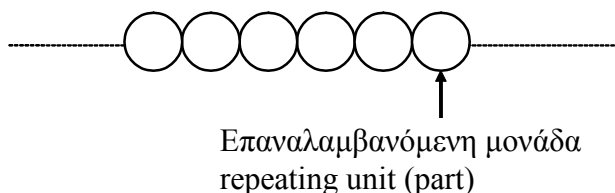


CHAPTER 0

0. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η λέξη πολυμερές (*polymer*) προέρχεται από την ελληνική λέξη που σημαίνει πολλά μέρη (many parts). Πολυμερή, π.χ. πλαστικά και ελαστικά (rubbers), είναι υλικά των οποίων τα μόρια σχηματίζουν μεγάλες αλυσίδες.



Για παράδειγμα, η επαναλαμβανόμενη μονάδα για το πολυαιθυλένιο (polyethylene's repeating unit) είναι το $-CH_2$ και το άκρο του μορίου και στις δύο πλευρές είναι $-CH_3$.

Η λέξη πλαστικά συνήθως σημαίνει υλικά:

- που έχουν χαμηλή αντοχή (strength) και σκληρότητα (stiffness)
- που έχουν περιορισμένη θερμοκρασιακή δυνατότητα (temperature limitations)
- που υπό την επίδραση δύναμης, παραμορφώνονται συνεχώς (deform continuously) (i.e. "creep"- βαθμιαία παραμόρφωση λόγω τάνυσης)

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι σίγουρα ελαττώματα όταν τα πλαστικά συγκριθούν με συμβατικά υλικά όπως μέταλλα, ξύλα ή κεραμικά. Όμως, γιατί χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε αυξανόμενη κλίμακα, ενώ η κατανάλωση σιδήρου ελαττώνεται? Το 1981 η ογκομετρική κατανάλωση των πλαστικών υπερκέρασε αυτή του σιδήρου (!), περίπου $20 \times 10^6 \text{ m}^3$ ανά χρόνο, με τη διαφορά συνεχώς να αυξάνεται.

Παρακάτω παρατίθενται μερικά από τα προτερήματα των πλαστικών:

- τα πλαστικά διαμορφώνονται/πλάθονται εύκολα σε πολυσύνθετα σχήματα με ελάχιστο κόστος και τελική επεξεργασία (minimum fabrication and finishing).
- Τα πλαστικά έχουν χαμηλές πυκνότητες π.χ. προϊόντα με χαμηλό βάρος,

- τα πλαστικά είναι καλοί θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτήρες,
- τα πλαστικά έχουν μερικές ειδικές ιδιότητες, π.χ. μερικά είναι εύκαμπτα (flexible) και άλλα διαφανή (transparent).

Νέα είδη πολυμερών όπως τα πολυσύνθετα πλαστικά ενισχυμένα με ίνες (fiber-reinforced composites) επιδεικνύουν ενισχυμένες ιδιότητες (high performance) και μακροβιότητα (long service life). Χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε εφαρμογές αεροναυπηγικής, π.χ. το μαχητικό Stealth fighter-bomber είναι φτιαγμένο κατά 65% από πολυσύνθετα πλαστικά υλικά. Επίσης το περίπου 3% του ολικού βάρους του Boeing 767 είναι φτιαγμένο από πολυσύνθετα υλικά, ενώ στο Boeing 777 περίπου το 10% αποτελείται από πολυσύνθετα υλικά.

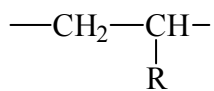
- Πολυμερή και πολυσύνθετα πολυμερή υψηλών προδιαγραφών και μηχανικής πιστότητας είναι προφανώς ακριβά.
- Χρησιμοποιούνται για την κατασκευή λίγων ανταλλακτικών σε εφαρμογές αεροναυπηγικής (**aerospace** applications).
- Μεγαλύτερη έμφαση δίνεται τελευταία σε εφαρμογές αυτοκινητοβιομηχανίας (**automotive** applications). Μπορούμε να παράγουμε πολλά ανταλλακτικά σε μεγάλους ρυθμούς παραγωγής με χαμηλό κόστος αλλά προϊόντα με υψηλές προδιαγραφές και μακροβιότητα.

0.1. ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ (POLYMER STRUCTURE)

Στην απλούστερη περίπτωση, ένα πολυμερές αποτελείται από μία απλή επαναλαμβανόμενη μονάδα (simple repeating unit), που όλες μαζί σχηματίζουν μία γραμμική αλυσίδα:

..... A A A A A A A A A A

Ο πιο απλός τύπος γραμμικών πολυμερών είναι τα βινυλικά πολυμερή (vinyl polymers).



Εάν $\text{R} \Rightarrow \text{H}$ > POLYETHYLENE (PE)

R => CH₃ > POLYPROPYLENE (PP)

R =>  (phenyl) > POLYSTYRENE (PS)

R => Cl > POLYVINYL-CHLORIDE (PVC)

Οι αλυσίδες πολυμερών μπορεί να έχουν διαφορετική δομή, όπως γραμμικά (linear) ή πολυκλαδικά (branched) πολυμερή (βλέπε Σχήμα 0-1):

(a) ΓΡΑΜΜΙΚΑ (LINEAR)

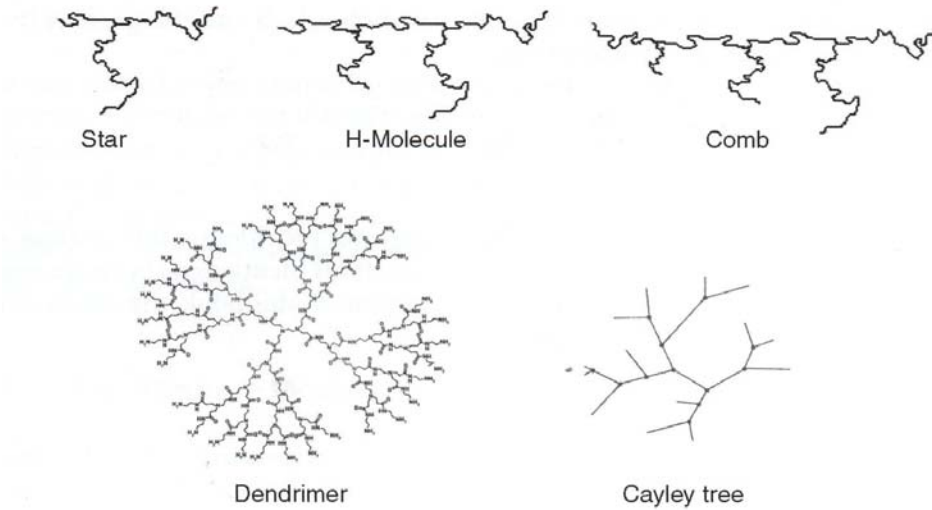
- A A A A A A A A A A A A -

(b) ΠΟΛΥΚΛΑΔΙΚΑ (BRANCHED)

```

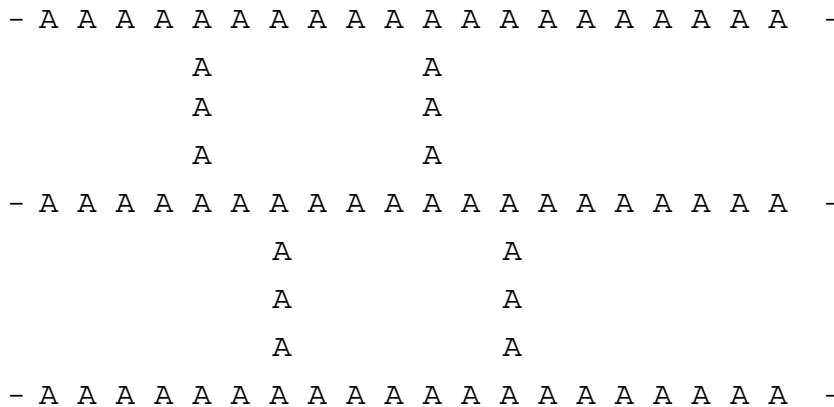
- A A A A A A A A A A A A A A -
  A  A          A  A          A
  A  A          A  A          A
      A          A              A
      A A A A A
          A
  
```

Οι διακλαδώσεις μπορεί να είναι είτε μικρές ή μεγάλες και μπορεί να έχουν και επί πλέον διακλαδώσεις (δενδριτική δομή - dendritic structure). Μία ειδική περίπτωση δομής είναι η δομή Cayley (*n*-Cayley tree), όπου το κάθε σημείο διακλάδωσης έχει *n* διακλαδώσεις, και η δομή του επαναλαμβάνεται πολλαπλές φορές (propagated multiple generations). Μία παράμετρος που περιγράφει το επίπεδο διακλάδωσης (level of branching) είναι η συχνότητα διακλάδωσης (branching frequency), λ , που είναι ο μέσος αριθμός σημείων διακλάδωσης ανά 1000 άτομα άνθρακα της αλυσίδας (backbone carbon atoms).



Σχήμα 0-1: Διάφορες δομές διακλάδωσης (branched structures)

(c) ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΜΕΝΗ ΔΟΜΗ (CROSS-LINKED)



Η δομή αυτή είναι ικανή να σχηματίσει ένα τρισδιάστατο δίκτυο (3-D network structure), π.χ. όπως το βουλκανισμένο/ενθειωμένο ελαστικό/καουτσούκ (vulcanized rubber). Τα πολυμερή με διασταυρωμένη δομή δεν ρέουν και είναι βασικά σκληρά στερεά.

0.1.1. ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (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: ισοτακτικότητα (*isotactic*), συνδιοτακτικότητα (*syndiotactic*) και 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 καταναμημένα κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (*Bernoulian or Markov chain*). Το Σχήμα 0-2 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.

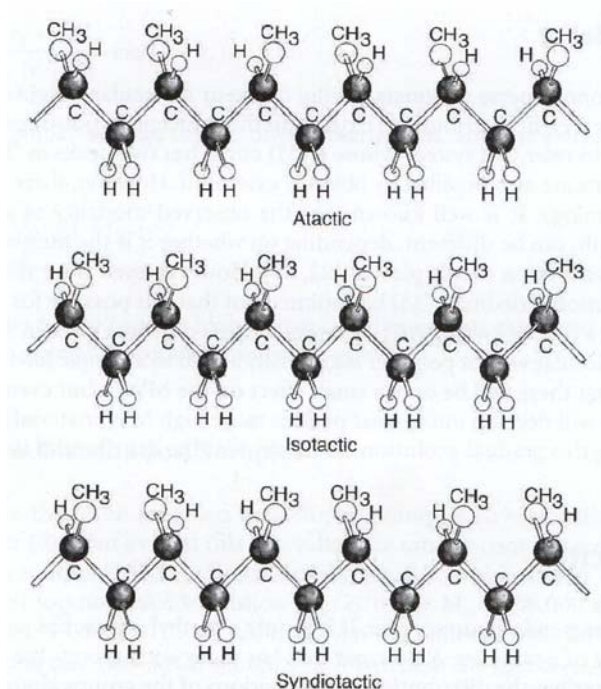


Figure 0-2. Διαφορετικές τακτικότητες πολυπροπυλενίου.

0.1.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ (CRYSTALLINITY)

Το Σχήμα 0-3 παρουσιάζει ένα απλό μοντέλο ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς. Το στερεό απαρτίζεται από ένα οικείο μίγμα ιεραρχημένων κρυσταλλικών περιοχών (ordered crystals) και τυχαίως δομημένων αμόρφων περιοχών (amorphous regions). Το μήκος των μορίων είναι σημαντικά πιο μεγάλο από το μήκος των κρυστάλλων. Ένα μόριο περνάει πολλές φορές διαμέσου των κρυστάλλων και των αμόρφων περιοχών. Η ακεραιότητα του διαφασικού στερεού διατηρείται (οφείλεται) από την παρουσία αυτών των μεγάλων μορίων.



Σχήμα 0-3. Η δομή ενός ημι-κρυσταλλικού πολυμερούς (semi-crystalline)

0.2. ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ (POLYMER TYPES)

ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ (THERMOPLASTICS): Μπορούν να τηχθούν με την παροχή θερμότητας και να στερεοποιηθούν με ψύξη πολλές φορές (PS, PE, PVC, LLDPE, HDPE).

ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ (THERMOSETS): Στην υγρή τους κατάσταση αποτελούνται από μεγάλα μόρια έτοιμα να αντιδράσουν. Σκληραίνουν με παροχή θερμότητας και άσκηση πίεσης. Η σκλήρυνση οφείλεται στη διασταύρωση των μακρομορίων (**cross-linking**). Δεν μπορούν να μαλακώσουν, π.χ. να επανακτήσουν την ρευστότητα τους. Παραδείγματα είναι η φαινολική φορμαλδεΰδη (phenol formaldehyde), εποξειδικές ρητίνες (epoxies) και τα περισσότερα πολυουρεθάνια (polyurethanes).

ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΗ (ELASTOMERS): Αυτά έχουν δασταυρωμένες δομές (cross-linked network structures) με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης (deformability), δυνατότητα ανάκτησης αρχικής μορφής (complete recoverability) που οφείλεται στον υψηλό βαθμό ευκαμψίας (flexibility) και πυκνότητας εμπλοκής (entanglement density) των μοριακών αλυσίδων (π.χ. φυσικό καουτσούκ (natural rubber) όπου τα μόρια είναι διασταυρωμένα (cross-linked) μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς). => ελαστικά (RUBBERS).

Τα θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα λέγονται συνήθως πλαστικά (plastics). Τα πλαστικά σπάνια χρησιμοποιούνται σε καθαρή μορφή. Αναμιγνύονται (compounded) με άλλα υλικά με μηχανική μίξη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία τήξης και διαθέτονται σε μορφή σβόλων (pellets), κόκκων (granules), σκόνης (powder), φολίδων (flakes) ή σε μορφή διαλυμάτων.

Συνδυασμοί περιλαμβάνουν: Πρόσθετα (additives), πληρωτικά υλικά (fillers) ή ενισχύσεις (reinforcements) και άλλα πολυμερή (μίγματα).

Πρόσθετα (additives) περιλαμβάνουν:

- Χρωστικές ουσίες (colorants)
- Αργοκαυστικές ουσίες (flame retardants)
- Σταθεροποιητικά (stabilizers) – για να αποτρέψουν επιδράσεις από το ηλιακό φως, τη θερμότητα και άλλους περιβαλλοντολογικούς παράγοντες.
- Λιπαντικά (lubricants) – για να μειώσουν το ιξώδες και να βελτιώσουν την μορφοποίηση (formability)
- Βοηθήματα διεργασιών (processing aids) για να απαλείψουν διάφορες αστάθειες και να αυξήσουν τον ρυθμό παραγωγής.

Πληρωτικά υλικά περιλαμβάνουν (fillers): ανόργανα υλικά που έχουν σκοπό είτε να μειώσουν την ποσότητα χρήσης του πολυμερούς ή να ενισχύσουν τις μηχανικές ιδιότητες.

Ενισχύσεις (reinforcements) μπορεί να είναι ίνες γυαλιού ή άνθρακα (glass or carbon fibers) για να αυξήσουν την αντοχή (strength) και σκληρότητα (stiffness).

0.3. ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (GLASS TRANSITION) ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (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 (3-D ordered arrays). Τήκονται σε μια ειδική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης, T_m . Μία εμπειρική σχέση για τις δύο θερμοκρασίες μετάπτωσης είναι: $T_g/T_m=0.6$.

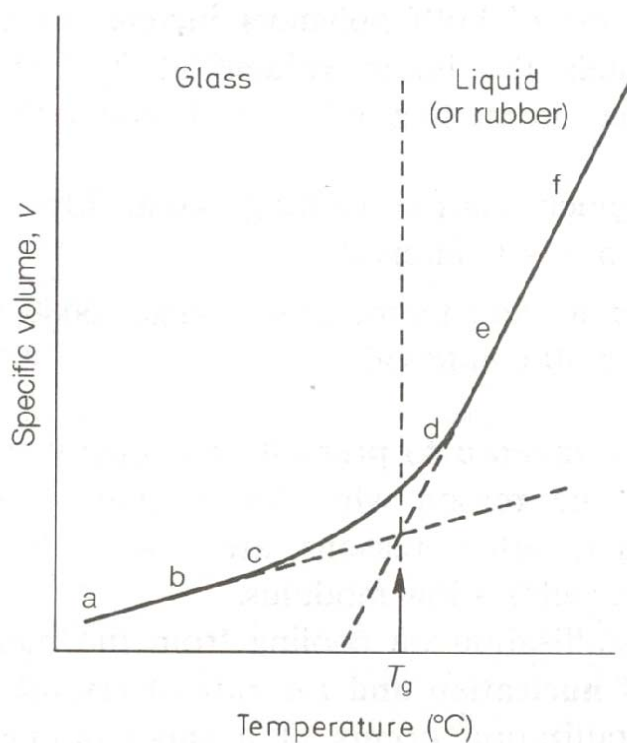
Αυξημένη κρυσταλλικότητα σε ένα πολυμερές σχετίζεται με αυξημένη αντοχή (strength) και μειωμένη διαφάνεια (transparency). Τα περισσότερα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή (opaque) λόγω της παρουσίας των κρυστάλλων.

- 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 0-1. Το T_g υπολογίζεται από πειραματικές παρατηρήσεις όγκου-θερμοκρασίας με ψύξη. Το Σχήμα 0-4 απεικονίζει την μέθοδο όπου ο ρυθμός διαστολής όγκου αυξάνεται με την θερμοκρασία γύρω από το T_g .

Πίνακας 0-1. Οι θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων κοινών πολυμερών

Πολυμερές	T_g °C	T_m °C	Συνήθη Εύρη Θερμοκρασιών Μορφοποίησης °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

**Σχήμα 0-4.** Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπολογίζεται από πείραμα όπου ο ειδικός όγκος (specific volume) μετριέται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας υπό αργή ψύξη.

0.4. ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

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:
$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

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:

$$w_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} = \frac{n_i M_i}{W} = \frac{\text{weight of } M_i}{\text{total weight}}$$

$$n_i M_i = W w_i$$

Ετσι,
$$n_i = W \frac{w_i}{M_i}$$

Και ο ορισμός του M_n γίνεται:

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

Άλλοι ορισμοί μέσων μοριακών βαρών είναι:

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

Αυτό είναι το **μοριακό βαρος μέσου βάρους (weight-average)**.

$$M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

Αυτό είναι το **μοριακό βαρος μέσου z (z-average)**.

$$M_{z+1} = \frac{\sum n_i M_i^4}{\sum n_i M_i^3} = \frac{\sum w_i M_i^3}{\sum w_i M_i^2}$$

Αυτό είναι το **μοριακό βαρος z+1 (z+1 – average)**.

Παράδειγμα: Θεωρούμε ένα πολυμερές στο οποίο 99% του βάρους του είναι υλικό με $M=20,000$ και 1% με $M=10^9$. Υπολόγισε τα M_n , M_w , M_z and M_{z+1} .

Λύση:

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} = \frac{1}{\frac{0.99}{20,000} + \frac{0.01}{10^9}} = 20,202$$

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{0.99 \times 20,000 + 0.01 \times 10^9}{1} \cong 10^7$$

$$M_z = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i} = \frac{0.99 \times 20,000^2 + 0.01 \times 10^9}{10^7} \cong 10^9$$

$$M_{z+1} = \frac{\sum w_i M_i^3}{\sum w_i M_i^2} = \frac{0.99 \times 20,000^3 + 0.01 \times 10^{27}}{0.99 \times 20,000^2 + 0.01 \times 10^{18}} \cong 10^9$$

Για την πιο πιθανή κατανομή (most probable, Gaussian)

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

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

$$M_n = M_w / 2 = M_z / 3 = M_{z+1} / 4$$

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), η , του πολυμερούς χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τα μοριακά βάρη

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

η = ιξώδες διαλύματος

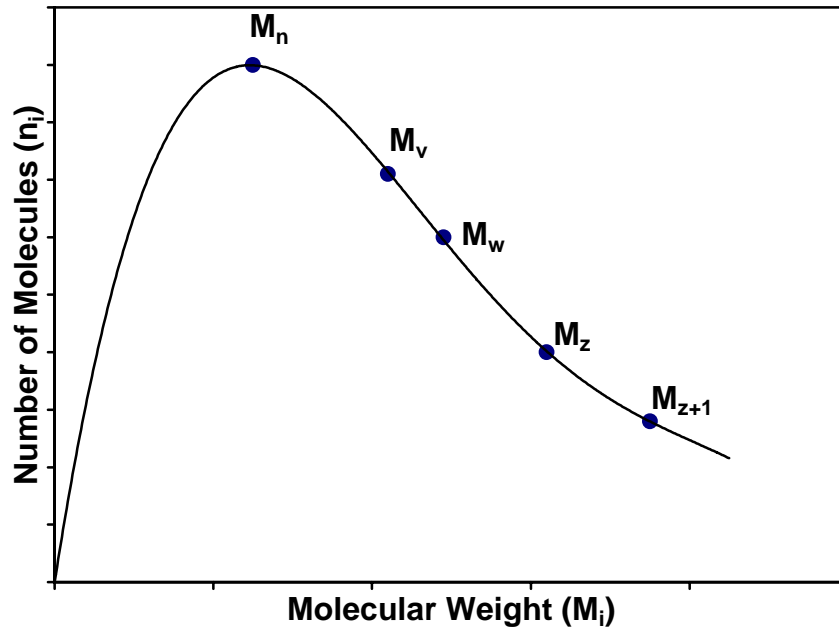
η_0 = ιξώδες διαλύτη

C = συγκέντρωση

K, α = εμπειρικές σταθερές διαθέσιμες σε βιβλία

M_u = μέσο μοριακό βάρος ιξώδους (viscosity-average molecular weight)

Το Σχήμα 0-5 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). Για παράδειγμα βλ. Dealy and Larson (2006) για μία λεπτομερή αναφορά στο φυσικό ιξώδες και την επίδραση της μοριακής δομής στο ιξώδες.



Σχήμα 0-5: Μία τυπική καμπύλη κατανομής μοριακού βάρους.

0.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

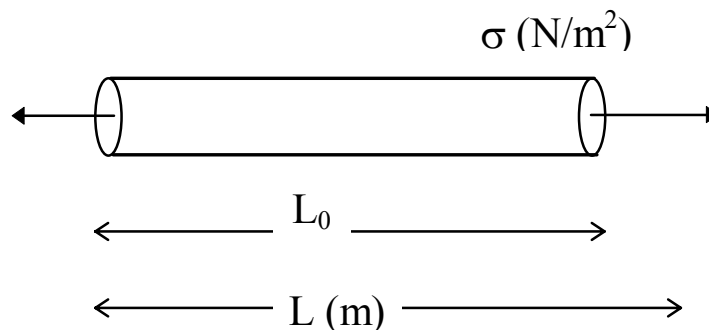
Η πιο γνωστή τεχνική για την μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δοκιμή του εφελκυσμού (**tensile test**). Εάν το πολυμερές συμπεριφέρεται καθαρά ελαστικά, τότε

"τάση σ " \propto "παραμόρφωση ε "

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{Νόμος του Hooke})$$

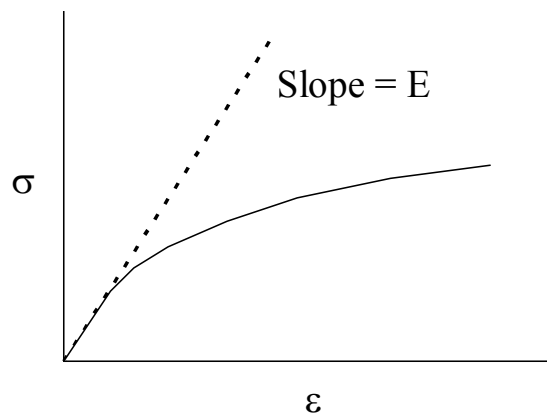
όπου E = μέτρο ελαστικότητας του Young και ε είναι η παραμόρφωση που ορίζεται σαν,

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$



Σχήμα 0-6: Πολυμερικό δείγμα σε εφελκυσμό

Έτσι οι μονάδες για το E είναι $\Rightarrow \text{N/m}^2 = \text{Pa}$. 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.

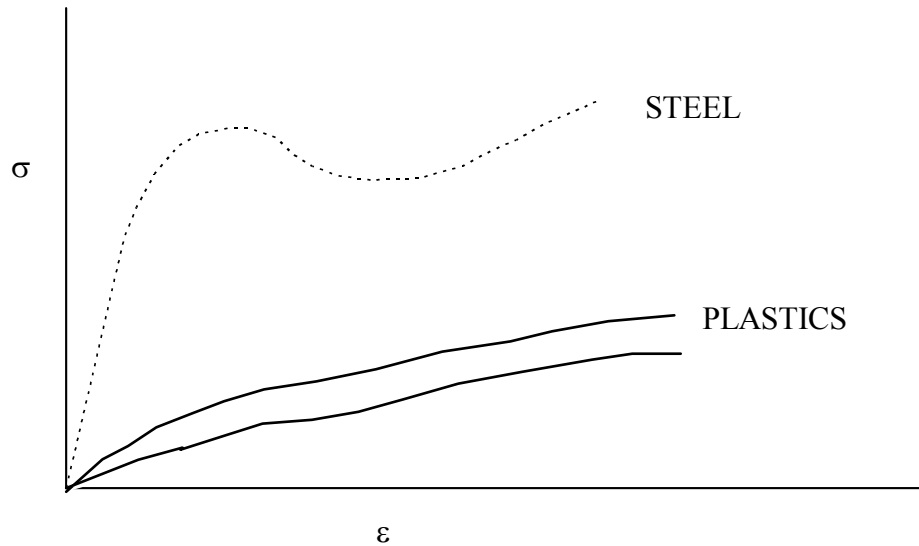


Σχήμα 0-7: Τυπική συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης πολυμερικού δείγματος.

Τυπικές τιμές για το μέτρο εφελκυσμού για πολυμερή δίνονται στον Πίνακα 0-3 σε GigaPascals - GPa (Giga = 10^9).

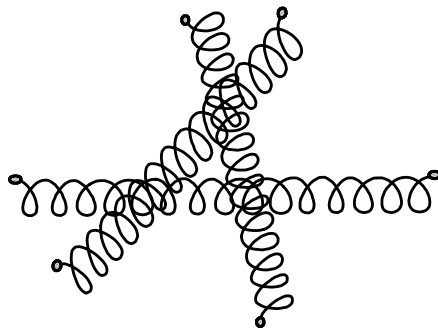
Πίνακας 0-3: Τυπικές τιμές μέτρου εφελκυσμού πολυμερών

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



Σχήμα 0-8: 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 (weak cohesive forces of Van der Waals) μεταξύ των εμπλεκόμενων (entangled) και σπειρωμένων (coiled) μακριών αλυσίδων.



Για να πάρουμε πλαστικά με μεγάλη αντοχή (super-strong plastics) πρέπει να ευθυγραμίσουμε (align) τις πολυμερικές αλυσίδες. Τότε οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα (carbon-carbon bonds) θα προσδώσουν την αντοχή. Απλό νήμα (single-filament) 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) (extrusion and drawing) των ινών (fibers) σε

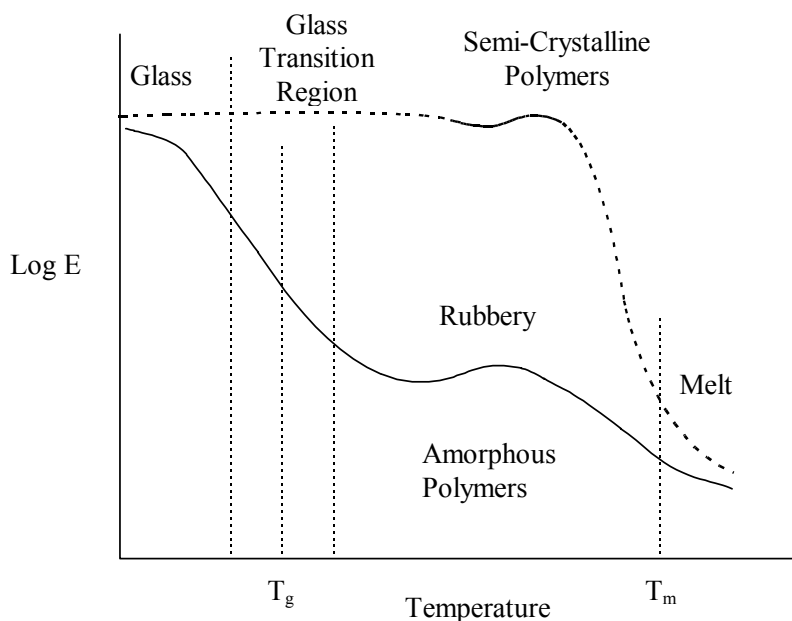
χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες έχουν χαμηλό βαθμό ευκινησίας, και αφού επιμηκυνθούν δεν μπορούν να συρρικνωθούν πάλι (curl up). Ομως η εκβολή σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους.

0.6. ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΣΑΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

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

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

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

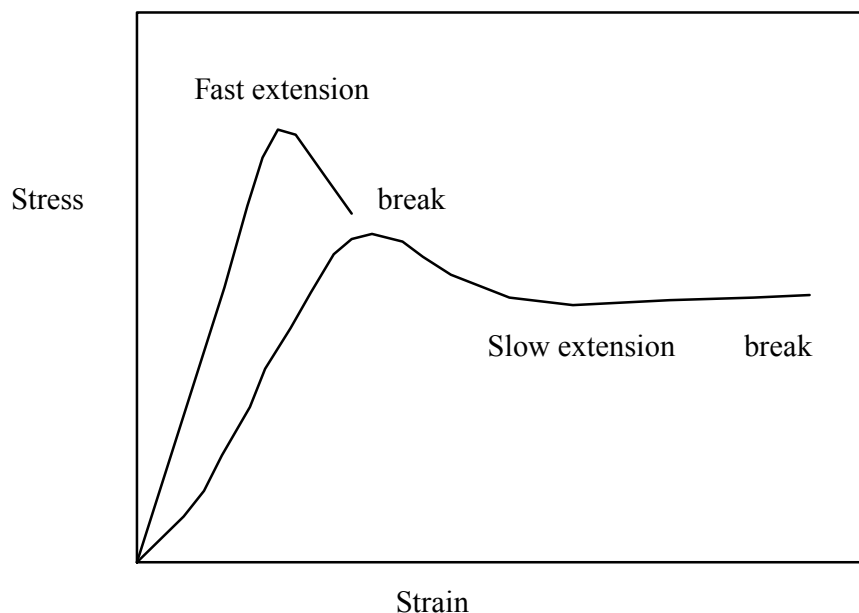


Σχήμα 0-9: Το μέτρο ελαστικότητας σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

- 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 Σχήμα 0-9 δείχνει πέντε περιοχές εξωδοελαστικότητας:
 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 $0.67T_m$.

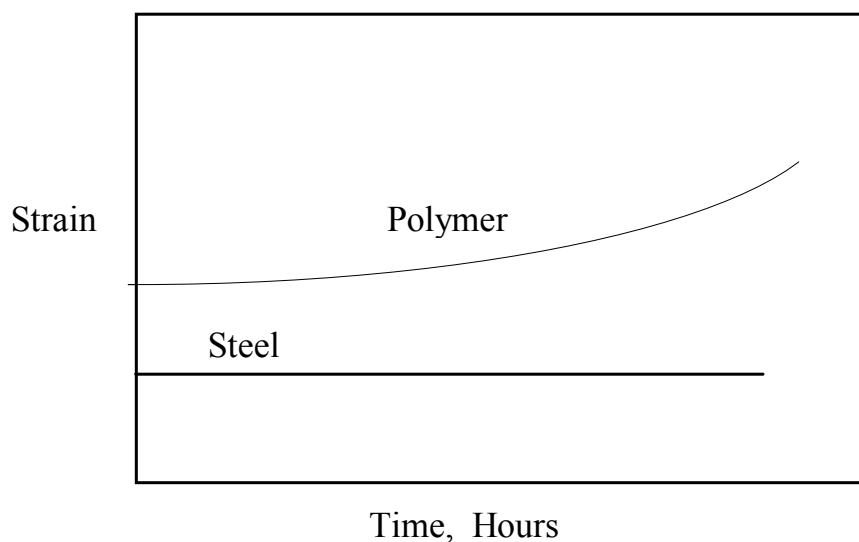
0.7. ΧΡΟΝΙΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ (TIME-DEPENDENCE)

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των στερεών πολυμερών είναι η χρονική εξάρτηση των ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, το PVC έχει μεγάλο μέτρο ελαστικότητας σε μεγάλους ρυθμούς εφελκυσμού (>1 mm/s) ενώ έχει μικρό μέτρο ελαστικότητας σε μικρούς ρυθμούς (<0.05 mm/s).



Σχήμα 0-10: Χρονική εξάρτηση τυπικής συμπεριφοράς τάσης-παραμόρφωσης πολυμερών

Ενώ η δοκιμή του απλού εφέλκυσμού (simple tensile test) είναι αρκετό για σχεδιασμό ανταλλακτικών από σίδηρο, για τα πλαστικά χρειαζόμαστε περισσότερες πληροφορίες, ειδικά για την συμπεριφορά τους σε μεγάλους χρόνους. Κάτω από σταθερή τάση, τα πολυμερή παραμορφώνονται μόνιμα και συνεχώς (“creep”), π.χ. η παραμόρφωση αυξάνεται με τον χρόνο όπως φαίνεται στο Σχήμα 0-11.



Σχήμα 0-11: Συμπεριφορά πολυμερών και σιδήρου σε μεγάλους χρόνους (creep behavior)

Η παραπάνω συμπεριφορά οφείλεται στην αναδιάταξη των μοριακών αλυσίδων υπό την άσκηση τάσεων, π.χ. τα στερεά πολυμερή ρέουν υπό την επίδραση τάσης.

0.8. ΜΕΤΡΟ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ (TENSILE MODULUS) ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ (TENSILE STRENGTH)

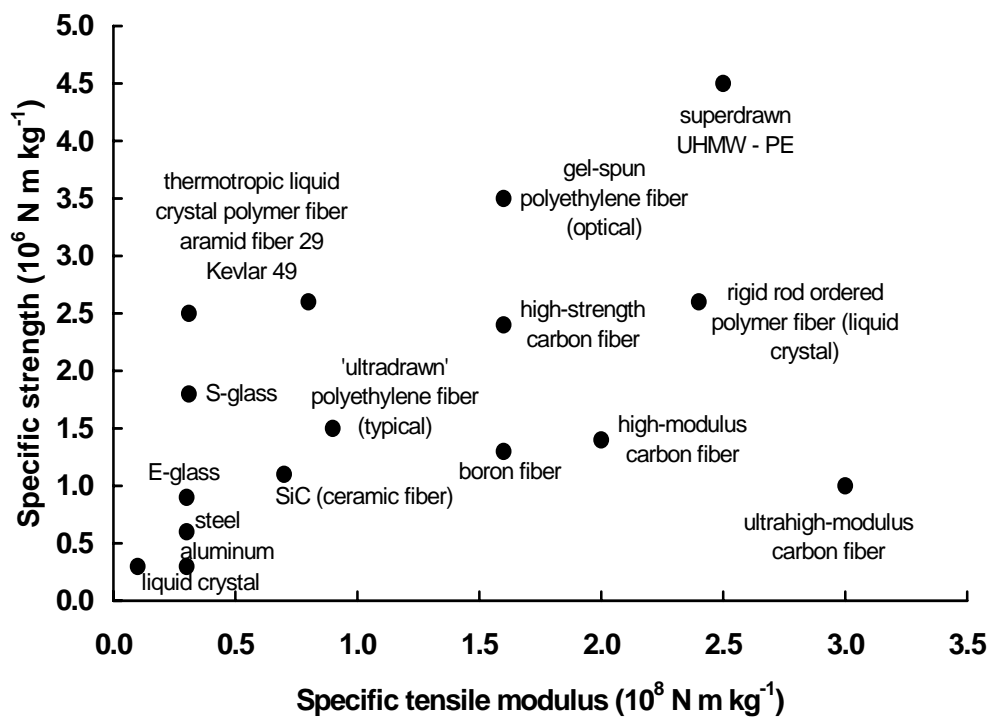
- Το μέτρο εφελκυσμού (tensile modulus), E , υπολογίζεται από την εφαπτόμενη στην αρχή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης.
- Η αντοχή εφελκυσμού (tensile strength) ενός υλικού είναι ο λόγος της δύναμης που ασκείται στο υλικό κατά την στιγμή της ρήξης (rupture) με την αρχική διατμητική επιφάνεια ($\sigma = F/A$).

Για συνηθισμένα πλαστικά:

Μέτρο ελαστικότητας ~ τάξη μεγέθους 1 GPa

Αντοχή εφελκυσμού ~ τάξη μεγέθους 20 MPa

Υπάρχουν διαγράμματα που δείχνουν την αντοχή εφελκυσμού σαν συνάρτηση του μέτρου εφελκυσμού (tensile strength versus tensile modulus). Αυτά τα διαγράμματα χρησιμοποιούνται για σκοπούς ταξινόμησης υλικών. Για σχεδιασμό με πλαστικά, χρειαζόμαστε όχι μόνο την αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο εφελκυσμού αλλά και το μέτρο ευκαμψίας (flexural modulus), αντοχή συμπίεσης (compressive strength), αντοχή πρόσκρουσης (impact strength), και τις χρονικά εξαρτημένες ιδιότητες, όπως η τάνυση (creep).



Σχήμα 0-12: Αντοχή εφελκυσμού σαν συνάρτηση του μέτρου εφελκυσμού πολλών πολυμερών

0.9. ΤΙ ΕΙΝΑΙ ΡΕΟΛΟΓΙΑ (RHEOLOGY)

Η θεωρητική μελέτη πολυμερικών διεργασιών περιλαμβάνει την θεώρηση των εξής εξισώσεων

- Εξίσωση συνεχείας (ισοζύγιο μάζας)
- Εξίσωση ορμής
- Εξίσωση ενέργειας
- Ρεολογική καταστατική εξίσωση

Η τελευταία εξίσωση μας λέει πως ένα υλικό παραμορφώνεται κάτω από την επίδραση δυνάμεων. Για παράδειγμα, ο νόμος του Νεύτωνα για το ιξώδες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ένα Νευτώνειο υγρό, όπως το νερό. Ο νόμος του Hooke είναι ένα άλλο παράδειγμα για καταστατική εξίσωση ενός ιδανικού ελαστικού στερεού. Τα πολυμερή και τα ελαστομερή είναι πιο πολύπλοκα.

Ρεολογία (rheology) είναι η μελέτη της ροής και παραμόρφωσης υλικών κάτω από την άσκηση διαφόρων δυνάμεων (study of flow and deformation of matter).

0.10. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Σ' αυτό το μάθημα θα επικεντρώσουμε την προσοχή μας στην ρεολογία πολυμερών χωρίς αυτό να σημαίνει ότι οι αρχές ρεολογίας που θα συζητήσουμε δεν μπορούν να εφαρμοσθούν σε άλλα υλικά. Η επιστήμη ρεολογίας εφευρέθηκε από τον Eugene Bingham, ένα χημικό κολλοειδών, ο οποίος μελετούσε την συμπεριφορά μερικών νέων υλικών. Βρήκε ότι αυτά τα υλικά συμπεριφέρονται διαφορετικά σε ροή απ' ότι τα αντίστοιχα Νευτώνεια.

Στην πράξη η ρεολογία περιορίζεται στην μελέτη καταστατικών ρεολογικών εξισώσεων. Αυτές είναι εξισώσεις μεταξύ δυνάμεων και μέτρων παραμόρφωσης ή/και ρυθμού παραμόρφωσης.

Η πιο απλή και πιθανά η πρώτη καταστατική εξίσωση είναι η εξίσωση του Hooke για στερεά,

$$\tau = G \gamma$$

όπου τ είναι η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας ή τάση (stress)

γ είναι η σχετική αλλαγή μήκους ή παραμόρφωση ή επιμήκυνση (strain)

G είναι το μέτρο ελαστικότητας (property of a solid)

Για υγρά η απλούστερη καταστατική εξίσωση είναι ο νόμος του Νεύτωνα (Newton's law of viscosity),

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

όπου η είναι το ιξώδες και $\dot{\gamma}$ είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης ή διάτμησης που ορίζεται σαν $\dot{\gamma} \equiv d\gamma / dt$.

Πολλά υλικά συμπεριφέρονται σύμφωνα με αυτούς τους νόμους:

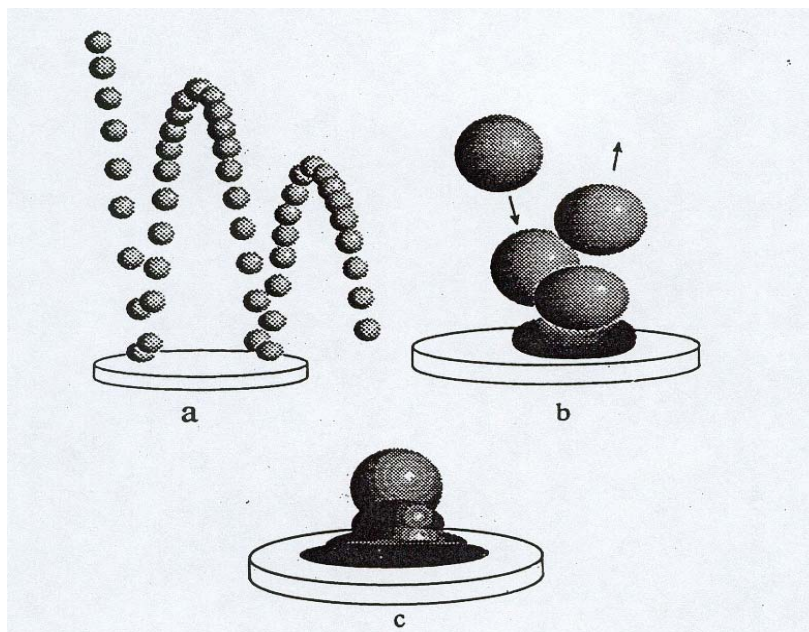
Ο νόμος του Hooke χρησιμοποιείται στην μηχανική στερεών, όπου τα περισσότερα μέταλλα και κεραμικά σε μικρές παραμορφώσεις είναι Χουκιανά (Hookean) στερεά.

Ο νόμος του Νεύτωνα είναι η βάση της μηχανικής ρευστών, όπου τα περισσότερα ρευστά μικρού μοριακού βάρους και τα περισσότερα αέρια είναι Νευτώνεια υγρά.

Πολλά υλικά όπως το αίμα, τα πολυμερή, τα χρώματα και πολλά τρόφιμα συμπεριφέρονται μεταξύ ενός ιδανικού ελαστικού στερεού (Hooke's law) και ενός ιδανικού ιξώδους ρευστού (Newton's law).

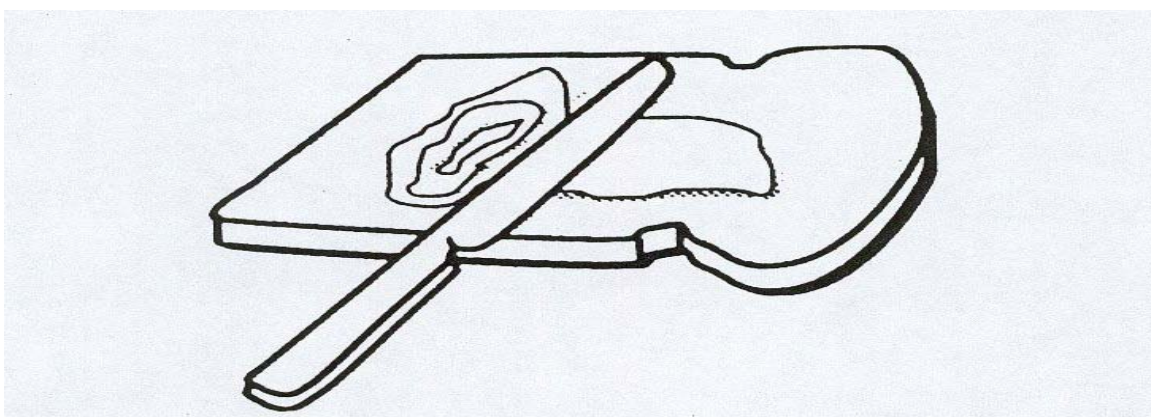
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΗ-ΝΕΥΤΩΝΕΙΑΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ

Το παιχνίδι "silly putty" or "bouncing putty" ("στόκος αναπήδησης"): Όταν ρίχνεται στο πάτωμα αναπηδά σαν ένα ελαστικό σώμα, επειδή βιώνει μία ταχύτατη παραμόρφωση. Αλλά όταν αφεθεί σε μία επιφάνεια για μερικές ώρες ρέει σαν ένα υγρό. Έτσι σε μικρούς χρόνους συμπεριφέρεται σαν ένα Χουκιανό στερεό, αλλά σε μεγάλους χρόνους σαν ένα Νευτώνειο υγρό. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί με την χρήση ενός χρονικά εξαρτημένου μέτρου ελαστικότητας (time dependent modulus), $G(t)$.



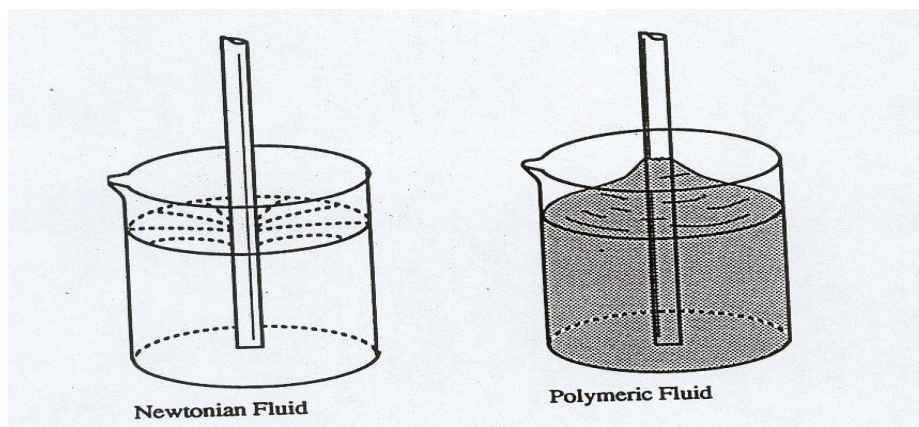
Σχήμα 0.13: Όταν η δύναμη πάνω στο silly putty ασκείται για μικρό χρόνο, το υλικό συμπεριφέρεται σαν στερεό (αναπηδά); όταν η δύναμη ασκείται για μεγάλο χρόνο (ώρες), το υλικό ρέει.

Η συμπεριφορά της μαγιονέζας είναι επίσης μη-Νευτώνεια. Εάν αφεθεί πάνω στο ψωμί η μόνη τάση είναι η βαρύτητα, η οποία δεν μπορεί να προκαλέσει από μόνη της κίνηση. Όμως όταν την αλείψουμε με μαχαίρι, τότε μπορεί να απλωθεί εύκολα. Η μαγιονέζα έχει τάση διαρροής (yield stress), όπως επίσης και ιξώδες που μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης (διατμητική λέπτυνση, shear thinning behaviour - viscosity decreases with shear rate).



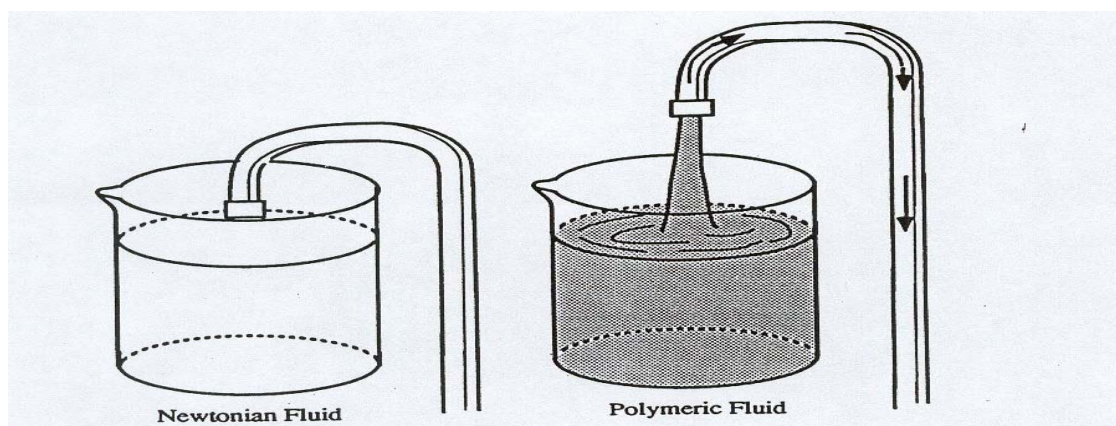
Σχήμα 0-14: Η μαγιονέζα μπορεί εύκολα να απλωθεί με την διατμητική δύναμη του μαχαιριού. Όμως όταν αφεθεί μόνη της συμπεριφέρεται σαν ένα στερεό (παρουσία τάσης διαρροής, yield stress).

Κάθετες τάσεις (normal stress effects): Όταν η ράβδος περιστραφεί μέσα σε ένα Νευτώνειο υγρό, οι δυνάμεις αδράνειας (inertial forces) το προκαλούν να κινηθεί μακριά από την ράβδο. Εάν μία μικρή ποσότητα πολυμερούς προστεθεί, τότε το ρευστό θα σκαρφαλώσει στην ράβδο. Η κίνηση του ρευστού προκαλεί μία τάση στην αζιμουθιακή (κυκλική) κατεύθυνση (hoop stresses), και αυτή η τάση προκαλεί με την σειρά της μία πίεση προς το κέντρο, η οποία τελικά οδηγεί το ρευστό να σκαρφαλώσει πάνω στην ράβδο.



Σχήμα 0.15: Μία ράβδος που περιστρέφεται μέσα σε ένα Νευτώνειο υγρό προκαλεί ένα στρόβιλο που οδηγεί το ρευστό μακριά από την ράβδο. Το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση ενός μη-Νευτώνειου ρευστού λόγω της παρουσίας των αζιμουθιακών (κυκλικών) τάσεων (hoop stresses, normal stresses).

Ενα άλλο δραματικό φαινόμενο είναι το άδειασμα σιφωνίου χωρίς σωλήνα (tubeless or ductless siphon). Το πολυμερικό ρευστό μπορεί να απομακρυνθεί από το δοχείο χωρίς χρήση αγωγού λόγω του υψηλού εφελκυστικού ιξώδους (high extensional viscosity).



Σχήμα 0.16: Το πολυμερικό ρευστό μπορεί να απομακρυνθεί από το δοχείο χωρίς την χρήση αγωγού, το ίδιο το ρευστό παίζει το ρόλο του σιφωνίου.

Αυτά τα πειράματα απεικονίζουν τέσσερα σημαντικά φαινόμενα στην ρεολογία:

1. Χρονική εξάρτηση: χαλαρωτικό μέτρο ελαστικότητας (relaxing modulus), $G(t)$.
2. Ιξώδες διατμητικής λέπτυνσης ή πάχυνσης (shear thinning or thickening viscosity), $\eta(\dot{\gamma})$.
3. Διαφορά κάθετων τάσεων σε διάτμηση, $T_{11}-T_{22} > 0$, $T_{22}-T_{33} < 0$.
4. Ιξώδες εκτατικής λέπτυνσης ή πάχυνσης (extensional thinning or thickening viscosity), $\eta_E(\dot{\epsilon})$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**Ρεολογία (Rheology)**

- Dealy J.M., Rheometers for Molten Plastics, Van Nostrand Reinhold NY (1983).
- Dealy J.M. and K.F. Wissbrun, Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing, Van Nostrand Reinhold, NY (1990).
- Dealy J.M., and R.G. Larson, Structure and Rheology of Molten Polymers, Hanser, Munich (2006).
- Macosco C.W., Rheology: Principles, Measurements and Applications, VCH, London (1994).
- Tanner R.I., "*Engineering Rheology*", Clarendon Press, Oxford (1985).
- Bird R.B., R.C. Armstrong and O. Hassager, "*Dynamics of Polymeric Liquids: Vol. 1, Fluid Mechanics*", Wiley, New York (1987).

Διεργασίες Πολυμερών και Μηχανική (Polymer Processing and Engineering)

- 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.
- O'Brien K.T., "*Application of Computer Modeling for Extrusion and Other Continuous Polymer Processes*", Hanser Publishers, Munich (1992).
- Michaeli W., "*Extrusion Dies*", Hanser, Munich (1992).
- Rauwendaal C., "*Polymer Extrusion*", Hanser, Munich (1986).
- Hensen F., "*Plastics Extrusion Technology*", Hanser, Munich (1988).
- Collyer A.A. and D.W. Clegg, "*Rheological Measurements*", Elsevier, London (1988).
- Isayev A.I., "*Injection and Compression Molding*", Marcel Dekker, New York (1987).
- Kennedy P., "*Flow Analysis Reference Manual*", Moldflow Pty Ltd., Kilsyth, Melbourne (1993).
- Manziane L.T. (Editor), "*Applications of Computer-Aided Engineering in Injection Molding*", Hanser, New York (1987).
- Crawford R.J., "*Plastics Engineering*", Pergamon Press, New York (1987).
- Morton- Jones D.H., "*Polymer Processing*", Chapman and Hall, New York (1989).
- Michaeli W., "*Einfuehrung in die Kunststoffverarbeitung*" (in German) Hanser, Munich (1992).
- Agassant J.-F., P. Avenas and J.Ph. Sergent, "*La Mise en Forme des Matieres Plastiques*", Tec-Doc (Lavoisier), Paris (1986).
- Birley A.W., B. Haworth and J. Batchelor, "*Physics of Plastics*", Hanser, New York (1992).
- Sperling L.H., "*Introduction to Physical Polymer Science*", Wiley, New York (1992).
- Corish P.J. (Editor), "*Concise Encyclopedia of Polymer Processing and Applications*", Pergamon Press, New York (1992).