**

## Παράδοξο Kauzmann

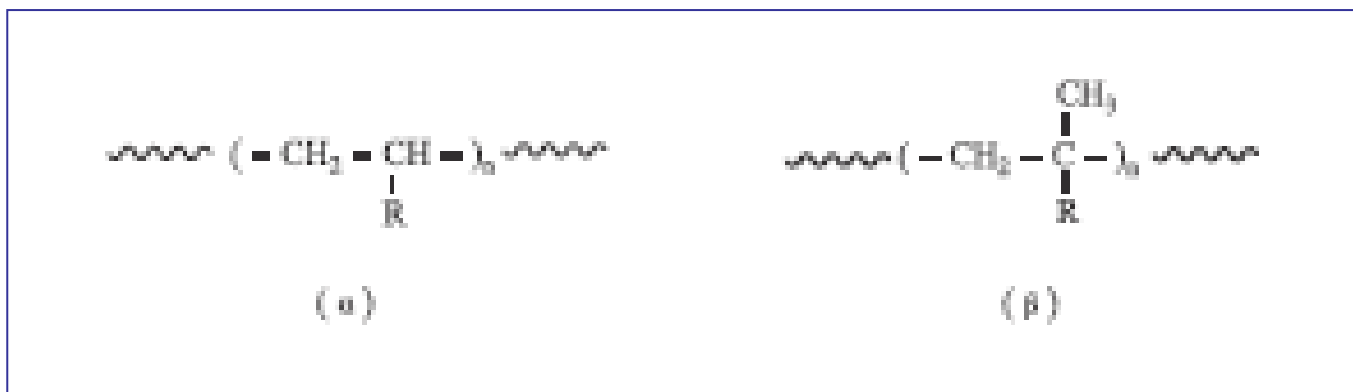


Η εντροπία της υάλου θα μηδενιζόταν σε μια  
Θερμοκρασία μεγαλύτερη από 0 K γεγονός  
Που αντίκειται στον 3<sup>ο</sup> νόμο της θερμοδυναμικής  
Άρα πρέπει να εμπλέκεται μια θερμοδυναμική μετάπτωση



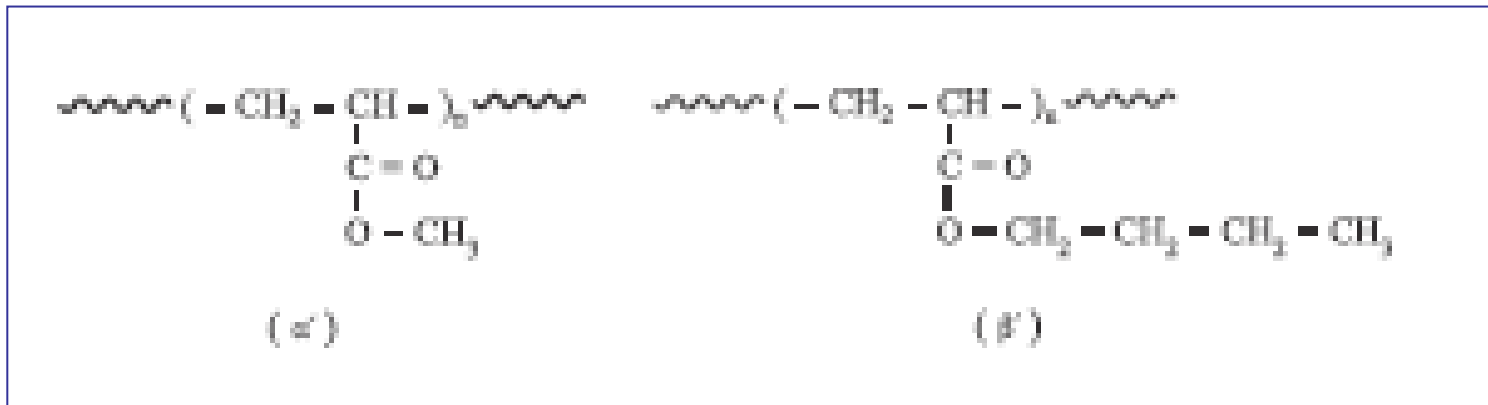
## Παράγοντες επηρεάζοντες την T<sub>g</sub> των πολυμερών

Η ευκαμψία των αλυσίδων, οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις και η φύση και ο όγκος των πλευρικών ομάδων των μονομερών, επηρεάζουν το σημείο της υαλώδους μεταπτώσεως.

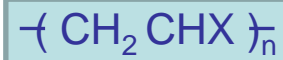


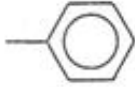
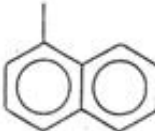
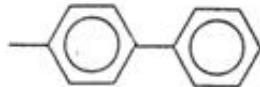
Η αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου από μία μεθυλική ομάδα στην αλυσίδα ενός πολυμερούς κάνει τις κινήσεις αυτής της αλυσίδας πιο δύσκολες και δια τον λόγο αυτό τα πολυμερή του τύπου (β) έχουν υψηλότερη T<sub>g</sub> από τα πολυμερή του τύπου (α)  
πολυ(α-μεθυλοστυρένιο) 170°C, πολυστυρένιο 100°C

Δεδομένου ότι η ύπαρξη ελεύθερου όγκου μεταξύ των αλυσίδων διευκολύνει την κίνηση τμημάτων τους και κατά συνέπεια υποβιβάζει την  $T_g$ , βρίσκομε έτσι μια χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως στο πολυμερές (β) από αυτήν του (α) και τούτο διότι η μακριά και ευκίνητη πλευρική αλυσίδα του (β) αυξάνει τον ελεύθερο όγκο μεταξύ των αλυσίδων χωρίς αντίστοιχα να αυξάνει την ακαμψία τους.



Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για ατακτικά πολυμερή του τύπου  $\{ \text{CH}_2 \text{CXY} \}_n$



	$T_g/\text{K}$	$V_x/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	X
polyethylene	188	3.7	—H
polypropylene	253	25.9	—CH <sub>3</sub>
poly(but-1-ene)	249	48.1	—C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
poly(pent-1-ene)	233	70.3	—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
poly(hex-1-ene)	223	92.5	—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
poly(4-methyl pent-1-ene)	302	92.5	—CH <sub>2</sub> —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
poly(vinyl alcohol)	358	11.1	—OH
poly(vinyl chloride)	354	22.1	—Cl
polyacrylonitrile	378	30.0	—CN
poly(vinyl acetate)	301	60.1	—O—C—CH <sub>3</sub>    O
poly(methyl acrylate)	279	60.1	—C—O—CH <sub>3</sub>    O
poly(ethyl acrylate)	249	82.3	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
poly(propyl acrylate)	225	104.5	—COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
poly(butyl acrylate)	218	126.7	—COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
polystyrene	373	92.3	
poly(α-vinylnaphthalene)	408	143.9	
poly(vinyl biphenyl)	418	184.0	



	$T_g/\text{K}$	$V(\text{X}+\text{Y})/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
poly(methyl methacrylate)	378	86.0
poly(ethyl methacrylate)	338	108.2
poly(propyl methacrylate)	308	130.4
polymethacrylonitrile	393	55.9
poly(α-methylstyrene)	445	118.2

## Επίδραση ευκινησίας δεσμού στη $T_g$

Πολυμερή	επαναλαμβανόμενη μονάδα	$T_g$ /K
poly(dimethylsiloxane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{-(Si-O-Si)-} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	150
polyethylene	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-)}$	180
cis-polybutadiene	$\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-)}$	188
poly(oxyethylene)	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-)}$	206
Poly(phenylene oxide)	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-O-)}$	356
Poly(arylene sulphone)	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-)}$	523
poly( <i>p</i> -xylylene)	$\text{-(C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-)}$	about 553

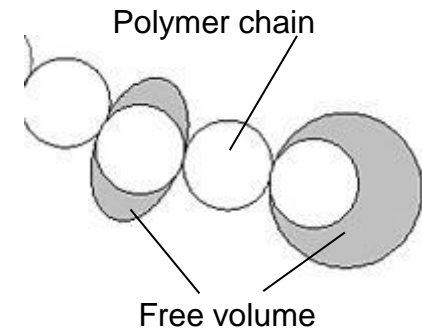
## Άμορφη φάση - Επίδραση μικροδομής στη $T_g$

Πολυμερή	στεreoχημεία	$T_g$ /K
poly(methyl methacrylate)	isotactic	318
	atactic	378
polybutadiene	syndiotactic	388
	<i>cis</i>	165
polyisoprene	<i>trans</i>	255
	<i>cis</i>	200
	<i>trans</i>	220

Η ελάττωση της μοριακής μάζας ενός πολυμερούς ή η αύξηση των διακλαδώσεων των αλυσίδων του, αυξάνει τον ανά μονάδα όγκου αριθμό των άκρων των αλυσίδων.

Η αύξηση του ελεύθερου όγκου, η οποία προκαλείται από την αύξηση των άκρων των αλυσίδων, ανά μονάδα όγκου, σε ένα δείγμα πολυμερούς, θα πρέπει να προκαλεί υποβιβασμό της  $T_g$

$$T_g = T_{g^\infty} - \frac{K}{M_n}$$



## Θεωρητική μελέτη της $T_g$

### Θεωρία ελεύθερου όγκου Williams, Landel και Ferry (WLF).

Το κλάσμα  $f$  του ελεύθερου όγκου δίνεται από τον λόγο  $V_f/V_o$  όπου  $V_o$  και  $V_f$  είναι αντίστοιχα ο «κατεχόμενος» από το υγρό και ο «ελεύθερος» όγκος του υγρού.

$$V_f = V - V_o$$

*Γιά τα άμορφα πολυμερή και εν γένει γιά τα υλικά τα οποία παρουσιάζουν μία υαλώδη κατάσταση, στη θερμοκρασία  $T_g$  παρουσιάζουν ένα κλάσμα ελευθέρου όγκου  $f_g$  το οποίο είναι περίπου σταθερό και ίσο με 0.025 ή 2.5%.*

Ο επί πλέον ελεύθερος όγκος ανά  $\text{cm}^3$  ο οφειλόμενος στα άκρα των αλυσίδων ενός δείγματος πολυμερούς πυκνότητας  $\rho$  και μοριακής μάζας  $M$  θα ισούται προς

$$\left( \frac{2\rho N_A}{M} \right) \phi$$

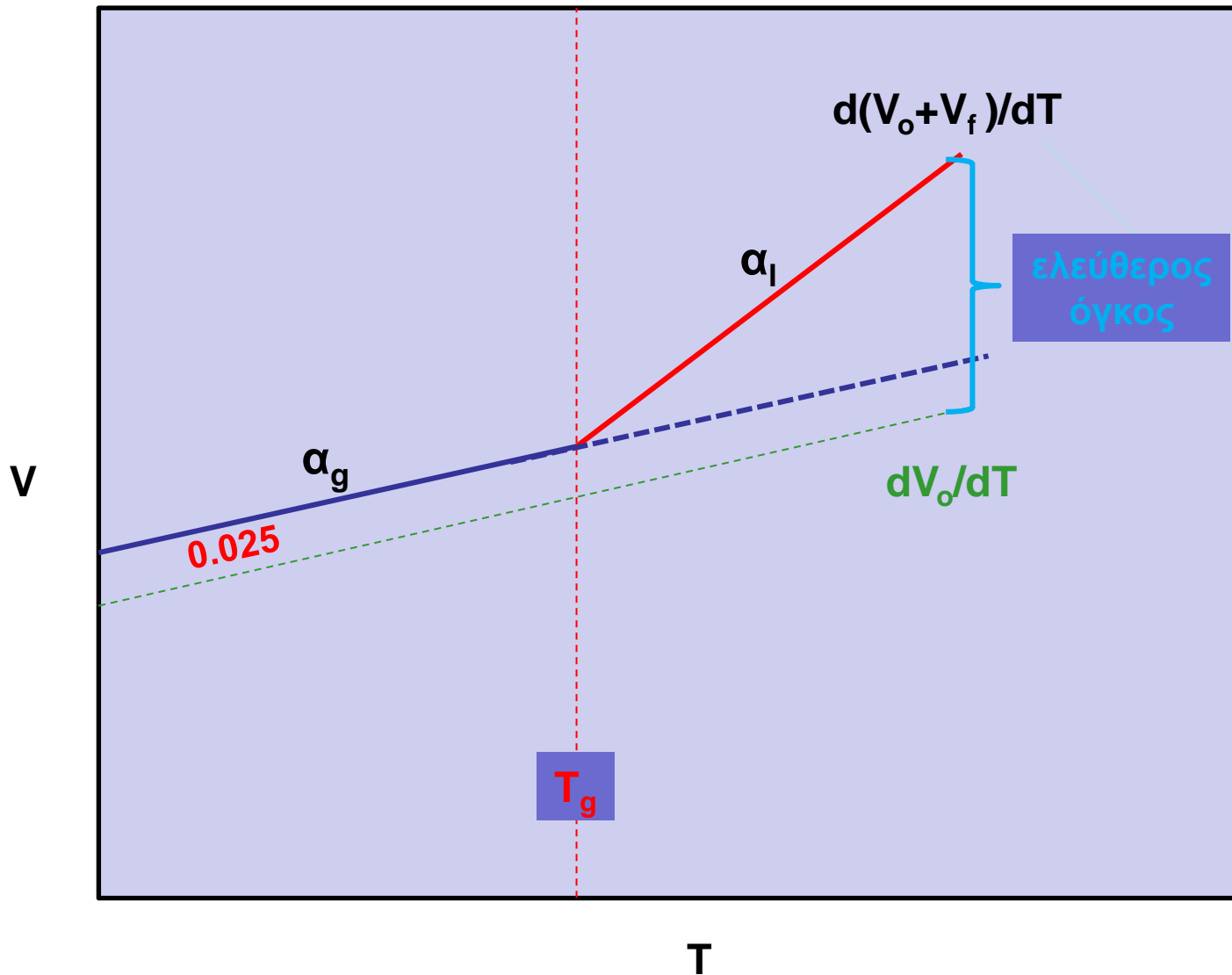
Ενα πολυμερές με δεδομένη μοριακή μάζα  $M$ , διά να φθάσει σε ένα συγκεκριμένο ελεύθερο όγκο (2.5%) θα πρέπει να ψυχθεί σε μια θερμοκρασία  $T_g$ , κατώτερη από την θερμοκρασία ενός απείρου μάζης δείγματος  $T_{g\infty}$ .

$$\left( \frac{2\rho N_A}{M_n} \right) \phi = a_f (T_{g\infty} - T_g)$$

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n}$$

$$K = 2\rho N_A \phi / a_f$$

# Θεωρία ελευθέρου όγκου



Η υαλώδης μετάπτωση ενός **στατιστικού συμπολυμερούς** λαμβάνει χώραν σε θερμοκρασία η οποία βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών υαλώδους μεταπτώσεως των αντιστοιχών ομοπολυμερών.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$

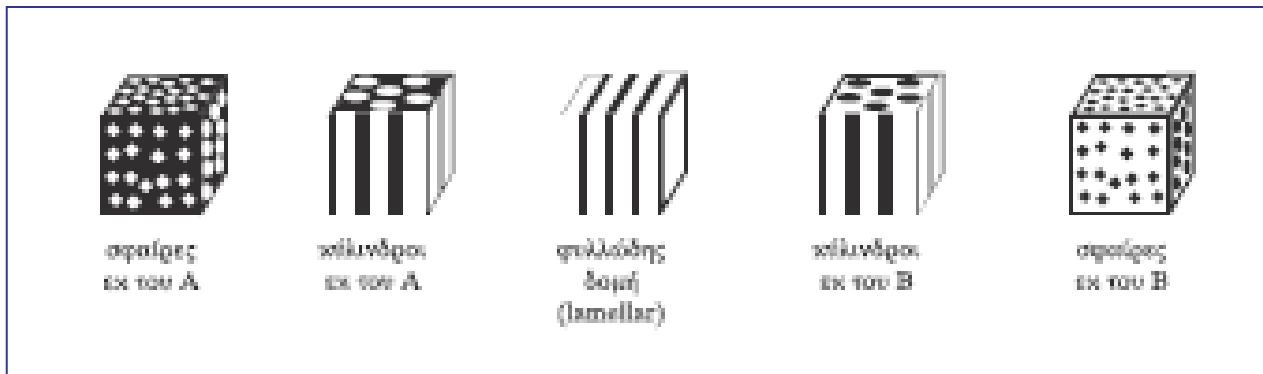
**Fox**

$$T_{g_b} = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2}$$

**Gordon Taylor**

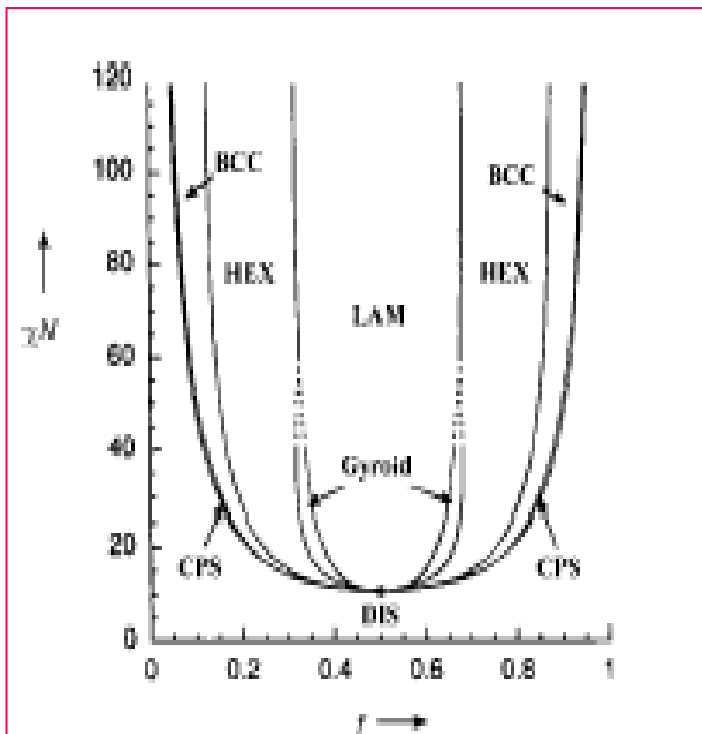
$$K = \frac{\rho_1 T_{g1}}{\rho_2 T_{g2}}$$

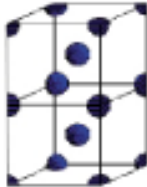
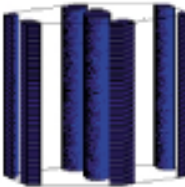
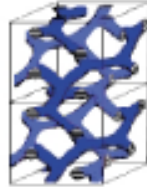
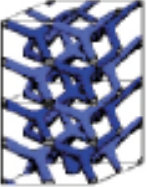

Διά τα κατά **συστάδες συμπολυμερή** παρατηρούμε, συνήθως δύο θερμοκρασίες υαλώδους μεταπτώσεως καθεμία των οποίων αντιστοιχεί σε κάθε συστάδα του συμπολυμερούς.





## Μικροφασικός διαχωρισμός συμπολυμερούς A-B



Nature of patterns	Spheres (SPH) (3D)	Cylinders (CYL) (2D)	Double gyroid (DG) (3D)	Double diamond (DD) (3D)	Lamellae (LAM) (1D)
Space group	$Im\bar{3}m$	$p6mm$	$ Ia\bar{3}d$	$ Pn\bar{3}m$	$ pm$
Blue domains: A block					
Volume fraction of A block	0-21%	21-33%	33-37%	33-37%	37-50%

$\chi$ : interaction parameter,  $N=N_A+N_B$ : degree of polymerization,  $f$ : volume fraction

## Σύνοψη κεφαλαίου

- Το κεφάλαιο ασχολείται με τα πολυμερή στη στερεά κατάσταση (απουσία διαλύτη) και ποιο συγκεκριμένα αναφέρεται στις δύο καταστάσεις την κρυσταλλική και την άμορφη.
- Σε μεγάλες κλίμακες μήκους αναπτύσσονται σφαιρουλίτες αποτελούμενοι από φυλλίδια αναδιπλωμένων αλυσίδων, οι οποίοι μπορούν να παρατηρηθούν και να χαρακτηριστούν με ένα οπτικό μικροσκόπιο πολωμένου φωτός. Ένα πολυμερικό δείγμα δεν γίνεται ποτέ 100% κρυσταλλικό και τα φυλλίδια διαχωρίζονται μεταξύ τους από άμορφες περιοχές που συχνά συνιστούν την πλειονότητα του υλικού.
- Οι πολυμερικοί κρύσταλλοι προκύπτουν από μια διαδικασία πυρήνωσης και ανάπτυξης. Η πυρήνωση μπορεί να είναι ετερογενής, ομογενής ή ένας συνδυασμός των δύο. Η συνολική εξέλιξη της κρυσταλλικότητας ακολουθεί συχνά την εξίσωση Avrami, στην οποία το είδος πυρήνωσης, η χωρική διάσταση της ανάπτυξης και η παρουσία ή η απουσία περιορισμών διάχυσης άλληλοεπιδρούν στη διαμόρφωση ενός συγκεκριμένου εκθέτη Avrami. Ο συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης μειώνεται με ελάττωση του μοριακού βάρους για πολυμερή βραχύτερων αλυσίδων.
- Η υαλώδης μετάπτωση είναι κινητική μετάπτωση αλλά προσεγγίζει θερμοδυναμική μετάπτωση δεύτερης τάξης.
- Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι η κατεξοχήν σημαντικότερη παράμετρος που καθορίζει αν ένα δεδομένο πολυμερές είναι κατάλληλο για μια συγκεκριμένη χρήση.

- Δεν υπάρχει απλός τρόπος να συσχετίσει κανείς το  $T_g$  με μια συγκεκριμένη χημική δομή. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν κάποιοι γενικοί πρακτικοί κανόνες.
- Η τιμή του  $T_g$  μπορεί να μεταβληθεί με μεταβολή του μοριακού βάρους και ανάμειξη μικρών μορίων (πλαστικοποιητές). Οι εξαρτήσεις του  $T_g$  από το μοριακό βάρος και τη σύσταση είναι γενικά απλές.
- Η έννοια του ελεύθερου όγκου αποτελεί έναν καλό τρόπο για να κατανοήσει κανείς την υαλώδη μετάπτωση (Θεωρία Williams-Landel-Ferry).
- Η κρυσταλλικότητα και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορούν να προσδιοριστούν με διάφορες τεχνικές όπως η DSC.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. «Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση», Α.Ντόντος, Εκδ. Κωσταράκης, Αθήνα, 2012.
2. «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Κ. Παναγιώτου, Εκδ. ΠΗΓΑΣΟΣ, Θεσσαλονίκη.
3. «Χημεία πολυμερών», Paul C. Hiemenz, Timothy P. Lodge, Απόδοση στα ελληνικά Στ. Βράτολης, Ηλ. Κακουλίδης, Θεόδ. Πρεβεδώρας, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτη, Ηράκλειο 2014.
4. «Polymers: Chemistry & Physics of modern materials” J.M.G. Cowie, 2nd Ed., Blakie, London, 1991.

ΤΕΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιον Πατρών, Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης . «Επιστήμη Πολυμερών». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2154/>



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.