

Θερμική συμπεριφορά πολυμερών

Αλυσίδες μακρομορίων

- Σε επίπεδο μορίων οι δεσμοί C-C-C- σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία $109,5^\circ$
- Οι κύριες αλυσίδες σχηματίζουν επίπεδα αναφοράς ως προς την στερεοϊσομέρεια (Cis- ή Trans-) των συνδεδεμένων μορίων ή πλευρικών ομάδων
- Η δυνατότητα περιστροφής του δεσμού C-C-C σε στερεά γωνία δημιουργεί δυνατότητες περιέλιξης, συστροφής και αναδίπλωσης των μακρομορίων στο χώρο
- Η θερμοδυναμική των αλυσίδων διαφέρει σε διαφορετικούς τύπους ανάπτυξής τους
- Τακτικά, συνδιοτακτικά, ατακτικά πολυμερή, ανάλογα με την κατανομή των πλευρικών ομάδων στο μόριο

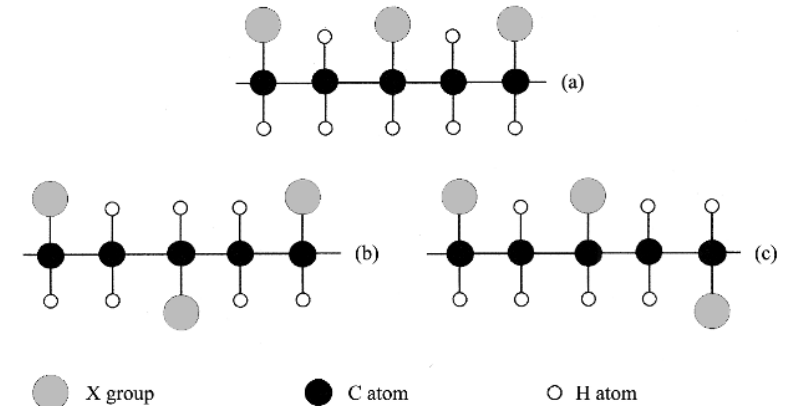
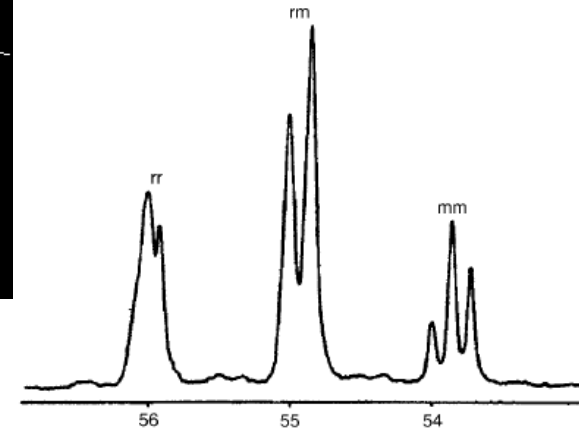
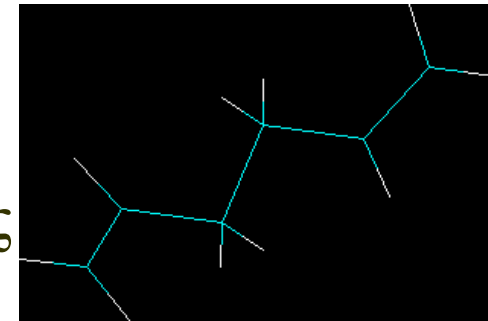


Fig. 4.4 a-carbon triads for a vinyl polymer: (a) isotactic, or mm; (b) syndiotactic, or rr, and (c) mr, where m $\frac{1}{4}$ mesic and r $\frac{1}{4}$ racemic. NMR spectrum of PVC C¹³

Στερεοδομή μακρομορίων

- Η διασύνδεση των μακρομορίων σε 3-D εξαρτάται τόσο από την στερεοδομή κάθε μακρομορίου όσο και από τον τρόπο διαμοριακής διασύνδεσης:
 1. δεσμοί H: υδρογόνο – αρνητικό τμήμα διπλανού μορίου
 2. Διπολικοί: μεταξύ διπόλων θετικού – αρνητικού φορτίου
 3. Επαγωγής: φορτία μορίου σε ηλεκτρικό πεδίο δίπολου κοντινού μορίου
 4. Van der Waals (τυχαία δίπολα αλλά στατιστικά παρόντα συνεχώς)
- Η μετακίνηση των μακρομορίων μπορεί να προέλθει με προσφορά ενέργειας ώστε να χαλαρώσουν-σπάσουν πρώτα οι διαμοριακοί και μετά οι ενδομοριακοί μεταξύ διαφόρων τμημάτων της ίδιας αλυσίδας
- Είναι έτσι δυνατόν να επιτευχθεί σχετική ευθυγράμμιση τμημάτων μακρομορίων και παράλληλη σύμπτυξη
- Το αποτέλεσμα οδηγεί σε φαινομενική κρυσταλλοποίηση

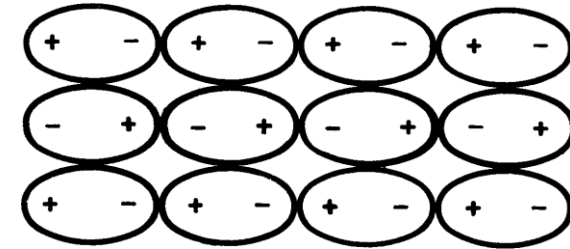


Table 3.3 *Relative Interaction Energies for Different Types of Bonds Found in Polymers*

Nature of Interaction	Interaction Energy (kJ/mol)
Dipole-induced dipole	≤ 2
van der Waals	0.08–4.0
Dipole-dipole	≤ 20
Hydrogen bond	≤ 50
Covalent bond	60–600
Ionic bond	560–1000

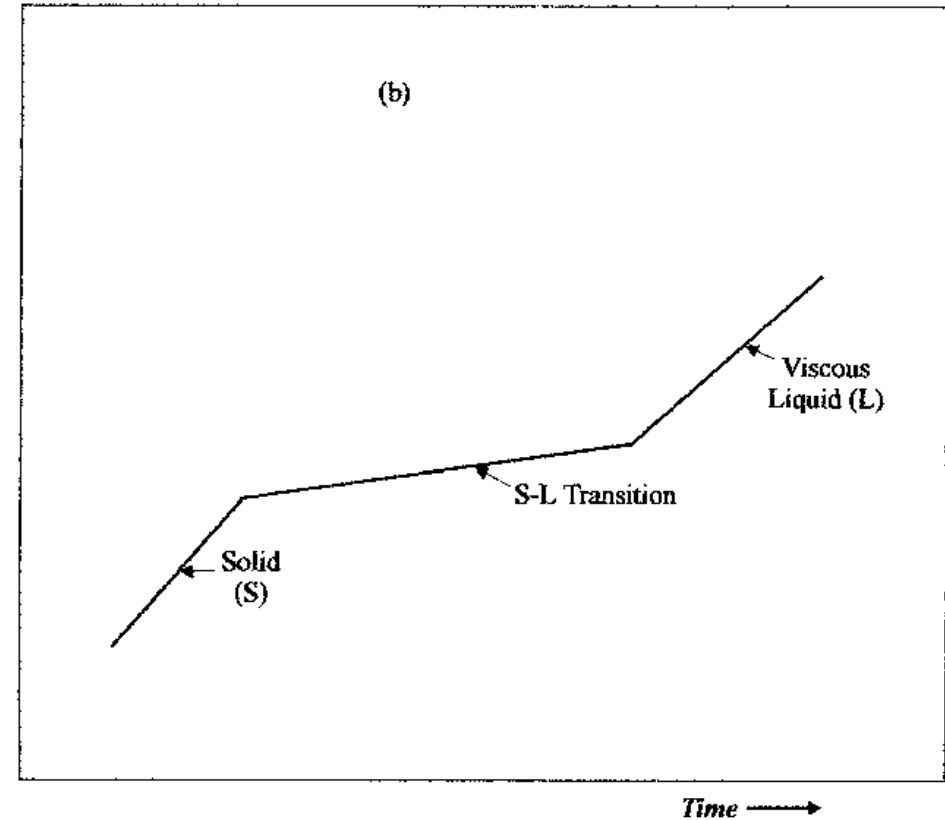
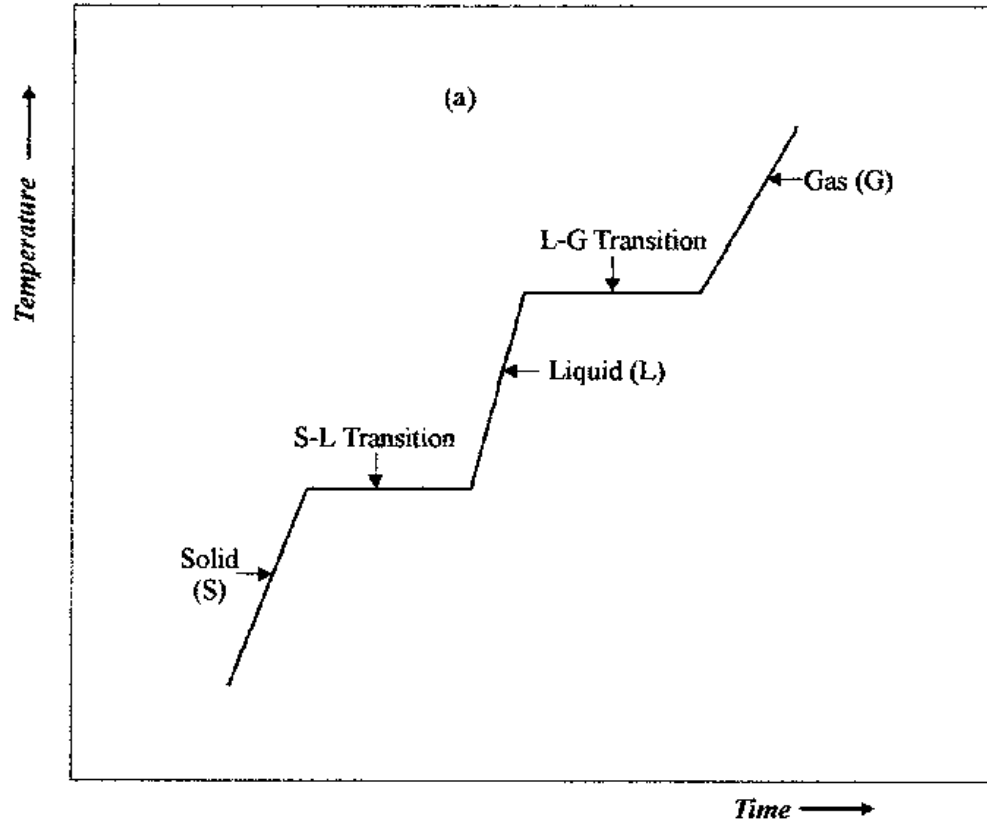
Table 3.2 *Properties of Some Primary Covalent Bonds in Polymers*

Type of bond	Bond length in Å	Average dissociation energy (kcal/mol)	Type of bond	Bond length in Å	Average dissociation energy (kcal/mol)
C–C	1.54	83	C> S	1.71	124
C> C	1.34	147	C–Cl	1.77	79
C> C	1.20	194	N–H	1.01	93
C–H	1.09	99	N–O	1.15	57
C–O	1.43	84	N–Si	1.74	—
C> O	1.23	171	O–H	0.96	111
C–N	1.47	70	O–O	1.48	33
C> N	1.27	147	O–Si	1.64	88
C> N	1.16	213	S–S	2.04	51
C–S	1.81	62	S–H	1.35	81

Θερμικές καταστάσεις πολυμερών

- Οι θερμικές καταστάσεις των απλών στοιχείων και χημικών ενώσεων σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών είναι: στερεά, υγρή και αέρια
- Η μετάβαση από τη μία στην άλλη γίνεται με μετατροπή φάσης χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας
- Στα πολυμερή (μείγματα μακρομορίων διαφόρων MB) η αέρια φάση δεν συναντάται (το ΣB είναι πολύ μεγαλύτερο από την θερμοκρασία διάσπασης/αποικοδόμησης)
- Η τήξη από στερεό σε ρευστό γίνεται σταδιακά από ευπαραμόρφωτο το στερεό σε ιξώδες (δύσρευστο) υγρό σε ευρεία κλίμακα θερμοκρασιών
- Ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο στη θερμική συμπεριφορά των πολυμερών

Θερμικές καταστάσεις πολυμερών

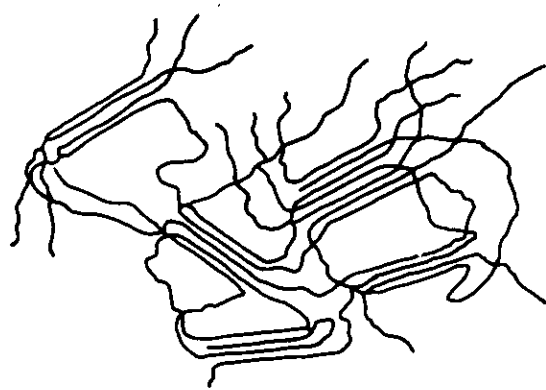


Time 4.1: Relative Thermal Response of Simple Molecules (a) and Polymers (b).

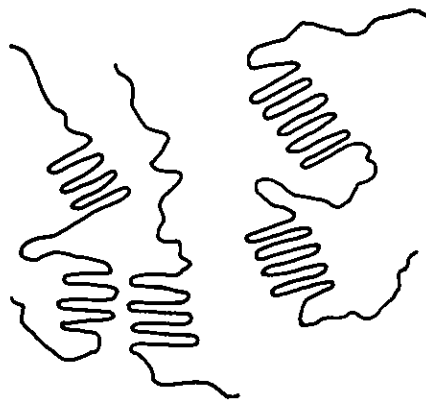
Σχετική θερμική απόκριση απλών μορίων (a) και πολυμερών (b)

Κρυσταλλικότητα θερμοπλαστικών

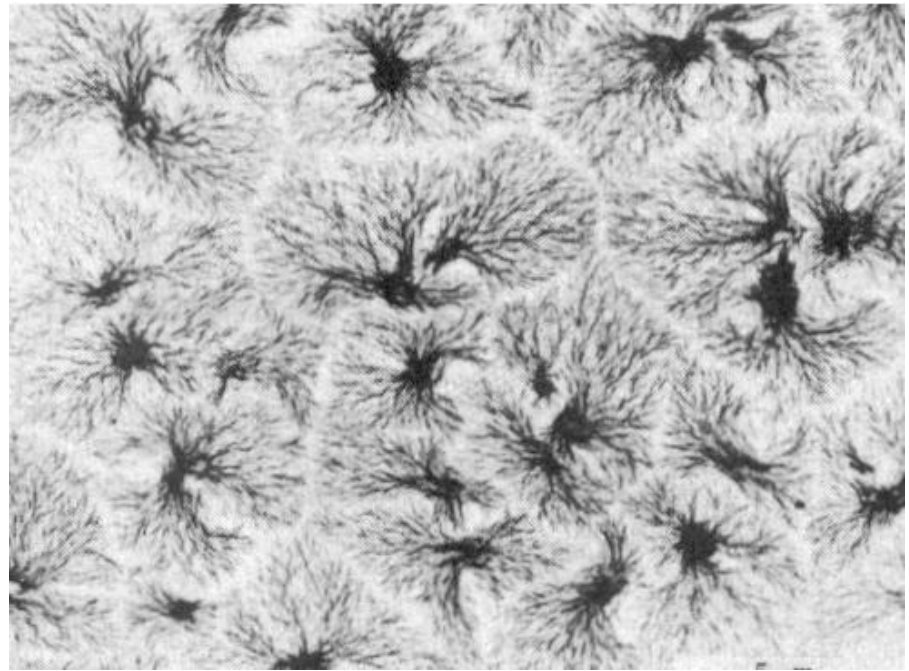
- Η αργή ή γρήγορη πήξη θερμοπλαστικών μπορεί να οδηγήσει σε άμορφη ή μερικά κρυσταλλική στερεά κατάσταση.



(a)



(b)



Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες πολυμερών.

- Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (glass - transition temperature) T_g .

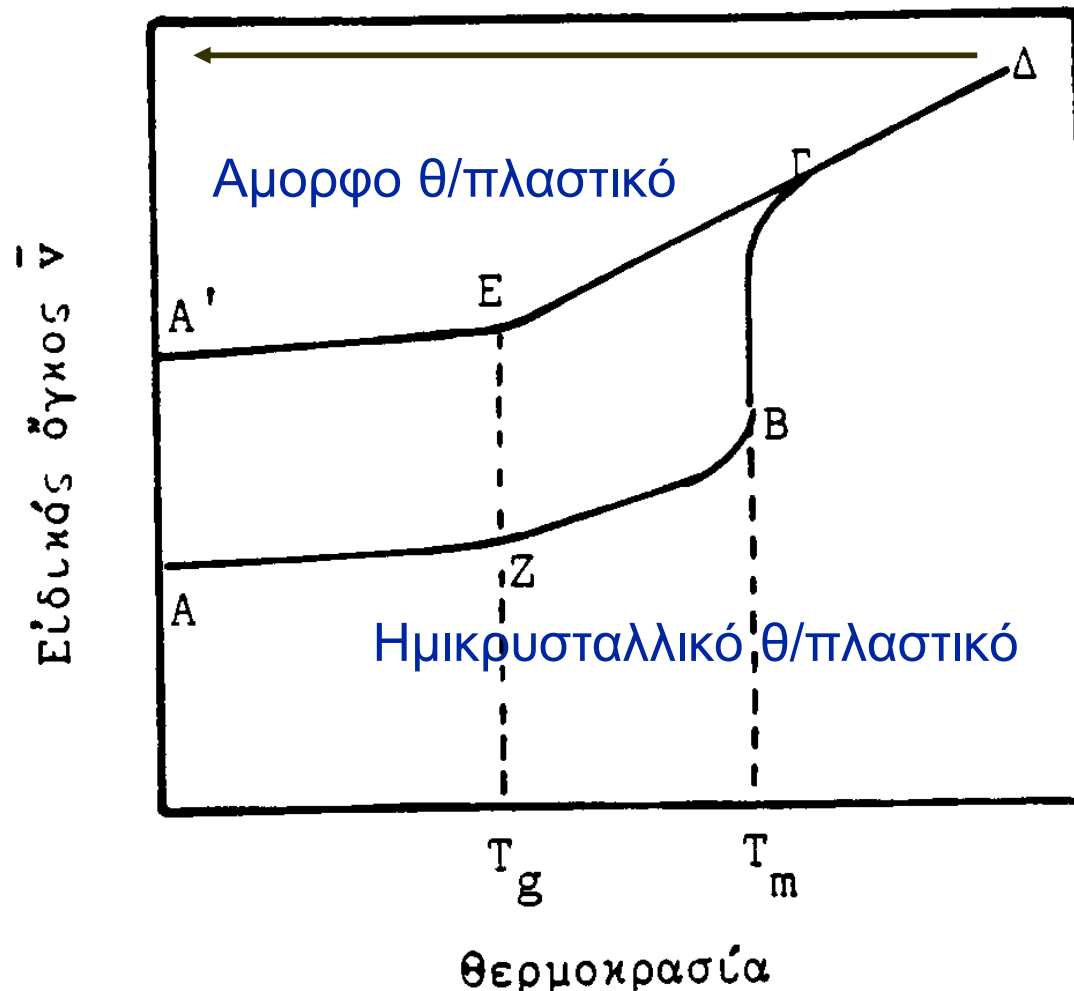
Δεν είναι φυσική σταθερά. Εξαρτάται από παράγοντες όπως: Μέσο ΜΒ, βαθμός κρυσταλλικότητας, ρυθμός ψύξης του πολυμερούς.

- Θερμοκρασία τήξης T_m .

Φυσική σταθερά.

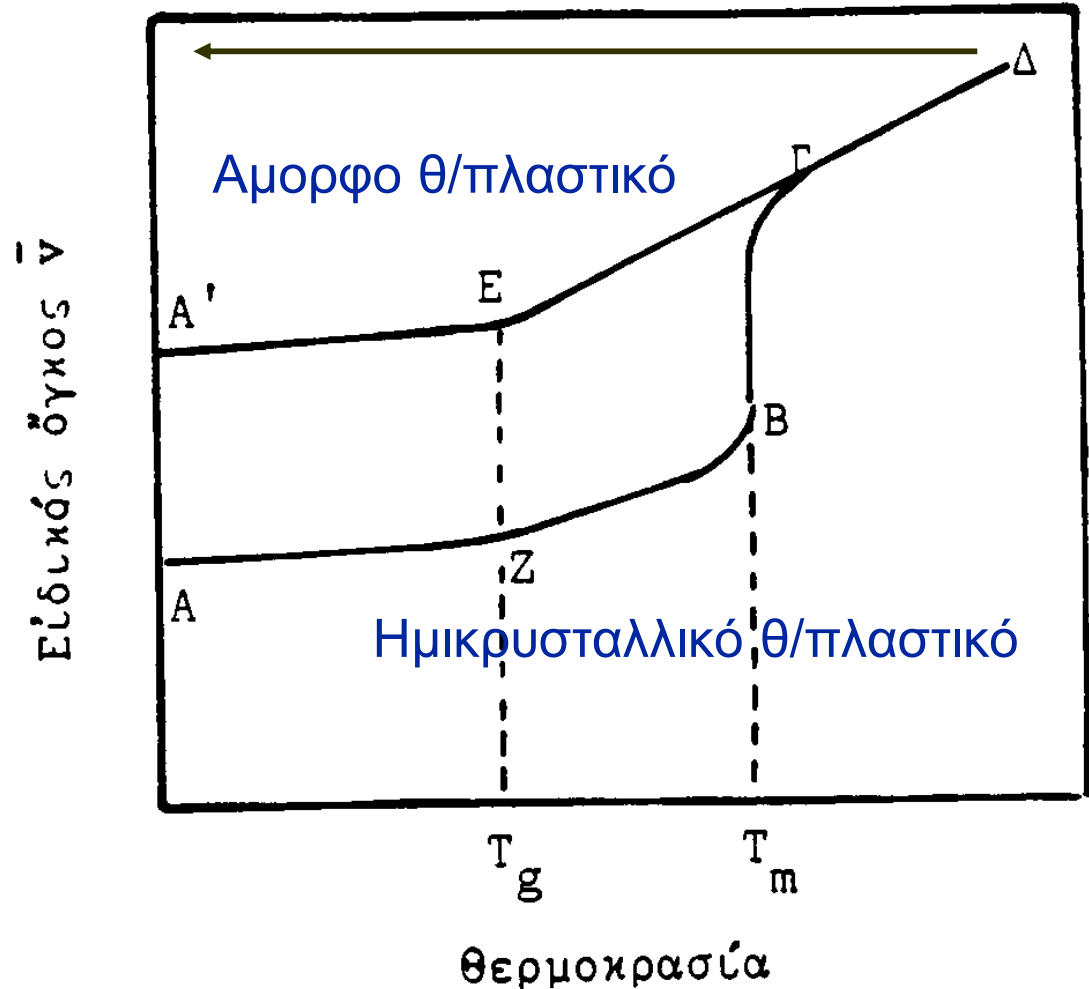
Ψύξη υγρών πολυμερών/Μετάβαση υάλου

- ΔΓ: Ιξώδες υγρό.
- ΓΕ: Ιξωδοελαστικό πολυμερές.
- ΕΑ': Υαλώδες πολυμερές.
- ΒΖ: Κρύσταλλοι σε ιξωδοελαστικό πολυμερές.
- ΖΑ: Κρύσταλλοι σε υαλώδες πολυμερές.
- T_m : Σημείο τήξης.
- T_g : Σημείο μετάβασης υάλου
- Ειδικός όγκος: $\text{ml/g} = 1/\rho$



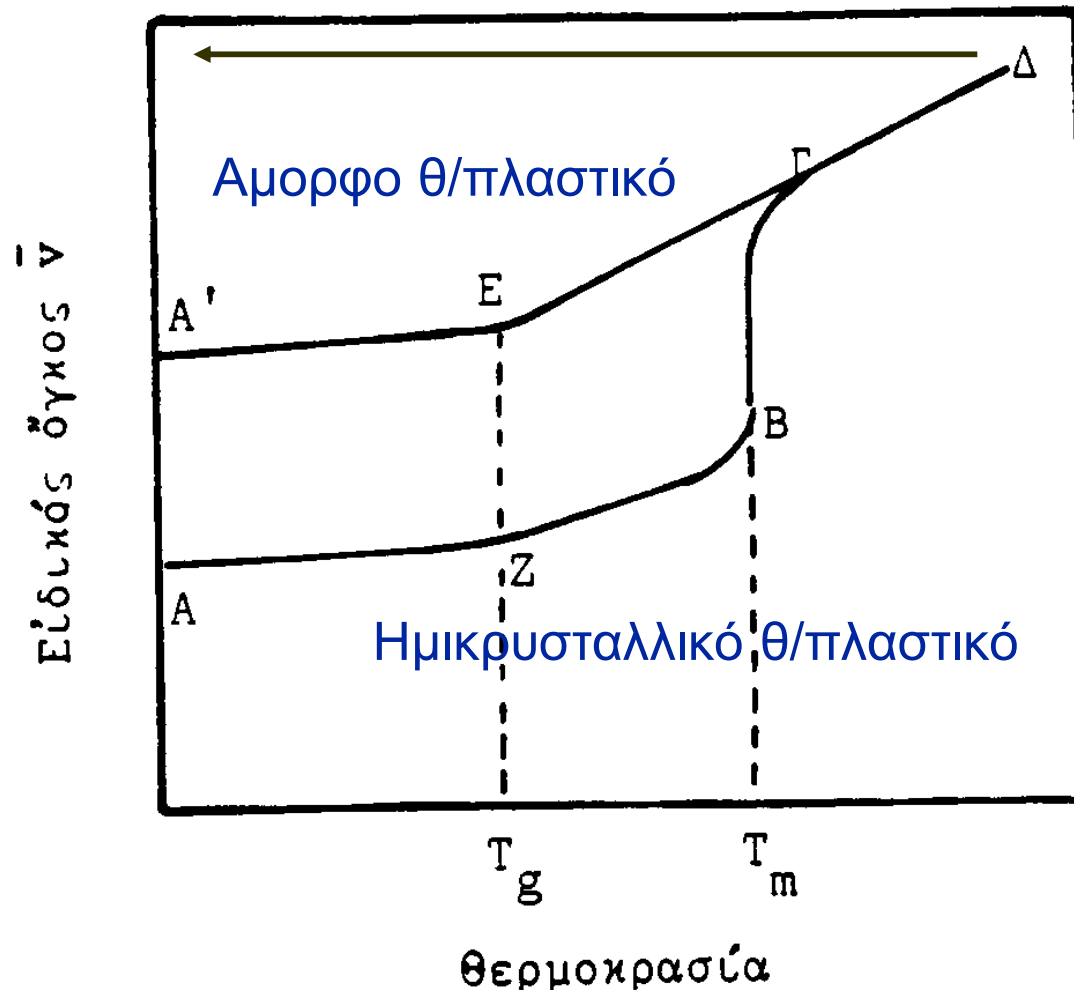
Μοριακές κινήσεις κάτω από την T_g

- Α'Ε: Άμορφο στερεό. Μικρές ταλαντώσεις. Με αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνουν οι μέσες διαμοριακές αποστάσεις. Μικρή αύξηση του ειδικού όγκου
- ΑΖ: Ημικρυσταλλικό πολυμερές: Ο ειδικός όγκος είναι μικρότερος γιατί μεγάλη πυκνότητα μάζας συγκεντρώνεται σε ημικρυσταλλικές περιοχές. Με αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνουν οι μέσες ταλαντώσεις και οι διαμοριακές αποστάσεις στα άμορφα τμήματα. Μικρή αύξηση του ειδικού όγκου



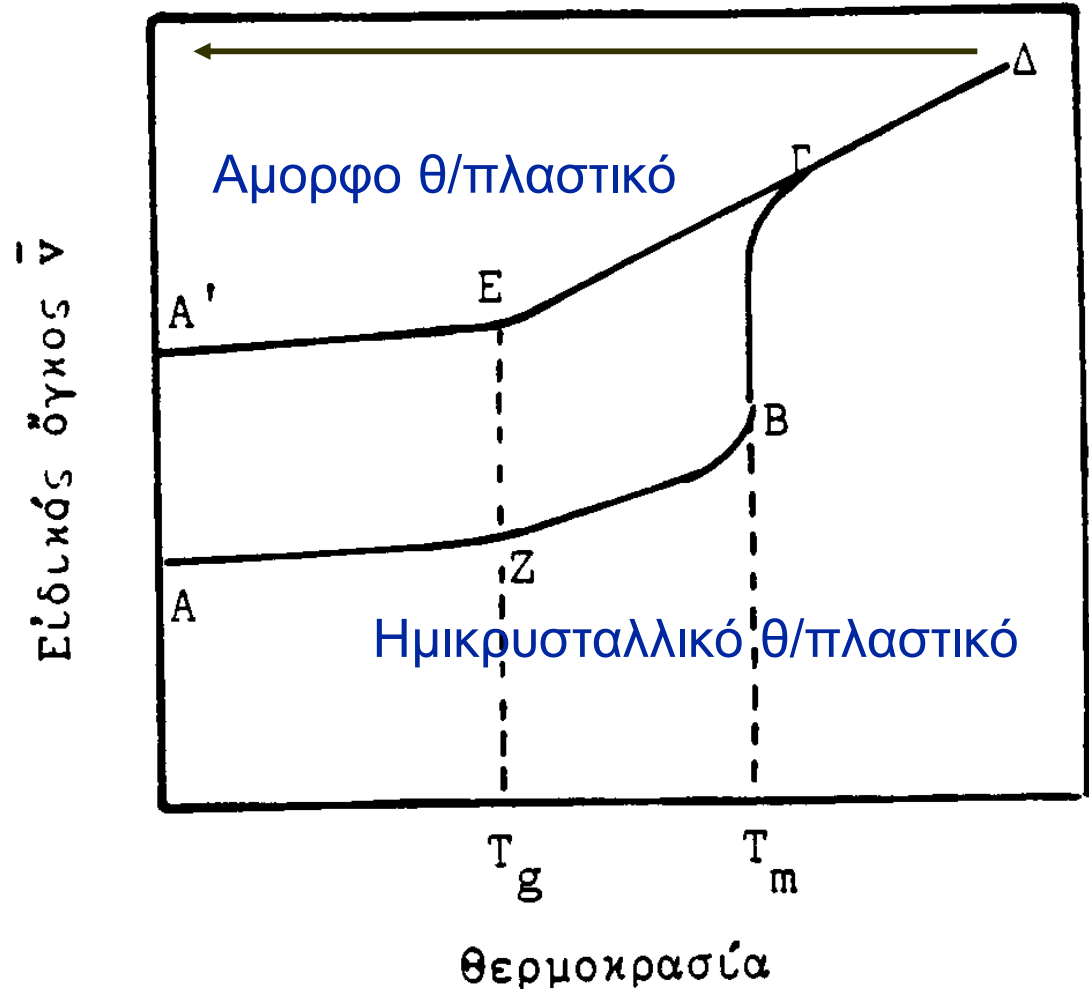
Μοριακές κινήσεις μεταξύ T_g - T_m

- ΕΓ: Άμορφο στερεό. Απότομη μετατροπή των μοριακών κινήσεων σε στροφικές – μεταφορικές. Απότομη απομάκρυνση των μορίων-αύξηση του ειδικού όγκου. Με αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνουν οι μέσες διαμοριακές αποστάσεις και ο ειδικός όγκος
- ΖΒ: Ημικρυσταλλικό πολυμερές: μεταβολές στο άμορφο τμήμα, παρόμοια συμπεριφορά αλλά από μικρότερο ειδικό όγκο.



Μοριακές κινήσεις πάνω από την T_m

- ΓΔ: Άμορφο στερεό. Συνέχεια της ΕΓ. Αύξηση του ειδικού όγκου, απομάκρυνση των μορίων, διευκόλυνση της ρευστότητας (ιξώδες ρευστό)
- ΒΓΔ: Ημικρυσταλλικό πολυμερές: Ο ειδικός όγκος αυξάνεται απότομα καθώς οι διαμοριακές δυνάμεις εντός των κρυσταλλικών περιοχών αδυνατίζουν σημαντικά και οι περιοχές μετατρέπονται σταδιακά σε άμορφες. Μετά το Γ ακολουθεί την συμπεριφορά των άμορφων πολυμερών.

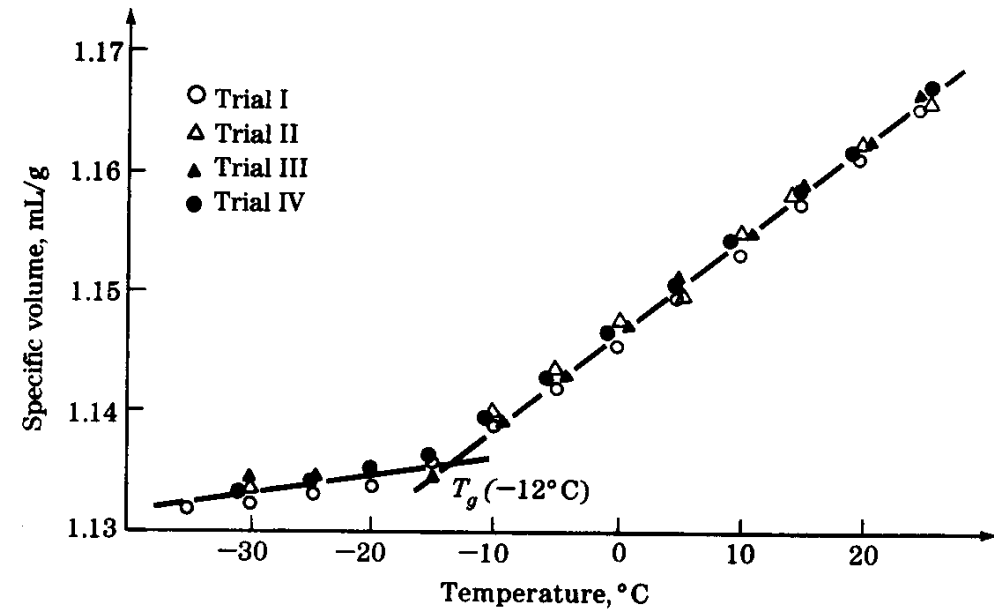


Μετάβαση υάλου

Table 5.1. *Approximate equilibrium melting points of some common polymers*

Polymer	Melting point (°C)
Polyisoprene (<i>cis</i> form)	28
Poly(ethylene oxide)	66
Polyisoprene (<i>trans</i> form)	80
1,2-Polybutadiene (isotactic form)	120
Polyethylene (linear)	135
1,2-Polybutadiene (syndiotactic form)	154
Polypropylene (syndiotactic form)	163
Polyoxymethylene	183
Polypropylene (isotactic form)	187
Poly(vinyl chloride)	212
Polystyrene (isotactic form)	240
Poly(vinyl alcohol)	250
Nylon-6	260
Poly(ethylene terephthalate)	270
Nylon-6,6	270
Polytetrafluoroethylene	332
Polyacrylonitrile (syndiotactic)	341

Polyethylene	-110
Polypropylene	-18
Polyvinyl acetate	29
Polyvinyl chloride	82
Polystyrene	75-100
Polymethyl methacrylate	72



Βαθμός κρυσταλλικότητας

- Τα πολυμερή, σε θεώρηση κλίμακας ολόκληρων αλυσίδων, αποτελούνται από άμορφες ή ημικρυσταλλικές δομές
- Το μήκος των κρυσταλλικών δομών είναι πολύ μικρότερο (<100) του μέσου μήκους των μοριακών αλυσίδων. Π.χ 300 nm-3000nm
- Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει την κατ'όγκον (ή κατά μάζα) αναλογία των κρυσταλλικών περιοχών προς το σύνολο του πολυμερούς
- $X_u = V_c / (V_c + V_a)$, $X_m = M_c / (M_c + M_a)$, $X_m = X_u \cdot \rho_c / \rho_s$

Μηχανική συμπεριφορά πολυμερών

Μηχανική συμπεριφορά ισότροπων στερεών

Μηχανικές σταθερές

- Μέτρο ελαστικότητας (Young): $\sigma = E \cdot \varepsilon$
- Λόγος Poisson: $\nu = \varepsilon_{\text{καθ}} / \varepsilon$
- Μέτρο συμπίεσης (Bulk modulus):
 $-1/K = (1/V) \cdot (dV/dP)$
- $K = E / (3 \cdot (1 - 2\nu))$
- Μέτρο διάτμησης $G = \sigma / \theta$
- $G = E / (3 \cdot (1 + \nu))$
- Αν $K \gg E$ το στερεό θεωρείται ασυμπίεστο
Τότε $E/K = 0$, $\nu = 1/2$, $G = E/3$

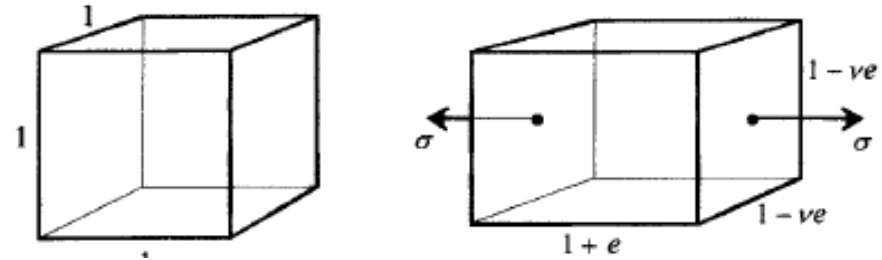
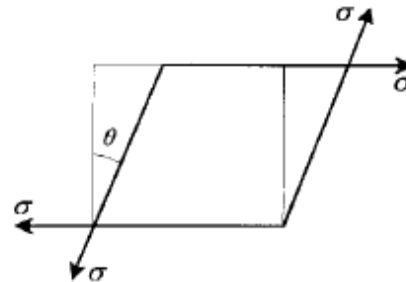


Fig. 6.3 A unit cube before and after applying a tensile stress σ

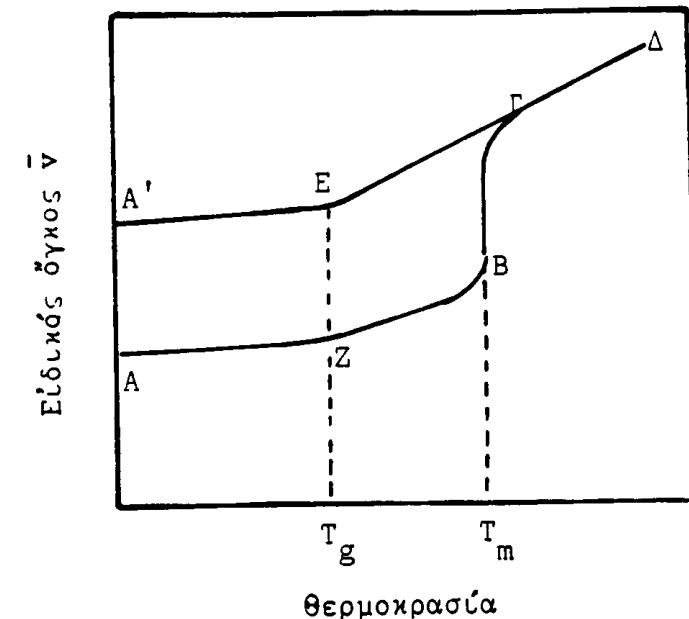


Μηχανική συμπεριφορά ισότροπων πολυμερών

- Μικρές παραμορφώσεις σε πολύ μικρό χρόνο
- Τέσσερις κατηγορίες: Άμορφα ή ημικρυσταλικά πολυμερή πάνω και κάτω από T_g
- Τα άμορφα πολυμερή πάνω από T_g συμπεριφέρονται σαν ρευστά ή σαν ιξωδοελαστικά στερεά (λάστιχα) (επόμενο)
- Τα ημικρυσταλικά πάνω από T_g και κάτω από T_m συμπεριφέρονται σαν σύνθετα υλικά (άμορφα πολυμερή με εγκλείσματα κρυσταλλίτες). Ο βαθμός συμπεριφοράς τους εξαρτάται από τον βαθμό κρυσταλλικότητας
- Κάτω από T_g άμορφα και κρυσταλλικά συμπεριφέρονται σαν στερεά για μικρές παραμορφώσεις

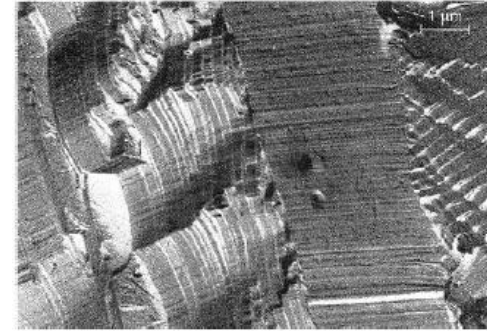
Table 6.1. Small-strain elastic properties of polymers compared with other materials (E , ρ and ν at room temperature, all values are approximate)

Material	Crystallinity	E (10^9 Pa)	Density, ρ (10^3 kg m $^{-3}$)	E/ρ (m 2 s $^{-2}$)	Poisson's ratio, ν	T_g (°C)
Lead	} >0.95	16	11.34	1.4	0.43	
Steel		210	7.8	26.9	0.29	
Tungsten		390	19.3	20.2		
Glass	0	72	2.6	27.7	0.22	
Polyethylene						-20
Low density	0.5	0.12	0.91	0.13	0.5	
High density	0.8	0.58	0.95	0.6		
Polypropylene	0.5	1.4	0.9	1.6		-10
Poly(ethylene terephthalate)	0-0.5	2.2	1.3	1.7	0.4	80-120
Nylon-6,6	0.1-0.6	3.3	1.1	3.0	0.33	50
Poly(vinyl chloride)	0.1	3	1.38	2.2	0.38	82
Polystyrene (atactic)		3.3	1.06	3.1	0.33	100
Poly(methyl methacrylate) (atactic)		3.3	1.19	2.8	0.38	105

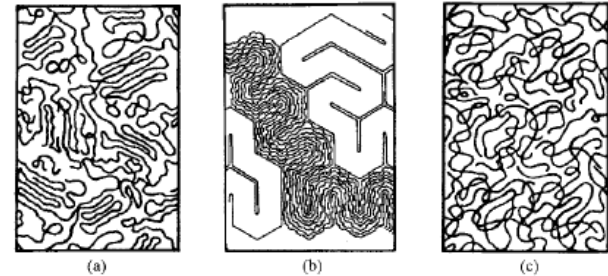


Μοντέλα άμορφων περιοχών

- Πειράματα με την βοήθεια small angle x-Ray και neutron scattering έδειξαν ότι οι προβλεπόμενες διαφορές στην πυκνότητα σε σχέση με την θερμοκρασία πλησιάζουν την συμπεριφορά (c). Τα υπόλοιπα μοντέλα υπερεκτιμούν.



SEM PCTFE



Μοντέλα διάταξης κρυσταλικών και άμορφων περιοχών

Μηχανική συμπεριφορά πολυμερών

- Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών εκφράζει την κινητικότητα των αλυσίδων μακρομορίων υπό την επίδραση δύναμης σε ορισμένη θερμοκρασία
- Η κλίση των καμπυλών στα διαγράμματα σ/ϵ (μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young) εξαρτάται από την ευκολία επιμήκυνσης (σε πείραμα εφελκυσμού) ή ανάλογης μετατόπισης σε διαφορετικές φορτίσεις (θλιπτικές, καμπτικές, στροφικές καταπονήσεις κ.λ.π.)
- Η ευκολία μετατοπίσεων των μακρομορίων εξαρτάται:
 1. Από τη στερεοδομή των μακρομορίων
 2. Από το είδος και την ένταση των διαμοριακών δυνάμεων
 3. Από τη θερμοκρασία
 4. Από την ύπαρξη ή όχι κρυσταλλικών περιοχών

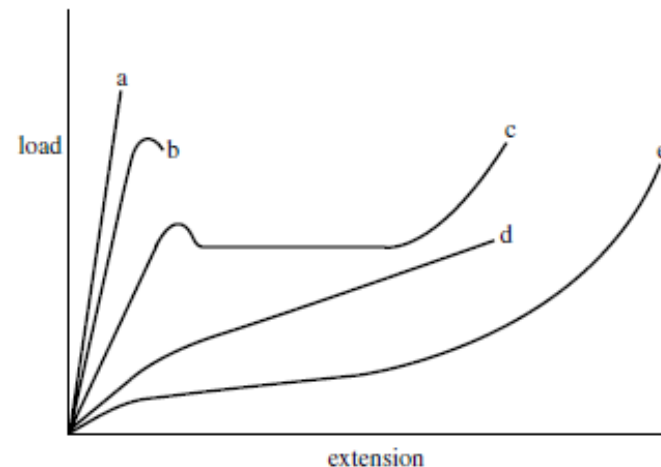
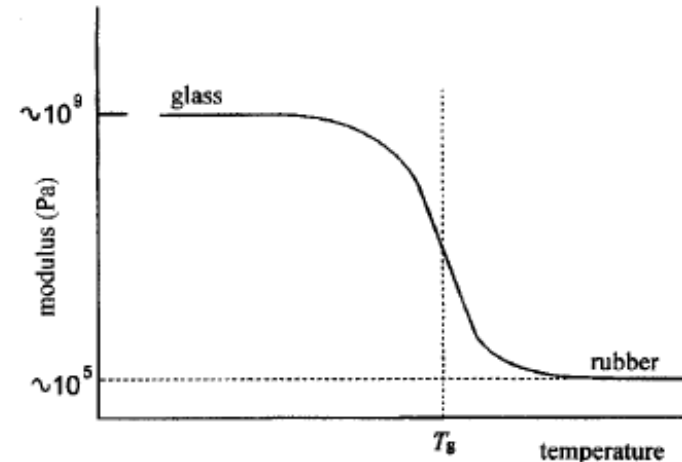


Fig. 6.2 Possible forms of the load–extension curve for a polymer: (a) low extensibility followed by brittle fracture; (b) localised yielding followed by fracture, (c) necking and cold drawing, (d) homogeneous deformation with indistinct yield and (e) rubber-like behaviour.

Μηχανική συμπεριφορά πολυμερών

Table 13.2 Typical Mechanical Properties of Selected Polymers

Polymer	Poisson Ratio	Elastic Modulus (10 ³ psi)	Yield Strength (10 ³ psi)	Ultimate Strength (10 ³ psi)	Elongation to Fracture (%)
Polypropylene	0.32	1.5–2.25	3.4	3.5–5.5	200–600
Polystyrene	0.33	4–5	—	5.5–8	1–2.5
Poly(methylmethacrylate)	0.33	3.5–5	7–9	7–10	2–10
Polyethylene (LDPE)	0.38	0.2–0.4	1–2	1.5–2.5	400–700
Polycarbonate	0.37	3.5	8–10	8–10	60–120
Poly(vinyl chloride (PVC), rigid)	0.40	3–6	8–10	6–11	5–60
Polytetrafluoroethylene	0.45	0.6	1.5–2	2–4	100–350

From Fried, J.R., *Plast. Eng.*, 38(7), 27, 1982. With permission.

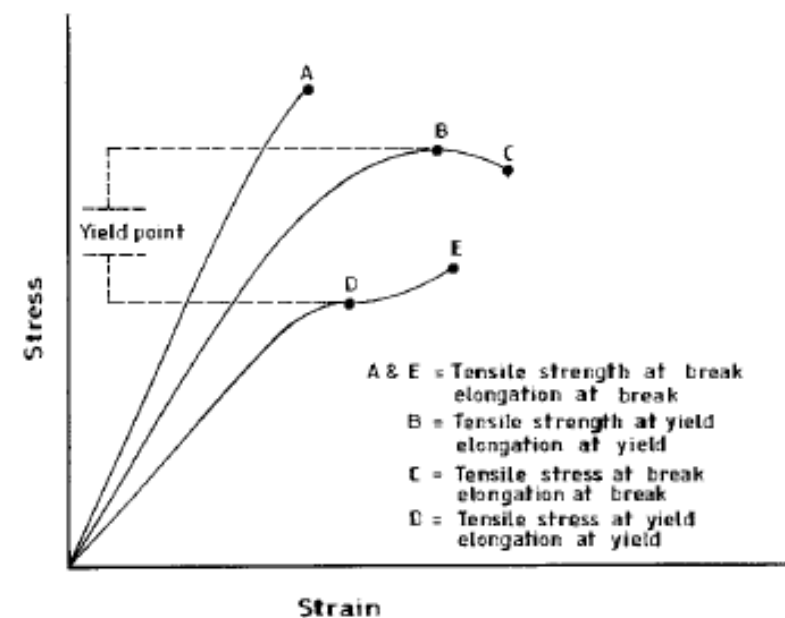
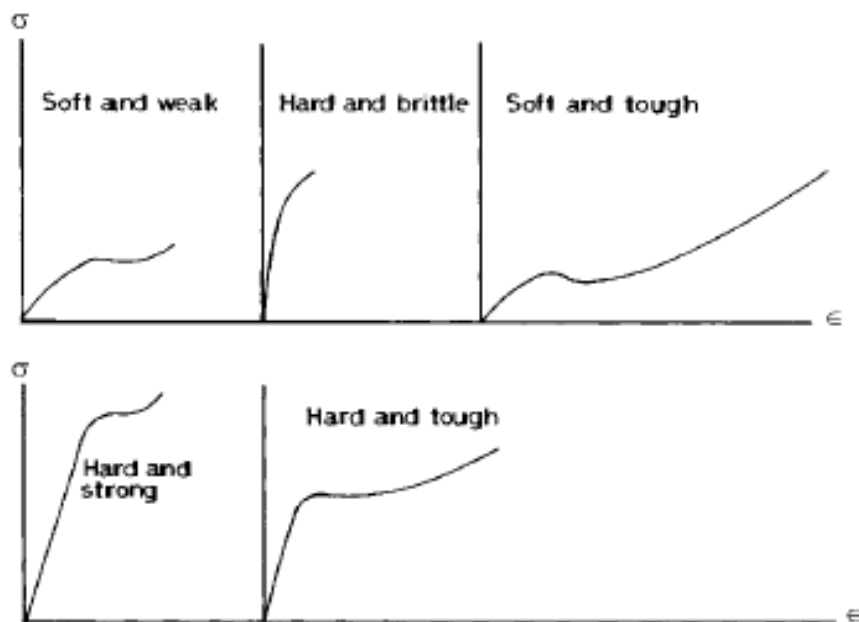


Figure 13.13 Engineering data from stress-strain tests.

Μηχανική συμπεριφορά πολυμερών



Τυπικά διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης από στατικές δοκιμές σε εφελκυσμό διαφόρων πολυμερών

- Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών εκφράζει την κινητικότητα των αλυσίδων μακρομορίων υπό την επίδραση δύναμης σε ορισμένη θερμοκρασία
- Η κλίση των καμπυλών στα διαγράμματα σ/ϵ (μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young) εξαρτάται από την ευκολία επιμήκυνσης (σε πείραμα εφελκυσμού) ή ανάλογης μετατόπισης σε διαφορετικές φορτίσεις