



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**



**ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ**  
**ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΩΝ**

**ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΑΣ:**  
**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ , ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2009**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι το αποτέλεσμα της ενδελεχούς μελέτης πάνω στην συμπεριφορά και στις μηχανικές εφαρμογές των πλαστικών, υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δ. Μανωλάκου.

Στο σημείο αυτό αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον Καθηγητή του Ε.Μ.Π, Δ. Μανωλάκο, για τη συνεχή καθοδήγηση και εμπιστοσύνη του προς στο πρόσωπό μου κατά την εκπόνηση και συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Κούζιλο Γεώργιο, για την αδιάκοπη συνεισφορά και βοήθεια του σε όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους και φίλους από τον τομέα Κατεργασιών, καθώς και τους προσωπικούς μου φίλους, για την βοήθεια και συνεργασία τους κατά την πορεία της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου για την ακατάπαυστη στήριξη που μου παρείχε σε όλους τους τομείς.

Αθήνα, 2009

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο "*Μικροδομή και Μηχανικές εφαρμογές των πλαστικών*", έχει στόχο την παρουσίαση της μικροδομής των πολυμερών υλικών καθώς και την εφαρμογή τους σε καθημερινά προϊόντα αλλά και στην βιομηχανία.

Παρά το γεγονός ότι τα πολυμερή έλκουν την ιστορία τους από τα πρώτα χρόνια της ανθρωπότητας (φυσικά ελαστικά. Βαμβάκι, μαλλί, κτλ), τόσο η θεωρητική προσέγγιση των πολυμερικών δεσμών, όσο και η συνθετική παραγωγή πολυμερών, είναι προϊόντα του αιώνα μας.

Χωρίς να θέλουμε να υποτιμήσουμε την συμβολή πολλών μελετητών η επιστήμη των πολυμερών " γεννήθηκε" πραγματικά, τη δεκαετία του '20, όταν ο γερμανός χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε για πρώτη φορά την έννοια του μακρομορίου. Η θεωρία άρχισε να αποκτά υποστηρικτές την δεκαετία του '30 και ο ίδιος βραβεύτηκε με Nobel το 1953.

Η λέξη πολυμερές είναι σύνθετη : πολύς + μέρος. Πραγματικά μπορούμε να ορίσουμε τα πολυμερή ως φυσικές ή τεχνητά παρασκευασμένες ύλες, αποτελούμενες από μόρια μεγάλων διαστάσεων τα μακρομόρια. Ο ανταγωνισμός των πολυμερών με τα μεταλλικά κυρίως υλικά είναι σκληρός. Τα πολυμερή μορφοποιούνται εύκολα και παρασκευάζονται "στα μέτρα μας", έτσι ώστε να συνδυάζουν ταυτόχρονα πολλά πλεονεκτήματα, όπως : τη δυνατότητα δημιουργίας προϊόντων πολύπλοκης γεωμετρίας, τη διαφάνεια, - μπορούν, έτσι, να αντικαταστήσουν το γυαλί,- χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά συχνά χαμηλό κόστος. Σημειωτέον ότι το 1981 η κατ' όγκο κατανάλωση πλαστικών υπερέβη την κατανάλωση χάλυβα, περίπου κατά 15% και η διαφορά συνεχώς αυξάνεται.

Τα πολυμερή σε σχέση με τα μεταλλικά υλικά, παρουσιάζουν όμως και μειονεκτήματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις έχουν χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες και δεν είναι δυνατή η χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος δεν θα πρέπει να ξεχνάμε και ειδικότερα στις μέρες μας, τις επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους μεγάλους κινδύνους ρύπανσης καθώς τα περισσότερα πολυμερή δεν είναι ανακυκλώσιμα.

Η εμπορική ταξινόμηση των πολυμερών θα λέγαμε ότι γίνεται σε τρεις κατηγορίες.

- α) ευρείας χρήσης :LDPE, HDPE, PP, PS, PVC, πολυμερή με χαμηλή πυκνότητα
- β) ειδικής τεχνολογίας : PC, NYLON, PPS
- γ) προχωρημένης τεχνολογίας : πολυμερή υγρών κρυστάλλων, PTFE, PRRK, PES, πολυμερή με ιδιαίτερα υψηλή απόδοση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία όμως, έχει γίνει και μια αναφορά στα πολυμερή ρευστά και στις περαιτέρω ιδιότητες τους. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι κάτω από ορισμένες συνθήκες προσομοιάζεται η συμπεριφορά τους με αυτή των ρευστών. Η μελέτη τους έγκειται στο γεγονός ότι δεν μπορεί να γίνει μια ολοκληρωμένη

μελέτη, χωρίς να δούμε πως επηρεάζονται τα πολυμερή ρευστά από τις διάφορες καταπονήσεις που τους ασκούνται και το αποτέλεσμα που έχουν στην επιφάνειά τους.

Η καθημερινή μας πείρα μας έχει δείξει ότι τα πολυμερή συμπεριφέρονται μηχανικά με διάφορους τρόπους: σαν ψαθυρό υλικό, σαν λάστιχο και σαν ελαστικό. Πάντως η μηχανική συμπεριφορά κάθε πολυμερούς επηρεάζεται κατά πολύ από την θερμοκρασία. Η διαρροή, ο σχηματισμός λαιμού, η θραύση, η κόπωση, η κρούση αλλά και η τριβή είναι μηχανικές ιδιότητες που δεν πρέπει να περνάν απαρατήρητες από κάποιον που μελετά τα πολυμερή υλικά.

Η αποσύνθεση των πολυμερών υλικών είναι άμεσα συνδεδεμένη με το περιβάλλον και οι επιπτώσεις που έχει το τελευταίο στην δομή τους εξαρτάται από την χημική τους σύνθεση. Το οξυγόνο, η θερμότητα, οι ακτίνες UV αλλά και άλλα πολλά επιδρούν αρνητικά στα πολυμερή.

Οι εφαρμογές των πολυμερών εκτείνονται από τις απλές καθημερινές χρήσεις, όπως τα οικιακά, διακοσμητικά είδη συσκευασίας κλπ, μέχρι τις πιο προηγμένες, όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην μικροηλεκτρονική και αλλού. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται δύο περιπτώσεις εφαρμογής πλαστικών υλικών. Μια στην βιομηχανία και στην κατασκευή σωλήνων-αγωγών για την μεταφορά του φυσικού αερίου και η άλλη εφαρμογή για την χρήση των πλαστικών σε καθημερινά προϊόντα όπως είναι ένα κράνος ποδηλάτου.

# ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°: ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ	1
1.1 Εισαγωγή	2
1.2 Αποσυναρμολογημένα καταναλωτικά προϊόντα	2
1.2.1 Πλαστικός βραστήρας	2
1.2.2 VHS Video cassette	4
1.2.3 Πλαστική καρέκλα	5
1.2.4 Τηλεφωνική συσκευή	6
1.3 Μηχανικές ιδιότητες καταναλωτικών προϊόντων	7
1.3.1 Παραμόρφωση ενός στυλό διαρκείας	7
1.3.2 Οπτικές ιδιότητες ενός cd και πολυεθυλενικά φιλμ	8
1.3.3 Διάβρωση και καταστροφή πολυμερών στο φως του ηλίου	9
1.3.4 Ελαστικότητα κρεβατιών με στρώμα	9
1.4 Διαδεδομένα πλαστικά	10
1.4.1 Διεθνής ονομασίες και ανακυκλώσιμα πλαστικά	10
1.4.2 Ημιδιαφανή υλικά	10
1.4.3 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών	11
1.4.4 Πυκνότητα	11
1.4.5 Θερμικές ιδιότητες πολυμερών	12
1.4.6 Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών	12
1.4.7 Οπτικές ιδιότητες πολυμερών	12
1.5 Χαρακτηριστικά των προϊόντων κατά την επεξεργασία	13
1.5.1 Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από έκχυση	13
1.5.2 Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από εκβολή και διαξονική μορφοποίηση	14
1.5.3 Θερμοχωρητικά προϊόντα	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°: ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	16
2.1 Κατηγορίες πολυμερών	17
2.1.1 Εμπορικά και μηχανολογικά θερμοπλαστικά	17
2.1.2 Θερμοσκληρυνόμενα	18
2.1.3 Ελαστομερή ή καουτσούκ	18
2.1.4 Ομοιοπολικοί δεσμοί	18
2.2 Δυνάμεις Van Der Waals	19
2.2.1 Δεσμοί υδρογόνου	20
2.3 Πολυμερισμός	20
2.3.1 Μοριακό βάρος	22
2.4 Συερεοκανονικότητα των αλυσίδων	23
2.4.1 Θερμοσκληρυνόμενα	24
2.5 Τεχνολογία και οικονομικά της παραγωγής	25
2.6 Διαδικασία πολυμερισμού	26
2.7 Χαρακτηριστικά πλαστικά του εμπορίου	27
2.7.1 Πολυαιθυλένιο	27
2.7.2 Πολυβινυλοχλωρίδιο	28

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°: ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ</b>	<b>31</b>
3.1 Εισαγωγή	32
3.2 Μοντελοποίηση της μορφής των πολυμερών μορίων	33
3.2.1 Δείκτες Miller	34
3.3 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	35
3.4 Μικροδομή στην υαλώδη φάση	36
3.5 Μέτρο ελαστικότητας στην υαλώδη φάση	38
3.6 Ημικρυσταλλικά πολυμερή και μέτρο ελαστικότητας	40
3.7 Κρυσταλλική μορφή και βαθμός κρυσταλλικότητας	41
3.7.1 Συνοπτικά οι παράγοντες που επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών	44
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°: ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	<b>45</b>
4.1 Συμπεριφορά πολυμερικών ρευστών	46
4.2 Επιδράσεις σε τήγμα πολυμερούς σε υαλώδη φάση και εξισώσεις Maxwell	48
4.3 Επιδράσεις σε τήγματα ημικρυσταλλικών πολυμερών	51
4.4 Κάθετες τάσεις	52
4.4.1 Υπέρβαση τάσεων και ιξώδης επιμήκυνση	52
4.4.2 Απαραίτητα στοιχεία για επιλογή πολυμερών	53
4.5 Επιφανειακή τραχύτητα	53
4.6 Απομένουσες τάσεις προϊόντων διέλασης	55
4.7 PVC και διαδικασία της σκόνης	56
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	<b>59</b>
5.1 Μοριακοί μηχανισμοί της διαρροής	60
5.1.1 Άμορφα και σε υαλώδη κατάσταση πολυμερή	60
5.1.2 Ημικρυσταλλικά πολυμερή	61
5.2 Σχηματισμός λαιμού σε τεστ αντοχής	63
5.2.1 Αστάθεια και δημιουργία λαιμού σε τεστ αντοχής	67
5.3 Θραύση πολυμερών	67
5.3.1 Θραύση σε τεστ σκληρότητας	67
5.3.2 Τοπική τάση και αμυχές σε επιφάνειες	68
5.3.3 Πρόσπιση εισδοχέα σε φύλλο πολυμερούς	69
5.4 Σκληρότητα	70
5.5 Κόπωση των πολυμερών	71
5.6 Κρούση των πολυμερών	71
5.7 Τριβή των πολυμερών	72
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°: ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b>	<b>74</b>
6.1 Αποσύνθεση και οικολογικές συνέπειες	75
6.1.1 Φυσική αποσύνθεση	75
6.2 PVC(πολυβινυλοχλωρίδιο)	76
6.3 Θερμική αποσύνθεση και οξείδωση	77
6.4 Οξείδωση	78
6.5 Επίδραση της φωτιάς	79
6.6 Επίδραση των καιρικών συνθηκών	81
6.7 Επιδράσεις της αποσύνθεσης	83

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΩΝ</b>	
<b>ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ</b>	<b>84</b>
7.1 Επιλογή πολυμερών	85
7.2 Ικανότητα συνδυασμού και επιλογής υλικών	86
7.2.1 Η επίπεδη επιφάνεια μιας πόρτας αυτοκινήτου	86
7.2.2 Κυρτός σκελετός αυτοκινήτου	87
7.3 Σωλήνες για μεταφορά φυσικού αερίου	88
7.3.1 Τεστ για την αντοχή των υπόγειων σωλήνων	89
7.4 Κράνη ποδηλάτων	91
7.4.1 Μηχανική συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα αφρώδη πολυμερή υλικά	91
7.4.2 Αφρώδης υλικά για την κατασκευή κράνος ποδηλάτη	91
7.4.3 Αιτίες για τραυματισμό στο κεφάλι	92
7.4.4 Γεωμετρικά χαρακτηριστικά	93
7.4.5 Επιλογή υλικών	95
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>97</b>

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Πλαστικά και διεθνής ονομασίες	10
Πίνακας 2: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης πολυμερών	11
Πίνακας 3: Χαρακτηριστικές τιμές τιμές πυκνότητας και σημείου τήξης πολυμερών	20
Πίνακας 4: Χαρακτηριστικοί τύποι πολυμερών και τρόπος γραφής τους	21
Πίνακας 5: Στοιχεία για την επίδραση της φωτιάς στα πολυμερή	80
Πίνακας 6: Πολυμερή και συσχέτιση με μήκη κύματος που προκαλούν φωτοαποσύνθεση	82
Πίνακας 7: Παράμετροι υλικών που χρησιμοποιούνται σε σκελετούς αυτοκινήτων	87
Πίνακας 8: Παράμετροι υλικών που χρησιμοποιούνται στην μεταφορά αερίου	90

## ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°

Σχήμα 1: Τμήμα ηλεκτρικού βραστήρα	3
Σχήμα 2: Θερμική μονάδα: μέσα στον βραστήρα. (Φαίνεται πως είναι τοποθετημένοι οι διακόπτες on/off)	3
Σχήμα 3: Μηχανισμός που κλειδώνει τα ελατήρια όταν δεν γυρίζει η ταινία	4
Σχήμα 4: Εσωτερικό μιας κασέτας	5
Σχήμα 5: Υλικό PP(πολυπροπυλένιο) που περιβάλλει τα πόδια μιας καρέκλας	5
Σχήμα 6: Σύσταση εξωτερικής επιφάνειας μιας καρέκλας PP(πολυπροπυλένιο)	6
Σχήμα 7: Όψεις και των δύο πλευρών μιας τηλεφωνικής συσκευής	7
Σχήμα 8: Αποτελέσματα από την επίδραση πίεσης και θερμότητας σε στυλό διαρκείας	7
Σχήμα 9: Διάθλαση της ακτίνας laser	8
Σχήμα 10: HDPE και LDPE(πολυαιθυλένιο) χαρτοκιβώτια	9
Σχήμα 11: Περιοχές συγκόλλησης σε μπουκάλι μετά από διαδικασία μόρφωσης. (Διακρίνονται καθαρά οι γραμμές συγκόλλησης)	13
Σχήμα 12: Εργαλειοθήκη από HDPE(πολυαιθυλένιο)	14
Σχήμα 13: Πλαστικά ποτήρια από θερμοχωρητικό υλικό PS(πολυστυρένιο)	14

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°

Σχήμα 1: Χαρακτηριστικά μεγέθη πολυμερών και ενδεικτικές τιμές πώλησης	17
Σχήμα 2: Μόριο μεθανίου	18
Σχήμα 3: Διάγραμμα εσωτερικής ενέργειας σε συνάρτηση με την ενδομοριακή απόσταση για ένα μόριο μεθανίου	19
Σχήμα 4: Γραφική μέθοδος GPC για την εύρεση του μοριακού βάρους του πολυαιθυλενίου	23
Σχήμα 5: Παράδειγμα επεκτεινόμενων πολυμερικών αλυσίδων όπου δείχνονται τα κύρια στερεοϊσομερή	23
Σχήμα 6: Διασταυρούμενα μόρια μέσα σε πολυμερές με υψηλή πυκνότητα	24
Σχήμα 7: Παραδείγματα από θερμοστατικά και ελαστικά πολυμερή	25
Σχήμα 8: Διάγραμμα ροής για τον διαχωρισμό της νάφθας από προϊόντα	25
Σχήμα 9: Διεθνής επεξεργασία πολυμερισμού του αιθυλενίου	26



Σχήμα 10: Διάγραμμα για την σχέση πυκνότητας και κρυσταλλικότητας	27
Σχήμα 11: Διάταξη παρασκευής PVC(πολυβινυλοχλωρίδιο)	28
Σχήμα 12: Διαφορετικό μέγεθος κόκκων PVC και SEM	29
Σχήμα 13: Αυξομειώσεις για το συντελεστή διάτμησης του PVC ανάλογα με την θερμοκρασία	30

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3°

Σχήμα 1: Μεταβολή της μοκροδομής ανάλογα με την θερμοκρασία	31
Σχήμα 2: Αυξομείωση της εσωτερικής ενέργειας σε συνάρτηση με την περιστροφή σε δεσμό C-C πολυαιθυλενίου	32
Σχήμα 3: Δείκτες του Miller για διευθύνσεις ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα σε άτομα άνθρακα μέσα σε διαμαντένιο κρυσταλλικό πλέγμα	34
Σχήμα 4: Δύο δομικές διαμορφώσεις από τυχαία διαδρομή 400 βημάτων σε διαμαντένιο κρυσταλλικό πλέγμα	35
Σχήμα 5: Χαρακτηριστικό διάγραμμα θερμοκρασίας-όγκου κατά την θέρμανση πολυανθρακικού πολυμερές	35
Σχήμα 6: Ιξώδες ρυθμιστικών διαλυμάτων σε σχέση με την θερμοκρασία και τα διαφορετικά μοριακά βάρη πολυμερών	36
Σχήμα 7: Προβολή από 76 μονομερή προπυλενικούς δεσμούς σε υαλώδη κατάσταση, με τις γεννιότερες αλυσίδες να φαίνονται έντονα μαυρισμένες και τις υπόλοιπες σαν ευθείες γραμμές.	37
Σχήμα 8: Διάγραμμα RDF(ακτινική απόσταση από άτομο αναφοράς) για πολυανθρακικό πολυμερές	38
Σχήμα 9: Μέτρο μεταβολής όγκου για PMMA(πολυμεθακρυλικό μεθύλιο) όταν του ασκούνται διαφορετικές φορτίσεις	39
Σχήμα 10: Πολυαιθυλένιο και τα κελιά του	40
Σχήμα 11: Τυπική μορφή κρυστάλλων lamellar	41
Σχήμα 12: Σφαιρουλίτες σε πολυπροπυλένιο-αιθυλένιο	42
Σχήμα 13: Τάση εφελκυσμού για τέσσερις τύπους συμπολυμερών σε θερμοκρασία 25°	42
Σχήμα 14: Διάγραμμα αύξησης ποσοστού σφαιρουλιτών και θερμοκρασίας σε PET(πολυτερεφθαλμικό αιθυλένιο) με διαφορετικά μοριακά βάρη	43

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4°

Σχήμα 1: Μεταβολή ποσοστού ψύξης διαμέσου Tg ενός φύλλου πλαστικού	46
Σχήμα 2: Μεταβολή πυκνότητας σε σωλήνα HDPE(πολυαιθυλένιο)	47
Σχήμα 3: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης σε PVC((πολυβινυλοχλωρίδιο) ενώ πέφτει η θερμοκρασία	48
Σχήμα 4: α) Μεταβολή της πίεσης σε μεγάλη χύτευση με έκχυση σε σχέση με την απόσταση β) Διάγραμμα απόστασης επιφάνειας και διαθλαστικότητας κατά την χύτευση για πολυεστέρα	49
Σχήμα 5: Μοντέλο του Maxwell	49
Σχήμα 6: Φθορά πλαστικού σε υαλώδη κατάσταση	50
Σχήμα 7: Πυρήνες πολυαιθυλενίου	51
Σχήμα 8: Κομμάτι πολυαιθυλενίου πριν και μετά από θέρμανση σε λάδι	51
Σχήμα 9: Περιοδική ολίσθηση τηκόμενου υλικού	54
Σχήμα 10: Τμήμα πολυπροπυλενίου όπου φαίνεται ο σχηματισμός κοιλότητας	54
Σχήμα 11: 6 mm πάχος MDPE (πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας)	

διαχωρισμένο σε στρώματα με διαφορετικά μήκη στα οποία αφαιρούνται οι τάσεις στην θερμοκρασία στερεοποίησης $T_s$ . Ψύχονται από την μια μόνο πλευρά.	55
Σχήμα 12: Εξώθηση με διπλό κοχλία	56
Σχήμα 13: Μηχανισμός σύντηξης κατά την εξώθηση PVC	57
Σχήμα 14: Επιφάνεια σωλήνα από PVC μετά από εμβάπτιση μεθυλενίου για περίπου 10 λεπτά	57

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

Σχήμα 1: Αποτελέσματα διάτμησης σε πολυμερές με πάχος 10μm	60
Σχήμα 2: Επί της εκατό trans ισομερή σε μοριακό μοντέλο πολυαιθυλενίου στην υαλώδη κατάσταση	61
Σχήμα 3: Ολίσηση σε κρυστάλλους lamellar πριν και μετά την παραμόρφωση	62
Σχήμα 4: Κρυσταλλικός προσανατολισμός προπυλενίου σε συνάρτηση της αληθινής καταπόνησης και της διαδικασίας παραμόρφωσης στους $\bullet 135^\circ \text{C}$ και στους $\blacktriangle 110^\circ \text{C}$	62
Σχήμα 5: Σχηματισμός λαιμού σε πολυαιθυλένιο	63
Σχήμα 6: α) Τάση και επιμήκυνση που εμφανίζονται σε τεστ αντοχής β) Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για πολυμερές σε διαδικασία ψύξης	64
Σχήμα 7: Θερμοκρασιακή μεταβολή σε PET(πολυτερεφθαλμικό αιθυλένιο) μετρημένη με κάμερα ακριβείας	66
Σχήμα 8: Σχηματισμός λαιμού σε HDPE(πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας) μετά από πτώση σε σκληρή επιφάνεια	66
Σχήμα 9: Ελαστική και πλαστική περιοχή σε ημισφαιρική επιφάνεια κατά Johnson	68
Σχήμα 10: Ανάλυση FEA για το πολυανθρακικό κατά Johnson	68
Σχήμα 11: Φθορές από σύρσιμο σκληρών υλικών στη επιφάνεια ενός πολυμερούς	69
Σχήμα 12: Διάγραμμα σε συνάρτηση της απόστασης των αμυχών και της θέσης πάνω στο πολυμερές	69
Σχήμα 13: Σχέση μεταξύ αληθινής τάσης διαρροής και πραγματικής τάσης σε πολυμερές	70
Σχήμα 14: Διάγραμμα μεταξύ σκληρότητας και θερμοκρασίας κάτω από $T_g$	71

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°

Σχήμα 1: Θερμοκρασία στην οποία το μισό της μάζας πολυμερών χάνεται με την θέρμανση στο απόλυτο κενό σε αντιδιαστολή με την ενέργεια των δεσμών	75
Σχήμα 2: Αποσύνθεση με τον χρόνο κατά την μίξη και συνάρτηση με την στρεπτική ροπή	77
Σχήμα 3: Προβλεπόμενη συγκέντρωση οξυγόνου σε PP(πολυπροπυλένιο) σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια στους $110^\circ$	79
Σχήμα 4: Διάγραμμα επιφανειακής θερμοκρασίας και χρόνου επίδρασης για το πολυαιθυλένιο	80
Σχήμα 5: Τεστ για την επίδραση της φωτιάς στα πολυμερή	81
Σχήμα 6: UV: φάσμα των ακτίνων του ηλίου κατά τις απογευματινές ώρες σε περιοχή της Αμερικής σε σύγκριση με την παραγωγή από ένα φθορίζον UVA αγωγό	81

Σχήμα 7: Απώλεια μάζας σε 80mm λεπτό PVC που εκτίθεται για χρόνια σε ακτινοβολία UV 40° και 70°	83
---	----

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°**

Σχήμα 1: Πολύγωνο του Polar	86
Σχήμα 2: Διάταξη για τον έλεγχο της αντοχής πλαστικών σωλήνων με την επιβολή ελεγχόμενης πίεσης	89
Σχήμα 3: Διάγραμμα χρόνου καταστροφής σωλήνων αερίου από πολυαιθυλένιο σε συνάρτηση με την ασκούμενη πίεση	90
Σχήμα 4: Ράμφος παραγάλου σε MDPE(πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας) σωλήνα	90
Σχήμα 5: Εύθραυστο τμήμα διαμέσου συγκόλλησης μετά από επεξεργασία στο εργαστήριο στους 80°	91
Σχήμα 6: Χαρακτηριστικά τμήματα κράνους ποδηλάτου	92
Σχήμα 7: Γεωμετρία επαφής κράνους και οδοστρώματος	93
Σχήμα 8: Ανάλυση FEA για τις επιπτώσεις πρόσκρουσης κράνους ποδηλάτου με άκαμπτο οδόστρωμα	94
Σχήμα 9: Μετάθεση των δυνάμεων από κρούσεις σε δρόμο, κράσπεδο και ημισφαιρικό αμόνι	95
Σχήμα 10: Οπές εξαερισμού σε κράνος ποδηλάτου	95

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΑ

### Περιεχόμενα

- 1.1 Εισαγωγή
- 1.2 Αποσυναρμολογημένα καταναλωτικά προϊόντα
- 1.3 Μηχανικές ιδιότητες καταναλωτικών προϊόντων
- 1.4 Αναγνωρίσιμα πλαστικά
- 1.5 Χαρακτηριστικά των προϊόντων κατά την επεξεργασία

## 1.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή, όπως για παράδειγμα τα πλαστικά, είναι χημικές ουσίες που τα μόρια τους σχηματίζουν μακριές αλυσίδες, που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα τμήματα. Πολυμερή συναντώνται συνεχώς τόσο στην καθημερινότητα μας αλλά και στη βιομηχανία. Τα τελευταία χρόνια και ιδιαίτερα μετά την δεκαετία του '80 τα πλαστικά αντικατέστησαν σε πάρα πολλές περιπτώσεις άλλα υλικά όπως ο χάλυβας, ο σίδηρος και άλλα. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στη χημική και φυσική δομή του επαναλαμβανόμενου τμήματος των αλυσίδων. Η λέξη πλαστικά συνήθως αναφέρεται σε υλικά που

- χαρακτηρίζονται από μικρή αντοχή και ακαμψία
- παρουσιάζουν θερμοκρασιακά όρια επεξεργασίας
- υπό την επίδραση εξασκούμενης δύναμης παραμορφώνονται συνεχώς

## 1.2

### Αποσυναρμολογημένα καταναλωτικά προϊόντα

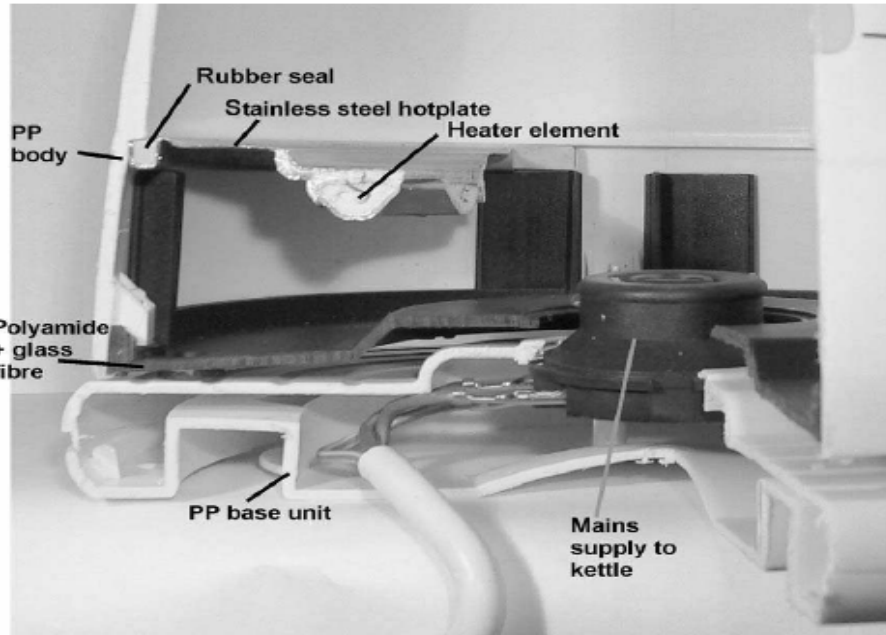
Με τη χρήση των οικείων προϊόντων προσπαθούμε να εξετάσουμε πώς αυτά σχηματίζονται και στην συνέχεια να δούμε κάποιες εφαρμογές τους. Η ευκολία εξαρτάται από το αν το συγκεκριμένο προϊόν μπορεί να επισκευαστεί ή να αποσυρθεί ως ελαττωματικό. Χρειάζεται μεγάλη προσοχή γιατί τα ελαττωματικά μπορεί να «κρύβονται» κάτω από ετικέτες και να είναι δύσκολα αναγνωρίσιμα.

### 1.2.1

#### Πλαστικός βραστήρας

Ένας πλαστικός βραστήρας μπορεί να αγοραστεί σε χαμηλή τιμή αλλά για τη συγκεκριμένη μελέτη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ένας μεταχειρισμένος. Θα επιλέγαμε καλύτερα έναν χωρίς καλώδιο ώστε να μπορεί να απομακρυνθεί από την βάση του. Διακρίνονται τέσσερις κατηγορίες που μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά, η αισθητική, το βάρος, το γέμισμα και το άδειασμα. Παρότι η θερμοκρασία στα εξωτερικά τοιχώματα του βραστήρα μπορεί να φτάνει και τους 90°C η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα του πλαστικού σώματος παραβάλλεται με αυτή του ανθρώπινου χεριού, με το οποίο έρχεται σε επαφή. Αυτό σημαίνει ότι χρειάζεται περισσότερο από ένα λεπτό για να φτάσει η θερμοκρασία στο εξωτερικό τοίχωμα μια ισορροπημένη τιμή, δηλαδή τους 50°C. Για παράδειγμα, αν ακουμπήσουμε το εξωτερικό μέρος ενός βραστήρα με στεγνό χέρι για λιγότερο από 5 sec τι θα συμβεί; Αν έχουμε ένα πολύ καλό ψηφιακό θερμόμετρο και μετρήσουμε την θερμοκρασία στο εξωτερικό μέρος του βραστήρα τι μπορούμε να κατανοήσουμε για την θερμική αγωγιμότητα των πλαστικών; Παρακάτω θα δούμε την σχέση μεταξύ θερμικής αγωγιμότητας των πλαστικών και της επίδρασής τους με το εξωτερικό περιβάλλον.

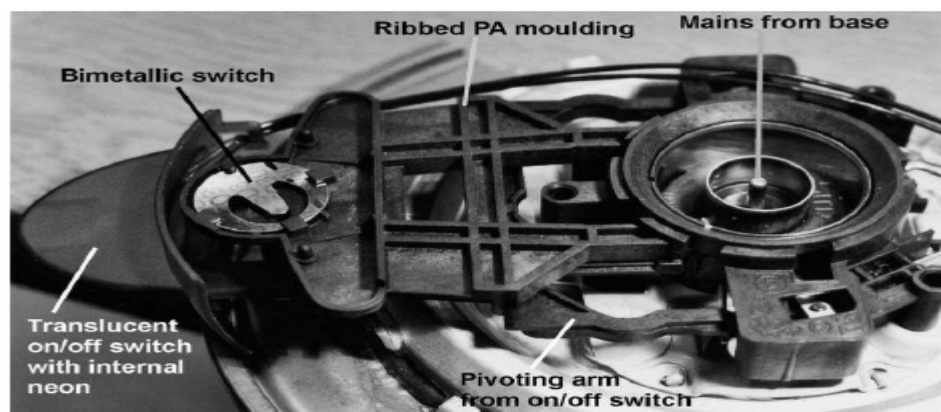
Αν αποσυναρμολογήσουμε τον βραστήρα και κάνουμε μια κάθετη τομή στο σώμα του μπορούμε να προχωρήσουμε στο παρακάτω πείραμα: Χρησιμοποιώντας διαβήτη μετράμε το πάχος του σώματος και το σημειώνουμε πάνω στο πλαστικό σε κάθε σημείο. Σε ποιο σημείο αλλάζει το πάχος; Αυτό θα απαντηθεί σε επόμενα κεφάλαια. Ένα τυπικό παράδειγμα τμήματος του βραστήρα απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα ( το μεγαλύτερο μέρος του ηλεκτρικού τμήματος έχει αφαιρεθεί).



Σχήμα 1  
Τμήμα ηλεκτρικού βραστήρα (το μεγαλύτερο μέρος του ηλεκτρικού τμήματος έχει αφαιρεθεί)

Τώρα πρέπει να δούμε πώς μονώθηκαν οι ηλεκτρικοί αγωγοί από τα μέρη όπου συγκρατούνταν. Το μεταλλικό σώμα του βραστήρα πρέπει να διαχωριστεί ανεξάρτητα από το αν κάποια βασικά μέρη του βραστήρα είναι προσκολλημένα. Η ουσία είναι ότι τα πλαστικά μέρη είναι ηλεκτρικοί μονωτές.

Αναγνωρίζοντας τους μηχανισμούς που συνδέουν την χρήση του διακόπτη on/off με το σημείο εσωτερικής επαφής του διακόπτη που τροφοδοτεί την μονάδα, ο θερμοστάτης αναγνωρίζει πότε βράζει το υγρό και δίνει εντολή στο διακόπτη να σταματήσει την λειτουργία. Παρακάτω απεικονίζεται μια τυπική διάταξη της παραπάνω λειτουργίας.

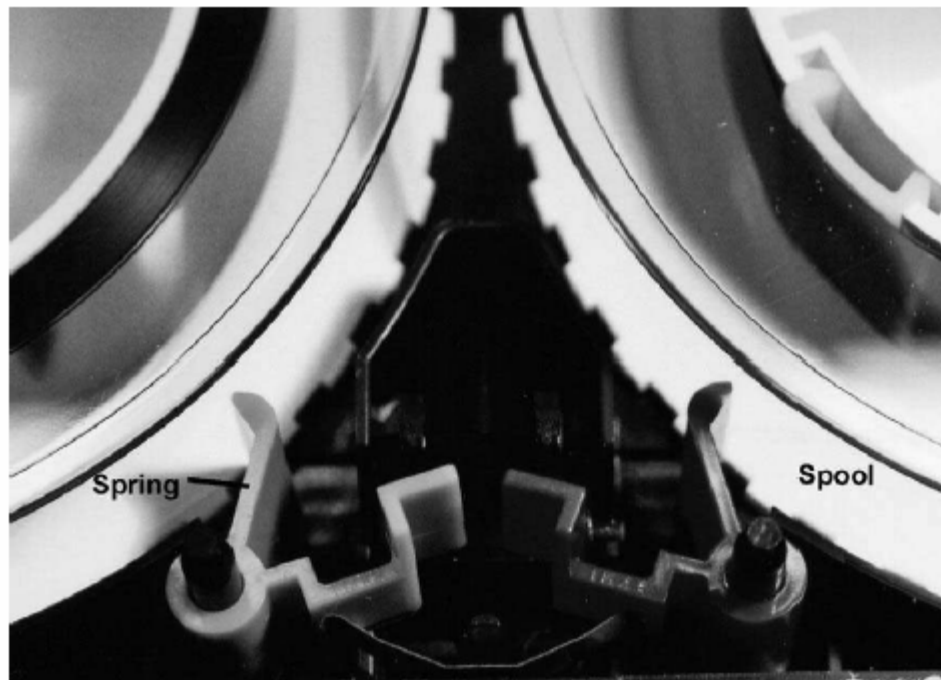


Σχήμα 2  
Θερμική μονάδα :μέσα στο βραστήρα, (Φαίνεται πώς είναι τοποθετημένοι οι διακόπτες on/off).

### 1.2.2

#### VHS Video cassette

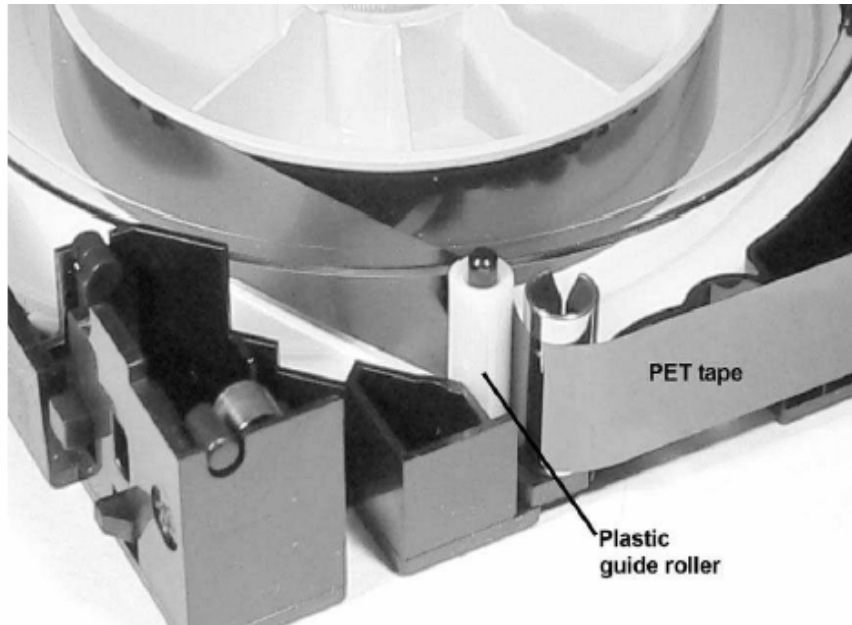
Ξεβιδώνουμε με ένα κατσαβίδι τις πέντε βίδες και χωρίζουμε τα δύο μέρη μιας κασέτας. Αν υπάρχει ένα καθαρό διάφανο πλαστικό όπου μπορούμε να δούμε από μέσα τότε παρατηρούμε πώς είναι προσαρμοσμένα τα κομμάτια. Έτσι, στη συνέχεια θα είναι εύκολο να επανενωθούν. Όταν μια κασέτα απομακρύνεται από ένα κασετόφωνο το πηνίο της εμποδίζει το ξετύλιγμα της ταινίας. Όταν είναι μέσα στο κασετόφωνο ένα μεταλλικό έλασμα πιέζει προς το πίσω μέρος της κασέτας ώστε να δημιουργηθούν δύο πλαστικές φόρμες. Μόνο με την πίεση του χεριού μας, παρατηρούμε ότι τα ελατήρια μπορούν εύκολα να καμφθούν. Είναι κατασκευασμένα από θερμοπλαστικό υλικό. Οι ιδιότητες των θερμοπλαστικών πολυμερών θα εξεταστούν με λεπτομέρεια σε επόμενο κεφάλαιο, όπου θα εξεταστεί τόσο η μικροδομή των πολυμερών όσο και οι μηχανικές τους εφαρμογές.



Σχήμα 3

Μηχανισμός που κλειδώνει τα ελατήρια όταν δεν γυρίζει η ταινία

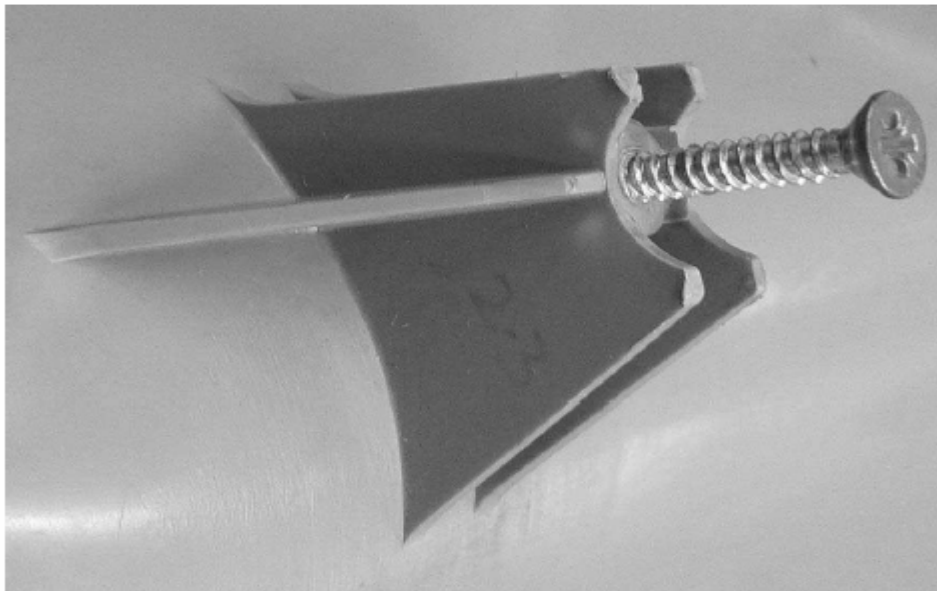
Ξετυλίγουμε 13mm από την ταινία και μετράμε το πάχος της που είναι περίπου δύο χιλιοστά. Μια περιστροφή της ταινίας μπορεί να αντέξει μια τάση εφελκυσμού περίπου 60N πριν αρχίσει να φθείρεται και περίπου 80N πριν την θραύση της. Αυτό μπορούμε να το ελέγξουμε βάζοντας ένα ελατήριο στο τέλος της περιστροφής της ταινίας και μετρώντας την αντοχή σε εφελκυσμό. Τότε θα παρατηρήσουμε μια κάμψη στον κύλινδρο καθώς τυλίγεται η ταινία με διάμετρο 5-6mm. Είναι φανερό ότι έχει πολύ χαμηλή καμπτική ικανότητα. Τα παραπάνω φαίνονται στο σχήμα που ακολουθεί. Στην ουσία πρόκειται για μια κοντινή φωτογραφία από το εσωτερικό μιας κασέτας.



Σχήμα 4  
Εσωτερικό μιας κασέτας

### 1.2.3 Πλαστική καρέκλα

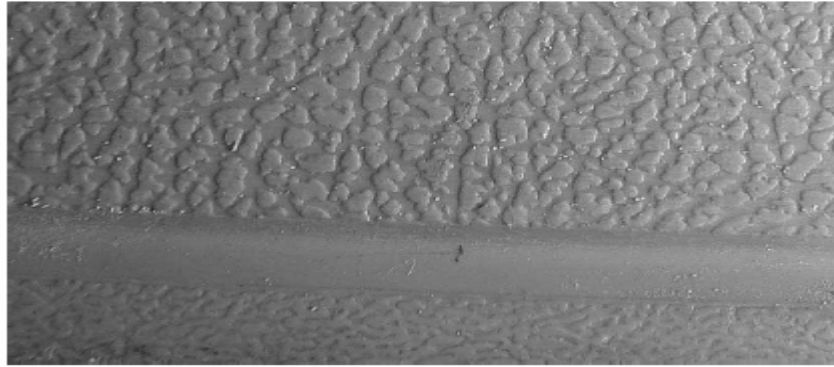
Αποτελείται από ένα κάθισμα από πολυπροπυλένιο και μεταλλικά πόδια. Χρησιμοποιούμε ένα ηλεκτρικό πριόνι για να αφαιρέσουμε τα πόδια της. Τα πόδια της καρέκλας καλύπτονται από ελαστοπλαστικό υλικό που τα περιβάλλει σε πάχος περίπου 4mm όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5  
Υλικό PP(πολυπροπυλένιο) που περιβάλλει τα πόδια μιας καρέκλας



Όταν το υλικό κόβεται δημιουργούνται αυλακώσεις πάνω στην επιφάνεια του πλαστικού που είναι λεία. Για να ενισχυθεί, περιβάλλουμε την επιφάνεια με τέσσερις ή και περισσότερες ενισχύσεις για να αντέξει τις καμπτικές τάσεις που πρόκειται να ασκηθούν επάνω της. Αν παρατηρήσουμε την σύνθεση της καρέκλας στην φωτογραφία που ακολουθεί φαίνεται ποια θα είναι η τελική μορφή.

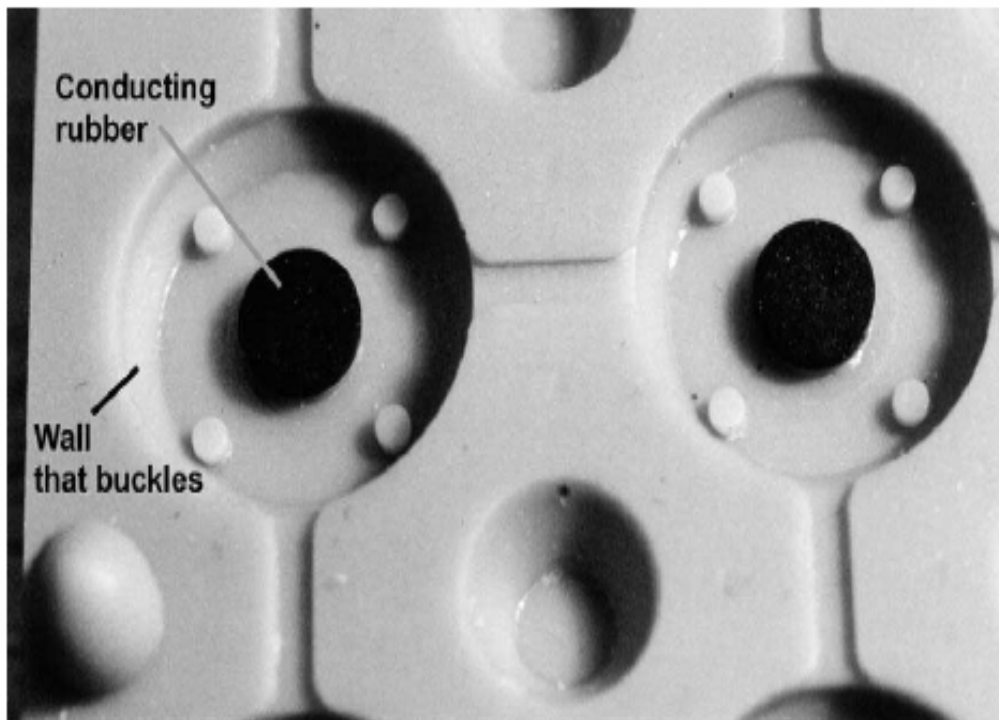


Σχήμα 6.  
Σύσταση στην εξωτερική επιφάνεια μιας καρέκλας PP(πολυπροπυλένιο).

#### 1.2.4

##### Τηλεφωνική συσκευή

Μια τηλεφωνική συσκευή είναι κατάλληλη για αποσυρναμολόγηση και έλεγχο. Τα πλήκτρα που είναι πάνω στο τηλέφωνο είναι κατασκευασμένα από θερμοπλαστικά υλικά και κάθε ένα είναι προσαρτημένο σε αύλακα με ένα ελατήριο από κάτω. Ο θόλος του τηλεφώνου πιέζεται με το πάτημα ενός κουμπιού και ενεργεί σαν ηλεκτρικός διακόπτης.





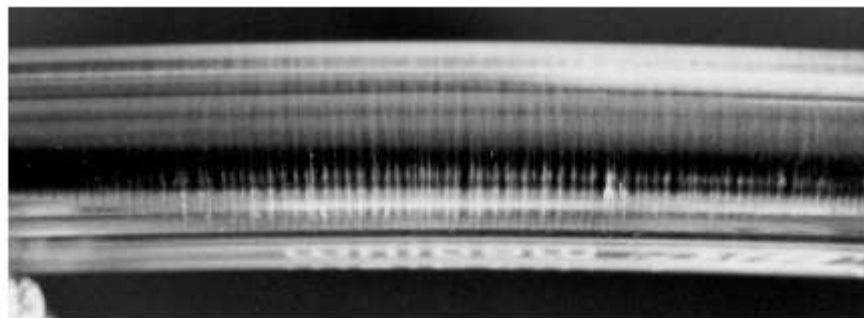
Σχήμα 7  
Όψεις των δύο πλευρών μιας τηλεφωνικής συσκευής

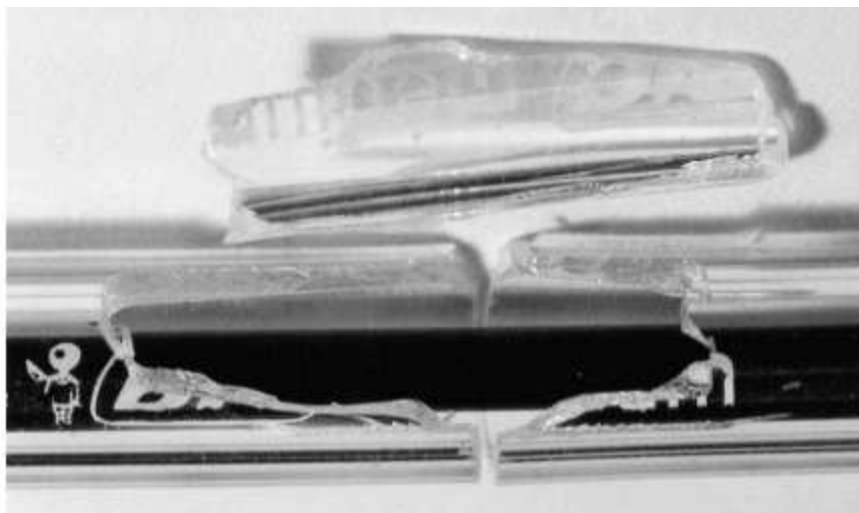
Μια στρώση από μαύρο άνθρακα γεμίζει το θύλακα από καουτσούκ που βρίσκεται στη βάση και έρχεται σε επαφή με μια χάλκινη περιμετρική πινακίδα PCB (πολυχλωριωμένο διφαινύλιο). Το PCB αποτελείται από μια πολυεστερική ρητίνη και έναν υφασμάτινο υαλοβάμβακα, ο οποίος είναι και ο αυτός μονωμένος. Το PCB πρέπει να είναι ανεκτικό στην θερμοκρασία της λωμένης κόλλας που χρησιμοποιείται χωρίς να υπόκειται το ίδιο σε απώλειες.

### 1.3 Μηχανικές ιδιότητες καταναλωτικών προϊόντων

#### 1.3.1 Παραμόρφωση ενός στυλό διαρκείας

Έστω ότι έχουμε ένα στυλό διαρκείας από διάφανο πολυεστερικό σώμα. Μπορούμε να τον κρατήσουμε κοντά σε μια πηγή φωτός έτσι ώστε ο αντίχειρας να τον κρατά σταθερό από την μια άκρη, με τα υπόλοιπα τέσσερα δάχτυλα από την άλλη. Παραμορφώνουμε το στυλό για 10mm και περίπου για 5 sec και στην συνέχεια το απελευθερώνουμε. Θα παρατηρήσουμε ότι το στυλό επανέρχεται στην αρχική του μορφή. Αν επαναφέρουμε το στυλό κοντά στο φως θα δούμε ότι εμφανίζει αντανακλαστικά επίπεδα όπως αυτές που φαίνονται στο σχήμα όπου ονομάζονται crazes.

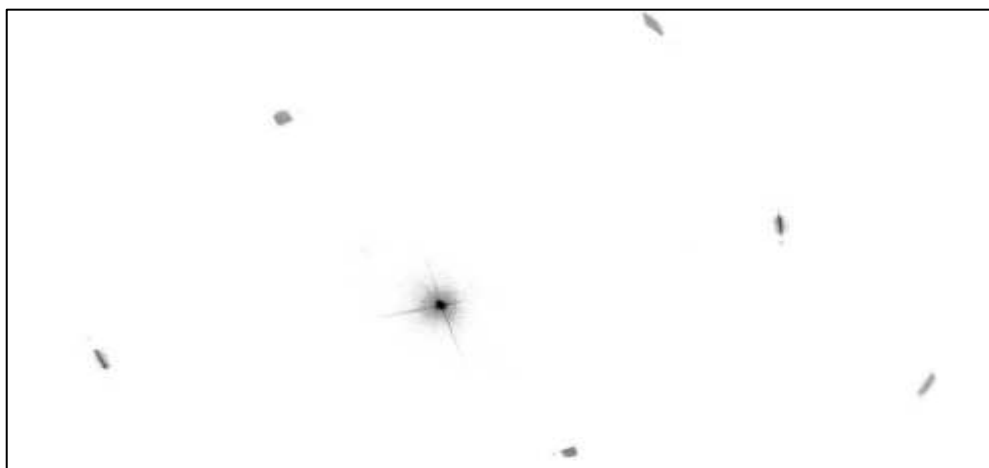




Σχήμα 8  
Αποτελέσματα από την επίδραση πίεσης και θερμότητας σε στύλο διαρκείας

### 1.3.2 Οπτικές ιδιότητες ενός cd και πολυαιθυλενικά φιλμ

Απαιτείται ένας δείκτης laser και ένα cd. Στοχεύουμε το laser στην μια πλευρά του cd εκεί που το χρώμα είναι ασημένιο. Όταν η ακτίνα χτυπήσει στο κέντρο του δίσκου δημιουργείται μια διάθλαση όπως στο σχήμα. Οποιοδήποτε δίσκο και να χρησιμοποιήσουμε το αποτέλεσμα θα είναι αυτό που απεικονίζεται στο σχήμα 9.



Σχήμα 9  
Διάθλαση της ακτίνας laser

Αυτό το πρότυπο είναι μια δισδιάστατη αναλογική διάθλαση από ακτίνες X, που προέρχεται από ένα τρισδιάστατο κρύσταλλο. Εάν η ακτίνα Laser χτυπήσει απευθείας σχηματίζονται δύο κορυφές διάθλασης σε αντίθεση με την ευθεία ακτίνα αντανάκλασης. Καθώς οι περιμετρικοί αύλακες του cd έχουν ένα χάρισμα ανάμεσα σε κάθε γραμμή, το κομμάτι αυτό του δίσκου λειτουργεί σαν μια μονοδιάστατη ακτίνα διάθλασης. Εάν αφαιρέσουμε την επιγραφή από το δίσκο και από το σημείο

που δέχεται τις ακτίνες θα παρατηρήσουμε ότι ο δίσκος είναι διάφανος. Γι' αυτό το λόγο τα θερμοπλαστικά πολυανθρακικά πολυμερή είναι διάφανα.

Πεπιεσμένος αέρας χρησιμοποιείται σε αυλακωτά χαρτόνια συσκευασίας για να καθίστανται πιο ανθεκτικά τα εμπορεύματα προς μεταφορά. Αποτελούνται από μια κάλυψη πολυαιθυλενικού φιλμ, πάχους περίπου 5mm. Με ένα σωλήνα γεμίζουμε με αέρα μέχρι να γεμίσει περίπου στα 100mm. Αν γεμίσουμε με φυσαλίδες πολυαιθυλενίου HDPE(πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας) αντί για LDPE(πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας) το φως διαθλάται πολύ περισσότερο και από μια απόσταση σχεδόν 20 mm δεν μπορούμε να διαβάσουμε το κείμενο.



Σχήμα 10  
LDPE και HDPE φυσαλίδες σε χαρτόνια συσκευασίας

### 1.3.3

#### Διάβρωση και καταστροφή πολυμερών στο φως του ηλίου

Μπορούμε να επισκεφτούμε μια παραλία και να συλλέξουμε πλαστικά απορρίμματα τουλάχιστον δύο χρόνων. Ένα μέρος από αυτά τα πλαστικά, που είναι στον αφρό άδεια αλλά ταυτόχρονα γεμάτα με αέρα, έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό. Τα πιο συνηθισμένα απορρίμματα είναι πολυαιθυλένιο (PE) και πολυπροπυλένιο (PP) και αν τα παρατηρήσουμε είναι θαμπά έτοιμα να αποσυντεθούν. Το φως του ηλίου θα λέγαμε ότι είναι ο μεγαλύτερος εχθρός των πλαστικών μπουκαλιών.

### 1.3.4

#### Ελαστικότητα κρεβατιών με στρώμα

Αν πάρουμε ένα κρεβάτι με στρώμα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι αν του ασκήσουμε κάποια δύναμη σε ένα σημείο για κάποιο χρόνο αυτό γρήγορα θα επανέλθει στην αρχική του μορφή. Αν επαναλάβουμε το πείραμα αλλά αυτή την φορά τοποθετήσουμε το στρώμα σε ένα ψυγείο με θερμοκρασία 5°C ή σε ένα ζεστό μέρος με 60°C θα παρατηρήσουμε ότι επανέρχεται πιο γρήγορα. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα πολυμερή βιοελαστικά υλικά επανέρχονται πιο γρήγορα όταν βρίσκονται σε πιο υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες, οι οποίες είναι κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Αυτή την ιδιότητα έχουν εκμεταλλευτεί κατά κόρον οι βιομηχανίες σε

πάρα πολλές εφαρμογές για την παραγωγή προϊόντων όπου είναι απαραίτητη η ύπαρξη ελαστικότητας.

#### 1.4 Διαδεδομένα πλαστικά

Στην καθημερινότητα μας χρησιμοποιούμε πολλών ειδών πλαστικά. Για παράδειγμα, μπουκάλια με γάλα, δοχεία κονσέρβας, απορρυπαντικά και πολλά ακόμα. Οι εφαρμογές τους είναι πολλές και σε πολλές περιπτώσεις έχουν αντικαταστήσει τα μεταλλικά δοχεία του παρελθόντος. Ακόμα και η Tetrapak, που χρησιμοποιεί χαρτί για τη μεταφορά των υγρών έχει από μέσα μια κάλυψη από πολυαιθυλένιο για προστασία.

##### 1.4.1

#### Διεθνής ονομασίες και ανακυκλώσιμα πλαστικά

Οι διεθνής ονομασίες των πλαστικών επιτρέπουν την αναγνώρισή τους σε όλες τις χώρες του κόσμου. Παρακάτω παραθέτονται οι πιο γνωστές περιπτώσεις πλαστικών και οι διεθνείς τους ονομασίες. Η διεθνής ορολογία λύνει τα χέρια των κατασκευαστών αλλά και των πελατών καθώς σε άλλη περίπτωση θα ήταν σχεδόν αδύνατη η συνεννόηση, αλλά και ιδιαίτερα χρονοβόρα η παραγωγή και η διακίνηση των υλικών. Όλα τα πολυμερή του παρακάτω πίνακα, πέρα από τις πολύ σημαντικές εφαρμογές τους, ευθυγραμμίζονται με την νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης για το περιβάλλον. Προκαλούν την μικρότερη δυνατή ρύπανση και είναι όλα ανακυκλώσιμα.

No.	Legend	Polymer
1	PET	Polyethylene terephthalate
2	HDPE	High-density polyethylene
3	PVC	Polyvinyl chloride
4	LDPE	Low-density polyethylene
5	PP	Polypropylene
6	PS	Polystyrene

#### Πίνακας 1

Πλαστικά και διεθνής ονομασίες

##### 1.4.2

#### Ημιδιαφανή υλικά

Ημιδιαφανή υλικά είναι τα ημικρυσταλλικά όπως π.χ. το PE(ακετυλίδια) όπου το πάχος τους είναι μικρότερο από 0.1mm και παρουσιάζουν διαφάνεια παρότι η δομή τους είναι μικροκρυσταλλική. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι τα μπουκάλια από PET(πολυτερφθαλμικό αιθυλένιο) όπου οι κρύσταλλοί τους είναι τόσο μικροί που δεν επιτρέπουν το φως να διαθλαστεί.

### 1.4.3

#### Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών

Ο πίνακας παρακάτω δείχνει την θερμοκρασία όπου η κρυσταλλική δομή τήκεται και για τα μη κρυσταλλικά πολυμερή την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Όταν κάποια πολυμερή βρίσκονται πάνω από την θερμοκρασία που δίνουν οι πίνακες αρχίζουν να τήκονται ενώ άλλα που είναι πιο παχύρρευστα ξεκινάνε να παραμορφώνονται. Ακολουθεί ο πίνακας όπου δίνονται χαρακτηριστικές θερμοκρασίες υαλώδους μεταπτώσεως των πολυμερών. Οι διαφορετικές τιμές οφείλονται κατά κύριο λόγο στην μικροδομή των πολυμερών. Δηλαδή, όπως θα δούμε και στα επόμενα κεφάλαια, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει ο τρόπος με τον οποίο ενώνονται οι δεσμοί μεταξύ τους και οι δυνάμεις που τους συγκρατούν. Μια πρώτη παρατήρηση που θα μπορούσαμε να κάνουμε είναι ότι τα πολυμερή ευρίσκονται είτε σε κρυσταλλική ή σε άμορφη κατάσταση. Για τα άμορφα πολυμερή υπάρχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, επονομαζόμενη ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, χαμηλότερα από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί, δηλαδή, είναι σκληρό και άκαμπτο.

Abbreviations	Polymer	Density ( $\text{kg m}^{-3}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Event if bent through $90^{\circ}$
<b>Semi-crystalline plastics</b>					
P4MP	Poly (4-methyl-pentene-1)	830	25	238	Semi-brittle
PP	Polypropylene	900–910	–10	170	Whitens
LDPE	Low-density polyethylene	920–925	–120	120	Ductile
MDPE	Medium density polyethylene	935–945	–120	130	Ductile
HDPE	High-density polyethylene	955–965	–120	140	Ductile
PA 6	Polyamide 6	1120–1150	50	228	Ductile
PA 66	Polyamide 6,6	1130–1160	57	265	Ductile
PET	Polyethylene terephthalate	1336–1340	80	260	Ductile
POM	Polyoxymethylene (Acetal)	1410	–85	170	Semi-brittle
PVDC	Polyvinylidene chloride	1750	–18	205	
PTFE	Polytetrafluoro ethylene	2200	–73	332	Ductile
<b>Glassy plastics</b>					
PS	Polystyrene	1050	100		Brittle
SAN	Styrene acrylonitrile copolymer	1080	100		
ABS	Acrylonitrile butadiene styrene copolymer	990–1100	100		Whitens
PC	Polycarbonate	1200	145		Ductile
PVCu	Polyvinyl chloride unplasticised	1410	80		Ductile
PMMA	Polymethyl methacrylate	1190	105		Brittle

$T_m$ , crystal melting temperature;  $T_g$ , glass transition temperature.

### Πίνακας 2

#### Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης πολυμερών

### 1.4.4

#### Πυκνότητα

Ένα πυκνόμετρο μπορεί να μετρήσει την πυκνότητα ενός μικρού τεμαχίου (<10g) με την μέθοδο του Αρχιμήδη. Μετράμε την πυκνότητα μια φορά όσο το τεμάχιο είναι στον αέρα και άλλη μια όταν είναι βυθισμένο μέσα στο νερό. Στον παραπάνω πίνακα δίνονται οι πυκνότητες και τα σημεία που τήκονται κάποια πολυμερή. Η πυκνότητα των ημικρυσταλλικών πλαστικών εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα. Όταν φορτίζεται με μια συγκεκριμένη τιμή από κάμψη ή στρέψη τότε αλλάζει η πυκνότητα του υλικού και είναι πλέον δύσκολο να αναγνωρισθεί το πολυμερές. Η κάμψη των πολυμερών αλλά και η καταπόνηση σε στρέψη επηρεάζουν σημαντικά

τους δεσμούς των πολυμερών προϊόντων. Η αλλαγή των δυνάμεων που συγκρατούν τους δεσμούς και κατ'επέκταση το κρυσταλλικό πλέγμα αυξομειώνουν την πυκνότητά τους και γι' αυτό είναι δύσκολο να αναγνωρισθούν. Τα πολυμερή υλικά είναι ελαφρά δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα. Οφείλεται στα μικρά ατομικά βάρη των στοιχείων H ,C που συνθέτουν κυρίως τις μακρομοριακές αλυσίδες. Τα ελαφρύτερα πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά, και από αυτά την μικρότερη πυκνότητα έχει το πολυπροπυλένιο.

#### 1.4.5

##### Θερμικές ιδιότητες πολυμερών

Η θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι πολύ μικρή, λόγω της απουσίας διηγημένων ηλεκτρονίων στη δομή τους. Γι' αυτό τα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογές και ως θερμομονωτικά υλικά. Ο συντελεστής γραμμικής διαστολής αυξάνεται όταν η ένταση των δεσμών είναι χαμηλή, ενώ η παρουσία δευτερευόντων χαλαρών δεσμών στα πολυμερή τους προσδίδει μεγαλύτερο συντελεστή γραμμικής θερμικής διαστολής. Τέλος, η ειδική θερμότητα ή θερμοχωρητικότητα των πολυμερών είναι γενικά μεγάλη λόγω των αυξημένων δονήσεων των ατόμων που συμμετέχουν στην αλυσίδα των μακρομορίων.

#### 1.4.6

##### Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών

Λόγω των ομοιοπολικών δεσμών στα πολυμερή υλικά δεν υπάρχουν φορείς ηλεκτρονίου και ιόντα. Για τον λόγο αυτό τα πολυμερή παρουσιάζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μονωτές του ηλεκτρικού. Γι' αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως σε καλώδια και ενσύρματα μέσα.

#### 1.4.7

##### Οπτικές ιδιότητες πολυμερών

Όταν το πάχος των πολυμερών ειδικής καθαρότητας είναι μερικά δέκατα του χιλιοστού, τότε αυτά είναι άχρωμα και ο συντελεστής διαπερατότητας του φωτός παραμένει σταθερός σε όλο το φάσμα του ορατού. Αντίθετα, τα άμορφα πολυμερή είναι διαφανή αφού δεν υπάρχουν κρύσταλλοι ώστε να γίνεται σκέδαση του φωτός. Τα κρυσταλλικά διαφανή είναι ημιδιαφανή αφού κάθε κρύσταλλος διαχέει το φως. Όταν όμως οι κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι παράλληλα μεταξύ τους τότε και τα κρυσταλλικά διαφανή είναι επίσης διαφανή.

Τα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται συχνότερα σε οπτικές εφαρμογές είναι τα πολυακρυλικά και τα πολυανθρακικά πολυμερή. Οι πολυμεθυλακρυλικοί εστέρες έχουν μεγάλη ικανότητα χρωματισμού, διαφάνεια και ακαμψία. Γι' αυτά τους τα χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υαλοπινάκων, οπτικών οργάνων και φακών επαφής. Ωστόσο, λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν στις χαράξεις αντικαθίστανται συχνά από πολυανθρακικά πολυμερή σε εφαρμογές χαμηλότερων απαιτήσεων, όπως οι φακοί για κιάλια, το διαφανές κάλυμμα κράνους και άλλα.

## 1.5. Χαρακτηριστικά των προϊόντων κατά την επεξεργασία

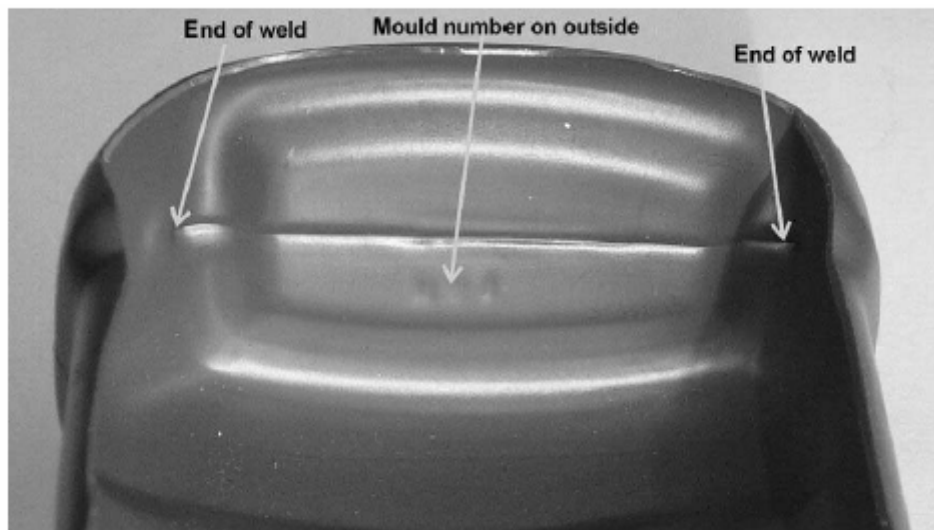
Ο σκοπός είναι να συνδυάζουμε τα χαρακτηριστικά του προϊόντος με τον σχεδιασμό στην επεξεργασία. Τα διαγράμματα σε επόμενα κεφάλαια δείχνουν τον δρόμο για την σωστή διαδικασία. Ο συνδυασμός της επιφάνειας του προϊόντος με τη μορφή του δείχνουν την διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί.

### 1.5.1

#### Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από έκχυση

Είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατασκευή γυάλινων φιαλών με λαιμό. Το προμορφοποιημένο με έκχυση πολυμερές μεταφέρεται στην μήτρα εμφύσησης, όπου γίνεται η τελική μορφοποίηση και εξαγωγή του αντικειμένου. Πολλά μπουκάλια από PVC(πολυβινυλοχλωρίδιο), PET διαφόρων μεγεθών κατασκευάζονται με τη μέθοδο αυτή. Υπάρχουν κενά δοχεία με ένα άνοιγμα μικρότερο από την διάμετρο του σώματος του υλικού. Για να φτιαχτεί ένα καμπύλο τμήμα θα πρέπει να κοπούν και οι δύο άκρες του ή να κοπεί η μια πλευρά ώστε να σχηματιστεί μια μικρή μπασκέτα. Τότε εμφανίζεται μια γραμμή συγκόλλησης κοντά στην επιφάνεια όπως φαίνεται στο σχήμα. Κάποιες φορές εσωτερικές παράλληλες γραμμές εμφανίζονται κοντά στην επιφάνεια. Μπορούμε για παράδειγμα να παρατηρήσουμε ένα μπουκάλι HDPE( πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας) και εκεί θα δούμε ότι ευθυγραμμίζεται με την εξωτερική ρωγμή. Εάν πάρουμε το μπουκάλι και το τοποθετήσουμε κάθετα και μετρήσουμε το πάχος της συγκόλλησης θα παρατηρήσουμε ότι οι ίνες στην κορυφή είναι σαν αυλάκια.

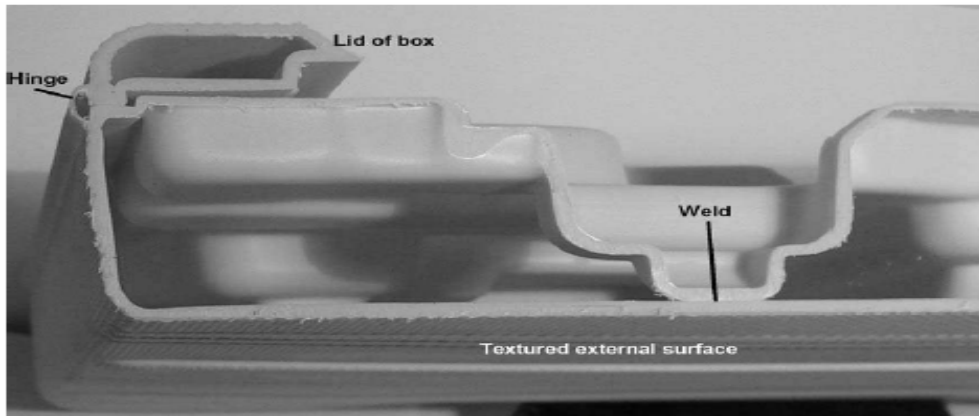
Μπορούμε να φτιάξουμε πολύ σκληρά κιβώτια από υλικό HDPE εάν φέρουμε σε επαφή τις δύο περιοχές της συγκόλλησης. Εάν πιέσουμε τα δύο μέρη με επεξεργασία μόρφωσης με φύσημα η μικρή διαφορά στο πάχος θα τους επιτρέψει να θηλυκώσουν μεταξύ τους. Η πίεση που ασκείται στα τοιχώματα είναι αρκετά υψηλή με αποτέλεσμα το ένα υλικό να υποχωρεί, στην ουσία, μέσα στο άλλο.



Σχήμα 11

Περιοχές συγκόλλησης σε μπουκάλι μετά από διαδικασία μόρφωσης. Διακρίνονται καθαρά οι γραμμές συγκόλλησης





Σχήμα 12  
Εργαλειοθήκη από HDPE( πολυαιθυλένιο)

### 1.5.2

Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από εκβολή και διαξονική μορφοποίηση

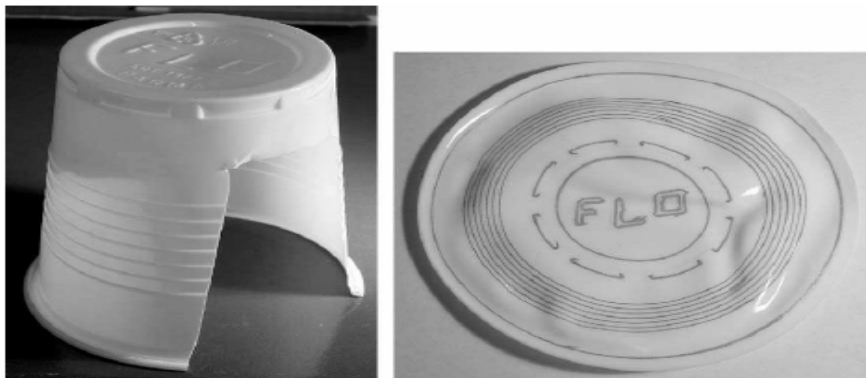
Πρόκειται για συνεχή διεργασία, όπου μετά την εκβολή του, ο πλαστικός σωλήνας εισάγεται στην μήτρα εμφύσησης και διογκώνεται με την βοήθεια θερμού πεπιεσμένου αέρα.

Στην διαξονική μορφοποίηση ο όρος χρησιμοποιείται στην περίπτωση της ταυτόχρονης αξονικής -με την χρήση μηχανικών μέσων- και ακτινικής διόγκωσης - λόγω του εμφυσούμενου αέρα- πολυμερούς, προμορφοποιημένου με εκβολή ή με έκχυση. Με αυτή τη μορφοποίηση πολλές ιδιότητες των υλικών μεταβάλλονται ευνοϊκά όπως η αντοχή σε κρούση, η διαύγεια και η διαπερατότητα σε αέρια.

### 1.5.3

Θερμομορφωμένα προϊόντα

Συνάπτονται συνήθως σε πλαίσια που μπορούν να αντέξουν σε κάμψη καθώς και σε πλαστικούς ρηχούς κάδους . Είναι πολύ λεπτά με μικρή πυκνότητα και μόνο το κάτω μέρος έχει ένα μικρό μεταλλικό υλικό για ενίσχυση. Μπορεί να είναι τόσο λεπτό - 0.1mm- ώστε ένα φύλο από τηκόμενο υλικό να μπορεί να το ακουμπήσει πριν μπει στο κρύο καλούπι για την επεξεργασία. Τυπικά παραδείγματα είναι τα πλαστικά ποτήρια, κουτιά για μαργαρίνη και άλλα πολλά.



Σχήμα 13  
Πλαστικά ποτήρια από θερμοχωρητικό υλικό PS(πολυστυρένιο)

Αν χρησιμοποιήσουμε ένα ψαλίδι και κάνουμε μια τομή κάθετα σε ένα ποτήρι θα παρατηρήσουμε τα αυλάκια που δημιουργούνται και τα οποία αυξάνουν την τραχύτητα της επιφάνειας. Επίσης, εκπέμπουν μια θερμοκρασία πάνω στα χέρια μας όταν τα ακουμπήσουμε. Είναι εύκολο να παρατηρήσουμε την απόκλιση στο πάχος του ποτηριού πριν και μετά. Σε περίπτωση, πάντως, που προσπαθήσουμε να αναθερμάνουμε το πλαστικό ποτήρι θα δούμε ότι αυτό θα επιχειρήσει να επανέλθει στην αρχική του μορφή· κάτι πρακτικά αδύνατον αλλά σίγουρα χρήσιμο να κατανοήσουμε στα επόμενα κεφάλαια όπου θα δούμε κάποιες από τις ιδιαιτερότητες των πλαστικών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>

### ΜΟΡΙΑΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Περιεχόμενα κεφαλαίου.

- 2.1 Κατηγορίες πολυμερών.
- 2.2 Δυνάμεις Van der Waals.
- 2.3 Πολυμερή του εμπορίου.
- 2.4 Στερεοκανονικότητα των αλυσίδων.
- 2.5 Τεχνολογία και οικονομικά της παραγωγής.
- 2.6 Διαδικασία πολυμερισμού.
- 2.7 Χαρακτηριστικά πλαστικά του εμπορίου.

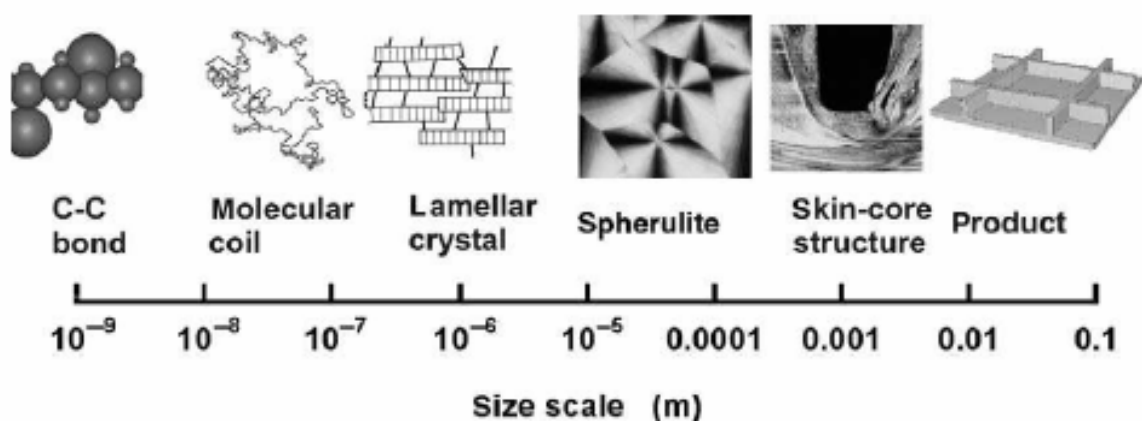
## 2.1 Κατηγορίες πολυμερών.

Τα πολυμερή μπορούν να διαχωριστούν σύμφωνα με τις ιδιότητες τους σε τρεις κατηγορίες. Θερμοπλαστικά υλικά με μακριές αλυσίδες, θερμοσκληρυνόμενα και τέλος πολυμερή από καουτσούκ ή ελαστικά όπου έχουν τρισδιάστατα πλέγματα και οι αλυσίδες είναι πιο χαλαρές και ελεύθερες στην αλλαγή της σύνδεσής τους. Όπως θα γνωρίσουμε παρακάτω υπάρχουν πολυμερή για παράδειγμα ένα είναι το πολυαιθάνιο που έχουν ιδιότητες που μπορούν να μοιάζουν σε περισσότερα από ένα είδη.

### 2.1.1

Εμπορικά και μηχανολογικά θερμοπλαστικά.

Ο πιο γνώριμος τρόπος για τον διαχωρισμό τους είναι από το αριθμητικό τους μέγεθος. Ο πίνακας που ακολουθεί δίνει χαρακτηριστικές τιμές.



Thermoplastic	Abbreviation	Consumption (%)	Price (\$/lb)
Polyethylene, low density	LDPE	21	0.8–1.0
Polyethylene, high density	HDPE	14	0.8–0.9
Polypropylene	PP	21	0.7–0.9
Polyvinyl chloride	PVC	15	0.4–0.8
Polyethylene terephthalate	PET	10	0.9
Polystyrene	PS	8	0.7–0.9
Acrylonitrile butadiene styrene	ABS	2.1	0.8–1.1
Polycarbonate	PC	1.2	1.4–1.8
Polyamide	PA	0.8	1.4–1.7
Polymethyl methacrylate	PMMA	0.8	1.2–2.2
Acetal	POM	0.5	1.3–1.5

Σχήμα 1

Χαρακτηριστικά μεγέθη πολυμερών και ενδεικτικές τιμές πώλησης.

Τα πρώτα έξι καλούνται με το ίδιο όνομα σε όλο τον κόσμο ως commodity thermoplastics. Οι τιμές που φαίνονται στον πίνακα όπως και για όλα τα προϊόντα αλλάζουν πολύ γρήγορα αλλά είναι μια καλή εκτίμηση για το κόστος κτήσης τους στο εμπόριο. Η χαμηλή τους πυκνότητα όπως φαίνεται από τον πίνακα είναι κάτι που είναι σε γενικές γραμμές χαρακτηριστικό όλων τους. Τα μηχανολογικά πολυμερή

έχουν στην αγορά σχεδόν την διπλάσια τιμή από τα υπόλοιπα, δηλαδή πχ το PTFE(πολυτετραφθοροαιθυλένιο) είναι περίπου δύο φορές πιο ακριβό από το PVC. Τα θερμοπλαστικά αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μακρομόρια που με την θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν ψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσης περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο, το χλωριούχο πολυβινύλιο, το πολυακρυλονιτρίλιο, τα πολυαμίδια και άλλα πολλά με χαρακτηριστικά που ανήκουν στην οικογένεια των φθοροπολυμερών.

### 2.1.2

Θερμοσκληρυνόμενα.

Πρόκειται για δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα, αποτελούμενα από μικρά σχετικά μακρομόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς μερικές εκατοντάδες φορές. Κατά την ανάμιξη των συστατικών του πολυμερούς με ή χωρίς θέρμανση, το πολυμερές σκληραίνει και μορφοποιείται ανεπιστρεπτή. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, διασπώνται οι δευτερεύοντες δεσμοί. Τα κυριότερα είναι τα φαινολικά πολυμερή, οι εποξυδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες, οι πολυεστέρες κτλ.

### 2.1.3

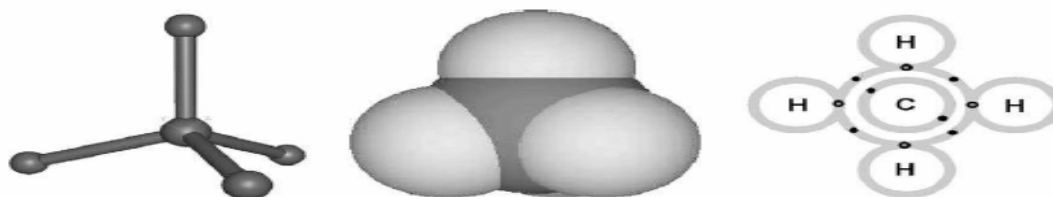
Ελαστομερή ή καουτσουκ.

Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδιζόμενες αλυσίδες. Κατά την φόρτιση τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την αποφόρτιση. Χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το πολυχλωροπρένιο και οι σιλικόνες. Σημαντικότερη εφαρμογή του καουτσούκ στην καθημερινή μας ζωή είναι στα λάστιχα των αυτοκινήτων. Όταν θερμανθεί με θείο υφίσταται βουλκανισμό. Δημιουργούνται δηλαδή διασταυρώσεις μεταξύ των μορίων οι οποίες ενισχύουν πολύ την δομή του ελαστικού. Με αυτή την διαδικασία το ελαστομερές γίνεται σκληρότερο, ανθεκτικότερο και λιγότερο ευαίσθητο σε θερμοκρασιακές μεταβολές.

### 2.1.4

Ομοιοπολικοί δεσμοί.

Οι απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί αποτελούνται από ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μοιράζεται σε δύο άτομα. Πραγματικά υπάρχουν τρεις τρόποι σύνδεσης για ένα άτομο όπως πχ στο μεθάνιο.



Σχήμα 2 Μόριο μεθανίου

1) Ο κυκλικός τρόπος σύνδεσης παρουσιάζεται με ευθείες αποστάσεις από το κέντρο του ατόμου. Έχουν όμως μικρά άτομα.

2) Ο τρόπος σύνδεσης όπου το άτομο γεμίζει τον χώρο αλλά δεν επιτρέπει να διακρίνονται καθαρά οι αποστάσεις και οι τρόποι σύνδεσης.

3) Ηλεκτρικά μοντέλα που εμβαθύνουν στα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα.

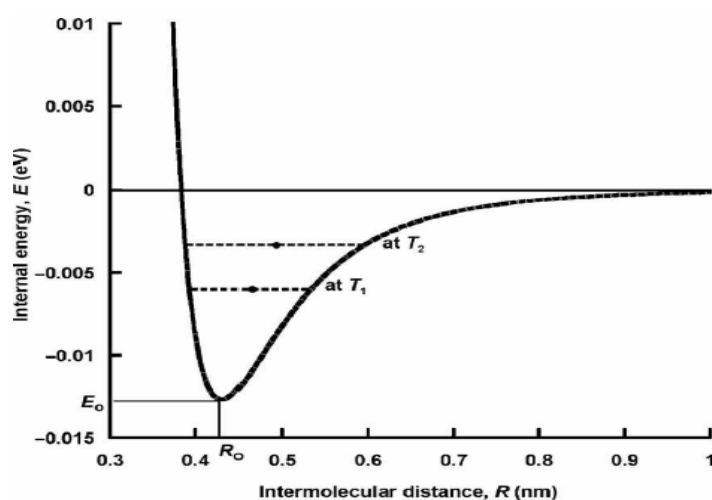
Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σε κάθε εξωτερική στοιβάδα (αριθμός κβάντων  $n=2$ ) άρα η στοιβάδα θα είναι γεμάτη με οκτώ ηλεκτρόνια. Άλλο παράδειγμα, το υδρογόνο έχει στην εξωτερική ένα ηλεκτρόνιο και θα είναι γεμάτη με δύο. Στο μεθάνιο τώρα το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τέσσερα άτομα υδρογόνου. Η σύνδεση των ατόμων γίνεται ουσιαστικά πάνω σε ένα τετράεδρο και οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων είναι πάντα ίσες μεταξύ τους. Οι συνδέσεις λοιπόν στα πολυμερή δεν διευκολύνουν την μεγάλη κίνηση των ηλεκτρονίων, έχουν μέτρια ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους και ως συνέπεια είναι ηλεκτρικά μονωμένα και επιτρέπουν να εκπέμπει το φως.

## 2.2 Δυνάμεις Van der Waals

Ουδέτερα άτομα και μόρια τα οποία δεν έχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους προς δημιουργία ιοντικού, ομοιοπολικού ή μεταλλικού δεσμού δείχνουν μια ασθενή έλξη το ένα για το άλλο όταν βρεθούν πολύ κοντά. Η ασθενής αυτή ελκτική δύναμη ονομάζεται δεσμός Van der Waals και οφείλεται σε 'στιγμιαίες' μετατοπίσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων σε αντίθετα άκρα των ατόμων, που έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό δίπολων. Η δυναμική ενέργεια για δύο μόρια μεθανίου με μια απόσταση  $R$  μεταξύ τους δίνεται από τον παρακάτω τύπο.

$$\frac{E}{E_0} = \left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{R_0}{R}\right)^6$$

Όπου  $R_0=0.43\text{nm}$  και  $E_0=0.0127\text{eV}$  σταθερές. Μέσα στον τύπο δείχνονται και οι δυνάμεις έλξης και απώθησης. Στο διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με την απόσταση φαίνεται η σχέση μεταξύ της  $E_0$  και  $R_0$ .



Σχήμα 3

Διάγραμμα εσωτερικής ενέργειας σε συνάρτηση με την ενδομοριακή απόσταση για ένα μόριο μεθανίου.

Η ενέργεια που χρειάζεται για να διασπαστούν δύο μόρια μεθανίου είναι περίπου το 1% αυτής που είναι αναγκαία για την διάσπαση ενός δεσμού. Οι δεσμοί αυτοί για παράδειγμα στο διαμάντι είναι τρισδιάστατη, δισδιάστατοι στο γραφίτη και τέλος μονοδιάστατη στο πολυαιθυλένιο. Όσο δυνατότεροι είναι αυτοί οι δεσμοί τόσο μεγαλύτερη η πυκνότητα και υψηλότερο το σημείο τήξης.

Material	Covalent bonds in $n$ dimensions	Density at 20 °C ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Melting point (°C)
Diamond	3	3510	3820
Graphite	2	2250	3800
Polyethylene	1	1000	137
Methane	0	543 (at -200 °C)	-180

Πίνακας 3

Χαρακτηριστικές τιμές πυκνότητας και σημείου τήξης πολυμερών

### 2.2.1

Δεσμοί υδρογόνου.

Είναι δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσεως και οφείλονται στην έλλειψη δίπολων. Αναπτύσσονται μεταξύ ενός ατόμου υδρογόνου, που αποτελεί το θετικό πόλο ενός δίπολου H-X και ενός δεύτερου ατόμου Y μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας ενωμένου με ένα άτομο άνθρακα. Πρόκειται δηλαδή για γέφυρα μεταξύ δύο ατόμων και μπορεί να λαμβάνει χώρα ενδομοριακά αλλά και διαμοριακά. Η ενέργεια του δεσμού είναι της τάξης των 40Kj/mol. Σχηματικά ο δεσμός υδρογόνου έχει την μορφή

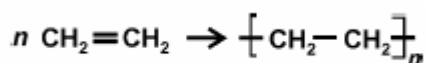


### 2.3 Πολυμερισμός.

Τα πολυμερή λαμβάνονται μέσω χημικών διαμοριακών αντιδράσεων μεταξύ των μορίων των μονομερών. Ανάλογα με το είδος των αντιδρώντων μονομερών, το παραγόμενο μπορεί να είναι ομοπολυμερές ή συμπολυμερές και η χημική αντίδραση ονομάζεται πολυμερισμός ή συμπολυμερισμός, αντίστοιχα. Κατά τον πολυμερισμό λαμβάνουν χώρα είτε αντιδράσεις συμπυκνώσεως, είτε αντιδράσεις προσθήκης. Με βάση την κινητική των αντιδράσεων ο πολυμερισμός διακρίνεται σε

α) Σταδιακό, όταν όλες οι αντιδράσεις οδεύουν κατά βαθμίδες. Πρόκειται δηλαδή για αντιδράσεις συμπυκνώσεως.

β) Αλυσιδωτό, όταν οι αντιδράσεις οδεύουν με διαδοχικές προσθήκες ενός μονομερούς κάθε φορά και πρόκειται για ταχύτατες αντιδράσεις προσθήκης. Για παράδειγμα τα ορυκτά πλαστικά ( πχ,καολινίτης) είναι όλα φτιαγμένα από αλυσιδωτό πολυμερισμό, στα οποία ένα μονομερές από βινύλιο(το οποίο αποτελείται από διπλό δεσμό άνθρακα) προσκολλά στο πολυμερές με το άνοιγμα του διπλού δεσμού. Χαρακτηριστικό είναι ο πολυμερισμός του αιθυλενίου ο οποίος μπορεί να γραφτεί



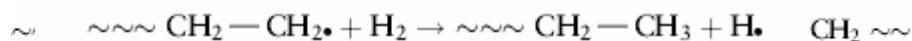
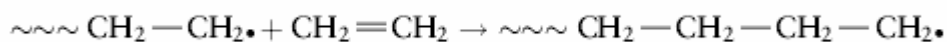
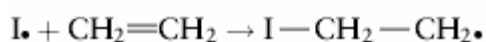
Το n δηλώνει το βαθμό πολυμερισμού. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται κάποια παραδείγματα καθώς και οι αντίστοιχες ονομασίες και ο τρόπος γραφής τους.

Generic structure	Side group (X)	Polymer name
$\left[ \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array} \right]$	H F CH <sub>3</sub>	Polyethylene Polytetrafluoro ethylene Polypropylene
$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array} \right]$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl CN	Polystyrene Polyvinyl chloride Polyacrylonitrile
$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$	Cl F	Polyvinylidene chloride Polyvinylidene fluoride
$\left[ \left( \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array} \right)_n \text{O} \right]$	N = 1 n = 2	Polyoxymethylene Polyoxyethylene

Πίνακας 4

Χαρακτηριστικοί τύποι πολυμερών και τρόπος γραφής τους.

Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό όπως σε όλες τις αλυσιδωτές αντιδράσεις υπάρχουν τρία στάδια: εκκίνηση ή έναρξη με την προσβολή της ρίζας, διάδοση και τερματισμός, όπου η ρίζα στο άκρο της αυξανόμενης αλυσίδας καταστρέφεται ή εξουδετερώνεται ή αδρανοποιείται. Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό απαιτείται μια μικρή ποσότητα εκκινήτη που είναι συνήθως υπεροξείδιο διασπώμενο εύκολα σε ελεύθερη ρίζα και ακολουθούν τα στάδια διάδοσης της αλυσίδας. Τα στάδια χαρακτηρίζονται από την προσβολή της ελεύθερης ρίζας σε έναν από τους άνθρακες των διπλών δεσμών του μονομερούς. Ένα ηλεκτρόνιο του ζεύγους του διπλού δεσμού μετατοπίζεται στον άλλο άνθρακα, ο οποίος με την σειρά του μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα. Με τον τρόπο αυτό το ενεργό κέντρο (άνθρακας με μονήρες ηλεκτρόνιο) μετατοπίζεται αποκλειστικά στο νέο μονομερές που προστίθεται και με αυτό τον τρόπο γίνεται ικανό να δεχθεί και νέο μονομερές και η διεργασία αυτή συνεχίζεται. Υπάρχουν πολλές ουσίες που μπορούν να προκαλέσουν την έναρξη αντιδράσεων πολυμερισμού. Μερικές από αυτές είναι στυρόλιο, μεθακρυλικός μεθυλοεστέρας και άλλα. Παρακάτω δείχνεται τυπικό παράδειγμα αλυσιδωτού πολυμερισμού





Για τον τερματισμό του αλυσιδωτού πολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες ουσίες που σε αντίδραση με την ελεύθερη ρίζα της διάδοσης δίνουν μη ριζικά προϊόντα ή ρίζες με πολύ μικρή δραστηριότητα. Παράδειγμα ουσιών που χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό είναι η βενζοκινόνη, το DPPH(2,2-διφαινυλο-1-πικρυλουδραζύλιο) και άλλα.

### 2.3.1

#### Μοριακό βάρος.

Το μοριακό βάρος μετριέται με βάση τον ατομικό αριθμό σύμφωνα με τον οποίο το υδρογόνο έχει το ένα και ο άνθρακας το δώδεκα. Το βάρος των μορίων των πολυμερών εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού και όπως δείχνεται στη παρακάτω σχέση.

$$M = n M_r$$

Είναι αδύνατο να κατασκευάσουμε ένα μονοδιάστατο πολυμερές στο οποίο κάθε μόριο έχει την ίδια τιμή μοριακού βάρους. Είτε το μοριακό βάρος είτε οι μέσοι όροι μετρώνται για κάποια χαρακτηριστικά πολυμερή. Εάν  $f$  είναι η συχνότητα που εμφανίζονται τα μόρια με βαθμό πολυμερισμού  $i$ , τότε η σχέση του βαθμού πολυμερισμού  $n$  δίνεται από το παρακάτω τύπο.

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} f_i i}{\sum_{i=1}^{\infty} f_i}$$

Ο μέσος όρος του μοριακού βάρους ορίζεται σαν το αποτέλεσμα του  $n$  επί το επαναλαμβανόμενο μοριακό βάρος  $M_r$

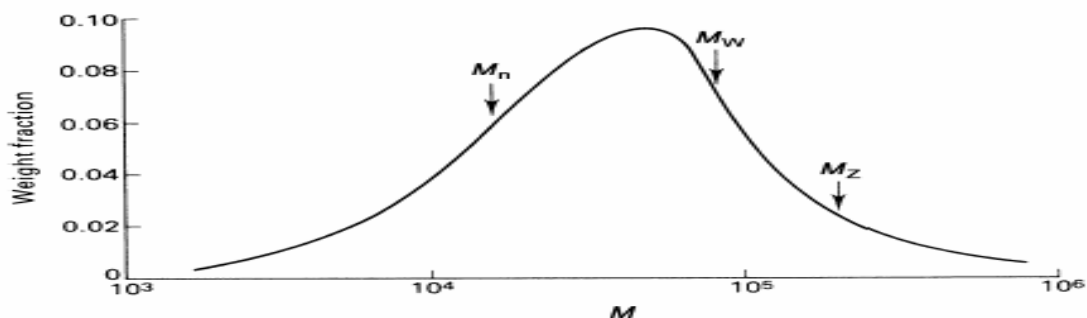
$$M_N = \bar{n} M_r$$

Το πολυαιθυλένιο για παράδειγμα που έχει  $n=400$  σύμφωνα με την σχέση θα έχουμε αντίστοιχα τιμές  $M_r=28$ ,  $M_n=11200$ . Μια τυπική τιμή του  $n$  μπορεί να δώσει λάθος συμπεράσματα για τις δυνατότητες ενός μεγάλου μορίου. Το μέσο μοριακό βάρος δίνεται από τον τύπο

$$M_w = M_r \frac{\sum_{i=1}^{\infty} f_i i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} f_i i}$$

Για μια κυμαινόμενη τιμή ενός πολυμερούς το MWD(κατανομή του μοριακού βάρους) συχνά έχει την ίδια σχέση πλάτους οπότε τα κλάσματα  $M_w/M_n$  και το  $M_z/M_w$  παραμένουν σταθερά. Το μοριακό βάρος μετριέται με μεθόδους που έχουν άμεση σχέση με το μέγεθος του μορίου. Μια σημαντική μέθοδος που καθορίζει το MWD είναι η Χρωματογραφία υγρής πηκτής ή Gel permeation chromatography(GPC) όπως είναι γνωστή παγκοσμίως.

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή ένα διαλυτικό μέσο με σταθερή ροή περνά διαμέσου μιας στήλης που περιέχει ένα διογκωμένο διακλαδωτό πολυμερές τζελ. Η στήλη περιέχει βαθμονομημένες γραμμές για να διαχωρίζει τα πολυμερή πάνω από ένα εύρος μοριακών βαρών. Ένα μέρος από το διαλυτικό εκχέετε με συγκεκριμένη ροή και σε κάποια γνωστή για αυτόν που μετράει τιμή. Όταν το πολυμερές φτάσει στο τέλος της στήλης καταμετράτε η διαλυμένη ποσότητα. Τα μεγαλύτερα μόρια είναι αυτά που περνάνε ταχύτερα την στήλη γιατί είναι ανίκανα να διαπεράσουν τις μικρές οπές του τζελ. Η GPC μέθοδος χρησιμοποιεί πολυστερίνες που έχουν σχέση  $M_w/M_n=1.05$ . Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η γραφική παράσταση με την μέθοδο GPC για την εύρεση του μοριακού βάρους του πολυαιθυλενίου.

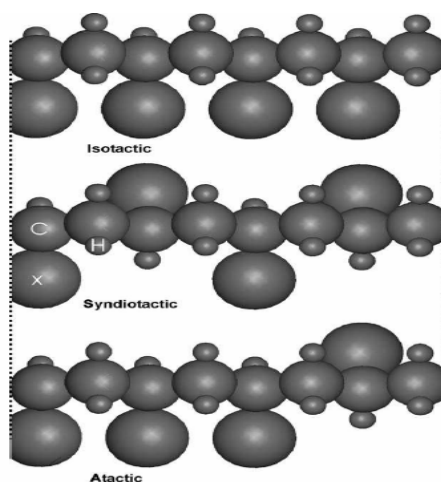


Σχήμα 4.

Γραφική μέθοδος GPC για την εύρεση του μοριακού βάρους του πολυαιθυλενίου.

#### 2.4. Στερεοκανονικότητα των αλυσίδων.

Οι μονάδες των μονομερών για τα περισσότερα πολυμερή έχουν ασύμμετρες πλευρές. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το πολυαιθυλένιο. Θεωρούμε το μονομερές βινύλιο το οποίο έχει τύπο  $H_2C=CHX$  όπου στο X μπορεί να είναι το  $Cl, CH_3$ , κτλ. Κατά την διάρκεια του πολυμερισμού η μονάδα του μονομερούς πηγαίνει στην κορυφή και η πλευρικές ομάδες X προσκολλούνται C σε ένα άτομο του πολυμερούς. Στο παρακάτω σχήμα δείχνεται ένα παράδειγμα πολυμερούς με επεκτεινόμενες αλυσίδες.



Σχήμα 5

Παράδειγμα επεκτεινόμενων πολυμερικών αλυσίδων όπου δείχνονται τα κύρια στερεοϊσομερή.

Όπως ο δεσμος C-C-C σχηματίζει μια γωνία στροφής 1 μοίρες αν ένα από τα ζεύγη C-C κάνει μια περιστροφή  $112^\circ$  το άτομο του άνθρακα που μένει πίσω δεν θα

παραμένει μόνο του αλλά θα ενωθεί με το υδρογόνο που αποσπάστηκε από το μονομερές. Έτσι τελικά το υδρογόνο βρίσκεται στην μια ή στην άλλη πλευρά του πολυμερούς. Η στερεοκανονικότητα των αλυσίδων τελικά διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες

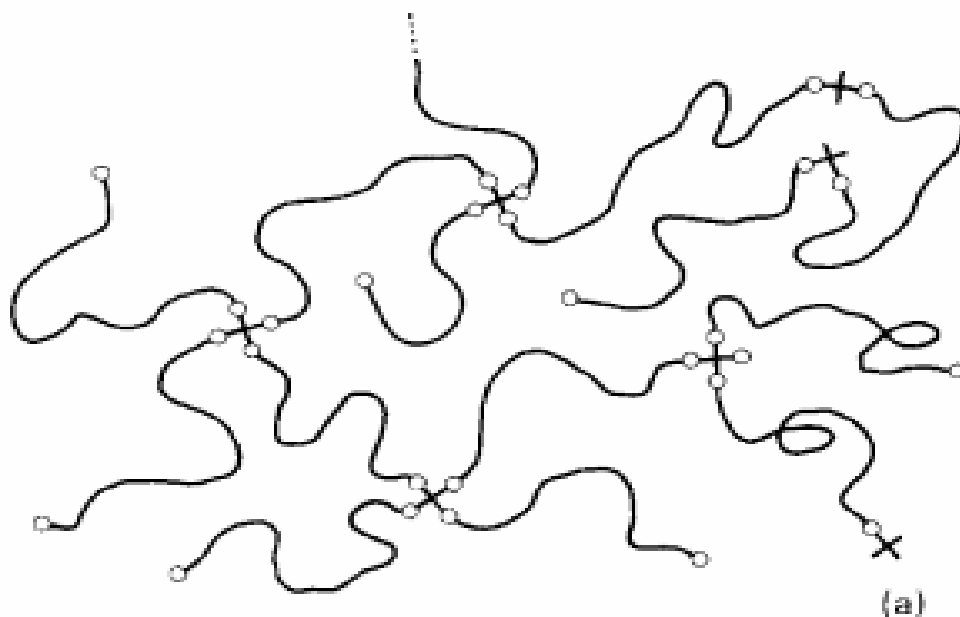
- 1) ισοστατική : οι ομάδες πλευρών X είναι όλες στην ίδια πλευρά με την αλυσίδα
- 2) συνδυαστική : οι ομάδες αλλάζουν πλευρές από την μια στην άλλη διαρκώς
- 3) άστατη : οι ομάδες έχουν τυχαίες διευθύνσεις

Οι ισοστατικές αλυσίδες περιέχουν αποκλειστικά mm μονομερή τοποθεσίες, οι συνδυαστικές mr ή rm και τέλος οι άστατες 25% rr, 25% mm και 50% mr. Πολλά είναι αυτά που μπορούν να ειπωθούν για τις αλυσίδες και τον τρόπο σύνδεσης των πολυμερών αλλά αυτά είναι κυρίως μελέτη της χημείας και δεν θα μας απασχολήσουν ιδιαίτερα.

#### 2.4.1.

##### Θερμοσκληρυνόμενα

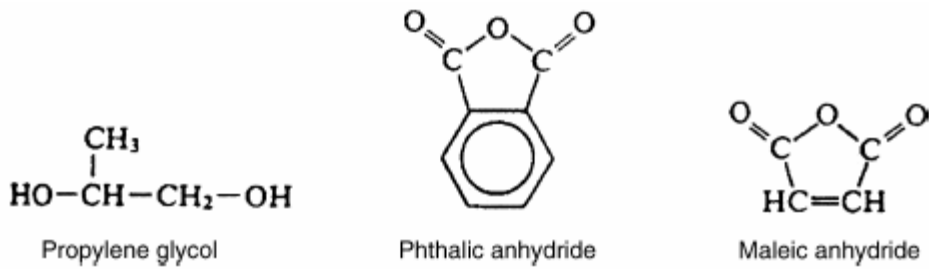
Όταν η πυκνότητα των διακλαδιζόμενων σημείων σε ένα πολυμερές γίνεται πολύ μεγάλη σχηματίζονται μέσα στα δένδρα διασταυρωμένες συνδέσεις από μόρια και μετατρέπονται σε τρισδιάστατα μόρια.



Σχήμα 6

Διασταυρούμενα μόρια σε πολυμερές με υψηλή πυκνότητα.

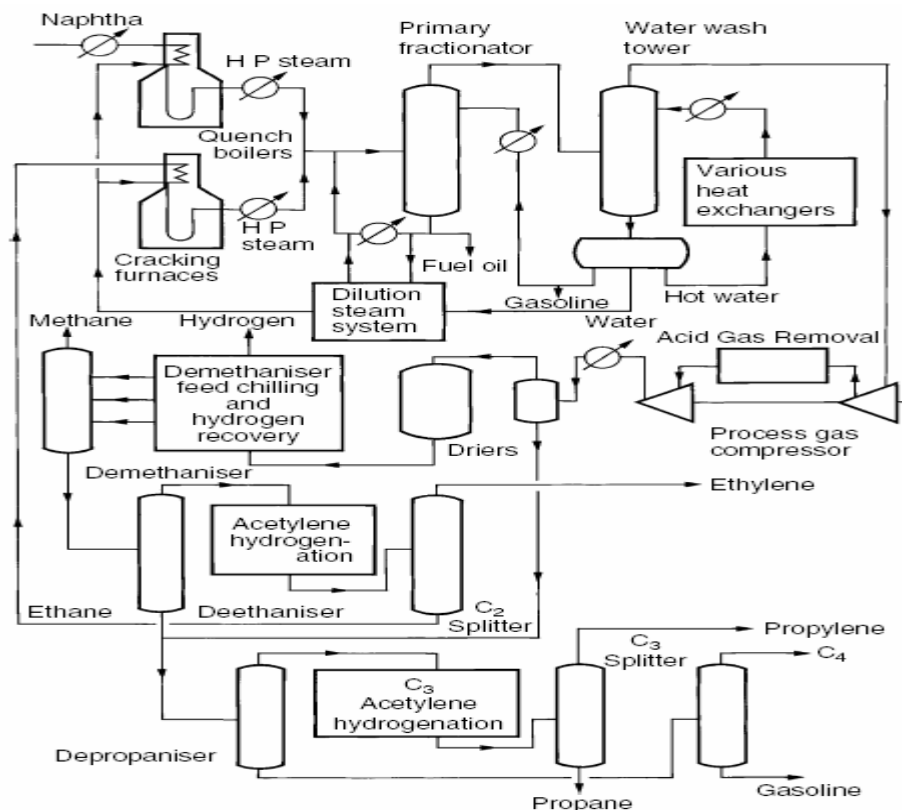
Τόσο τα θερμοσκληρυνόμενα όσο και τα πολυμερή από καουτσούκ είναι και τα δύο τρισδιάστατα μοριακά συμπλέγματα. Κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα φαίνονται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 7  
 Παραδείγματα από θερμοστατικά και ελαστικά πολυμερή.

2.5  
 Τεχνολογία και οικονομικά της παραγωγής.

Οι τιμές των μονομερών εξαρτώνται από τα υλικά και το κόστος της ενέργειας, καθώς και όπως είναι αντιληπτό από την ποιότητα και το είδος της επεξεργασίας. Τα ακατέργαστα υλικά είναι ένα κλάσμα από ναύθα διυλισμένη από αργό πετρέλαιο με σημείο βρασμού τους 20°-200° βαθμούς, το οποίο περιέχει μόρια υδρογονάνθρακα με 4-12 άτομα άνθρακα. Αν δημιουργήσουμε ένα μίγμα από αυτό και ατμούς σε θερμοκρασία περίπου 850° βαθμών για περίπου 0.5sec θα έχουμε ως αποτέλεσμα ένα μίγμα από πλαστικά που χρησιμοποιούνται ευρέως στις κατασκευές. Στην συνέχεια είναι απαραίτητη μια διαδικασία για απομάκρυνση της ναύθας από το τελικό προϊόν.

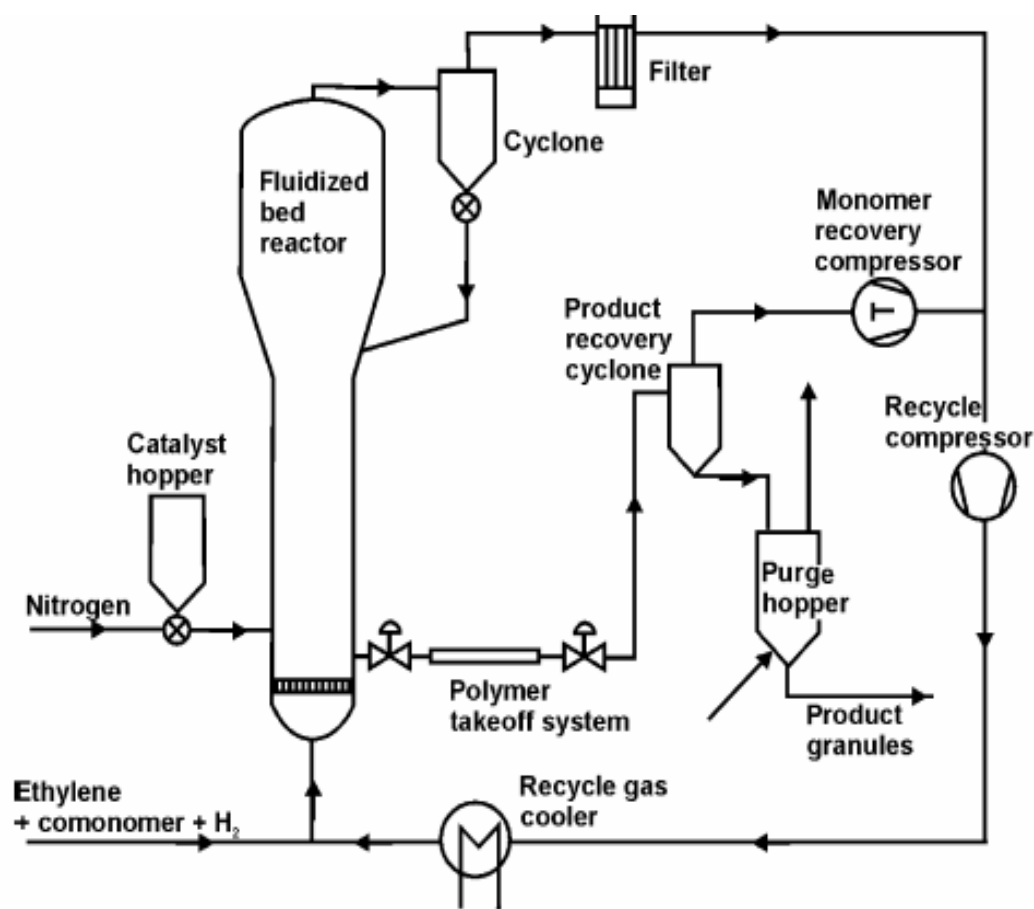


Σχήμα 8  
 Διάγραμμα ροής για τον διαχωρισμό της ναύθας από προϊόντα.

Οι θερμοκρασίες είναι υψηλές και η πίεση πάνω από 40bar. Παράγονται διάφοροι τύποι πολυμερών όπως προπυλένιο, αιθάνιο, γκαζολίνη κτλ. Αρωματικά προϊόντα επίσης παρασκευάζονται σε διαφορετικά μέρη της πετροχημικής διαδικασίας και συλλέγονται σε διάφορα στάδια της.

## 2.6 Διαδικασία πολυμερισμού.

Σε μεγάλες παραγωγές για συμπληρωματικά πολυμερή είναι συνηθισμένη μια διαδικασία με συμπληρωματικά μονομερή και απομάκρυνση πολυμερών σε σταθερό ποσοστό. Η διεθνής διαδικασία πολυμερισμού του αιθυλενίου περιλαμβάνει την επεξεργασία που φαίνεται παρακάτω.



Σχήμα 9  
Διεθνής επεξεργασία πολυμερισμού του αιθυλενίου.

Το αέριο αιθυλένιο βρίσκεται σε 20bar πίεση στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα ο οποίος μπορεί να έχει 2.5m διάμετρο και 12m ύψος. Ο καταλύτης, μια χλωριούχος σύνθεση διαμοιράζεται και στη συνέχεια εκχέεται. Είναι τόσο αποτελεσματικό ώστε ούτε το ένα μέρος στο εκατομμύριο της χλωριούχου σύνθεσης του πολυμερούς δεν χρειάζεται να μετακινηθεί. Στο τελικό στάδιο ο αντιδραστήρας θα παράγει καθαρό πολυαιθυλένιο ή αν θέλουμε παράγωγα του με οκτάνιο, βουτάνιο και άλλα.

## 2.7 Χαρακτηριστικά πλαστικά του εμπορίου.

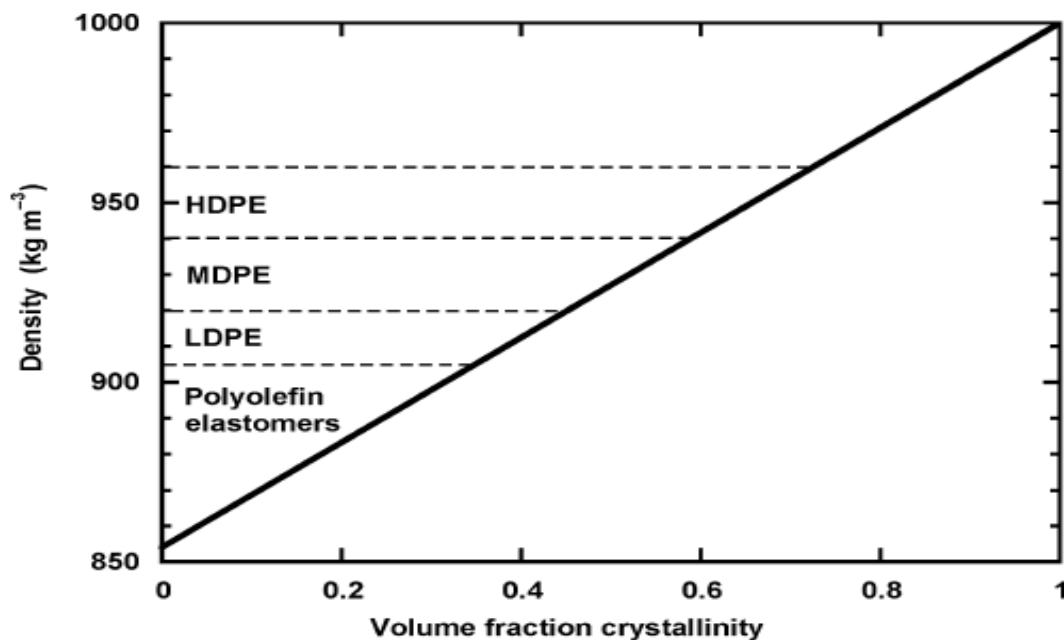
### 2.7.1.

#### Πολυαιθυλένιο.

Η πρώτη διαδικασία πολυμερισμού του αιθυλενίου έγινε το 1940, παρασκεύαζαν χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE), με τιμή μεταξύ  $910-935 \text{kgm}^{-3}$ . Στο πολυαιθυλένιο ασκήθηκε μια πίεση μεταξύ 1400 και 2400bar καθώς και θερμοκρασία  $200-250^\circ$  βαθμούς, δηλαδή λίγο πάνω από το κρίσιμο σημείο όπου μπορούν τα υγρά και τα αέρια να διωλιστούν. Κατά τον πολυμερισμό λόγω του ελεύθερου ραδιοκαταλύτη δημιουργούνται στις πλευρές κοντές αλλά συγχρόνως επιμήκης αλυσίδες στο μόριο. Ο κλάδοι  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  και ο  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  αντικαθιστούν ένα άτομο υδρογόνου κατά 1,6 και κατά 3% άτομα του άνθρακα στην αλυσίδα. Όσο αυξάνει η πίεση για τον πολυμερισμό τόσο αυξάνεται το μοριακό βάρος και μειώνεται ο αριθμός των κλάδων. Η αύξηση της συγκέντρωσης των κρυστάλλων σε ένα κυβικό πολυμερούς είναι το αποτέλεσμα της αύξησης του κλάσματος κρυσταλλότητας  $V_c$  και της κρυσταλλικής πυκνότητας  $\rho_c$ .

$$\rho = V\rho_c + (1 - V_c)\rho_a$$

Άρα λοιπόν θα λέγαμε συγκεντρωτικά ότι η πυκνότητα των πολυμερών  $\rho$  είναι άμεσα συνδεδεμένη με το  $V_c$  όπου για το πολυαιθυλένιο στους 25 βαθμούς είναι το  $\rho_a=1000 \text{Kgm}^{-3}$  και το  $\rho_c=850 \text{Kgm}^{-3}$ . Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται η σχέση πυκνότητας και κρυσταλλικότητας



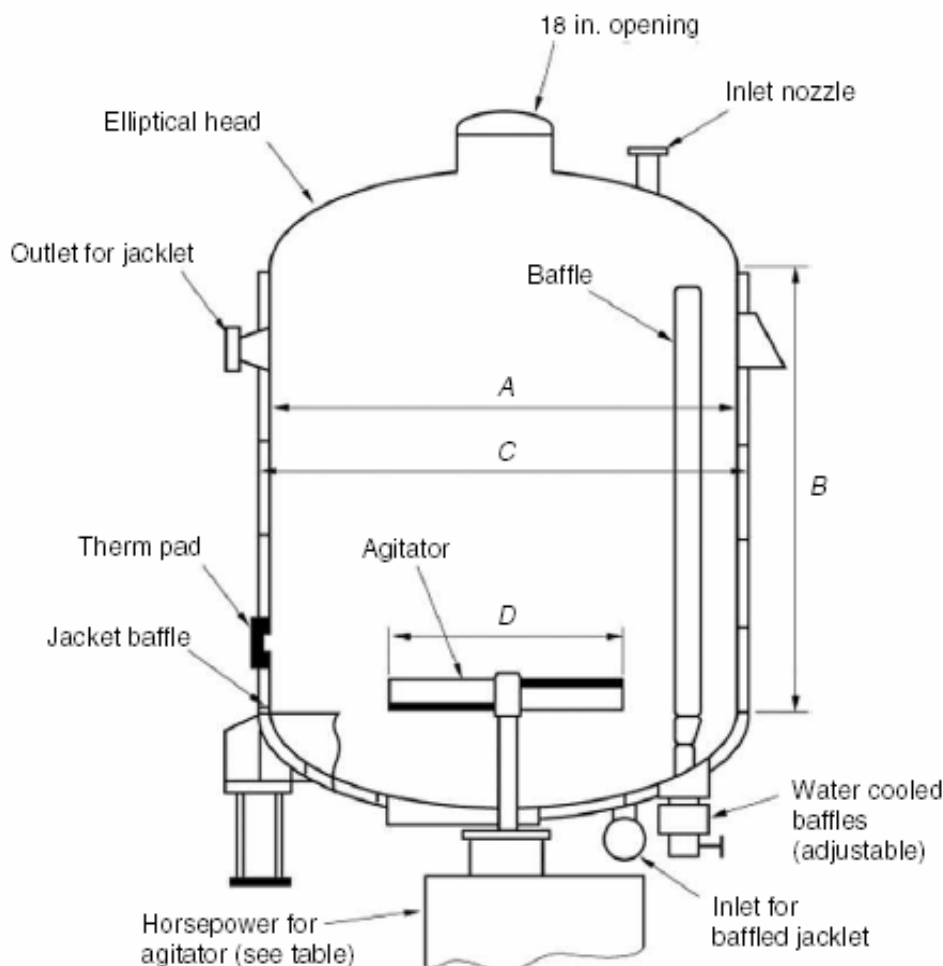
Σχήμα 10

Διάγραμμα για την σχέση πυκνότητας και κρυσταλλικότητας.

## 2.7.2

### Πολυβινυλοχλωρίδιο.

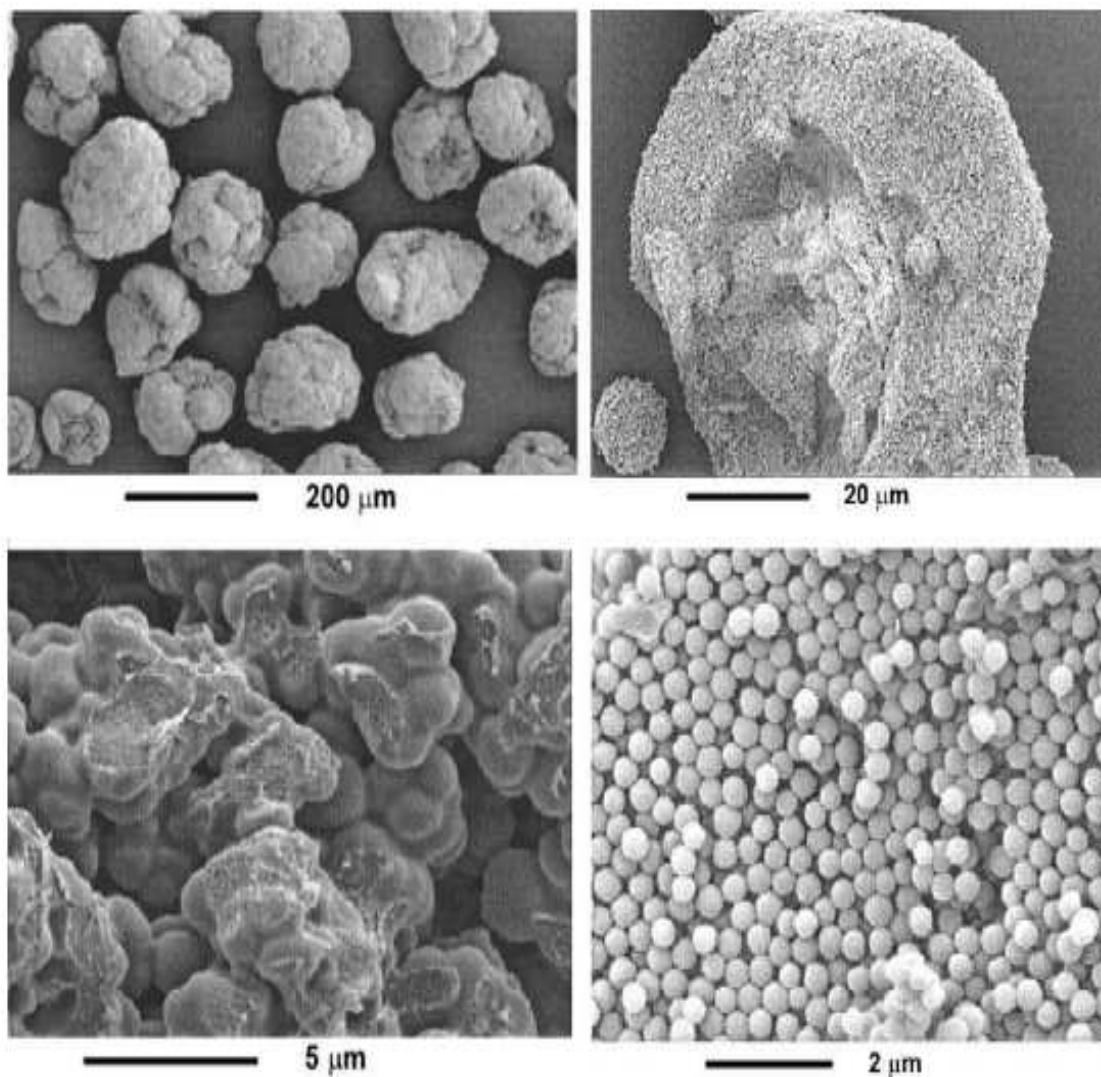
Το χλωριούχο πολυβιλένιο καθώς και άλλα πολυμερή παρασκευάζονται μέσα σε μια διάταξη φούρνο-καζάνι όπως του σχήματος



Σχήμα 11

Διάταξη παρασκευής PVC( πολυβινυλοχλωρίδιο)

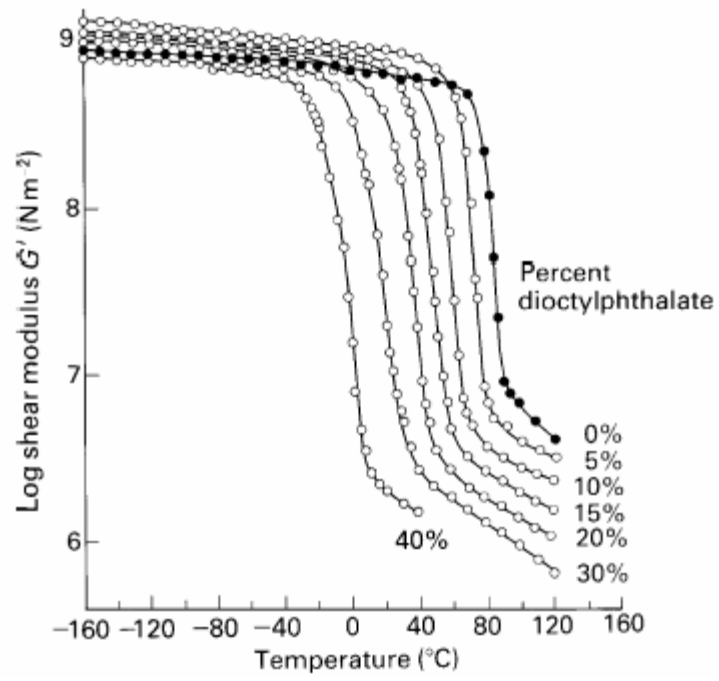
Με αυτή την διάταξη παραπάνω είμαστε σε θέση να παράγουμε και γαλακτώματα από PVC . Όταν ένα γαλακτώμα βρίσκεται στο νερό οι σφαιρικοί του κόκκοι έχουν συνήθως διάμετρο μεταξύ 0.1-1 $\mu$ m. Όταν αυτά στεγνώσουν η αναλογία μεγαλώνει και φτάνουν σε μια τελική τιμή 30 με 60  $\mu$ m πολύ μικρότερη όμως από τα 100-160  $\mu$ m του PVC. Σχηματικά το πώς είναι οι κόκκοι δείχνονται στο σχήμα που ακολουθεί. Οι διαφορές στην όψη είναι καθαρές και δεν χώρα καμία αμφιβολία ότι με αυτόν τον τρόπο μπορούμε εμείς να καθορίσουμε το πολυμερές που ανάλογα χρειαζόμαστε.



Σχήμα 12  
 Διαφορετικό μέγεθος κόκκων PVC(πολυβινυλοχλωρίδιο) και SEM.

Τα PVC είναι τα μοναδικά προϊόντα του εμπορίου σε ποσοστό περίπου του 50% της παραγωγής που χρησιμοποιούνται σαν πλαστικοποιητές. Τα πλαστικοειδή είναι υψηλού σημείου βρασμού υγρά τα οποία όταν έρθουν σε πρόσμιξη με το PVC το διογκώνουν με αποτέλεσμα να μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η διαφορά στην θερμοκρασία με την προσθήκη τέτοιων υγρών. Τα UPVC προϊόντα έχουν καλύτερη αντίδραση στο φως, αντέχουν δηλαδή περισσότερο. Είναι πιο ανθεκτικά στις καιρικές συνθήκες και αυτό εύκολα αποδεικνύεται αν αντί για ένα UPVC χρησιμοποιήσουμε απλό στόκο ή οτιδήποτε άλλο οικοδομικό υλικό για εργασία σε εξωτερικό χώρο. Τα UPVC είναι ευρέως διαδεδομένα σε εργασίες στοκαρίσματος καθώς επίσης και σε όλες τις εργασίες μόνωσης του νερού. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η χρήση τους στα λούκια των σπιτιών, στα παράθυρα για να μην εισχωρεί το νερό και άλλα πολλά. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η αυξομείωση του συντελεστή διάτμησης για το PVC ανάλογα με τις αλλαγές της θερμοκρασίας.





Σχήμα 13

Αυξομειώσεις για το συντελεστή διάτμησης του PVC ανάλογα με την θερμοκρασία.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>

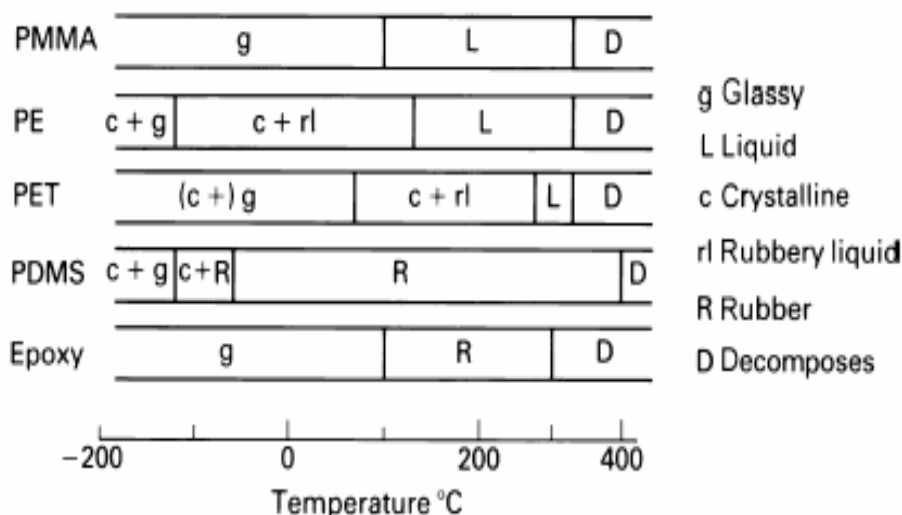
### ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

#### Περιεχόμενα κεφαλαίου

- 3.1 Εισαγωγή.
- 3.2 Μοντελοποίηση της μορφής των πολυμερών.
- 3.3 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
- 3.4 Μικροδομή στην υαλώδη φάση
- 3.5 Μέτρο ελαστικότητας στην υαλώδη φάση.
- 3.6 Ημικρυσταλλικά πολυμερή και μέτρο ελαστικότητας των κρυστάλλων
- 3.7 Κρυσταλλική μορφή και βαθμός κρυσταλλικότητας

### 3.1 Εισαγωγή.

Σε αυτό το κεφάλαιο εξετάζεται η μικροδομή των κύριων τύπων πολυμερών. Τα εξετάζουμε έτσι ώστε να αντιληφθούμε τις δομές τους και στην συνέχεια να παρατηρήσουμε και κάποιες φυσικές εφαρμογές τους. Θα δούμε τους δεσμούς των πολυμερών και τις δυνάμεις που ασκούνται στα μόριά τους. Για κάθε ένα από τα πολυμερή η μικροδομή του αλλάζει κάθε δύο ή τρία στάδια ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στο παρακάτω σχήμα δείχνεται το τι συμβαίνει σε πέντε τύπους πολυμερών με μια σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20° βαθμούς Κελσίου.



Σχήμα 1

Μεταβολή της μικροδομής ανάλογα με την θερμοκρασία.

Ως προς την μικροδομή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε άμορφα και σε κρυσταλλικά. Καθοριστικής σημασίας για την παραλαμβανόμενη δομή είναι ο ρυθμός τήξης τήγματος πολυμερούς.

A) Άμορφα πολυμερή.

Για μεγάλες ταχύτητες απόψυξης οι πολυμερικές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να διευθετηθούν και στερεοποιούνται δίνοντας υλικό άμορφο. Γενικά με την αύξηση της ταχύτητας απόψυξης αυξάνεται το κλάσμα άμορφων περιοχών στην μάζα του πολυμερούς.

Εν θερμώ οι μακριές αλυσίδες των γραμμικών πολυμερών μπορούν εύκολα να ολισθήσουν η μια πάνω στην άλλη. Με τον τρόπο αυτό το πολυμερές παίρνει την μορφή υγρού περισσότερο ή λιγότερο παχύρρευστου. Κατά την διάρκεια της ψύξης, η κινητικότητα αυτή μειώνεται και οι μακρομοριακές αλυσίδες δεν μπορούν να ολισθήσουν μεταξύ τους. Το πολυμερές έτσι σταδιακά μεταβαίνει από την υγρή φάση στην στερεή. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως Tg και αποτελεί την κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται ελαστικά. Κάτω από αυτήν την θερμοκρασία αντίθετα είναι πολύ εύθραυστο και η μηχανική του συμπεριφορά μοιάζει με αυτή του γυαλιού.

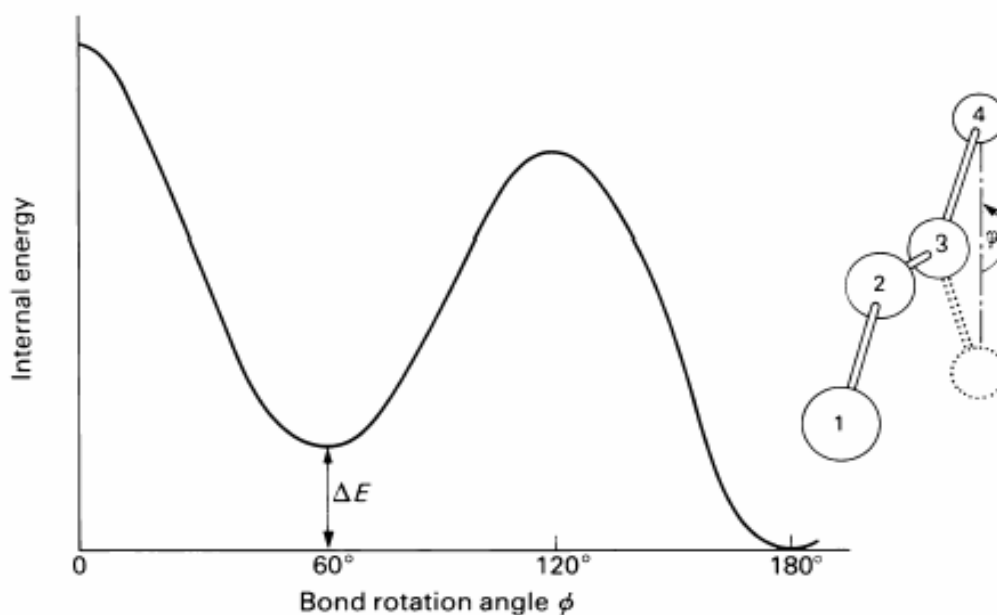
B) Κρυσταλλικά πολυμερή.

Όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μικρός, οι αλυσίδες έχουν τον χρόνο να διευθετηθούν σε διατάξεις παράλληλες μεταξύ τους και με την στερεοποίηση να

δώσουν κρυσταλλικό πολυμερές. Ο μέγιστος βαθμός κρυστάλλωσης υπολογίζεται μεταξύ 80% και 90%. Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η έννοια της κρυσταλλικότητας στα πολυμερή δεν ταυτίζεται με την έννοια της κρυσταλλικότητας των μεταλλικών υλικών. Κρυσταλλικό πολυμερές λαμβάνεται όταν ο ρυθμός ψύξης τήγματος πολυμερούς είναι τέτοιος που επιτρέπει την διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων σε διατάξεις περιοδικά επαναλαμβανόμενες. Πολυμερή υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, κατά την ελεύθερη στερεοποίηση τους δίνουν κρυσταλλίτες υπό τη μορφή σφαιρών που ονομάζονται σφαιρουλίτες. Το κλάσμα μάζας της κρυσταλλικής ύλης φτάνει μέχρι και το 90%. Η τελική δομή του πολυμερούς μοιάζει με αυτήν των κόκκων που παρατηρούνται στα μεταλλικά υλικά.

### 3.2 Μοντελοποίηση της μορφής των πολυμερών μορίων.

Τα αποτελέσματα της απευθείας σύνδεσης των ομοιοπολικών δεσμών των πολυμερών μορίων θα μελετηθεί στα γενικά πολυμερή σχήματα που αναφέρονται σε μικροδομικές θέσεις. Οι τέσσερις ομοιοπολικοί δεσμοί από ένα άτομο άνθρακα τοποθετούνται στις κορυφές ενός τετράεδρου με το άτομο να βρίσκεται στο κέντρο του. Οι γωνίες μεταξύ οποιοδήποτε δύο δεσμών έχουν άνοιγμα  $109.5^\circ$  μοίρες και οι ενδοατομικές αποστάσεις C-C 0.154 nm. Σε μια πολυμερική αλυσίδα ο κάθε δεσμός C-C μπορεί να περιστρέφεται γύρω από τον άξονά του ανεξάρτητα από τις μεταβολές της θερμοκρασίας. Στο σχήμα δείχνεται η περιστροφική κίνηση ενός δεσμού C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> με γωνία  $\phi$  και των γειτονικών C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.



Σχήμα 2

Αυξομείωση της εσωτερικής ενέργειας σε συνάρτηση με την περιστροφή σε δεσμό C-C πολυαιθυλενίου.

Όταν η γωνία στροφής είναι  $\phi=0^\circ$  τα άτομα που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς με τα C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> έρχονται κοντά και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μεγαλώνει η δυναμική ενέργεια αυτής της διαμόρφωσης όπως ονομάζεται. Αν τώρα η γωνία στροφής είναι  $\phi=180^\circ$  τότε το C<sub>4</sub> βρίσκεται στην μεγαλύτερη απόσταση από το C<sub>1</sub> και κανένα από τα άτομα του δεν πρόκειται να πλησιάσει άτομα του C<sub>1</sub>. Σε αυτή την περίπτωση η δυναμική ενέργεια θα έχει την μικρότερη τιμή. Αυτό αναφέρεται σαν

trans(t) διαμόρφωση μεταξύ του δεσμού C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Τέλος όταν η γωνία φ=60° η διαμόρφωση αναφέρεται σαν gauche<sup>+</sup> (g<sup>+</sup>) και gauche<sup>-</sup> (g<sup>-</sup>).

Μια αλυσίδα που αποτελείται από τέσσερα άτομα άνθρακα έχει τρία κυκλικά ισομερή γύρω από το δεσμό C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Αντίστοιχα μια αλυσίδα με πέντε άτομα άνθρακα έχει 9 κυκλικά ισομερή με τρεις πιθανότητες από τους δεσμούς C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> να είναι συνδεδεμένοι με τους τρεις από τον δεσμό C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. Αυτό τελικά έχει σαν αποτέλεσμα μια πολυμερή αλυσίδα από n άτομα να έχει στις τάξεις της 3<sup>n-3</sup> κυκλικά ισομερή.

Σε υγρή φάση ο δεσμός C-C μεταφέρεται από μια περιστροφική ισομερή κατάσταση σε μια άλλη και η διάρκεια ζωής του περιστροφικού ισομερές είναι της τάξης των 10<sup>-10</sup> sec. Στις αλυσίδες του πολυαιθυλενίου η δυναμική ενέργεια ΔE των gauche ισομερή που μένουν είναι περίπου 2kJ/mol μεγαλύτερη από τα αντίστοιχα των trans. Η σχέση που συνδέει τους αριθμούς των n(g) και n(t) στην ισομερή κατάσταση υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο

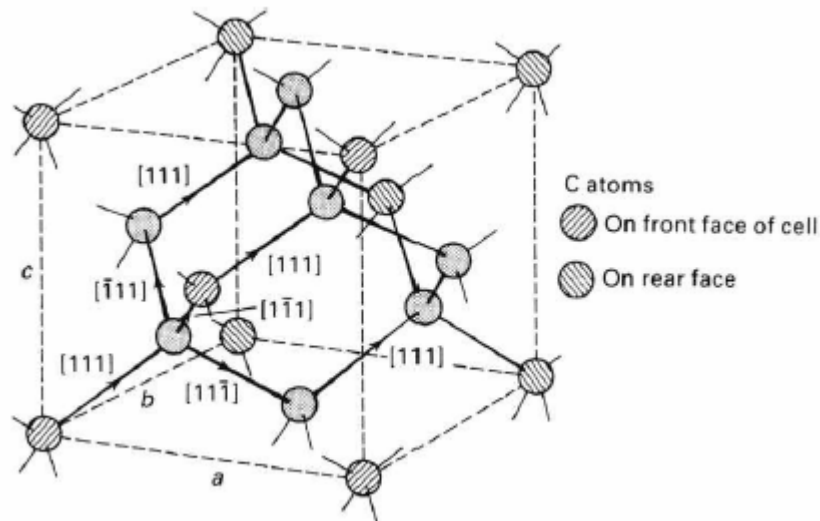
$$n(g^+) = n(t) \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)$$

Όπου R είναι ο αριθμός για τα τέλεια αέρια και T η απόλυτη θερμοκρασία. Για παράδειγμα σε θερμοκρασία T=410K, n(g<sup>+</sup>)= 0,26 n(t) και έτσι η εκτίμηση για τα τρία ισομερή είναι περίπου 1:1:4. Αυτή η εκτίμηση στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της μορφής και του μεγέθους των αλυσίδων για το πολυαιθυλένιο.

### 3.2.1

Δείκτες Miller.

Η μορφή ενός μορίου από πολυαιθυλένιο μπορεί να παραστεί σαν μια διαδρομή πάνω σε ένα διαμαντένιο κρυσταλλικό πλέγμα όπως φαίνεται στο σχήμα.



Σχήμα 3

Δείκτες του Miller για διευθύνσεις ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα σε άτομα άνθρακα μέσα σε διαμαντένιο κρυσταλλικό πλέγμα .

Σε αυτό το πλέγμα κάθε απόσταση είναι  $a$ . Κάθε κορυφή του πλέγματος έχει καρτεσιανές συντεταγμένες  $\pm a/4$ . Σε κάθε βήμα αντιστοιχεί ένας δεσμός C-C ενός μορίου. Σύμφωνα τώρα με τους αριθμούς Miller η διεύθυνση των δεσμών είναι της μορφής  $\langle 111 \rangle$ . Τα σύμβολα αυτά μας δείχνουν τις θετικές ή αρνητικές πιθανές συνιστώσες κάθε φορά. Αν για παράδειγμα η κατεύθυνση ενός ατόμου του άνθρακα είναι  $[111]$  τότε το επόμενο βήμα θα είναι αναγκαστικά σε μια από τις γειτονικές διευθύνσεις του με μια από αυτές κάθε φορά αρνητική, δηλαδή  $[\bar{1}11]$   $[1\bar{1}1]$   $[11\bar{1}]$ . Κάθε φορά που σχεδιάζουμε ένα πλέγμα από ένα πολυμερές θα πρέπει να είμαστε πολύ προσεχτικοί ώστε να μην επιτρέψουμε στον σχεδιασμό να γίνει καμία αντιγραφή. Είναι λάθος να περάσουμε δύο φορές από το ίδιο σημείο. Στο σχήμα 4 φαίνεται η δομική διαμόρφωση μιας διαδρομής 400 τυχαίων βημάτων πάνω σε κρυσταλλικό πλέγμα. Όταν ένα πρόγραμμα υπολογιστή σχεδιάζει ένα πλέγμα υπάρχει μια συγκεκριμένη μέθοδος στην οποία πάνω σε ένα ιστόγραμμα αναλύονται οι κορυφές που έχει περάσει ο υπολογιστής πάνω από μια φορά και έτσι βγαίνει το τελικό αποτέλεσμα.



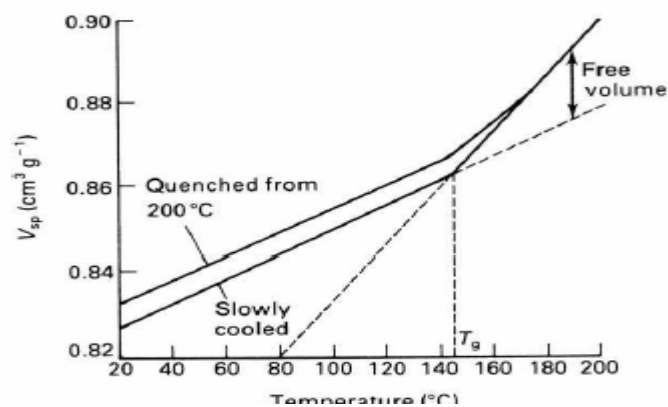
Σχήμα 4

Δύο δομικές διαμορφώσεις από τυχαία διαδρομή 400 βημάτων σε διαμαντένιο κρυσταλλικό πλέγμα.

### 3.3

#### Θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης

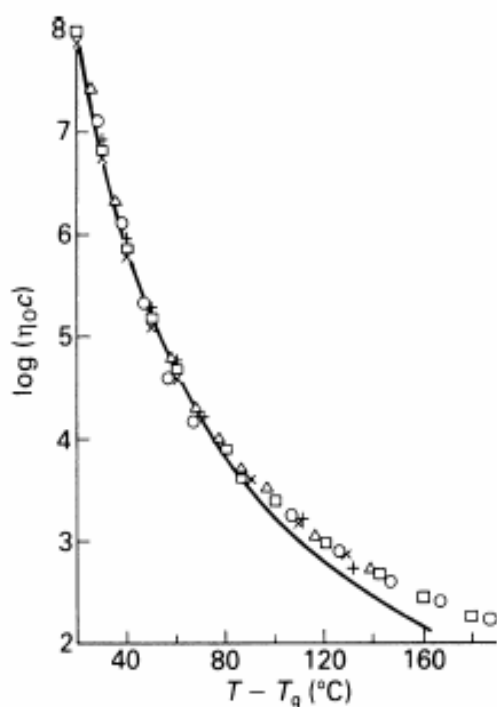
Είναι πιο εύκολο να δείξουμε τις αλλαγές που πραγματοποιούνται στο σημείο  $T_g$  παρά να φτιάξουμε ένα μοντέλο για να εξηγήσουμε το φαινόμενο. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η μεταβολή του ειδικού όγκου (ο όγκος του αέρα όταν θερμαίνεται διατηρώντας σταθερό το περιεχόμενο υγρασίας του) σε συνάρτηση με αλλαγές στην θερμοκρασία.



Σχήμα 5

Χαρακτηριστικό διάγραμμα θερμοκρασίας- ειδικού όγκου κατά την θέρμανση πολυανθρακικού πολυμερές

Αυτές οι αντιθέσεις αυξάνουν τον ειδικό όγκο με τα βήματα όταν η κρυσταλλική φάση τήκεται, με αλλαγή από κρυσταλλικό πλέγμα και μεταπίπτει σε ένα τυχαίο μοριακό σπείρωμα με συμπαγής μορφή. Τελικά αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να μην υπάρχει καμία ουσιαστική διευθέτηση στην μοριακή διάταξη στην θερμοκρασία  $T_g$ . Όταν η γραμμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ξεπεράσει την  $T_g$  τότε η διαφορά μεταξύ αυτής και της ογκομετρικής παροχής τήγματος ονομάζεται ελεύθερος όγκος. Η αύξηση της μοριακής κινητικότητας κατά την τήξη είναι γνώρισμα αυτής της κατάστασης. Όταν ένα πολυμερές στην υαλώδη φάση πλησιάζει την θερμοκρασία κάτω ακριβώς από την  $T_g$  ο ειδικός όγκος σταδιακά μειώνεται σε μια κατώτατη τιμή, όπου στο διάγραμμα φαίνεται στην επέκταση της γραμμής ογκομετρικής παροχής και θερμοκρασίας. Συγκεντρωτικά η υαλώδης μετάπτωση είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυμερικών υλικών κατά την οποία τα ελαστικά εύκαμπτα πολυμερή καθίστανται σκληρά και εύθραυστα. Το υλικό δηλαδή συμπεριφέρεται σαν γυαλί. Κοντά σε αυτή την θερμοκρασία  $T_g$  τα μόρια ουσιαστικά ακινητοποιούνται. Τα συμπεράσματα για την μοριακή κινητικότητα των πολυμερών όταν αυτά πλησιάζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τελικά μπορούν να αντληθούν από την αύξηση του ιξώδους μέχρι ένα στάδιο όπου κάτω από αυτό η μέτρηση γίνεται αδύνατη.



Σχήμα 6

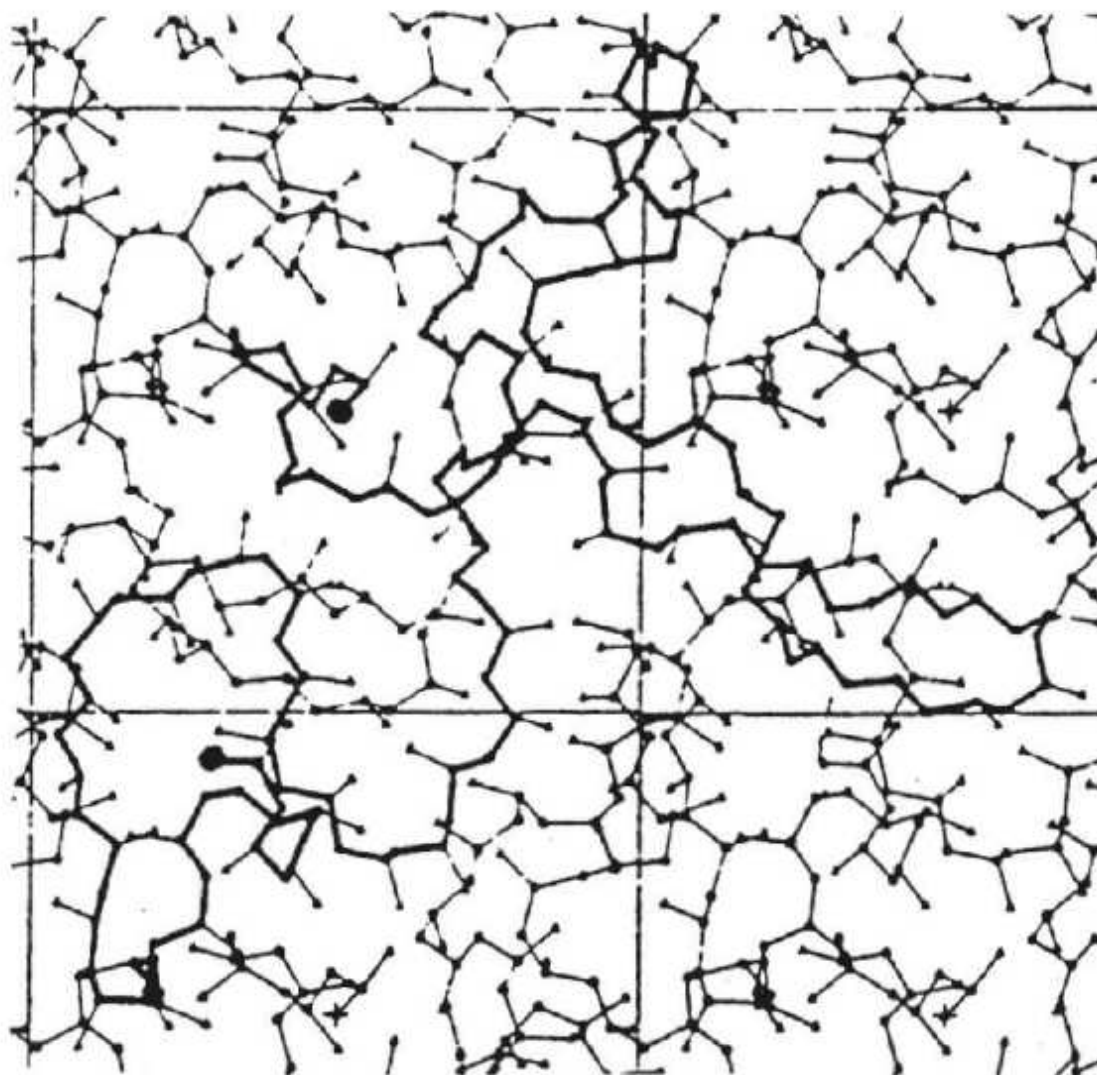
Ιξώδες ρυθμιστικών διαλυμάτων σε σχέση με την θερμοκρασία και τα διαφορετικά μοριακά βάρη πολυμερών.

### 3.4

Μικροδομή στην υαλώδη φάση.

Δεν υπάρχει κάποια εξειδικευμένη μέθοδος για να φανταστούμε και να δούμε τον σχεδιασμό των πολυμερές μορίων σε υαλώδη κατάσταση και για αυτό θα βασιστούμε σε προσομοίωση. Για το πολυπροπυλένιο η πιθανότητα ζευγαρώματος γειτονικών δεσμών σε περιμετρικές θέσεις είναι υπολογισμένο από την ανάμιξη στις πλευρές

του ομάδων μεθανίου. Στις γωνίες των δεσμών που είναι μεταξύ 0 έως 120 μοίρες η δυναμική ενέργεια μειώνεται.



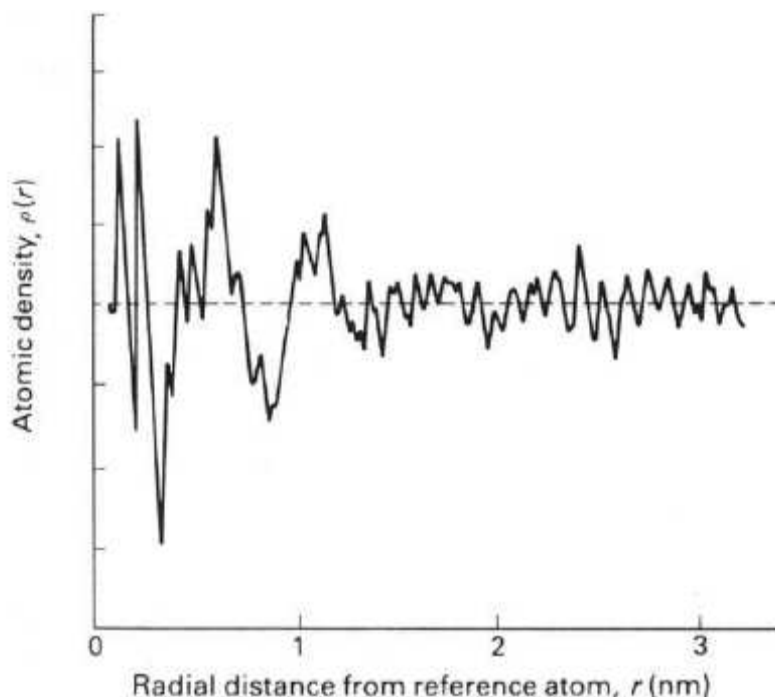
Σχήμα 7

Προβολή από 76 μονομερή προπυλενικούς δεσμούς σε υαλώδη κατάσταση, με τις γεννήτορες αλυσίδες να φαίνονται έντονα μαυρισμένες και τις υπόλοιπες σαν ευθείες γραμμές.

Οι γειτονικές αλυσίδες έχουν την τάση να είναι κατακόρυφες μεταξύ τους αλλά για αυτές που έχουν απόσταση περισσότερο από 1nm δεν υπάρχει καμία εξάρτηση για τους κύριους C-C δεσμούς. Αυτό τελικά αποδεικνύει ότι στην υαλώδη κατάσταση τα μόρια είναι σε τυχαία θέση, ακίνητα με διαστήματα. Σαν αποτέλεσμα όλων αυτών θα μπορούσαμε να πούμε ότι η υαλώδης κατάσταση είναι σαν μια 'ακίνητη' φωτογραφία της δομής ενός πολυμερούς τήγματος. Στα πολυμερή που βρίσκονται σε υαλώδη κατάσταση η αυξομείωση της γωνιακής ακτινοβολίας σε μια διάθλαση με πρότυπες ακτίνες X έχει ένα μοναδικό εύρος κορυφής. Αυτή η κορυφή μπορεί να δειχθεί σε μια γραφική παράσταση RDF που έχει την ατομική πυκνότητα  $\rho$  σε συσχέτιση με την απόσταση από ένα άτομο αναφοράς.



Παράδειγμα τέτοιου γραφήματος παρουσιάζεται στο σχήμα για κορυφές μεταξύ 0.1 και 0.25 nm. Τα γραφήματα σαν αυτό που δίνεται ονομάζονται στην ξένη βιβλιογραφία σαν RDF και συνάπτονται με το ίδιο όνομα παγκοσμίως.



Σχήμα 8

Διάγραμμα RDF( ακτινική απόσταση από άτομο αναφοράς) για πολυανθρακικό πολυμερές

Η συγκέντρωση των μορίων ενός πολυμερές μπορεί εύκολα να υπολογιστεί κάνοντας την διαίρεση της πυκνότητας στην υαλώδη φάση με την πυκνότητα της κρυσταλλικής δομής του πολυμερούς. Το αποτέλεσμα κυμαίνεται μεταξύ 0.80 και 1.02 ενώ συνήθως ο μέσος όρος για πολυμερή με μόνο H και F ομάδες πλευρών είναι 0.88. Πολύ μικρότερα δηλαδή από 0.96 που είναι για πολυμερή με ογκώδης πλευρές.

### 3.5

Μέτρο ελαστικότητας στην υαλώδη φάση

Το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών σε υαλώδη φάση στην θερμοκρασία των 20° βαθμών Κελσίου κυμαίνεται μεταξύ 2-3.5 GPa για πολυμερή με Tg μεταξύ 80°και 220° βαθμών. Αυτό σημαίνει ότι οι αδύνατες δυνάμεις των Van der Walls μεταξύ των αλυσίδων προσδιορίζουν τον μέγεθος των μορίων. Η σχέση αυτή ελέγχθηκε πειραματικά με την ανάλυση της φόρτισης που ασκήθηκε πάνω στο μέτρο ελαστικότητας του υγρού μεθανίου το οποίο επίσης συγκρατείται από δυνάμεις Van der Waals . Πάνω από 20K το μεθάνιο έχει μια κυβικά κλειστή δομή με 12 μόρια να γειτονεύουν. Στην παρακάτω σχέση δείχνεται ο τρόπος που συνδέονται το V-Em-Vo.

$$\frac{E}{E_m} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^4 - 2\left(\frac{V_0}{V}\right)^2$$

Όπου  $V_0$  η ατομική σταθερά για τέλειο αέριο,  $E$  το μέτρο ελαστικότητας και  $E_m$  γραμμομοριακή σταθερά. Όταν στο υγρό ασκείται μια πίεση  $p$  τα μόρια έρχονται κοντύτερα και έχουμε μια μεταβολή της  $dV$ . Δηλαδή

$$dE = pdV$$

Αν τώρα πάμε στο μόριο έχουμε μια σχέση μεταξύ του μέτρου μεταβολής όγκου και της εσωτερικής ενέργειας.

$$K = -V \frac{dp}{dV}$$

$$K = -V \frac{d^2E}{dV^2}$$

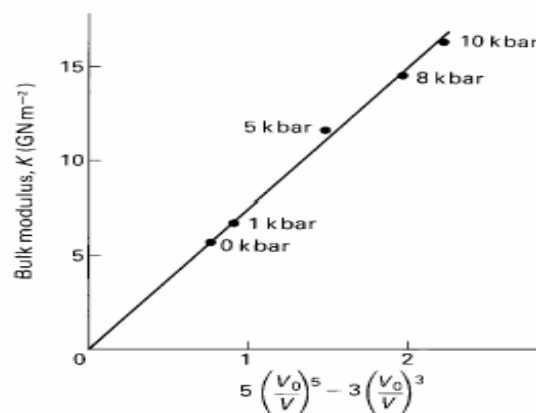
Καταλήγουμε ότι

$$K = \frac{4E_m}{V_0} \left[ 5 \left( \frac{V_0}{V} \right)^5 - 3 \left( \frac{V_0}{V} \right)^3 \right]$$

για το μέτρο μεταβολής όγκου στο οποίο ασκείται εφαρμοσμένη δύναμη. Για το υγρό μεθάνιο το μέτρο μεταβολής όγκου δίνεται για μια ατμόσφαιρα από την σχέση

$$K = \frac{8E_m}{V_0} = \frac{N_A E_0}{V_0}$$

Στα πολυμερή σε υαλώδη κατάσταση είναι πολύ δύσκολο να υπολογίσουμε το μέτρο μεταβολής όγκου των μορίων γιατί οι δυνάμεις Van der Waals ασκούνται σε ένα μεγάλο πλήθος ατόμων και δεν μπορούμε να γνωρίζουμε επακριβώς τις αποστάσεις τους μεταξύ τους. Από μελέτες έχει αποδειχθεί ότι είναι συνήθως 50% μεγαλύτερο από αυτό στο υγρό μεθάνιο εφόσον πάντα οι δυνάμεις Van der Waals παραμένουν σταθερές. Στο γράφημα φαίνεται πως συνδέεται το μέτρο μεταβολής όγκου για ένα PMMA(πολυμεθακρυλικό μεθύλιο) όταν ασκούνται διαφορετικές φορτίσεις.



Σχήμα 9

Μέτρο μεταβολής όγκου για PMMA(πολυμεθακρυλικό μεθύλιο) όταν του ασκούνται διαφορετικές φορτίσεις.

Η ελαστική συμπεριφορά των πολυμερών οφείλεται θα λέγαμε σε δύο μηχανισμούς.

α) Κατά την μηχανική φόρτιση του υλικού στην ελαστική περιοχή, οι ομοιοπολικοί δεσμοί των αλυσίδων τεντώνονται και παραμορφώνονται, δηλαδή υφίστανται ελαστική επιμήκυνση. Μετά την απομάκρυνση του φορτίου πραγματοποιείται επαναφορά στο αρχικό μήκος. Ο υπολογισμός του ορίου διαρροής γίνεται όπως και στα μέταλλα, εφόσον και στην περίπτωση των πολυμερών η ελαστική συμπεριφορά διέπεται από την γραμμική σχέση τάσης-παραμόρφωσης

β) Για μεγαλύτερα φορτία, τμήματα αλυσίδων του πολυμερούς μπορεί να παραμορφωθούν τόσο, ώστε μετά την απομάκρυνση του φορτίου να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση μετά από κάποιο χρόνο. Αυτό το είδος της γραμμικής συμπεριφοράς ονομάζεται μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά.

### 3.6

#### Ημικρυσταλλικά πολυμερή και μέτρο ελαστικότητας των κρυστάλλων

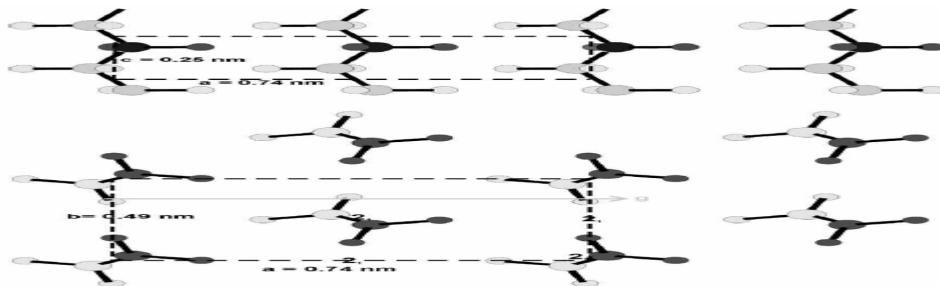
Παρά την ενδελεχή έρευνα πάνω στα ημικρυσταλλικά πολυμερή η γνώση για την μικροδομή τους παρουσιάζει κάποιες ελλείψεις. Η ανάπτυξη των πολυμερών έγινε απότομα και γρήγορα ενώ η μελέτη των μικροδομών τους αναπτύχθηκε πολύ αργότερα για να εξηγήσει τις πολύ σημαντικές μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες. Για να εξηγηθεί η κρυσταλλική δομή είναι απαραίτητο να δούμε τι είναι ένα κελί. Τα κελιά είναι αυτά που χρησιμεύουν για να χτιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα. Σε ένα κρυσταλλογράφημα οι συντεταγμένες του κελιού δίνονται από τον τύπο  $ha+kb+lc$  όπου τα  $h, k, l$  παίρνουν μόνο θετικές τιμές ενώ τα  $a, b, c$  είναι τα διανύσματα του πλέγματος. Τα διανύσματα είναι μοναδικά αλλά τα μήκη τους δεν είναι ίδια. Το motif είναι μια ομάδα από άτομα που διέπονται από μια συμμετρία και φτιάχνουν ένα κελί. Στο σχήμα 10 φαίνεται ότι το motif του πολυαιθυλενίου είναι μια ομάδα από  $CH_2$  ενώ για το πολυπροπυλένιο αντίστοιχα είναι το  $-CH_2-CH-(CH_3)-$  από τα μονομερή. Στο πολυαιθυλένιο φαίνεται μια ομάδα από τρία μαύρα άτομα. Η συμμετρία αυτή μπορεί να δρα στο κάθε κελί ξεχωριστά ή και σε ολόκληρη την κρυσταλλική δομή.

Τρεις κύριες ιδιότητες εξηγούν την κατασκευή των πολυμερών κελιών.

1) Οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν ελικοειδή μορφή. Στο πολυαιθυλένιο το  $CH_2$  motif πραγματοποιεί μια ολίσθηση ή και 2 γύρω από τον άξονα  $c$  δημιουργώντας μια μορφή 'ζικ-ζακ'.

2) Η εσωτερική ενέργεια των μορίων είναι στο ελάχιστο. Η ενέργεια αυτή συνεισφέρεται από τους C-C δεσμούς των περιστρεφόμενων ισομερών και τις δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των ατόμων.

3) Οι αλυσίδες ενοποιούνται μεταξύ τους για να μεγιστοποιήσουν την πυκνότητα.



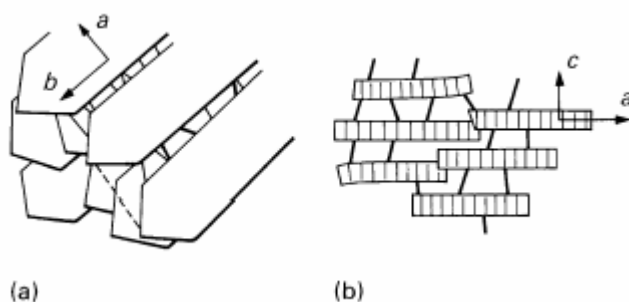
Σχήμα 10  
Πολυαιθυλένιο και τα κελιά του.

Τα κρυσταλλικά κελιά των πολυμερών έχουν ανισοτροπικούς δεσμούς σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα και κεραμικά. Οι ομοιοπολικοί συνεχίζονται μόνο κατά μήκος του άξονα  $c$  του κελιού ενώ οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals δρουν στις διευθύνσεις  $a$ - $b$ . Η προβολή  $a$ - $b$  ενός κελιού PE σε μια περιοχή  $0.49 \times 0.74 \text{ nm}$  περιέχει ένα μέσο όρο από δύο αλυσίδες (η μια στο κέντρο και οι άλλες τέσσερις μοιράζονται στις γωνίες). Έτσι η πυκνότητα των αλυσίδων κατά μήκος της  $ab$  πλευράς είναι  $5.5$  αλυσίδες/ $\text{nm}^2$ . Το PP (πολυπροπυλένιο) κελί έχει ένα μέσο όρο από τέσσερις αλυσίδες οι δύο στο κέντρο και οι τέσσερις μοιρασμένες στις πλευρές. Τα κρυσταλλικό μοντέλο του Young κατά στην διεύθυνση του  $c$  εξαρτάται τόσο από την πυκνότητα των αλυσίδων όσο και από τους μηχανισμούς παραμόρφωσης. Για παράδειγμα το PP μπορεί να εκταθεί μόνο αν ο δεσμός C-C τεντωθεί ή η γωνία του ξεπεράσει τις  $109.5$  μοίρες. Οι τιμές του μοντέλου  $E_c$  για παράδειγμα στο PE και στο PP είναι  $250$ - $350 \text{ GPa}$  και  $80 \text{ GPa}$  στους  $20^\circ$ . Οι πολυμερικοί κρύσταλλοι παρόλα αυτά μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κυρίες κατηγορίες: αυτοί χωρίς μεγάλες πλευρικές ομάδες έχοντας επίπεδες αλυσίδες με υψηλό  $E_c$  και αυτοί με μεγάλες πλευρικές ομάδες, ελικοειδής μορφή αλυσίδων και χαμηλό  $E_c$ . Το μέτρο ελαστικότητας κατά την επέκταση στην  $a$  ή  $b$  διεύθυνση εξαρτάται από την ενδοτικότητα των δυνάμεων Van der Waals. Μια ανισορροπία υπάρχει και παρουσιάζεται στο πολυαιθυλένιο και αυτό επειδή η απόσταση των εσωτερικών αλυσίδων διαφέρει στις κατευθύνσεις  $a$ - $b$ .

### 3.7

#### Κρυσταλλική μορφή και βαθμός κρυσταλλικότητας

Η κρυσταλλική μορφή είναι σημαντική να την γνωρίζουμε. Η συνήθης μορφή είναι η lamellar (φυλλωτή μορφή) ή μια ινώδης μορφή όπου σχηματίζεται όταν αρχίζει να τήκεται ο κρύσταλλος κάτω από υψηλή τάση εφελκυσμού. Η μορφή αυτή σχηματίζεται όταν αραιωμένα πολυμερή διαλύματα κρυσταλλώνονται αργά. Επίσης και τηκόμενα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μορφή αυτού του είδους. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους είναι περίπου  $10$ - $20 \text{ nm}$  πάχος και πάνω από  $1 \mu\text{m}$  ύψος και πλάτος. Μπορεί επίσης να είναι επίπεδα αλλά και να έχουν προεξοχές στην επιφάνειά τους. Μια τυπική μορφή τους φαίνεται στο σχήμα.



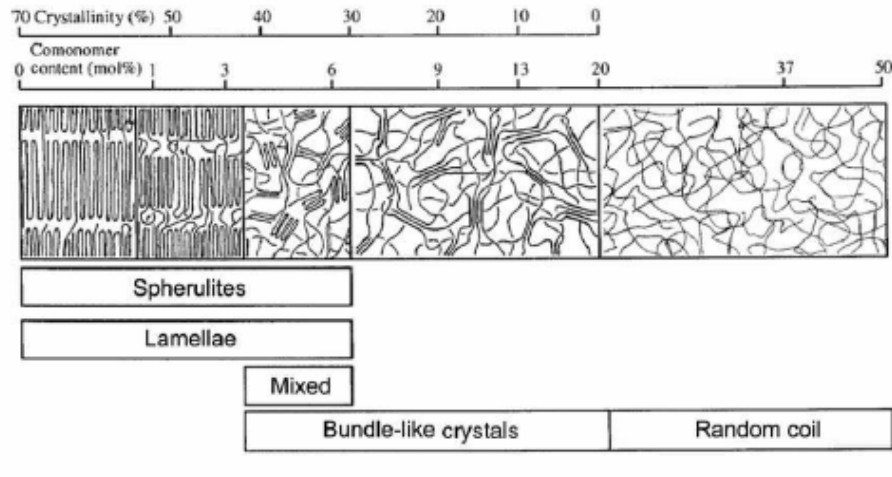
Σχήμα 11

Τυπική μορφή κρυστάλλων lamellar

Το πλήρες μήκος ενός μορίου πολυαιθυλενίου  $M=10000$  είναι  $90 \text{ nm}$  δηλαδή πολλές φορές μεγαλύτερο από το πάχος του lamellar. Ο άξονας του κρυστάλλου  $c$  βρίσκεται σε γωνία  $40^\circ$  με το πρόσωπο του lamellar άρα θα πρέπει να υπάρχουν κανονικές αλυσίδες στις ανώτερες και κατώτερες επιφάνειες του μονού κρυστάλλου που

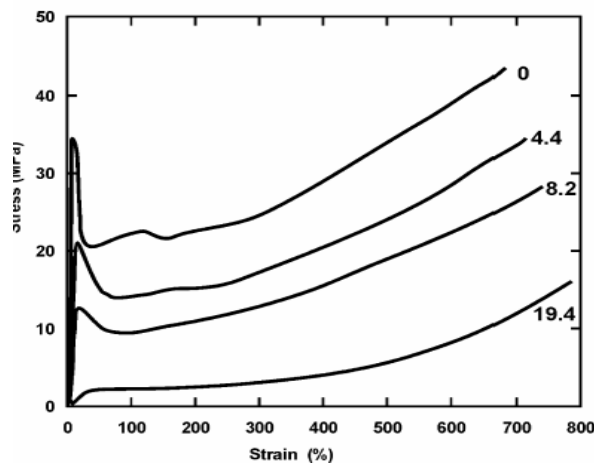
αναπτύσσεται στο διάλυμα. Ένας αριθμός από κοντινά παράλληλα lamellar αναπτύσσονται μαζί στην τήξη με στρώματα από άμορφο υλικό ανάμεσά τους. Ο χρόνος που χρειάζεται για να τυλιχθεί ένα τυχαίο μόριο και να ενωθεί με ένα lamellar είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν που απαιτείται για να αναπτυχθεί ένας κρύσταλλος. Τελικά η διαδικασία κρυσταλλοποίησης απαιτεί μοριακό προσανατολισμό και κάποιες ομάδες από επιμήκη μόρια ενωμένα για την δημιουργία των κρυσταλλικών κρίκων.

Τελευταίες μελέτες στην κατάλυση έχουν επιτρέψει την παραγωγή πολυολεφίνων με χαμηλή κρυσταλλικότητα. Μικροδομή από σφαιρουλίτες εμφανίζονται στο πολυπροπυλένιο-αιθυλένιο όταν η κρυσταλλικότητα αγγίζει το 45% (σχήμα 12).



Σχήμα 12  
Σφαιρουλίτες σε πολυπροπυλένιο-αιθυλένιο

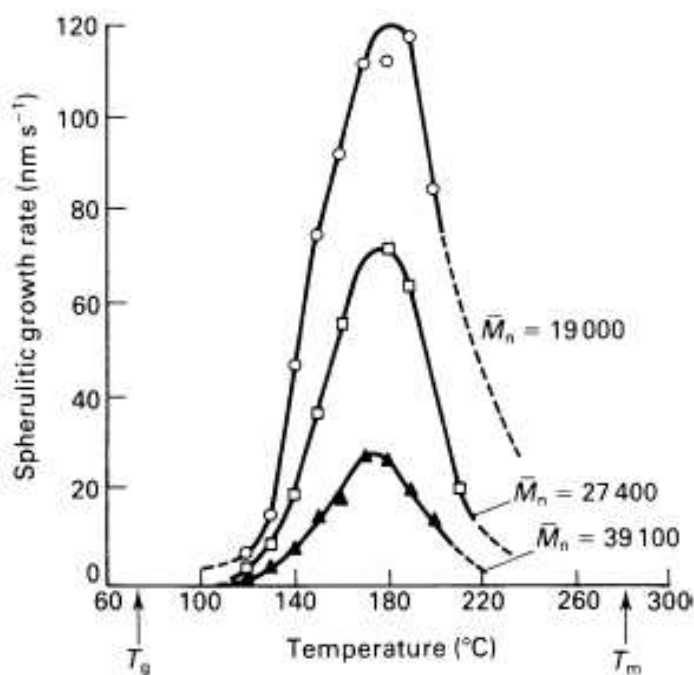
Η τάση εφελκυσμού που δέχονται οι τέσσερις τύποι μικροκατασκευών καλύπτουν το εύρος των ελαστομερή στα ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά (σχήμα 13).



Σχήμα 13  
Τάση εφελκυσμού για τέσσερις τύπους συμπολυμερών σε θερμοκρασία 25°.

Το ποσοστό της κρυσταλλικότητας μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ένα αντιπροσωπευτικό όγκο σε ένα διαστολόμετρο. Το ποσοστό αυξάνεται με την υπέρψυξη (το νούμερο που είναι κάτω από την θερμοκρασία  $T_m$ ) μέχρι ενός σημείου

και στην συνέχεια μειώνεται στο μηδέν στο  $T_g$  όπως φαίνεται στο σχήμα 14 πχ για το PET.



Σχήμα 14

Διάγραμμα αύξησης ποσοστού σφαιρουλιτών και θερμοκρασίας σε PET(πολυτερεφθαλμικό αιθυλένιο) με διαφορετικά μοριακά βάρη.

Στο πολυαιθυλένιο η κορυφή και η πυκνότητα έχουν τόσο υψηλές τιμές στο διάγραμμα ώστε στο αριστερό μέρος του να μην ενώνονται ποτέ και άρα δεν πρόκειται ποτέ να βρεθεί το πολυμερές στην άμορφη περιοχή. Για ορισμένα πολυμερή το υψηλό τους ποσοστό είναι τόσο χαμηλό ώστε σε θερμοκρασία δωματίου είναι σε υαλώδη κατάσταση και αυτό αλλάζει μόνο αν μεταβληθεί αρκετά η θερμοκρασία.

Το ποσοστό κρυστάλλωσης είναι σε άμεση συνάρτηση με το μοριακό βάρος όπως δείχνει και το γράφημα. Η αύξηση για το πολυαιθυλένιο σταματά στους 125° βαθμούς και αυτό γιατί το ποσοστό αυξάνεται στην συνέχεια τόσο γρήγορα που είναι αδύνατον να μετρηθεί. Όσο το lamellar μεγαλώνει κατά την τήξη υπάρχει χρόνος για την δημιουργία κοντών αλυσίδων που κρυσταλλώνονται αργά για να αντικαταστήσουν αργότερα και από απόσταση στο μισό το πάχος των lamellar. Αυτό το μικρό μοριακό βάρος κρυσταλλώνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία ανάμεσα στα κενά του αρχικού lamellar. Όλο αυτό έχει τελικά σαν αποτέλεσμα διαφορετικά μοριακά βάρη να σχηματίζονται σε ξεχωριστά μέρη.

Η πυκνότητα ενός κρυσταλλικού πολυμερούς είναι μεγαλύτερη από εκείνη ενός άμορφου από το ίδιο υλικό και μοριακό βάρος. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας κατά βάρος βρίσκεται από τις ακριβείς μετρήσεις πυκνότητας, σύμφωνα με τον τύπο

$$\% \text{ κρυσταλλικότητα} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)}$$

όπου  $\rho_s$  = πυκνότητα υλικού του οποίου την κρυσταλλικότητα θέλουμε να προσδιορίσουμε

$\rho_a$ = πυκνότητα τελείως άμορφου πολυμερού  
 $\rho_c$ = πυκνότητα τελείως κρυσταλλικού πολυμερούς

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να διαγνωσθεί με την βοήθεια της περίθλασης ακτινών X, περίθλασης νετρονίων ή της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Όταν μετρηθεί η επιφάνεια κάτω από τις κρυσταλλικές κορυφές καθώς και η επιφάνεια κάτω από τις άμορφες καμπάνες, τότε ο λόγος των δύο μετρήσεων δίνει το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς.

### 3.7.1

Συνοπτικά οι παράγοντες που επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών.

α) Ο ρυθμός απόψυξης.

Στα άμορφα πολυμερή παρατηρείται μεταβολή στον ειδικό όγκο αυξανόμενης της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως. Ο ειδικό όγκος του κρυσταλλικού πλέγματος μεταβάλλεται με την θερμοκρασία όπως αυτός των μετάλλων. Τέλος τα μερικώς κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Ανάλογα με τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, η  $T_g$  μεταβάλλεται μεταξύ της  $T_g$  του 100% άμορφου και της  $T_m$  του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς(όπου  $T_m$  θερμοκρασία τήξεως.).

β) Η αρχιτεκτονική των αλυσίδων.

Η συμμετρία των αλυσίδων ως προς τον άξονα τους και η κατά το δυνατόν απλούστερη μοριακή δομή, πχ. το πολυαιθυλένιο. Η κανονικότητα της δομής της αλυσίδας του πολυμερούς και η έλλειψη συμμετρικών κλάδων και διασταυρώσεων.

γ) Ο βαθμός πολυμερισμού.

Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Επίσης αν το πολυμερές θερμανθεί δευτερογενώς σε θερμοκρασία μικρότερη της  $T_m$  η προσφερόμενη θερμική ενέργεια, ενεργοποιεί την πυρηνοποίηση των κρυστάλλων και συνεπώς ευνοεί την κρυστάλλωση. Τέλος η άσκηση μηχανικής καταπόνησης όπως εφελκυσμός εν θερμό, σε θερμοκρασίες μεταξύ των  $T_g$  – $T_m$  προκαλεί την σχεδόν παράλληλη διεύθετηση των αλυσίδων του πολυμερούς. Με τον τρόπο αυτό οι αλυσίδες προσεγγίζουν η μια την άλλη και διευκολύνεται η κρυστάλλωση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>

### ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

#### Περιεχόμενα κεφαλαίου

- 4.1 Συμπεριφορά πολυμερικών ρευστών
- 4.2 Επιδράσεις σε τήγμα πολυμερούς σε υαλώδης φάση και εξισώσεις του Maxwell
- 4.3 Επιδράσεις σε τήγματα ημικρυσταλλικών πολυμερών
- 4.4 Κάθετες τάσεις
- 4.5 Επιφανειακή τραχύτητα.
- 4.6 Απομένουσες τάσεις προϊόντων διέλασης.
- 4.7 PVC και διαδικασία της σκόνης.

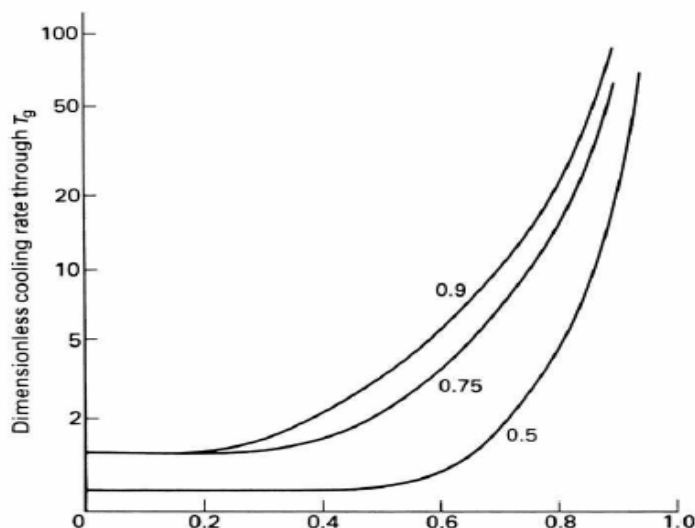


#### 4.1 Συμπεριφορά πολυμερικών ρευστών

Η συμπεριφορά των πολυμερικών ρευστών, όπως τήγματα και διαλύματα, υπό την επίδραση τάσεων μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να προσομοιάζει εκείνη των ρευστών, πέρα από το γεγονός ότι παρουσιάζουν μη γραμμική εξάρτηση των τάσεων από τους ρυθμούς παραμόρφωσης. Σύμφωνα με τον Reiner ο αριθμός  $De$

$$De = \lambda/\theta$$

Όπου  $\lambda$  ο χρόνος υλικού και  $\theta$  ο χρόνος επεξεργασίας. Όταν ο χρόνος επεξεργασίας είναι μεγάλος, δηλαδή το  $De \rightarrow 0$  τότε το υλικό συμπεριφέρεται σαν ρευστό. Αντίθετα όταν τείνει στο άπειρο το πολυμερές συμπεριφέρεται σαν στερεό. Σε πολλές διεργασίες μορφοποίησης πολυμερών η διέλευση μέσα από μήτρες εκβολής ή έκχυσης μπορεί να διαρκέσει από 0.1-1 sec. Επομένως η συμπεριφορά πολυμερικών τηγμάτων έχει συμπεριφορά αφενός μεν υγρών(ιζώδες) αφετέρου στερεών και αναφέρεται σαν ιξωδοελαστικότητα. Ένα πολύ σημαντικό μέρος που θα πρέπει να αναφέρουμε είναι το πώς επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα και η πυκνότητα των πολυμερών σε σχέση με τον ρυθμό ψύξης τήγματος πολυμερούς. Για μεγάλες ταχύτητες απόψυξης, οι πολυμερικές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να διευθετηθούν και στερεοποιούνται δίνοντας υλικό άμορφο. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται η μεταβολή στο ποσοστό ψύξης διαμέσου της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως σε ένα φύλλο πλαστικού το οποίο ψύχεται και από τις δύο πλευρές από ένα μέσο συντελεστή μεταφοράς θερμότητας.

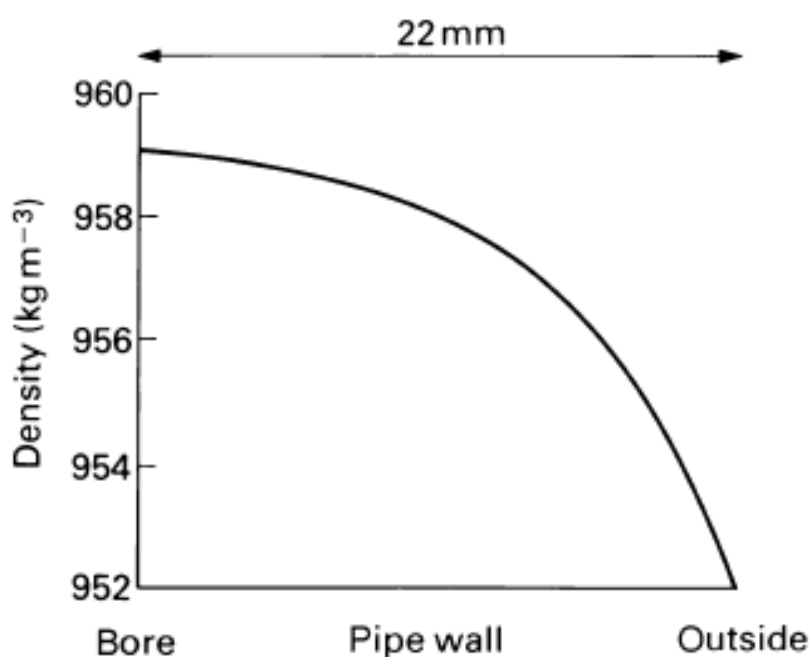


Σχήμα 1

Μεταβολή ποσοστού ψύξης διαμέσου  $T_g$  ενός φύλλου πλαστικού

Γενικά, στα άμορφα πολυμερή με την αύξηση της ταχύτητας απόψυξης αυξάνεται το κλάσμα άμορφων περιοχών στην μάζα του πολυμερούς. Εν θερμό οι μακριές αλυσίδες των γραμμικών πολυμερών μπορούν εύκολα να ολισθήσουν η μια πάνω στην άλλη. Κατά την διάρκεια της ψύξης η κινητικότητα αυτή μειώνεται και το πολυμερές μεταβαίνει από την υγρή στην άμορφη στερεή φάση. Η θερμοκρασία αυτή που συμβαίνει αυτό όπως είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο ονομάζεται

θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Δυσκίνητες πλευρικές ομάδες ατόμων στον κύριο άξονα της αλυσίδας, διακλαδώσεις, καθώς και αναδιπλώσεις της πολυμερικής αλυσίδας εμποδίζουν την κρυστάλλωση του πολυμερούς. Αντίθετα όπως προαναφέραμε στα κρυσταλλικά πολυμερή ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μικρός και οι αλυσίδες έχουν το χρόνο να διευθετηθούν σε διατάξεις παράλληλες μεταξύ τους και με την στερεοποίηση να δώσουν κρυσταλλικό πολυμερές. Ο μέγιστος βαθμός κρυστάλλωσης υπολογίζεται μεταξύ 80% και 90%. Τα PET(πολυτερεφθαλικό αιθυλένιο) μπουκάλια ψύχονται αρκετά γρήγορα για να πάρουν τελικά την υαλώδης μορφή τους. Αντίθετα στα PBT(πολυτερεφθαλικός εστέρας) το ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι αρκετά υψηλό και έτσι δεν είναι πολύ πιθανό να έχουμε σημαντικές αλλαγές. Στο πολυπροπυλένιο το οποίο έχει εξαγωνική μορφή ο κρύσταλλος παίρνει την μορφή του κάτω ακριβώς από την γρήγορα ψυχωμένη επιφάνεια του κατά την διαδικασία της έκχυσης . Για τα περισσότερα πολυμερή η κρυσταλλικότητα εξαρτάται από τον χρόνο που δαπανάται στην μεταβολή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μεταβολή της πυκνότητας για ένα πάχος σωλήνα 22mm από HDPE(πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας).

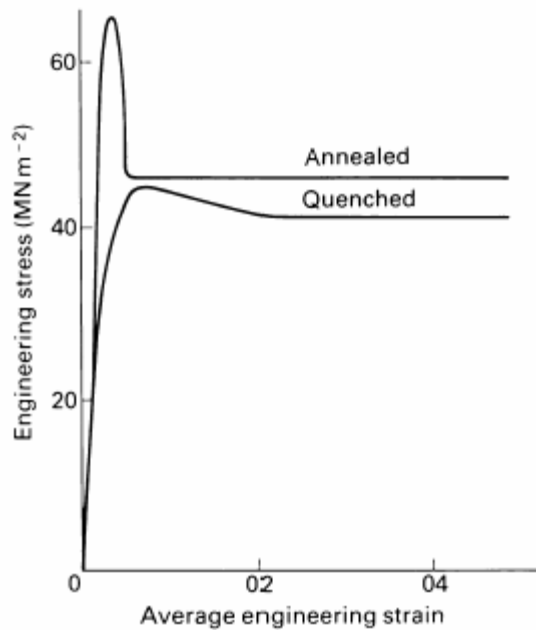


Σχήμα 2

Μεταβολή της πυκνότητας σε σωλήνα HDPE(πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας).

Η πυκνότητα των πολυμερών σε υαλώδης φάση αυξάνεται αργά καθώς μειώνεται η απόψυξη στην υαλώδη κατάσταση . Η σταθερά αργή διαδικασία δίνει στο πολυμερές το χρόνο να ξεκουραστεί γύρω από την θέση ισορροπίας της Tg. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με αλλαγή στην κατασκευή των πολυμερών αλυσίδων. Η αργή αυτή διαδικασία γύρω από μια θέση ισορροπίας μπορεί να συνεχιστεί αν η θερμοκρασία του πολυμερούς δεν υπερβεί τους 60° βαθμούς Κελσίου κάτω από την Tg. Μια διαδικασία γνωστή ως ageing. Για τα πολυμερή όπως το PVC λαμβάνει χώρα στους

20°. Στο σχήμα 3 φαίνονται οι αλλαγές σε PVC όταν από θερμοκρασία 90° μεταβεί σε 65° και εν συνεχεία στους 40°.

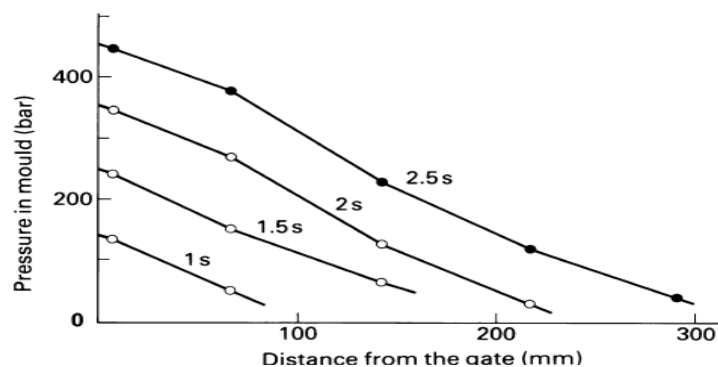


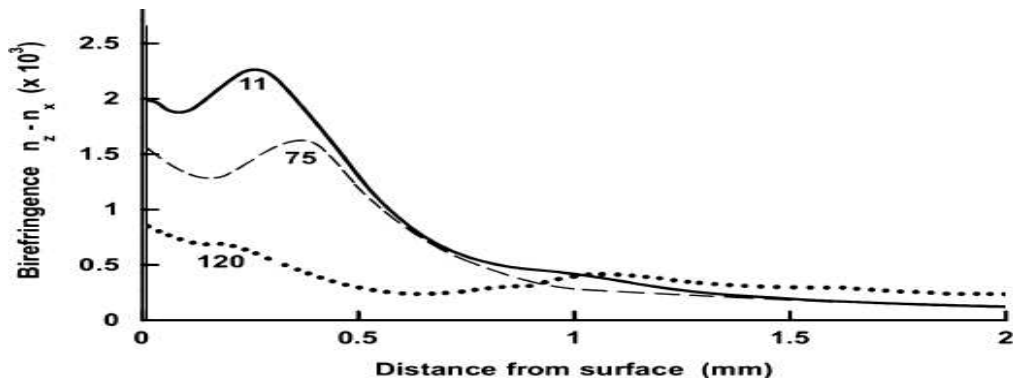
Σχήμα 3

Διάγραμμα τάσης-καταπόνησης σε PVC ενώ πέφτει η θερμοκρασία.

#### 4.2 Επιδράσεις σε τήγμα πολυμερούς σε υαλώδη φάση και εξισώσεις του Maxwell.

Τόσο οι διατμητικές όσο και οι εγκάρσιες ροές επηρεάζουν την μοριακή διαμόρφωση των πολυμερών κατά την τήξη. Μέρη των μορίων ανάμεσα στην επιμήκυνση δίνουν μια άνοδο στην τάση εφελκυσμού κατά την τήξη. Αν αυτή η ανισοροπία στην κατασκευή επιμένει στην στερεά κατάσταση τότε αυτό ονομάζεται μοριακός προσανατολισμός του προϊόντος. Ισοτροπικά στην αρχή τους, όπως για παράδειγμα σφαίρες από καουτσούκ μπορούν να επιμηκυνθούν ή να στενέψουν προς διάφορες κατευθύνσεις. Όταν αυτό συμβεί τότε λέμε ότι το προϊόν έχει συγκεκριμένο προσανατολισμό. Με την έννοια αυτή εννοείται η προτιμώσα διεύθυνση που παίρνουν τα μόρια ή τα συγκροτήματα μορίων στη στερεά κατάσταση χωρίς να διαμορφώνεται μια τάξη σε μεγαλύτερες περιοχές. Ο προσανατολισμός αυτός είναι εμφανέστερος όταν το πολυμερές τήκεται κάτω από υψηλή τάση. Ο μοριακός προσανατολισμός για παράδειγμα του πολυεστέρα μετριέται με την βοήθεια της διπλοθλαστικότητας (ιδιότητα ορισμένων κρυστάλλων να διαθλούν το προσπίπτον φως σε δέσμες με επίπεδα πόλωσης κάθετα μεταξύ τους).





Σχήμα 4

α) Μεταβολή της πίεσης σε μεγάλη χύτευση με έκχυση σε σχέση με την απόσταση  
 β) Διάγραμμα απόστασης επιφάνειας και διαθλαστικότητας κατά την χύτευση για πολυεστέρα.

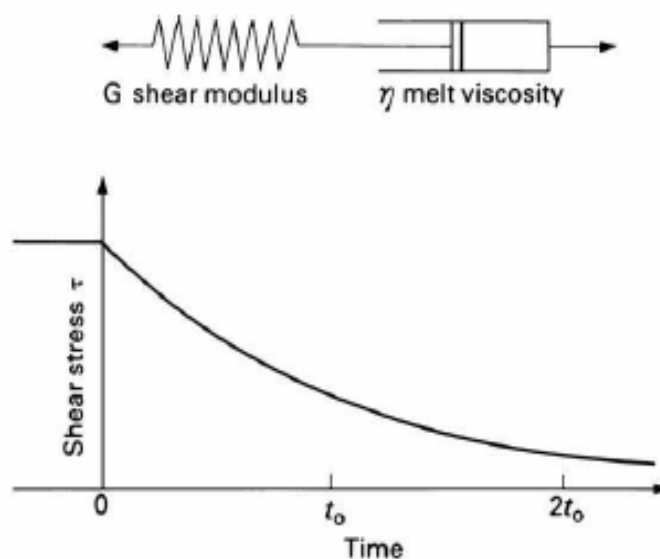
Οι εξισώσεις του Maxwell μας δείχνουν πώς γίνεται η παύση του μοριακού προσανατολισμού κατά την κατάπαυση της ροής. Το  $\gamma$  αντιπροσωπεύει την παραμόρφωση επιμήκυνσης, όμως μπορεί να γενικευθεί για να συμπεριλάβει την παραμόρφωση διάτμησης ή καλύτερα παραμόρφωση  $\gamma$  και ρυθμό παραμόρφωσης  $\dot{\gamma}$ . Ας υποθέσουμε το μηχανικό μοντέλο του Maxwell, όπου ξαφνικά τεντώνεται σε μια νέα θέση όπου και παραμένει (σχήμα 5). Η εξίσωση Maxwell δίνει

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G}$$

Αν υπάρχει μια σταθερή ροή και ένα ποσοστό διάτμησης  $S$  μέχρι τον χρόνο  $t=0$  και καμία άλλη αλλαγή της ροής τότε αν επιλύσουμε θα έχουμε

$$\tau = \eta S \exp\left(\frac{-Gt}{\eta}\right)$$

Η ποσότητα  $\eta/G$  μας δείχνει τον χρόνο που χρειάζεται η διάτμηση για να φτάσει το  $1/e$  (34%) και ονομάζεται χρόνος χαλάρωσης.

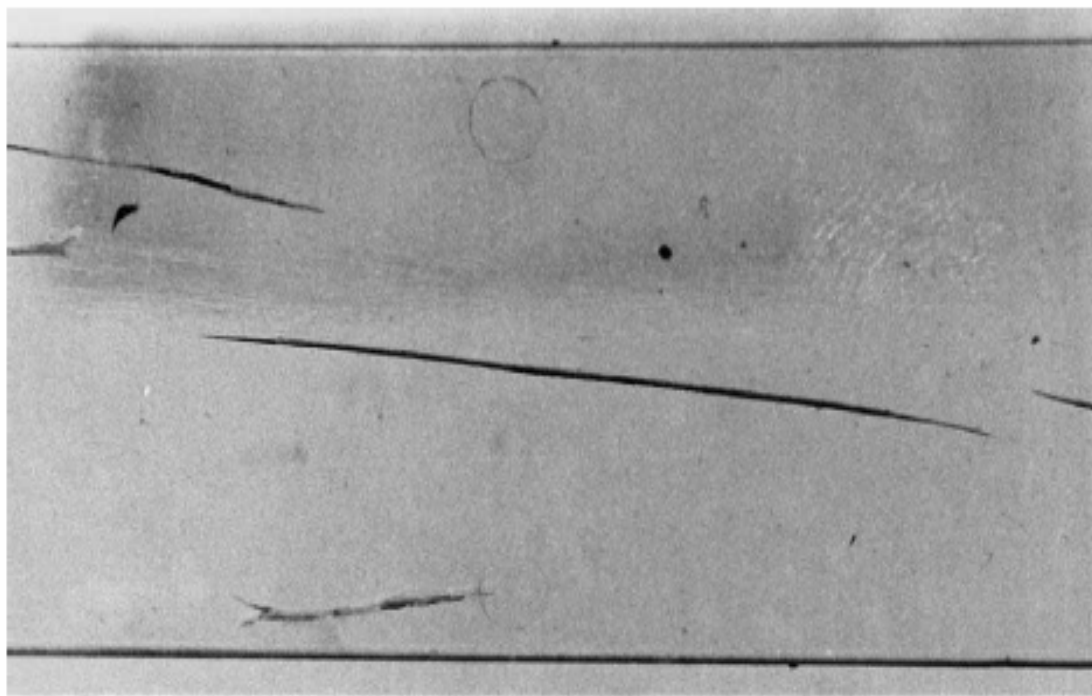


Σχήμα 5  
 Μοντέλο του Maxwell.

Η φυσική σημασία της ποσότητας αυτής μπορεί να γίνει πιο εύκολα αντιληπτή αν επανέλθουμε στο μηχανικό ανάλογο. Εάν επιβάλλουμε μια ξαφνική επέκταση, το ελατήριο θα αντιδράσει αμέσως. Όμως η τάση θα χαλαρώσει βαθμιαία καθώς ο αποσβεστήρας θα αρχίσει και θα συνεχίσει να κινείται. Εάν περάσει αρκετός χρόνος, η τάση θα αποκτήσει τελικά μηδενική τιμή. Προφανώς στα πολυμερή δεν αρκεί να χαρακτηρίζονται μόνο από το ιξώδες τους αλλά επίσης και από τους χρόνους χαλάρωσης. Εάν το υλικό έχει μεγάλους χρόνους, είναι δυνατό κατά την διάρκεια επεξεργασίας του να στερεοποιηθεί προτού προλάβουν οι τάσεις του να χαλαρώσουν τελείως.

Για πιο πολύπλοκες τάσεις και χρόνους μπορούμε να μοντελοποιήσουμε την σχέση αυτή και για αυτό το λόγο ο Maxwell έχει δώσει κάποιους αριθμούς για συγκεκριμένους χρόνους. Η στερεοποίηση διαρκεί περισσότερο χρόνο στον πυρήνα και για αυτό έχουμε μεγαλύτερο χρόνο ανάπαυσης ανάμεσα στην ροή.

Στην διαμόρφωση με αέρα καθώς και στην θερμική, η στερεοποίηση αρχίζει μόνο όταν το τήγμα φτάσει στα κρύα τοιχώματα και η ροή σταματήσει. Ο χρόνος που χρειάζεται για την ανάπαυλα της διάτμησης εξαρτάται από το πάχος του προϊόντος και πόσο κοντά είναι το τήγμα στα τοιχώματα. Στο μη αξονικό μοριακό προσανατολισμό είναι συνήθως καταστροφικό όταν ασκείται κάθετα στην διεύθυνση. Τα αποτελέσματα στα προϊόντα είναι να έχουμε είτε επιφανειακές φθορές είτε και σπασίματα στις πιο λεπτές διευθύνσεις. Παρακάτω δίνεται σπάσιμο-φθορά σε πλαστικό που βρίσκεται σε υαλώδη κατάσταση. Φαίνονται καθαρά οι φθορές που έχει υποστεί το υλικό στην επιφάνειά του. Όπως προαναφέρθηκε σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα που θα έχουμε παίζει το πάχος του υλικού. Όσο πιο λεπτό τόσο σημαντικότερες φθορές θα έχουμε στην επιφάνειά του.

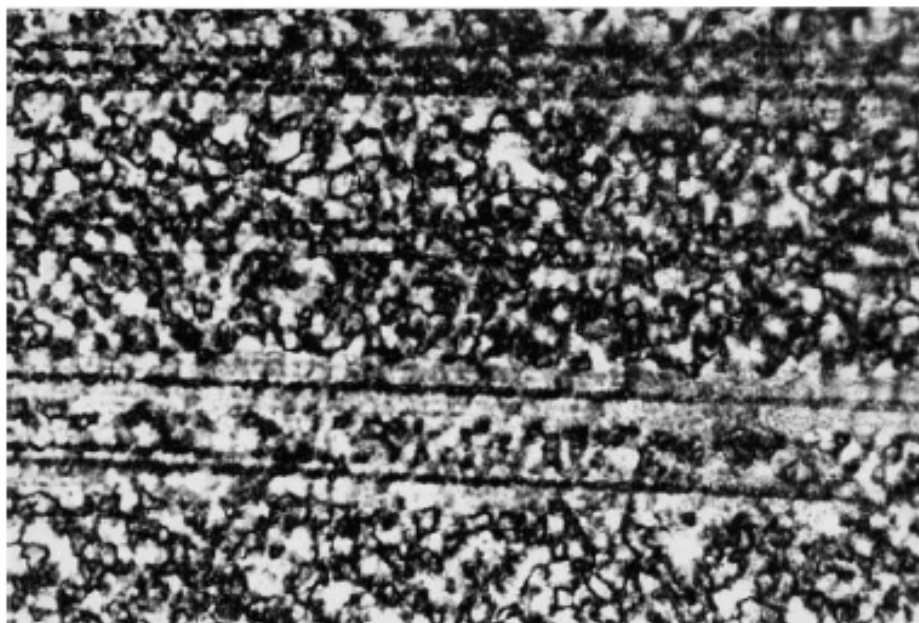


Σχήμα 6  
Φθορά πλαστικού σε υαλώδη κατάσταση.

### 4.3

Επιδράσεις σε τήγματα ημικρυσταλλικών πολυμερών.

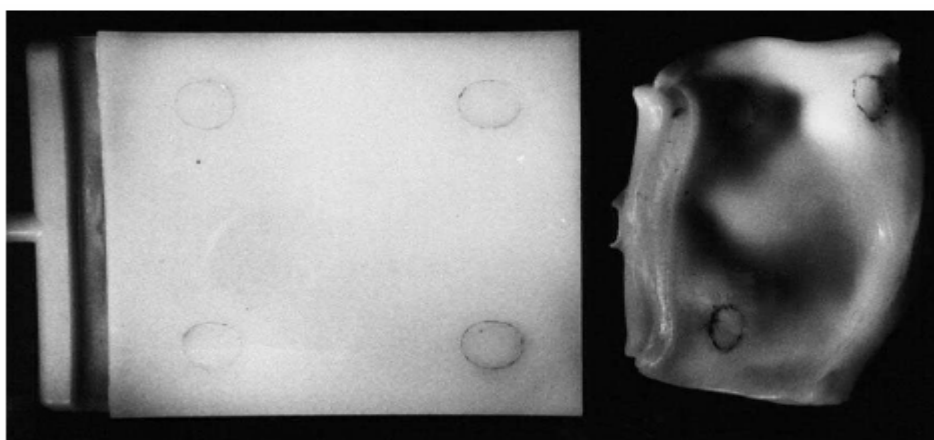
Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή και για παράδειγμα στο πολυαιθυλένιο μετά από χύτευση με έκχυση όπως δείχνεται και στο σχήμα που ακολουθεί φαίνονται διάφοροι ινώδης πυρήνες σε ευθυγράμμιση με την ροή. Ο άξονας  $c$  των κρυστάλλων lamellar είναι παράλληλος στο κρυσταλλικό πλέγμα του ινώδης πυρήνα και η μικροδομή του κρυστάλλου μπορεί να περιγραφεί σαν ένα λεπτό 'κεμπάπ'. Το υπόλοιπο της μικροδομής μπορεί να περιγραφεί εύκολα με την βοήθεια μικρών σφαιρικών σωματιδίων.



Σχήμα 7

Πυρήνες πολυαιθυλενίου.

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή μπορούν επίσης να έχουν μοριακή κατεύθυνση σε άμορφη μορφή. Μια μέθοδος για να προσεγγίσουμε αυτές τις διευθύνσεις είναι να θερμάνουμε το προϊόν και να παρατηρήσουμε τις αλλαγές



Σχήμα 8

Κομμάτι πολυαιθυλενίου πριν και μετά από θέρμανση σε λάδι.

Κατά την θέρμανση ασκούνται οι ελαστικές εντροπικές δυνάμεις πάνω στο μόριο και όπως αυτές επανέρχονται σε ισορροπία κατά την ψύξη αυτό αλλάζει μορφή. Η παραμόρφωση που λαμβάνει χώρα είναι ορατή δια γυμνού οφθαλμού.

#### 4.4

##### Κάθετες τάσεις

Μπορούμε να φανταστούμε τις μακριές μοριακές αλυσίδες να ενεργούν σαν ελαστικά ή ελατήρια. Με την επιμήκυνση τα ελατήρια τεντώνονται γύρω από ένα περιστρεφόμενο στέλεχος και εξασκούν θλιπτική δύναμη προς την διεύθυνση του άξονα περιστροφής σαν στραγγαλισμό, που έχει σαν αποτέλεσμα την προσροή του ρευστού προς τον άξονα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται αναρρίχηση. Το φαινόμενο αναρρίχησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της διαφοράς των κάθετων δυνάμεων. Κάνοντας χρήση ανεστραμμένου οργάνου κώνου και πλάκας μπορούμε να μετρήσουμε την κάθετη δύναμη  $N$  που ασκείται πάνω στην πλάκα. Αποδεικνύεται ότι η δύναμη αυτή οφείλεται στην διαφορά των τάσεων που αναπτύσσονται στο άνοιγμα μεταξύ του κώνου και της πλάκας.

$$N = \tau_{11} - \tau_{22} = 2N/\pi r^2$$

Αυτή η διαφορά τάσεων μπορεί όπως είπαμε να χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό πολυμερών. Για ορισμένα πολυμερή είναι αρκετά μεγάλη, ενώ για άλλα μάλλον μικρή, ανάλογα με την κατανομή μοριακών βαρών που είδαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Έχει βρεθεί εμπειρικά ότι για το πολυστυρένιο ισχύει περίπου η εξής σχέση

$$N = A\tau^a$$

Φυσικά αυτή η σχέση δεν έχει γενική ισχύ αλλά αναφέρεται για να εκτιμηθεί το σχετικό μέγεθος των  $\tau$  και  $N$ . Επομένως στην εκβολή μπορούμε να φτάσουμε μέχρι και  $\tau_w = 10^5$  Pa και η παραπάνω σχέση δίνει το μέγεθος της διαφοράς των κάθετων τάσεων. Η διαφορά των κάθετων τάσεων είναι η κύρια αιτία της διόγκωσης των πολυμερών όταν εξέρχονται της μήτρας εκβολής. Διογκώσεις μέχρι και 400% έχουν μετρηθεί για πολυμερικά τήγματα.

##### 4.4.1

##### Υπέρβαση τάσεων και ιξώδης επιμήκυνση

Κατά την εκκίνηση της ροής, πχ. σε ρεόμετρο κώνου και πλάκας, τα Νευτωνικά ρευστά φτάνουν στο επίπεδο της επιβαλλόμενης τάσης κατευθείαν, σε αντίθεση με τα πολυμερή που παρουσιάζουν φαινόμενα υπέρβασης.

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα μονοαξονικό τέντωμα ενός κυλινδρικού στοιχείου ενός ρευστού. Φυσικά είναι δύσκολο να φανταστούμε τέντωμα υγρού όπως το νερό. Όμως τα πολυμερικά τήγματα έχουν αρκετή δύναμη στον εφελκυσμό και μπορούν να τεντωθούν αρκετά χωρίς να σπάσουν. Το γεγονός αυτό έχει επιτρέψει την παραγωγή συνθετικών νημάτων για ρουχισμό και άλλα προϊόντα κατανάλωσης. Ορίζουμε το ιξώδες επιμήκυνση σαν

$$\eta_e = \sigma_{11}/\dot{\epsilon}$$

με  $\sigma_{11}$  την τάση επιμήκυνσης

$$\sigma_{11} = F/A$$

και  $\epsilon$  το ρυθμό επιμήκυνσης

$$\epsilon = dv_x / \theta_x$$

Αποδεικνύεται ότι για τα Νευτωνικά ρευστά η σχέση μεταξύ ιξώδους διάτμησης και επιμήκυνσης είναι

$$\eta_e = 3\mu$$

Όμως δεν είναι απαραίτητο να μετρηθεί γιατί για τα πολυμερή ρευστά η σχέση του Trouton δίνει ότι

$$\eta = 3\mu$$

όπου  $\mu$  το Νευτωνικό ιξώδες διάτμησης. Πειραματικά πάντως αυτό που ισχύει είναι ότι για χαμηλούς ρυθμούς επιμήκυνσης η παραπάνω σχέση ισχύει, ενώ για μεγαλύτερους παρατηρείται ένα μέγιστο που συνοδεύεται από μείωση του ιξώδους του πολυμερούς.

#### 4.4.2

Απαραίτητα στοιχεία για επιλογή πολυμερών

Οι παραγωγοί πολυμερών συνήθως δίνουν στοιχεία μόνο για το δείκτη ροής τήγματος. Χρειάζονται όμως και απαραίτητα δεδομένα για την ιξώδες διάτμησης  $\eta$ , εάν για παράδειγμα πρόκειται να σχεδιαστούν μήτρες εκβολής ή να καθορισθούν τα  $\Delta P, Q$  κτλ. Επίσης πρέπει να μας δώσει δεδομένα για την πρώτη διαφορά καθέτων τάσεων, εάν υπάρχουν προβλήματα με την διόγκωση των πολυμερών. Επίσης το  $N_1$  είναι το υπεύθυνο για τα φαινόμενα παρουσίας στροβίλων και αστάθειας κατά την διάρκεια της ροής ή ελαττωμάτων στα τελικά προϊόντα. Δεν θα πρέπει να λησμονήσουμε στοιχεία για πιθανή χαλάρωση των τάσεων εάν έχουμε προβλήματα εγκλωβισμένων τάσεων ή σκευρώσεων στο τελικό προϊόν. Απαραίτητα είναι τα αποτελέσματα ιξώδους επιμήκυνσης εάν το πολυμερές χρησιμοποιείται για παρασκευή συνθετικών ινών ή άλλες διεργασίες που συνεπάγονται τέντωμα, πχ, θερμομόρφωση, χύτευση, κατασκευή φιλμ και άλλα. Τέλος χρειάζονται δεδομένα υπέρβασης τάσεων όποτε υπάρχουν ασυνεχείς επεξεργασίες (δηλαδή όχι εκβολή, που είναι συνεχής επεξεργασία, αλλά χύτευση ή διαμόρφωση με έκχυση κτλ.).

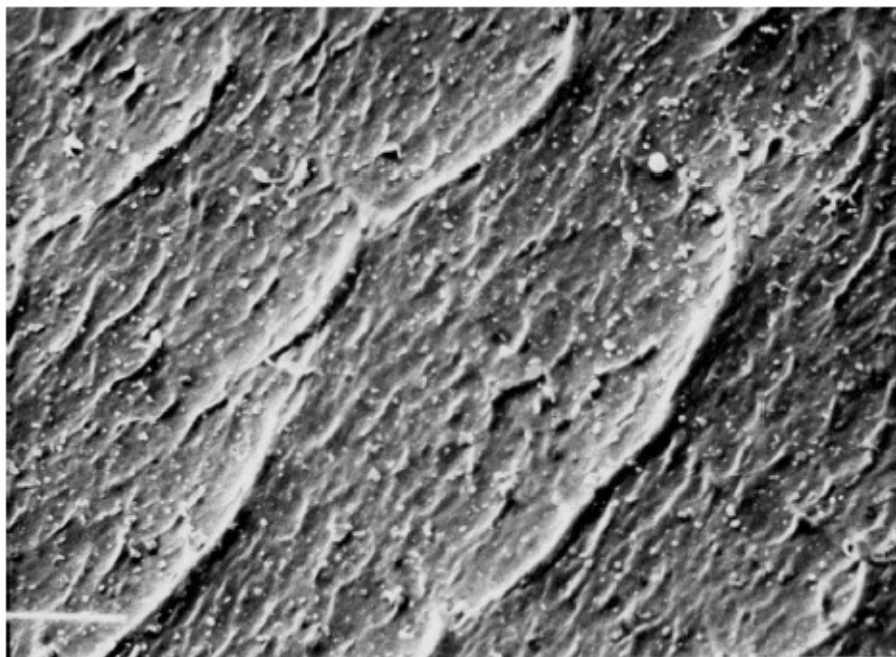
#### 4.5

Επιφανειακή τραχύτητα.

Έναν αριθμό από τύπους επιφανειακής τραχύτητας γνωρίζουμε για τα πλαστικά υλικά. Αυτοί αναφέρονται κυρίως στην επιφάνεια που έχει στερεοποιηθεί με την βοήθεια του αέρα. Έτσι αν κοιτάξουμε στο κάτω μέρος ενός σωλήνα με μια φωτεινή πηγή είναι πολύ πιθανό να διακρίνουμε τρία με τέσσερα αυλάκια που σχηματίστηκαν καθώς περνούσε το τηκόμενο υλικό κατά την επεξεργασία. Υπάρχει μια μικρή διαφορά στην ελαστική απόδοση ανάμεσα στο σημείο όπου δύο τηκόμενα υλικά συγκολλούνται. Μια μεγαλύτερη τραχύτητα θα παρουσιαστεί σε εκείνο το σημείο με το μεγαλύτερο ανεμισμό κατά την διάρκεια της συγκόλλησης. Μια περιοδική

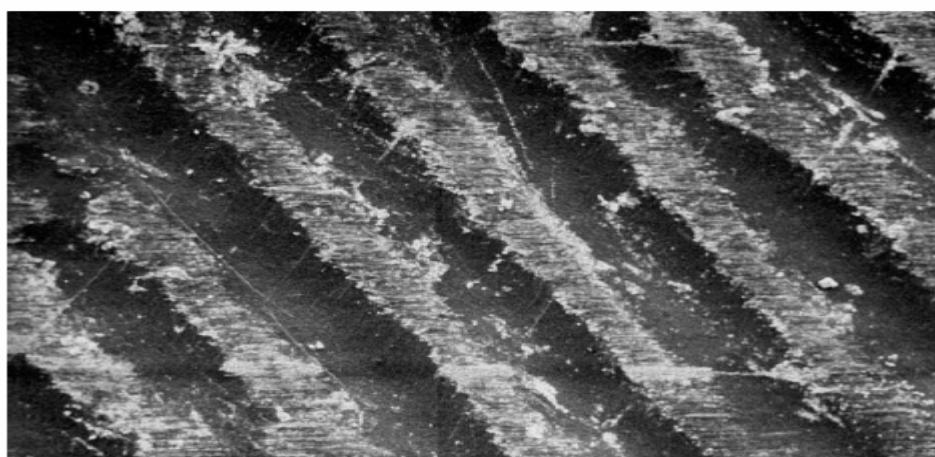


ολίσθηση του τηκόμενου υλικού προκαλεί ράχες και εξογκώματα δεξιόστροφα κατά την κύρια διεύθυνση..



Σχήμα 9  
Εσωτερική επιφάνεια HDPE(πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας)μετά από μόρφωση με φύσημα.

Εν κατακλείδι κύματα ροής τρεχούμενα δεξιόστροφα της κύριας κατεύθυνσης μπορεί να είναι ορατά σε σημεία που θα έπρεπε να είναι λεία. Αυτά τα κύματα εμφανίζονται όταν το καλούπι γεμίζεται αργά. Κάθονται πάνω στην επιφάνεια και αυτό συμβαίνει όταν ασκείται πίεση στο κέντρο του τηκόμενου υλικού κατά την επεξεργασία. Σχηματίζονται έτσι σε παραλληλία με την κύρια διεύθυνση. Όπως τώρα δεν υπάρχει καμία ταλάντωση στο μπροστινό μέρος του ζεστού υλικού, η τάση καταπονεί τη μαλακή επιφάνεια και προκαλείται η παραμόρφωση.

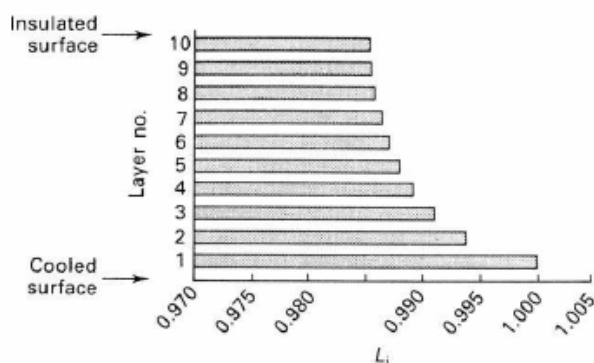


Σχήμα 10  
Τμήμα πολυπροπυλενίου όπου φαίνεται ο σχηματισμός κοιλότητας

#### 4.6

Απομένουσες τάσεις προϊόντων διέλασης.

Οι απομένουσες τάσεις αναφέρονται τόσο στα προϊόντα διέλασης όσο και στα εκζέματα κατά την χύτευση. Τα προϊόντα που προέρχονται από διέλαση είναι πιο εύκολο να αναλυθούν γιατί η τάση παραμένει σταθερή και το μήκος τους είναι και αυτό σταθερό κατά την στερεοποίηση. Μπορούμε να θεωρήσουμε μια τέτοια λεία περιοχή από ένα προϊόν σαν και αυτά που περιγράψαμε και φαίνεται στο πιο κάτω σχήμα.



Σχήμα 11

6 mm πάχος MDPE(πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας) διαχωρισμένο σε στρώματα με διαφορετικά μήκη στα οποία αφαιρούνται οι τάσεις στην θερμοκρασία στερεοποίησης Ts. Ψύχονται από την μια μόνο πλευρά.

Κατά την μοντελοποίηση τα πολυμερή βρίσκονται σε παράλληλα λεπτά στρώματα. Είναι φανερό ότι η πίεση στην ροή του τηκόμενου πολυμερούς είναι ασήμαντη και άρα τα στρώματα του πολυμερές είναι ελεύθερα από πίεση καθώς στερεοποιούνται. Η θερμοκρασία στερεοποίησης Ts λαμβάνεται ως Tg για τα πολυμερή σε υαλώδης μορφή ή ως θερμοκρασία στην οποία η κρυσταλλοποίηση είναι ολοκληρωμένη κατά 75%. Όπως το κάθε στρώμα στερεοποιείται αποκτά ένα μήκος L<sub>i</sub> που στην ουσία είναι το μήκος στο οποίο η κάθε σειρά στρώματος δεν της ασκείται καμία πίεση στην θερμοκρασία Ts. Το L<sub>i</sub> είναι όμοιο με το μήκος L κατά την διαδικασία στερεοποίησης. Η ελαστική παραμόρφωση σε κάθε υγρό στρώμα είναι το άθροισμα του θερμικού και του ελαστικού. Ισχύει ότι

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_i$$

και από εδώ καταλήγουμε ότι η ολική παραμόρφωση είναι

$$e_i = \alpha(T - T_s) + \frac{\sigma_i(1 - \nu)}{E}$$

όπου α ο θερμικός συντελεστής αποβολής του υλικού.

Εφόσον δεν υπάρχουν καθόλου εξωτερικές δυνάμεις ούτε στην x αλλά ούτε και στην y κατεύθυνση η συνολική εσωτερική δύναμη στην εγκάρσια διατομή θα είναι

$$w\Delta z \sum_{i=1}^n \sigma_i = 0$$

στο οποίο το κάθε στρώμα έχει το ίδιο πλάτος και βάθος τελικά. Το θερμοκρασιακό προφίλ κατά την διάρκεια της ψύξης μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες μεθόδους και στην συνέχεια να πάρουμε τα μήκη των υλικών της διέλασης. Το μέγιστο του μήκους  $L_i$  εξαρτάται από την επιφάνεια η οποία σταθεροποιείται πρώτη και το ελάχιστο από το κέντρο στο οποίο η σταθεροποίηση φτάνει τελευταία. Οι τάσεις εξαρτώνται από μια ποσότητα  $\sigma^*$  σύμφωνα με το μοντέλο του Biot όπου δίνεται από την σχέση

$$\sigma^* = E\alpha(T_s - T_b)$$

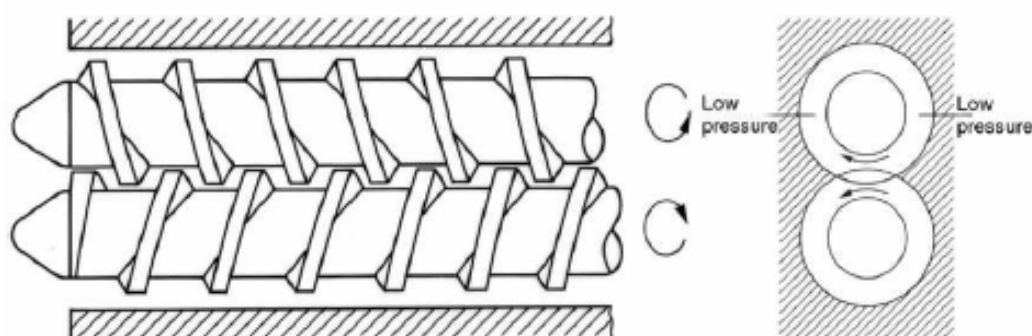
Οι διαστάσεις τους μπορούν να μειωθούν χρησιμοποιώντας ένα υψηλότερο σύστημα ψύξης με μία θερμοκρασία  $T_b$ . Σαν συμπέρασμα θα λέγαμε ότι η τάση που παραμένει ασκείται τελικά πάνω στην επιφάνεια του πολυμερούς.

#### 4.7

PVC και διαδικασία της σκόνης.

Τα αποτελέσματα της διεργασίας στο PVC είναι αρκετά πιο πολύπλοκα από τα υπόλοιπα πολυμερή γιατί ο εναιώρημος πολυμερισμός έχει μια εσωτερική δομή. Αυτή η κατασκευή θα έπρεπε να είναι άσχετη με το προϊόν αν τα κομμάτια τήκονταν μέσα σε ένα πρωτογενές υλικό. Τελικά πάντως το PVC έχει περίπου 10% κρυσταλλικότητα και η κρυσταλλική περιέμετρος κρατά τα κομμάτια ενωμένα. Το ηλεκτρικό μικροσκόπιο αποκαλύπτει μια μικροδομή στα πρωτογενή κομμάτια με κρυστάλλους μικρότερους από 10nm. Οι κρύσταλλοι αυτοί λιώνουν σε θερμοκρασίες μεταξύ 200-300° βαθμών και για αυτό χρησιμοποιούμε συνήθως χαμηλότερες από αυτές για να αποφύγουμε το θερμικό ξεπεσμό.

Η διαδικασία ανάμιξης σκόνης PVC είναι μια τυπική διαδικασία με το 'διπλό-βίδωμα' πριν την εξώθηση όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα.

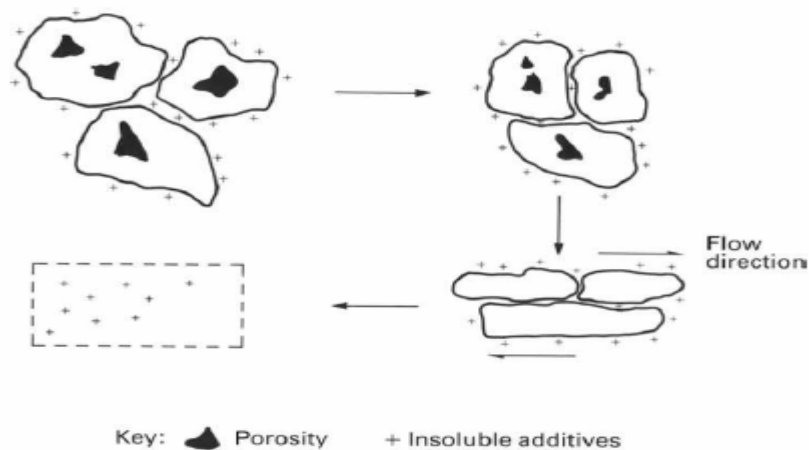


Σχήμα 12

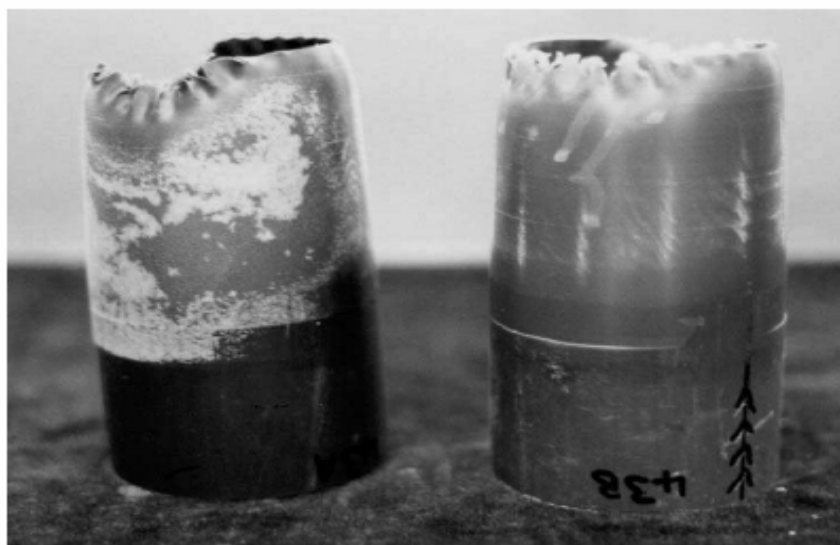
Εξώθηση με διπλό κοχλίο.

Αυτοί οι δύο κοχλίες μέσα σε ένα βαρέλι που χωρίζεται από οκτώ εγκάρσιες διατομές εξωθούν το τηκόμενο λεπτόκοκκο υλικό με αποτέλεσμα να μπορεί να ολισθαίνει πάνω στα τοιχώματα. Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας είναι το PVC να θερμανθεί σε μια θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από τους 80° βαθμούς δηλαδή του  $T_g$ . Το αποτέλεσμα θα είναι τελικά να καταφέρουμε να αυξήσουμε την πυκνότητα από 500 σε 1200kgm<sup>-3</sup>. Η αύξηση της πυκνότητας ξεκινά από την επιφάνεια και προχωρά προς το εσωτερικό καθώς η πορώδης μορφή εξαλείφεται. Τα μέρη χάνουν

την φόρμα τους και επιμηκύνονται κατά την διεύθυνση της ροής. Τελικά κάποια μέρη συγχωνεύονται αφήνοντας ένα τηκόμενο υλικό μόνο με πρωτογενή κομμάτια. Παρόλα αυτά αν η παραγόμενη σκόνη ανακατευτεί σε ένα μίξερ, τα ζυμώμενα μέρη θα εμφανίζουν πολύ υψηλότερη διάτμηση στα πρώτα στάδια της διαδικασίας, σπάζοντας τα μέρη σε τεμάχια.



Σχήμα 13  
Μηχανισμός σύντηξης κατά την εξώθηση PVC



Σχήμα 14  
Επιφάνεια σωλήνα από PVC μετά από εμβάπτιση μεθυλενίου για περίπου 10 λεπτά.

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι για την σύντηξη του PVC και όλες έχουν τα υπέρ και τα κατά τους. Σαν τελικό όμως θα λέγαμε ότι εμβαπτίζουμε το PVC μέσα σε ένα υγρό όπως για παράδειγμα το μεθυλένιο και αυτό προκαλεί τον διαχωρισμό των κομματιών και την δημιουργία της σκόνης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 14 έχουμε πάνω στο σωλήνα μία αύξηση της λευκής σκόνης στην επιφάνεια.

Όπως το PVC ανακατεύεται μέσα σε ένα μίξερ η παχύρρευστη κατάστασή του προκαλεί άνοδο της θερμοκρασίας του. Τέλος υπάρχει μια ελάχιστη θερμοκρασία

κοντά στους 160° βαθμούς όπου το χυτό ακόμα ακολουθεί την ροή χωρίς μεγάλες διαφορές με πριν. Από την θερμοκρασία όμως των 180° βαθμών και πάνω αυξάνεται σημαντικά η παχυρευσιμότητα και υπάρχουν πολλές πιθανότητες για θραύση του υλικού. Οι σωλήνες από PVC χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην ύδρευση. Θα λέγαμε ότι είναι το κύριο υλικό που χρησιμοποιείται γιατί έχει αρκετά μεγάλη αντοχή σε εσωτερικές δυνάμεις και καταπονήσεις. Οι μεγάλες καταπονήσεις είναι ικανές να προκαλέσουν κάποια θραύση του υλικού και για αυτό είναι απαραίτητο η συχνή συντήρησή τους και η αντικατάστασή τους όπου είναι προβλεπτό και αναγκαίο.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°**

### **ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

#### Περιεχόμενα κεφαλαίου

- 5.1 Μοριακοί μηχανισμοί της διαρροής
- 5.2 Σχηματισμός λαιμού σε τεστ αντοχής
- 5.3 Θραύση πολυμερών.
- 5.4 Σκληρότητα.
- 5.5 Κόπωση των πολυμερών
- 5.6 Κρούση των πολυμερών
- 5.7 Τριβή των πολυμερών

## 5.1 Μοριακοί μηχανισμοί της διαρροής.

Οι μοριακοί μηχανισμοί της διαρροής στα πολυμερή είναι πολύ λιγότερο μελετημένη από ότι στα μεταλλικά υλικά και αυτό γιατί είναι αρκετά πιο πολύπλοκοι και καμία τεχνική που υπάρχει δεν εξετάζει ευθέως την παραμόρφωση σε κλίμακα μικρότερη από 10nm. Παρόλα αυτά περιμένουμε η διαδικασία της παραμόρφωσης να ελαχιστοποιήσει την διάλυση των ομοιοπολικών δεσμών που είναι αρκετά ισχυρότεροι από τις δυνάμεις Van der Waals που συγκρατούν τις αλυσίδες. Στα ισοτροπικά πολυμερή το όριο διαρροής μπορεί να αλλάξει μόνο με την εφαρμογή ενός μικρού συντελεστή θερμικής κατεργασίας. Συμπερασματικά αυτό οφείλεται στο γεγονός της μη πλήρους κατανόησης της δομής των μη κρυσταλλικών πολυμερών..

### 5.1.1

Άμορφα και σε υαλώδης κατάσταση πολυμερή.

Η έλλειψη κρυσταλλικού πλέγματος στα πολυμερή είναι η αιτία για τη μη χρήση της ιδέας των διαταραχών στην εξήγηση του φαινομένου της διαρροής. Σε μερικά άμορφα πολυμερή έχει παρατηρηθεί ότι τα αρχικά στάδια της διαρροής δείχνουν να αναπτύσσονται ανομοιογενώς με την παρουσία και την διάδοση ζωνών διάτμησης. Για τον τρόπο αυτό της διάδοσης τίποτα δεν είναι με ακρίβεια γνωστό. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι

- α) μερικές πολυμερικές αλυσίδες σπάζουν κατά την διάρκεια της διαρροής
- β) υπάρχουν συνεισφορές στο αληθινό όριο διαρροής από την σκλήρυνση των μορίων καθώς αυξάνει η παραμόρφωση.

Στο σχήμα δείχνετε μια μοναδική περιοχή διάτμησης που προσεγγίζει τα 10  $\mu\text{m}$  πάχος. Στα περισσότερα πολυμερή σε υαλώδης μορφή πάντως το όριο διαρροής λαμβάνει χώρα εφόσον οι δυνάμεις έλξης δεν συναντιούνται σε μικρό χώρο.



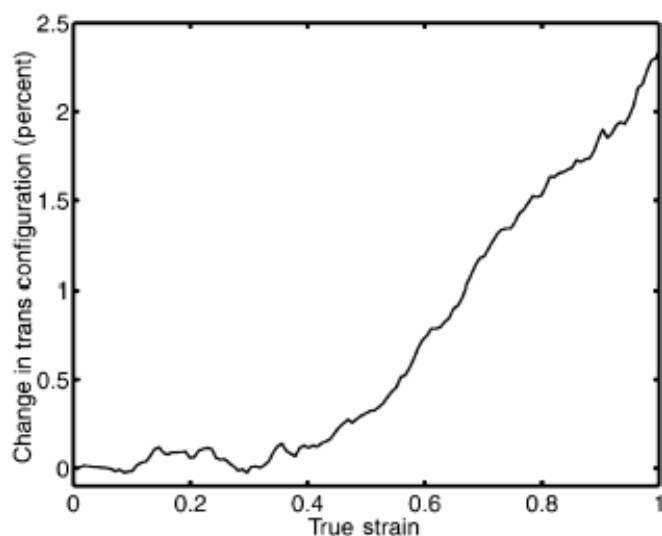
Σχήμα 1

Αποτέλεσμα διάτμησης σε πολυμερές με πάχος 10 $\mu\text{m}$ .

Κατά την διαρροή σε πολυμερή υαλώδους κατάστασης

α) Η ελεύθερος όγκος των πολυμερών στην υαλώδη κατάσταση αυξάνεται όπως επίσης και η σταθερά διάχυσης σε μια τυπική τιμή στην θερμοκρασία  $T_g$ .

β) Υπάρχουν αλλαγές στην διαμόρφωση των αλυσίδων. Το μοριακό μοντέλο μας λέει ότι ο αριθμός των trans(πρόθεμα για γεωμετρικά ισομερών ενώσεων που δηλώνουν την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων σε αντίθετες πλευρές των μορίων ή των ιόντων) των κυκλικών ισομερή αυξάνεται αργά όσο οι αλυσίδες τεντώνονται με τυχαίο τρόπο σε σπειρωτή μορφή. (σχήμα 2).



Σχήμα 2

Επί της εκατό trans ισομερή σε μοριακό μοντέλο πολυαιθυλενίου στην υαλώδη κατάσταση.

γ) Κάποιες αλυσίδες σπάνε δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας φασματομετρική μέθοδο.

δ) Το δίκτυο διακλαδώσεων δημιουργείται από την συνένωση δύο όμοιων γειτονικών πολυμερές αλυσίδων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί ζεσταίνοντας ένα σημείο από μια κοιλότητα ενός πολυμερούς σε υαλώδη κατάσταση με θερμοκρασία που πλησιάζει την  $T_g$ . Εν τέλει πάντως ο ακριβής τρόπος που οι δεσμοί μετακινούνται μεταξύ τους δεν έχει ακόμα εξερευνηθεί διεξοδικά.

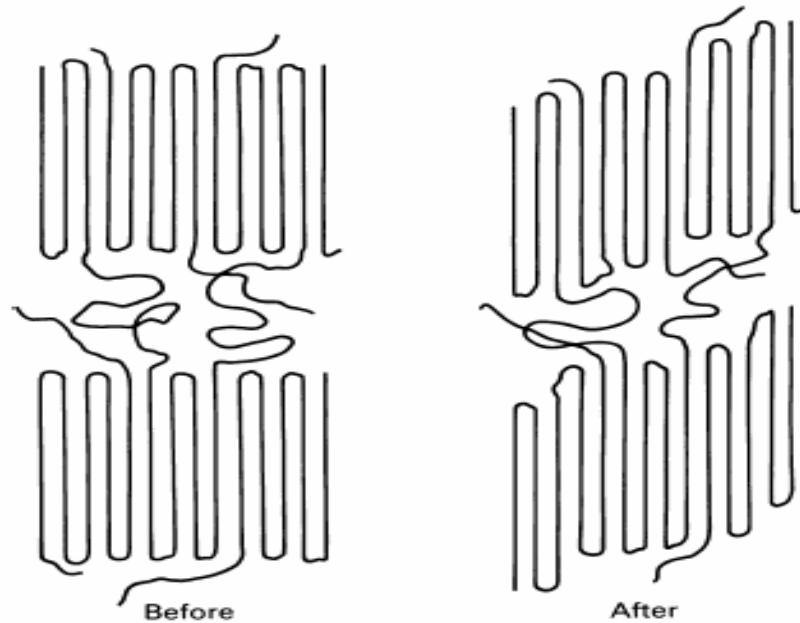
### 5.1.2

Ημικρυσταλλικά πολυμερή.

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή οι κρυσταλλικές αναδιπλώσεις παίζουν κάποιο ρόλο στο φαινόμενο της διαρροής. Αυτές αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της μικροδομής του υλικού και μπορούν να δράσουν σαν στέρεα εγκλείσματα στην παραμορφωμένη μήτρα του πολυμερούς. Σαν αποτέλεσμα η κρυσταλλική παραμόρφωση του μηχανισμού μπορεί να παρατηρηθεί από ένα ηλεκτρικό μικροσκόπιο και τη διάθλαση των ακτινών X από τα παραμορφώσιμα κενά. Η μηχανική παραμόρφωση που μπορεί να παρατηρηθεί σε μεταλλικούς κρυστάλλους μπορούμε να την δούμε και σε κρυστάλλους πολυμερών. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η πλευρά ενός



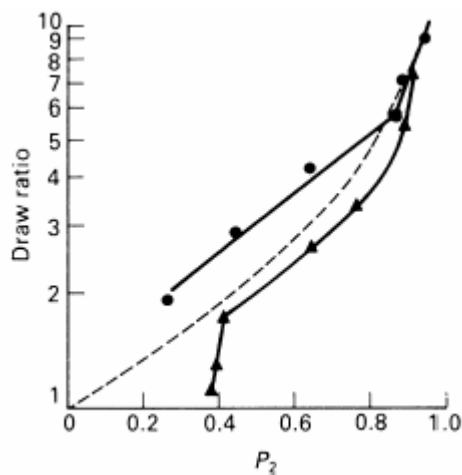
κρυσταλλικού πλέγματος και η ολίσθηση πάνω στους ομοιοπολικούς δεσμούς καθώς και η παράλληλη διεύθυνση της ολίσθησης κατά την διεύθυνση του c.



Σχήμα 3

Ολίσθηση σε κρυστάλλους lamellar πριν και μετά την παραμόρφωση. Η διεύθυνση της ολίσθησης είναι παράλληλη στον άξονα c

Αν αυτή η διαδικασία αναφέρεται σε ένα αριθμό από παράλληλα αλλά ευρέως χωρισμένα επίπεδα ολίσθησης οι κρύσταλλοι lamellar σπάνε τελικά σε διάφορα μέρη χωρίς να συμβαίνει το ίδιο στις αλυσίδες των πολυμερών. Αυτό συμβαίνει όταν ασκούνται τάσεις εφελκυσμού 200-600% όπου το πολυμερές μεταπίπτει σε ινώδης μορφή.



Σχήμα 4

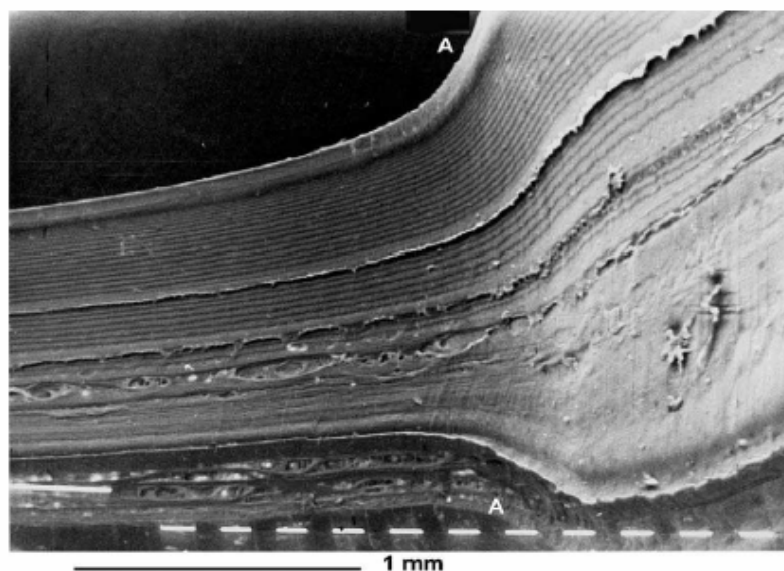
Κρυσταλλικός προσανατολισμός προπυλενίου σε συνάρτηση της αληθινή καταπόνησης και της διαδικασίας παραμόρφωσης στους  $\bullet$  135° C και στους  $\blacktriangle$  110°C.

Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή τα οποία έχουν περάσει την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως το ποσοστό όγκου των κρυσταλλιτών στο πολυμερές παίζει το μεγαλύτερο ρόλο στην τιμή του ορίου διαρροής. Στα μέταλλα μια μείωση στην κύρια πλευρά αυξάνει το όριο διαρροής ενώ αντίστοιχα στα πολυμερή δεν έχουμε κανένα παράλληλο αποτέλεσμα. Τα σύνορα των μετάλλων είναι κύρια προβλήματα για τις κινήσεις παράλυσης αλλά στα πολυμερή το όριο διαρροής έρχεται σαν συνέπεια από την ίδια την μικροδομή. Ο μέσος όρος των σφαιρικών πλευρών που είναι μεγαλύτερες από 50μm προσπαθούμε να αποφεύγεται γιατί τα πολυμερή αρχίζουν μετά να γίνονται ιδιαίτερα εύθραυστα.

## 5.2

Σχηματισμός λαιμού σε τεστ αντοχής.

Τα περισσότερα βιβλία σχετικά με την μηχανική των στερεών υλικών αναλύουν την δημιουργία λαιμών που αναφέρονται σε τεστ αντοχής.



Σχήμα 5

Σχηματισμός λαιμού σε πολυαιθυλένιο

Η ανάλυση αυτή θα ξεκινήσει με δύο δεδομένα

- α) Το όριο διαρροής δεν επηρεάζει την πυκνότητα.
- β) Η κλίση της τάσης  $\sigma$  έναντι της  $\epsilon$  (παραμόρφωσης) μειώνεται όσο η αληθινή παραμόρφωση αυξάνεται. Όσο το δείγμα επιμηκύνεται μπορούμε να πούμε ότι ισχύει για την σταθερή τάση εφελκυσμού

$$\epsilon \equiv \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

όπου  $L$  το τρέχον και  $L_0$  το αρχικό μήκος. Για ένα κομμάτι διαμέσου του διαστήματος της αρχικής διατομής  $A_0$ , με σταθερό όγκο έχουμε

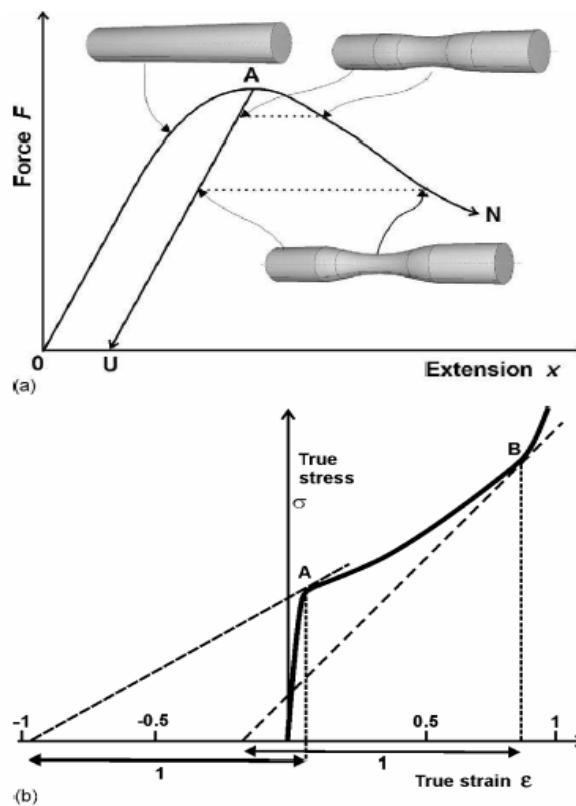
$$\frac{A_0}{A} = \frac{L}{L_0}$$

Παίρνοντας τον λογάριθμο έχουμε

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = \varepsilon$$

Τελικά

$$\frac{d\varepsilon}{dA} = -\frac{1}{A}$$



Σχήμα 6

- α) Τάση και επιμήκυνση που εμφανίζονται σε τεστ αντοχής.
- β) Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για πολυμερές σε διαδικασία ψύξης

Όσο ασκείται η μέγιστη δύναμη (θέση  $A$  στο σχήμα  $6a$ ) υπάρχουν δύο πιθανότητες για τις επόμενες παραμορφωσιακές καταστάσεις: την ελαστική αποφόρτιση κατά την  $AU$  διαδρομή και την περαιτέρω πλαστική παραμόρφωση κατά την διαδρομή  $AN$ . Έτσι αν μια μη ομοιόμορφη δύναμη παραμόρφωσης συνεχίζει να ασκείται θα έχουμε σαν αποτέλεσμα στο πλαστικό να εμφανιστεί λαιμός. Η πλαστική παραμόρφωση πραγματοποιείται με την απελευθέρωση της ελαστικής ενέργειας από το υπόλοιπο μέρος του πλαστικού. Το σημείο όπου το  $A$  είναι στο μέγιστο μπορεί να γραφτεί

$$\frac{dF}{d\varepsilon} = 0$$

Όπως η δύναμη στην εγκάρσια διατομή του A σε σχέση με το  $\sigma$  ορίζονται ως  $F/A$ , η σχέση γίνεται

$$A \frac{d\sigma}{d\varepsilon} + \sigma \frac{dA}{d\varepsilon} = 0$$

Αν αντικαταστήσουμε όπου  $dA/d\varepsilon = -A$  τότε παίρνουμε

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \sigma$$

Αυτό μας δείχνει ότι η μέγιστη αντοχή εφελκυσμού η οποία αναφέρεται όταν το κλάσμα  $d\sigma/d\varepsilon$  φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή  $\sigma$  είναι η μέγιστη επιτρεπτή. Η διαδικασία δεν μπορεί να συνεχιστεί μετά από αυτή την κρίσιμη τιμή γιατί υπάρχει σοβαρή περίπτωση θραύσης του λαιμού που έχει δημιουργηθεί.

Είναι σύνηθες να ορίζουμε το όριο αντοχής της τάσης εφελκυσμού ως το λόγο της μηχανικής αντοχής  $F_{max}/A_0$  υπολογισμένο με την  $F_{max}$ . Όταν το  $d\sigma/d\varepsilon$  πέσει κάτω από την τιμή  $\sigma$  τότε δημιουργείται λαιμός. Αυτή η κατάσταση είναι αληθής μεταξύ των σημείων A και B στο σχήμα 6b. Ο λαιμός προσδιορίζει το μήκος της καμπύλης αντοχής μεταξύ των δύο σημείων. Ο σχηματισμός του λαιμού θα λέγαμε ότι είναι το πρώτο μόνιμο σημάδι παραμόρφωσης.

Η διαφορική  $d\sigma/d\varepsilon$  μπορεί να χωριστεί σε τέσσερα διαφορετικά τμήματα δείχνοντας την επίδραση τους πάνω στην εμφάνιση του λαιμού.

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{d\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{dT}{d\varepsilon} + \frac{\partial\sigma}{\partial G} \frac{dG}{d\varepsilon}$$

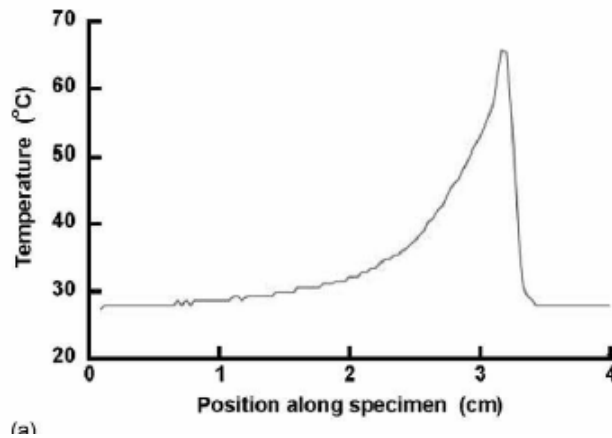
Σε ένα πρωτοεμφανιζόμενο λαιμό η παραμόρφωση  $\varepsilon$  αυξάνεται. Το όριο διαρροής αυξάνεται καθώς αυξάνεται η δύναμη παραμόρφωσης και έτσι το δεύτερο μέλος της παραπάνω σχέσης έχει καταλυτική επιρροή. Κατά την διάρκεια της τάσης διαρροής έχουμε και εμφάνιση ατμού ο οποίος είτε κάθεται στο κάτω μέρος του κομματιού είτε διαφεύγει στην ατμόσφαιρα. Το τρίτο μέρος της εξίσωσης αποτελεί μια αποσταθεροποίηση της διαδικασίας. Ο τελικός γεωμετρικός συντελεστής  $G$  είναι συνεργαζόμενος με την μορφή του λαιμού. Κατά το κριτήριο του Tresca για τα υλικά η κυρτότητα των γραμμών της κύριας τάσης στο λαιμό του υλικού προκαλεί την μέση καταπόνηση διαμέσου της εγκάρσιας διατομής που είναι

$$\bar{\sigma} = 2k \left( 1 + \frac{a}{3R} \right)$$

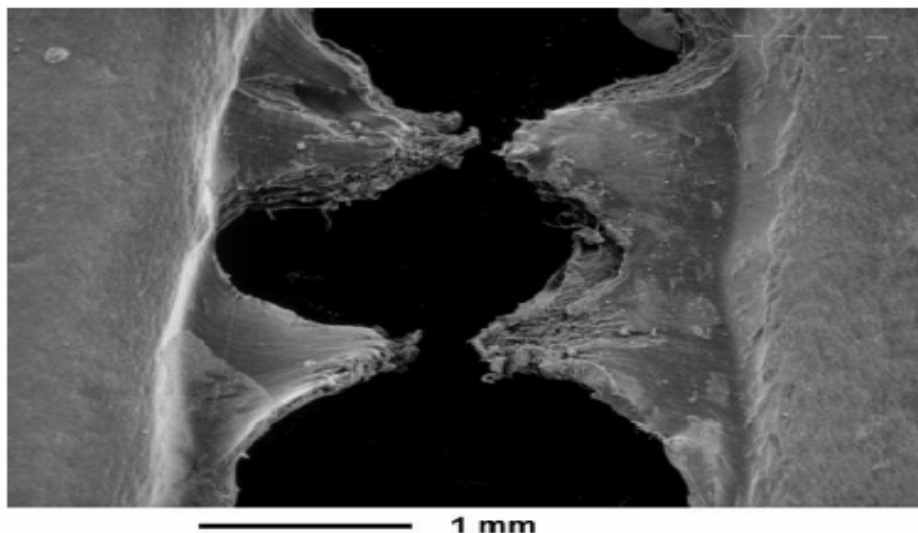
όπου το  $2k$  είναι η αξονική τάση εφελκυσμού και  $a$  το πάχος του επίπεδου δοκιμίου. Η τιμή της κυρτότητας  $R$  είναι αρνητική στην 'ωμοπλάτη' του λαιμού αλλά θετική στο τελικό κομμάτι που έχει πάρει την πλήρη μορφή του. Άρα λοιπόν το τέταρτο κομμάτι μας δείχνει ότι χρειαζόμαστε για την σταθερότητα της φόρμας μόνο που αυτό συμβαίνει αισθητά αργότερα.

Όταν ένας λαιμός αναπτύσσεται κατά 1mm/s μέσα σε ένα κομμάτι υλικού η γεωμετρία αλλάζει και η υψηλή θερμοκρασία φανερώνουν ότι η θερμοκρασία και η αληθινή τάση διαφέρουν από τις κανονικές τιμές. Μοντέλα στον υπολογιστή αποδεικνύουν ότι η μέγιστη θερμοκρασία σε ένα λαιμό είναι μια γραμμική

συνάρτηση της ταχύτητας επέκτασης. Στο σχήμα 7 φαίνεται η θερμοκρασία που αναπτύσσεται σε 1,6mm/s κατά μήκος ενός 0.5mm πλάτος PET(πολυτερφθαλμικό αιθυλένιο) το οποίο έχει μετρηθεί με κάμερα μέτρησης ακριβείας. Η θερμοκρασία που μετριέται και είναι η μέγιστη ακριβώς μετά τον σχηματισμό του λαιμού είναι επαρκής για να μειώσει την τάση διαρροής. Είναι απαραίτητο να κάνουμε ένα προσεχτικό έλεγχο στην θερμότητα που μεταφέρεται όταν η διαδικασία κατασκευής λαιμού λαμβάνει χώρα για την παραγωγή προϊόντων με συγκεκριμένο προσανατολισμό. Εάν η διαδικασία γίνει πολύ γρήγορα μπορεί η παραγόμενη θερμότητα να προκαλέσει αποσκλήρυνση του πολυμερούς. Στο πιο κάτω σχήμα φαίνεται η κατανομή της θερμοκρασίας κατά την πτώση ενός λεπτού τοιχώματος πολυαιθυλενίου το οποίο το αφήσαμε από μια απόσταση 5m πάνω σε μια σκληρή επιφάνεια.



Σχήμα 7  
Θερμοκρασιακή μεταβολή σε τμήμα PET(πολυτερεφθαλμικό αιθυλένιο) μετρημένη με κάμερα ακριβείας.



Σχήμα 8  
Σχηματισμός λαιμού σε HDPE(αιθυλένιο υψηλής πυκνότητας) μετά από πτώση πάνω σε σκληρή επιφάνεια.

### 5.3

#### Θραύση πολυμερών.

Από την άποψη της θραύσης τα πολυμερή διακρίνονται συνήθως σε ψαθυρά και ελατά. Σύμφωνα με την θεωρία της θραυσιμότητας των υλικών που ανέπτυξε ο Griffith η αντοχή θραύσης των ψαθυρών υλικών, μετά από διάφορα πειράματα είναι μικρότερη από την θεωρητική αντοχή θραύσης των ίδιων υλικών. Αυτή την διαφορά την απέδωσε στο γεγονός ότι τα υλικά δεν είναι ομογενή. Ένα ψαθυρό υλικό περιέχει διάφορες δομικές ατέλειες, οι οποίες το εξασθενίζουν και δημιουργούν τοπικές διαταραχές. Αν μια ρωγμή είναι κάθετη προς την διεύθυνση της τάσης, τότε συγκεντρώσεις τάσεων σε αναπτύσσονται στα άκρα της ρωγμής. Ο συντελεστής της συγκέντρωσης τάσεων δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$\sigma_c = 2(c/r)^{1/2}.$$

όπου  $r$  η ακτίνα της σπής. Αν ο συντελεστής αυτός είναι μεγάλος, τότε λαμβάνει χώρα τοπική θραύση στο υλικό, η ρωγμή διαδίδεται και το υλικό θραύεται με ψαθυρό τρόπο.

Ο Griffith υποστήριξε ότι η ρωγμή διαδίδεται μόνο όταν η ελευθερούμενη ενέργεια, από την αύξηση του μεγέθους της ρωγμής, είναι ίση ή μεγαλύτερη της ενέργειας, η οποία απαιτείται για το σχηματισμό της νέας θραυσιγενούς επιφάνειας. Η παρουσία της ρωγμής μειώνει την ολική ενέργεια παραμόρφωσης κατά  $\Delta_1$ . Το  $\Delta_1$  μπορεί να υπολογισθεί από την κατανομή των μηχανικών τάσεων γύρω από την ρωγμή.

$$\Delta_1 = \pi c^2 \sigma^2 / E$$

Αν το  $\Delta_2$  καθορίζεται από την ειδική επιφανειακή ενέργεια  $\gamma$  του στερεού τότε

$$\Delta_2 = 4c\gamma$$

Συνεπώς

$$\sigma_f = (2E/\pi c)^{1/2}$$

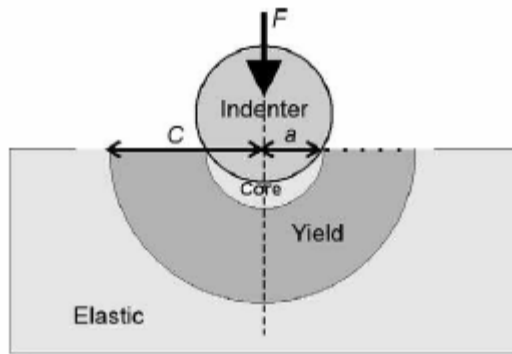
όπου  $\sigma_f$  η κρίσιμη τάση θραύσης. Η ενέργεια  $\gamma$  ονομάζεται επιφανειακή ενέργεια θραύσης.

#### 5.3.1

##### Θραύση σε τεστ σκληρότητας.

Τα τεστ σκληρότητας χρησιμοποιούνται ευρέως σαν μέθοδοι για τον υπολογισμό του ορίου αντοχής σε μεταλλικά προϊόντα. Ελέγχουμε έτσι πότε η θερμότητα από την επιφάνεια του υλικού έχει απομακρυνθεί επαρκώς. Τα τεστ αυτά δεν είναι πολύ σύνηθες για τα πλαστικά. Για τα πλαστικά λαμβάνονται μικροεσοχές για να εξετάσουμε την μικροδομή των πολυμερών. Σε αυτή την ενότητα θεωρούμε ότι η κοιλότητα που εξετάζεται είναι αρκετά πιο μικρή από το πάχος του προϊόντος.

Οι υψηλές ελαστικές παραμορφώσεις στα πολυμερή επηρεάζουν την σχέση της ροής του πλαστικού κατά τα τεστ σκληρότητας. Η ροή στα πολυμερή περνά διαμέσου του αρχικού κομματιού προκαλώντας μεγάλη ελαστική παραμόρφωση στις γύρω περιοχές με μια τιμή τρεις φορές μεγαλύτερη από την αξονική τάση συμπίεσης.



Σχήμα 9

Ελαστική και πλαστική περιοχή σε ημισφαιρική εσοχή κατά Jhonson

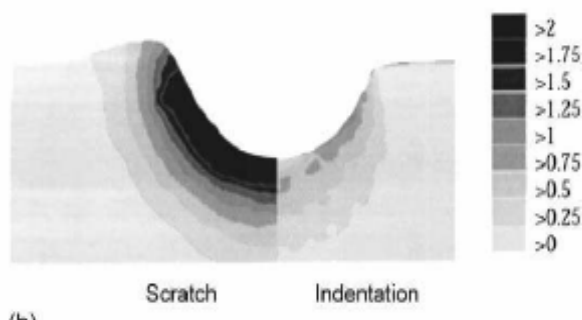
Ο Johnson το 1985 διατύπωσε ότι η κορυφή μιας εσοχής (ημισφαιρική) μπορεί να τοποθετηθεί σε μια ημισφαιρική περιφέρεια με ακτίνα  $a$ , στην οποία ασκείται στο υλικό μια υδροστατική πίεση  $p$ . Η εξωτερική πλευρά της περιφέρειας είναι σε επαφή με την εσοχή. Στην εξωτερική πλευρά του κέντρου χρησιμοποιεί την λύση για την διαστολή της σφαιρικής κοιλότητας με ένα ελαστικό-πλαστικό στερεό με τάση διαρροής  $Y$ . Οι πιέσεις και οι μετατοπίσεις παρουσιάζουν μια συμμετρία. Στο κέντρο η κύρια πίεση είναι

$$\frac{\bar{p}}{Y} = \frac{2}{3} + 2 \ln\left(\frac{c}{a}\right)$$

όπου  $c$  το εξωτερικό μέρος της ζώνης διαρροής και δίνεται από

$$6(1 - \nu)\left(\frac{c}{a}\right)^3 = \frac{Ea}{YR} + 4(1 - 2\nu)$$

με το  $\nu$  να είναι ο αριθμός Poisson. Η αρχική σκληρότητα είναι  $1.1^*$  επί την τιμή του  $Y$  αλλά κατά τον χρόνο που η ποσότητα  $Ea/YR$  γίνει 30 τότε το  $p=3Y$ . Στο επόμενο σχήμα δείχνεται το μοντέλο του Johnson για πολυανθρακικό και η ανάλυση FEA( ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων) μας δείχνει ότι είναι λογικό.



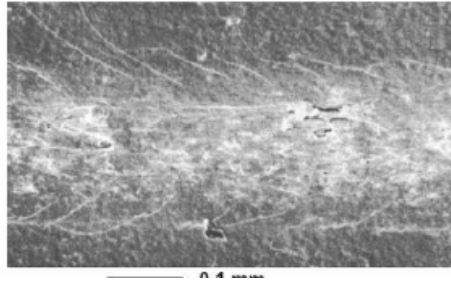
Σχήμα 10

Ανάλυση FEA(ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων)για το πολυανθρακικό κατά Johnson.

### 5.3.2

Τοπική τάση και αμυχές σε επιφάνειες.

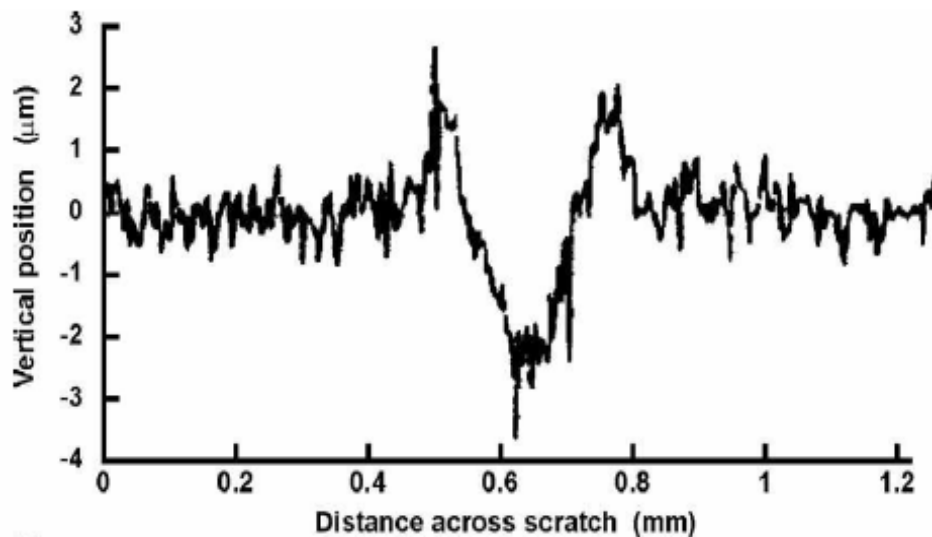
Οι φθορές στις επιφάνειες των πλαστικών γίνονται κυρίως από την μετακίνηση αντικειμένων. Αμυχές εμφανίζονται όταν σκληρά υλικά σύρονται στην επιφάνεια ενός πλαστικού. Στο σχήμα 11 φαίνονται χαρακτηριστικά τέτοιες φθορές



Σχήμα 11

Φθορές από σύρσιμο σκληρών υλικών στην επιφάνεια ενός πολυμερούς.

Αυτό που δείχνεται είναι το αποτέλεσμα όταν μια σιδερένια μπάλα 1mm διαμέτρου σύρεται πάνω στην επιφάνεια ενός υλικού από πολυπροπυλένιο με μια δύναμη φόρτισης 7N. Το υλικό μετατοπίζεται από το κεντρικό αυλάκι με το χτύπημα της μπάλας κατά 1μm υψηλότερα από τις πλευρές του αυλακιού. Στο σχήμα 12 φαίνεται το διάγραμμα της μεταβολής των αποστάσεων και της θέσης στο πολυμερές.



Σχήμα 12

Διάγραμμα σε συνάρτηση της απόστασης των αμυχών και της θέσης πάνω στο πολυμερές.

### 5.3.3.

Πρόσπιση εισδοχέα σε φύλλο πολυμερούς.

Για παράδειγμα ένας δίσκος με διάμετρο 6.4mm και πάχος 0.5mm βρίσκεται μεταξύ δύο μεταλλικών πλακών έχοντας μια κεντρική οπή και υποβάλλεται σε μια συγκεντρωτική δύναμη από ένα ημισφαιρικό διάτρητο πιστόνι με διάμετρο 2.5mm. Σε αυτή την περίπτωση, η περιοχή διαρροής έχει μέση διάμετρο μεγαλύτερη από το πάχος του πολυμερούς. Συνεπώς οι σημαντικές εφαρμοζόμενες τάσεις στο φύλλο του πολυμερούς είναι κατά τις διευθύνσεις  $r$ ,  $z$ ,  $\theta$ . Όταν η δύναμη  $F$  εφαρμόζεται από τον εισδοχέα η ακτινική μηχανική τάση σε ένα  $px$  φύλλο πάχους  $t$  θα είναι

$$\sigma_z = \frac{F}{2\pi r t}$$



Αν το πολυμερές υλικό είναι ισότροπο τότε οι μηχανικές τάσεις  $\sigma_z$  και  $\sigma_\theta$  είναι μικρές και θα εμφανιστεί στην κορυφή του εισδοχέα περιοχή διαρροής όταν

$$\sigma_z - \sigma_r = 2k$$

Όπου  $2k$  είναι το όριο διαρροής, όταν το πολυμερές φύλλο είναι επίπεδο. Οι τελευταίες σχέσεις δηλώνουν ότι ικανοποιείται το κριτήριο για την εμφάνιση διαρροής κατά τους θεωρητικούς υπολογισμούς του Tresca.

#### 5.4

##### Σκληρότητα

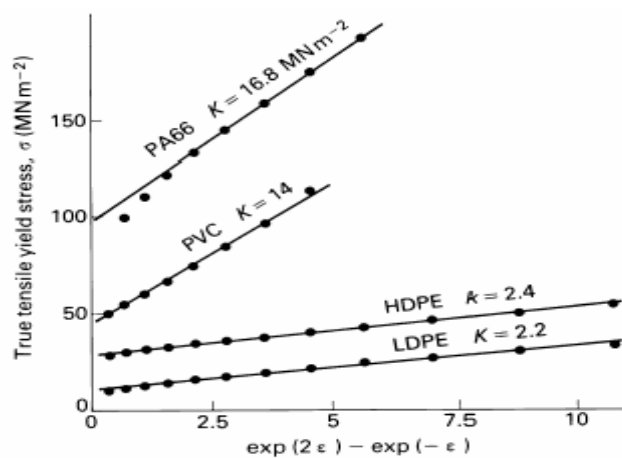
Οι αθροιστικές δυνάμεις τάσης στα πλαστικά επηρεάζουν το όριο διαρροής. Ένα κομμάτι χαλκού που παραμορφώνεται και στην συνέχεια ευθυτενίζεται είναι πολύ δύσκολο να υποστεί τάση κάμψης για δεύτερη φορά. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της εξάρθρωσης που αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης. Άρα λοιπόν τα πολυμερή όταν δέχονται δυνάμεις τάσης έχουν την τάση να μαλακώνουν και σαν αποτέλεσμα της αύξησης της θερμότητάς τους. Η αύξηση της αληθινού ορίου διαρροής στα πολυμερή ονομάζεται σκλήρυνση κατά προσανατολισμό επειδή έχει άμεση σχέση είτε με τον προσανατολισμό των αλυσίδων είτε με αυτό των κρυστάλλων.

Για να υπολογίσουμε την σκλήρυνση κατά προσανατολισμό θα πρέπει η τάση και η θερμοκρασία να παραμένουν σταθερές επειδή οι αλλαγές μπορεί να αποκρύψουν τις συνέπειες. Αν η καταπόνηση στο λαιμό παραμένει σταθερή και η ταχύτητα είναι γνωστή τότε το ποσοστό της τάσης παραμένει σταθερό. Κάτω από αυτές τις προϋποθέσεις θα έχουμε

$$\sigma = \sigma_0 + K(\lambda^2 - \lambda^{-1})$$

όπου  $\lambda = \exp \epsilon$  και  $\epsilon$  η αληθινή παραμόρφωση

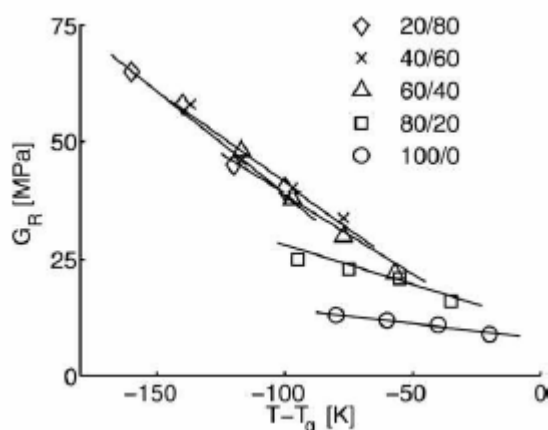
Στην σχέση αυτή που έχουμε ξανααναφέρει προστίθεται η σταθερά  $\sigma_0$  υποθέτοντας ότι ένα πλέγμα από θερμοπλαστικό υλικό λειτουργεί όπως ένα πλέγμα από καουτσούκ.



Σχήμα 13

Σχέση μεταξύ αληθινής τάσης διαρροής και πραγματικής τάσης σε πολυμερές.

Η σταθερά  $K$  είναι το ο συντελεστής-μέτρο εμπλοκής στο πλέγμα του πολυμερούς σε υαλώδη κατάσταση. Αυτό το μέτρο είναι αρκετά μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που αναλύσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο κατά την τήξη του υλικού. Τελικά φαίνεται ότι όσο μειώνεται το  $K$  τόσο αυξάνει η θερμοκρασία και καταλαβαίνουμε την στενή σχέση που έχει με την ικανότητα διαχωρισμού των αλυσίδων.



Σχήμα 14

Διάγραμμα μεταξύ μέτρου σκληρότητας και θερμοκρασίας κάτω από  $T_g$  για PS/PPO.

### 5.5 Κόπωση των πολυμερών

Η καμπύλη κόπωσης στα πολυμερή σε ένα διάγραμμα  $\sigma$ - $N$  όπου η μηχανική τάση δίνεται σαν συνάρτηση του αριθμού των στροφών είναι μια φθίνουσα συνάρτηση. Η θραύση του πολυμερούς στο μικρό αριθμό στροφών οφείλεται στην διάδοση της αναπτυχθείσας θερμότητας μέσα στο πολυμερές. Αντίθετα σε μεγαλύτερο αριθμό στροφών, η αιτία για την θραύση του ίδιου υλικού οφείλεται στη δημιουργία και την ανάπτυξη μικρών ρωγμών στο υλικό. Οποιαδήποτε ιξωδοελαστική πειραματική μέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μια περιοχή θερμοκρασιών. Αν το πράξουμε στο εργαστήριο θα διαπιστώσουμε για παράδειγμα στο πολυστυρένιο ότι για μια σταθερή τιμή του χρόνου η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην μείωση του ερπυσμού διάτμησης.

### 5.6 Κρούση των πολυμερών

Πολλές φορές διάφορα πολυμερή θραύονται κάτω από συνθήκες κρούσης τους με άλλα υλικά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, πρέπει να λαμβάνουμε υπόψη την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών, καθώς και το γεγονός της αύξησης του ορίου διαρροής σε υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Επίσης μεγάλες δυνάμεις αναπτύσσονται κατά την κρούση των πολυμερών, αν και η κινητική τους ενέργεια μπορεί να είναι μικρή.

Μια συσκευή Izod (ένα πολυμερές με συγκεκριμένες διαστάσεις κρούεται από ένα μεταλλικό εκκρεμές) μπορεί να μας βοηθήσει για να κάνουμε ένα πείραμα. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το πολυμερές της δοκιμής θα πρέπει να φέρει μια εγκοπή. Η απώλεια της κινητικής ενέργειας του εκκρεμούς μετά την κρούση, μετριέται σε J. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται σε τιμές της απορροφούμενης ενέργειας από το πολυμερές δοκίμιο, δια το πάχος του δοκιμίου σε  $J/m^2$ . Ο έλεγχος της κρούσης των πολυμερών κατά Izod χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία γιατί είναι ταχύς και

εύκολος να πραγματοποιηθεί. Σύμφωνα με τα όσα προαναφέραμε για την διαρροή η εγκοπή του πολυμερούς θα είναι σημείο έντονης διαρροής και εμφάνισης ρωγμής. Άρα η ενέργεια, η οποία μετριέται είναι ο συνδυασμός των ενεργειών για την δημιουργία και την ανάπτυξη της ρωγμής.

Οι συνθήκες κρούσης καθώς και η μικροδομή του πολυμερούς δοκιμίου παίζουν σημαντικό ρόλο, γιατί η παραμόρφωση του υλικού μεταβάλλεται γραμμικά με το πάχος του δοκιμίου. Ο έλεγχος αντοχής σε κρούση ενός πολυμερές, όπως το δοκίμιο που προαναφέραμε, πραγματοποιείται με αρκετή ενέργεια, ώστε είναι δυνατόν να συμβεί: είτε το υλικό να υποστεί διαρροή τοπικά και να σταματήσει το προσπίπτον αντικείμενο, είτε να δημιουργηθεί μια ρωγή και να διαδοθεί ταχέως, με αποτέλεσμα το προσπίπτον αντικείμενο να διαπεράσει το πολυμερές δοκίμιο.

### 5.7 Τριβή των πολυμερών

Στα πολυμερή σε αντίθεση με τα μεταλλικά υλικά το φαινόμενο της τριβής είναι πιο πολύπλοκο. Για πολυμερή από καουτσούκ όπως για παράδειγμα το λάστιχο, η παραμόρφωση είναι βασικά ελαστική και η επιφάνεια της επαφής αυξάνεται με τον όρο  $L^{2/3}$ . Άρα ο συντελεστής τριβής μειώνεται με την αύξηση της πίεσης. Για τα πολυμερή τα οποία παραμορφώνονται ιξωδοελαστικά ισχύει η ακόλουθη σχέση

$$F=KL^x \text{ ή } M=KL^{x-1}$$

όπου  $2/3 < x < 1$  και  $K$  είναι μια σταθερά.

Τα φαινόμενα διάτμησης στα πολυμερή καταναλίσκουν ενέργεια σε τέτοιο βαθμό, ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία και το βαθμό παραμόρφωσης. Ο συντελεστής τριβής μερικών κρυσταλλικών πολυμερών, πάνω από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης, εξαρτάται από την ταχύτητα ολίσθησης και διέρχεται από ένα μέγιστο. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η ταχύτητα ολίσθησης αυξάνεται και αυτή. Αν δύο υλικά με διαφορετική σκληρότητα ολισθαίνουν το ένα προς το άλλο, τότε το μοντέλο της τριβής πρόσφυσης δεν είναι ικανοποιητικό. Αυτή η κατάσταση συμβαίνει όταν ένα πολυμερές ολισθαίνει σε ένα μεταλλικό. Οι κορυφές των επιφανειακών ανωμαλιών του σκληρότερου υλικού εισέρχονται στις επιφανειακές στοιβάδες του μαλακότερου υλικού. Στην περίπτωση αυτή απορροφάται ενέργεια από την παραμορφούμενη επιφάνεια και απομακρύνεται μερικώς με ιξωδοελαστική απώλεια. Η φθορά των πολυμερών συνδέεται άμεσα με την τριβή τους. Κατά την διάρκεια της φθοράς, η οποία εμφανίζεται όταν δύο υλικά τρίβονται μεταξύ τους, παρατηρείται το φαινόμενο της κόπωσης. Οδηγεί στην απομάκρυνση υλικού από το ίδιο και έτσι το υλικό υφίσταται φθορά.

Η ποσότητα του υλικού το οποίο απομακρύνεται λόγω φθοράς και κατά την διάρκεια της ολίσθησης του κινούμενου σώματος κατά  $D$ , αυξάνει με την αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου  $L$ . Αν υπολογίσουμε την απώλεια του υλικού από ένα όγκο  $V$ , τότε μπορούμε να ορίσουμε το συντελεστή εκτριβής  $A'$  από την ακόλουθη σχέση

$$A'=V/DL$$

Η εκτριβή  $\gamma$  ενός υλικού συνδέεται με τον συντελεστή τριβής του με την ακόλουθη σχέση

$$\text{εκτριβή}=\gamma=A'/\mu$$

Τα παρατηρούμενα φαινόμενα φθοράς σε δύο υλικά τα οποία κινούνται το ένα ως προς το άλλο, μπορούν να εξηγηθούν από ένα πολύπλοκο συνδυασμό διαφόρων μηχανικών διαδικασιών. Αυτές οι διαδικασίες πραγματοποιούνται στην διεπιφάνεια των υλικών, τα οποία τρίβονται μεταξύ τους και εμφανίζεται έτσι το φαινόμενο της φθοράς. Αναλυτικότερα λοιπόν η φθορά συνδέεται με την απώλεια υλικού λόγω τριβής.

Οι δυνάμεις φθοράς, οι οποίες εμφανίζονται στην διεπιφάνεια δύο τριβόμενων υλικών, παράγουν μεγάλες παραμορφώσεις στα δύο αυτά υλικά. Αυτές οι παραμορφώσεις είναι τοπικού χαρακτήρα και δημιουργούνται ή εξαφανίζονται με διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης. Αυτό συμβαίνει διότι τα γεγονότα, τα οποία πραγματοποιούνται κατά την εκτριβή έχουν πολλές φορές τυχαίο χαρακτήρα.

Κατά την τριβή δύο υλικών έχουμε αύξηση της θερμοκρασίας τους και στην περίπτωση των πολυμερών, αυτή η αύξηση επιφέρει αλλαγές στην ιξωδοελαστική τους συμπεριφορά. Τέλος για μια ακόμη φορά είναι απαραίτητο να αναφέρουμε ότι τα φαινόμενα τριβής, εκτριβής και φθοράς των πολυμερών είναι εξολοκλήρου επιφανειακά φαινόμενα, δηλαδή εξαρτώνται από την φύση της επιφάνειας των υλικών και όχι από το κύριο μέρος των υλικών αυτών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 °

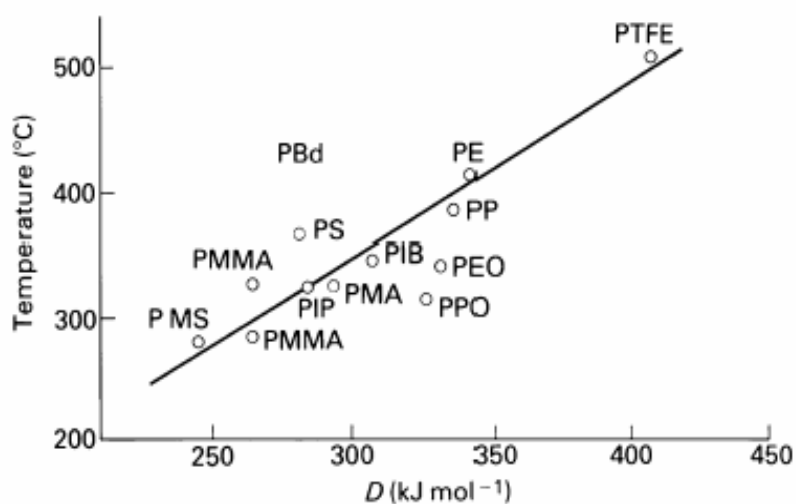
### ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΓΗΡΑΝΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

#### Περιεχόμενα κεφαλαίου

- 6.1 Αποσύνθεση και οικολογικές συνέπειες.
- 6.2 PVC
- 6.3 Θερμική αποσύνθεση και οξείδωση.
- 6.4 Επίδραση της φωτιάς
- 6.5 Επίδραση των καιρικών συνθηκών.
- 6.6 Επιδράσεις της αποσύνθεσης

## 6.1 Αποσύνθεση και οικολογικές συνέπειες.

Η αποσύνθεση ή γήρανση των πολυμερών όταν εκτείνονται σε περιβαλλοντολογικές συνθήκες όπως το οξυγόνο, η θερμότητα, οι ακτίνες UV και άλλα εξαρτάται από την χημική τους δομή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι κάτι που μπορεί να επηρεάσει την αποσύνθεση σε συνδυασμό με τις υψηλές μηχανικές πιέσεις. Οι συνθήκες κατά την επεξεργασία θα πρέπει να επιλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε η χημική δομή και το μοριακό βάρος να μην αλλάζουν κατά πολύ. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται πως επηρεάζει η θερμοκρασία τους ασθενείς δεσμούς με αλλαγή της εσωτερικής ενέργειας τους σε διάφορα πολυμερή.



Σχήμα 1

Θερμοκρασία στην οποία το μισό της μάζας των πολυμερών χάνεται με την θέρμανση στο απόλυτο κενό σε αντιδιαστολή με την ενέργεια των δεσμών.

Η αποσύνθεση πολυμερούς συνδέεται με τις μεταβολές των δεσμών του και με φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Εκδηλώνεται είτε με την ανάπτυξη πλέγματος είτε με μείωση του μοριακού βάρους (αποπολυμερισμός) και ανακατανομή πλευρικών ομάδων της μοριακής αλυσίδας.

### 6.1.1

#### Φυσική αποσύνθεση.

Με τον όρο φυσική αποσύνθεση ή φυσική γήρανση, αναφερόμαστε στην καταστροφή του πλέγματος, λόγω παραγόντων οι οποίοι <γεννώνται> στο στάδιο της μορφοποίησης του πολυμερούς. Πρόκειται για μηχανισμούς με ή χωρίς μεταφοράς μάζας.

#### • Μηχανισμός με μεταφορά μάζας

Όταν τα μόρια ενός διαλύτη σε αέρια ή υγρή κατάσταση ή μόρια νερού διεισδύσουν στο δίκτυο του πολυμερούς, καταστρέφουν τους δευτερεύοντες δεσμούς με άμεσα αποτελέσματα στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση του όγκου του πολυμερούς, μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως, μείωση του μέτρου ελαστικότητας και του ορίου αντοχής του πολυμερούς.

Εάν ληφθεί πρόνοια ξήρανσης του υλικού, προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης, το πολυμερές επανέρχεται στις ιδιότητες που είχε πριν την πλαστικοποίηση. Στην περίπτωση αυτή πρόκειται για μη επιστρεπτέο φαινόμενο. Το φαινόμενο είναι εντονότερο στην περίπτωση που το πολυμερές είναι άμορφο και στις περιπτώσεις τις οποίες η πολυμερική αλυσίδα είτε έχει μικρό μήκος και λίγες διακλαδώσεις, είτε περιέχει ομάδες που αντιδρούν εύκολα με τον διαλύτη.

- Μηχανισμός χωρίς μεταφορά μάζας.

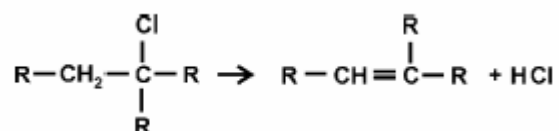
Το σχήμα ενός αντικειμένου από πολυμερές υφίσταται διαστασιακές μεταβολές, ακόμη και μετά την ψύξη του υλικού η οποία ακολουθεί την μορφοποίηση του. Σε πολλές περιπτώσεις, οι μοριακές αλυσίδες του άμορφου πολυμερούς, λόγω αυξημένης ενέργειας, αναδιευθετούνται σε στερεή κατάσταση, με άμεσες συνέπειες στις φυσικές και κυρίως στις μηχανικές ιδιότητες. Παρακάτω αναλύεται τι συμβαίνει σε ένα πολύ σημαντικό πολυμερές το PVC.

## 6.2

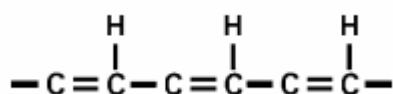
### PVC(πολυβινυλοχλωρίδιο)

Τα PVC δεν είναι ευσταθές σε θερμοκρασίες των 220-230°C στις οποίες ξεκινά η τήξη της κρυσταλλικής δομής τους. Όπως η κρυσταλλικότητα βρίσκεται στο όριο του 10% η επεξεργασία στα ημιστερεά στάδια δεν είναι αξεπέραστο εμπόδιο αλλά η παχυρευστότητα είναι πολύ υψηλότερη από ότι στα υπόλοιπα πολυμερή σε τήξη. Τα τριτογενή χλωρικά άτομα τα οποία αναφέρονται σε μακριές διακλαδιζόμενες αλυσίδες στο PVC είναι ασθενή σημεία όπου η απομάκρυνση του υδροχλωρικού μορίου μπορεί να αναφέρεται.

Οι R (ελεύθερες ρίζες) αποτελούν μέρος της PVC αλυσίδας. Οι διπλοί δεσμοί είναι ένα άλλο ασθενές σημείο και έτσι το HCl χάνεται από την γειτονική μονάδα. Το αποτέλεσμα της δομής των συζυγικών διπλών δεσμών πολυενίου είναι αυτό που δείχνεται

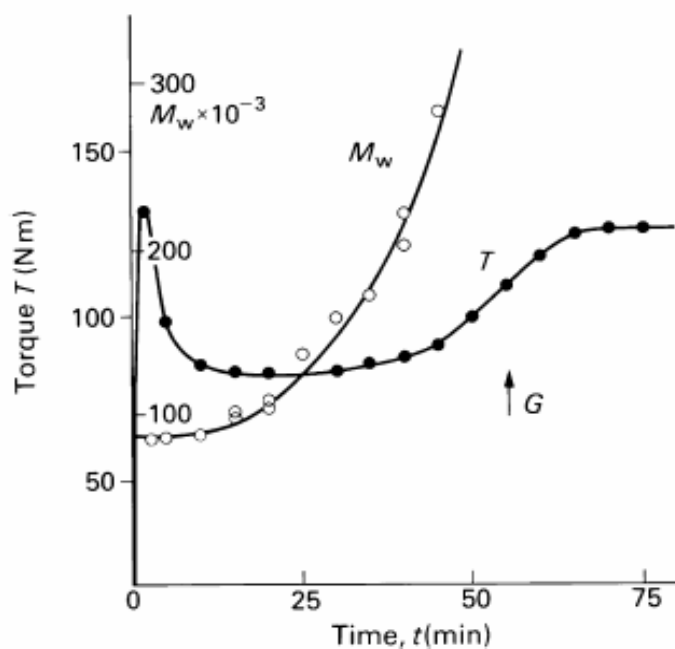


δηλαδή 5-6 άτομα άνθρακα σε απόσταση. Τα υψηλά πολυένια αντιδρούν φτιάχνοντας διασταυρωμένες συνδέσεις με αποτέλεσμα το μοριακό βάρος να αυξάνεται και να μετατρέπεται σε μορφή τζελ. Αυτό μας οδηγεί σε αύξηση της ήδη υψηλής τιμής της ιξωδοελαστικότητας και αν δεν προσεχθεί κατά τον σχεδιασμό το αποσυντεθειμένο PVC θα κατασκευαστεί σε αργή περιοχή ροής



Τα PVC συχνά αναμειγνύονται σε μεγάλα μίξερ όπου η στρεπτική ροπή μετριέται σαν συνάρτηση με τον χρόνο. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται πως αυξάνεται το μέσο

μοριακό βάρος  $M_w$  κατά την μίξη και πώς μετά από τους  $190^\circ\text{C}$  δεν μπορεί πλέον να μετρηθεί.

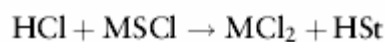
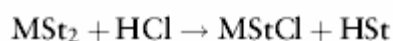


Σχήμα 2

Αποσύνθεση με τον χρόνο κατά την μίξη και συνάρτηση με την στρεπτική ροπή( η στρεπτική ροπή και το  $M_w$  δείχνονται με το βελάκι G)

Η στρεπτική ροπή πέφτει στην αρχή αλλά στην συνέχεια αυξάνεται πάλι σταδιακά. Το G μας δείχνει το σημείο τζελ όπου το αδιάλυτο κομμάτι αναφέρεται πρώτα. Εάν τέλος το οξυγόνο του επιτρεπόταν να εισχωρήσει μέσα στην μίξη η αποσύνθεση θα γινόταν γρηγορότερα.

Υπάρχουν πολύ βελτιωτικοί τύποι που χρησιμοποιούνται για την σταθεροποίηση του PVC. Όπως για παράδειγμα μίξη από αλατούχα μέταλλα που προστίθενται σε ποσοστό 2-3%. Μεταλλικά στεροειδή όπως το  $Mst_2$  επιδρούν και μετακινούν ελεύθερα υδρογόνα όπως δείχνεται στην συνέχεια



Τέτοιες μίξεις αλλά και άλλες πολλές επιδρούν πάνω στο PVC και το βοηθάνε στην σταθεροποίηση και στις ιδιότητες του γενικότερα.

### 6.3

Θερμική αποσύνθεση και οξείδωση.

Με τον όρο θερμική αποσύνθεση περιγράφουμε τα φαινόμενα καταστροφής της δομής του πολυμερούς κατά την μορφοποίηση και λειτουργία του σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε ορισμένες περιπτώσεις η θερμική αποσύνθεση μπορεί να οδηγήσει και σε ανάφλεξη. Μπορούμε να διακρίνουμε τρεις τύπους μηχανισμών θερμικής αποσύνθεσης.

- τυχαία στάση των πολυμερικών αλυσίδων, πχ τυρόλυση PE(ακετυλένιο)



- αποπολυμερισμός, πχ πυρόλυση PMMA(πολυμεθακρυλικό μεθύλιο)
- αντιδράσεις που οδηγούν σε ανάπτυξη διακλαδώσεων ή σε μεταβολές ομάδων των μακρομορίων.

Τα παραγόμενα προϊόντα είναι μόρια με διαστάσεις μονομερούς ή και μεγαλύτερα. Στην θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης τα προϊόντα είναι πτητικά ή στέρεα υπόλοιπα της αντίδρασης.

Αν η θερμοκρασία είναι αρκετά υψηλή, τα πτητικά μικρομοριακά προϊόντα αναφλέγονται με εξαιρετικά εξώθερμες αντιδράσεις. Η εκλυόμενη ενέργεια προσβάλλει τότε τοπικά το πολυμερές και το οδηγεί σε αποσύνθεση.

Μικροβιακή αποσύνθεση παρατηρείται κυρίως σε φυσικά πολυμερή πχ κυτταρίνη,ελαστικό κλπ. Πρόκειται για ενζυμική προσβολή και κατά συνέπεια προκαλείται μείωση του μεγέθους του μορίου. Η σταθερότητα του πολυμερούς εξαρτάται από το είδος του ενζύμου ή του μικροοργανισμού που το προσβάλλει.

#### 6.4

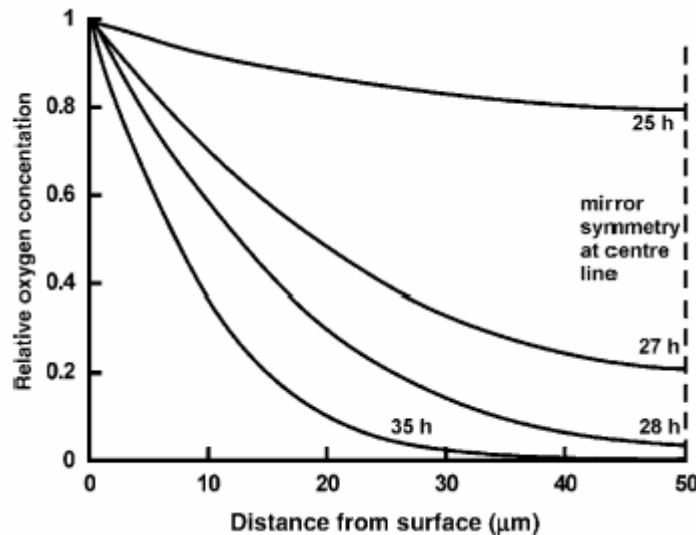
#### Οξειδωση

Τα πολυμερή αποσυντίθενται υπό την επίδραση ατμοσφαιρικού οξυγόνου και όζοντος. Η καταστροφή του υλικού είναι ταχύτερη στην περίπτωση ύπαρξης ακόρεστων δεσμών στην μοριακή αλυσίδα. Σε πρώτο στάδιο, στην αλυσίδα του πολυμερούς δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες R, λόγω φωτοαποσύνθεσης, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Εν συνεχεία οι ρίζες αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο και οδηγούν σε επιταχυνόμενη οξειδωση. Τα ανιόντα του οξυγόνου δημιουργούν δεσμούς μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, οδηγώντας σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως του πολυμερούς, το οποίο στην συνέχεια γίνεται εύθραυστο. Το όζον προσβάλλει απευθείας ορισμένα ειδικά πολυμερή, με αποτέλεσμα οι πολυμερικές αλυσίδες να σπάσουν ακαριαία, με ταυτόχρονη δημιουργία υπεροξειδίου και κετόνης.

Η σταθερότητα των πολυμερών ως προς την οξειδωση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Τα κρυσταλλικά πολυμερή ή κρυσταλλικά τμήματα πολυμερών, σε αντίθεση με τα άμορφα, δεν είναι επιρρεπή σε οξειδωση. Μεταλλικές ακαθαρσίες, όπως Cu και άλλα μεταβατικά μέταλλα, καταλύουν το φαινόμενο της οξειδωσης. Ύπαρξη ακόρεστων δεσμών και υψηλή θερμοκρασία επιταχύνουν επίσης την αποσύνθεση των πολυμερών.

Όπως προαναφέραμε και στην μελέτη του PVC προς αποφυγήν οξειδώσεως στο τήγμα του πολυμερούς προστίθονται αντιοξειδωτικά μέσα, τα οποία δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες ή διασπούν τα υπεροξειδία, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της οξειδωσης, άρα και της καταστροφικής αποσύνθεσης του πολυμερούς.

Πολλές μελέτες της οξειδωσης χρησιμοποιούν λεπτές πλάκες με μικρό πάχος στις οποίες υπάρχει μια συγκέντρωση οξυγόνου. Σύμφωνα με εξίσωση που θα δούμε παρακάτω χρειάζεται περίπου 6h για την συγκέντρωση οξυγόνου σε 1mm βάθος σε LDPE(πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας) για να φτάσει το 50% της συγκέντρωσης στην επιφάνεια. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η προβλεπόμενη συγκέντρωση οξυγόνου σε PP(πολυπροπυλένιο).



Σχήμα 3

Προβλεπόμενη συγκέντρωση οξυγόνου σε PP(πολυπροπυλένιο) σε συνάρτηση με την απόσταση από την επιφάνεια στους 110°C.

Το ποσοστό της μεταβολής της συγκέντρωσης οξυγόνου σε σχέση με την σταθερή διάχυση  $D$  είναι

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - kC$$

όπου το  $K$  είναι μια σταθερά και  $x$  ο άξονας πάνω στην λεπτή επιφάνεια.

Αυτή η σχέση μας δίνει αποτελέσματα για λεπτά φύλλα με την συγκέντρωση του οξυγόνου να μεταβάλλεται με την απόσταση από την επιφάνεια. Η συγκέντρωση που πέφτει από ένα παράγων  $e$  σε μια απόσταση  $y$  είναι

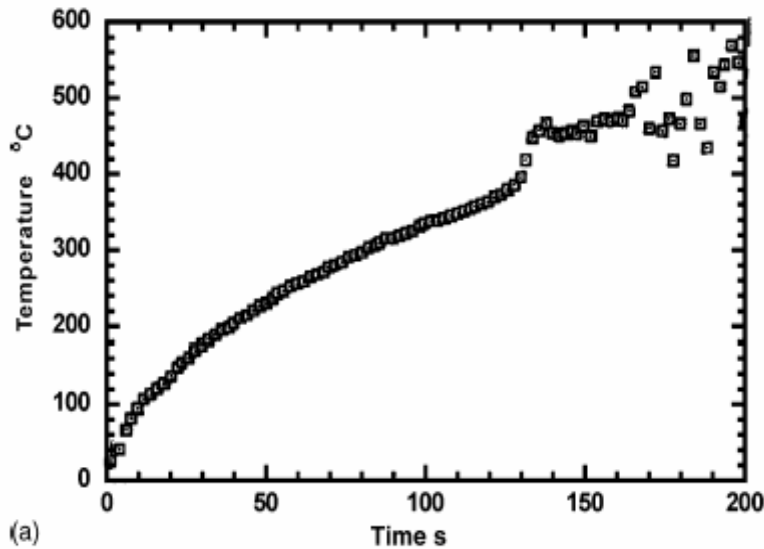
$$y = \sqrt{\frac{D}{k}}$$

Για το πολυπροπυλένιο στους 130° είναι  $y=0,1\text{mm}$ . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το  $y$  μειώνεται και αυτό γιατί η συμβολή της ενέργειας στην οξείδωση είναι υψηλότερη από ότι στην διάχυση. Όλο αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η εσωτερική επιφάνεια να εκτίθεται στον αέρα κατά την ψύξη και η οξείδωση πραγματοποιείται μόνο σε ένα βάθος περίπου 10 $\mu\text{m}$  εφόσον υπάρχουν τα κατάλληλα αντιξειδοδικά.

### 6.5 Επίδραση της φωτιάς.

Τα πλαστικά καθώς θερμαίνονται υπόκεινται σε θερμική αποσύνθεση. Πολυελεφίνες ελευθερώνονται από τυχαίους δεσμούς απελευθερώνοντας αλκαλικά σαν καύσιμα από την φλόγα. Εάν καταρρεύσουν μετατρέπονται σε μονομερή. Αυτό τελικά έχει σαν αποτέλεσμα μετά την καύση να μην αφήνουν κάρβουνο και γενικότερα πολύ καπνό.

Κάτω από υψηλή θερμική ακτινοβολία εύφλεκτων υλικών το σώμα του πλαστικού θα αρχίσει να τήκεται. Η θερμοκρασία θα αρχίσει να ανεβαίνει καθώς θα καίγεται το υλικό με τον χρόνο.



Σχήμα 4  
Διάγραμμα επιφανειακής θερμοκρασίας και χρόνου επίδρασης για το πολυαιθυλένιο.

Η θερμική αδράνεια του υλικού, η ποσότητα  $K\rho C_p$  της θερμικής αγωγιμότητας, πυκνότητας και θερμότητας είναι μια κλιμακωτή σταθερά για τον χρόνο που χρειάζεται για να αυξηθεί η θερμοκρασία. Τελικά υλικά με χαμηλή πυκνότητα καίγονται πολύ γρηγορότερα από στερεά πολυμερή. Όταν τα πολυμερή καίγονται δρουν σαν καύσιμα και βοηθάνε στην επέκταση της φωτιάς. Η επέκταση της φωτιάς εξαρτάται από τον αριθμό των υλικών που παίρνουν μέρος. Οι καπνοί που διαχέονται και τα τοξικά αέρια είναι τα πιο επικίνδυνα από την καύση και σε αυτά οφείλονται οι περισσότεροι θάνατοι σε πυρκαγιές. Το κύριο τοξικό που διαχέεται από την καύση είναι το μονοξείδιο του άνθρακα και παράγεται από την ημιτελή καύση των υδρογονανθράκων.

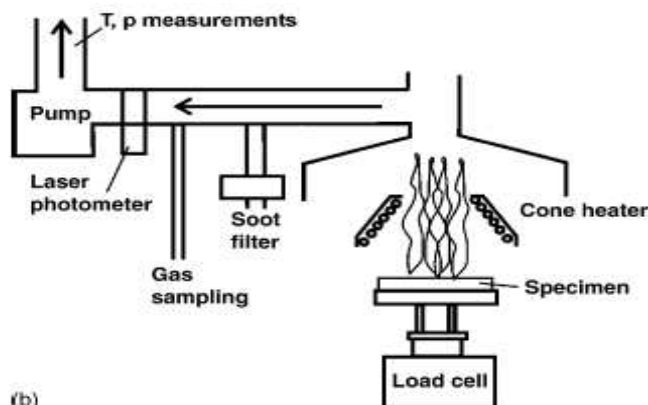
Είναι φανερό ότι για την ύφεση της φωτιάς τα πάντα εξαρτώνται από το ποσοστό του οξυγόνου που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα. Ο οριακός δείκτης οξυγόνου LOI είναι το ελάχιστο ποσοστό οξυγόνου σε μια μίξη από οξυγόνο και άζωτο που υποστηρίζουν την ανάφλεξη ενός πολυμερές. Ο παρακάτω πίνακας δεν συσχετίζεται καλά με την επίδραση της φωτιάς αν τα επίπεδα ανάφλεξης είναι σε χαμηλά στρώματα.

Material	LOI (%)	Char yield (%)	Average heat rate release ( $\text{kWm}^{-2}$ )	Smoke density rating
Polyethylene	17.4	0	650	15
Polypropylene	17.4	0	700	32
Polystyrene	17.8	0	625	94
PET	20	10	400	84
Polycarbonate	22–28	25	250	
PVC unplasticised	45–49	10	40	97
Polyimide	37	68	30	

Πίνακας 5  
Στοιχεία για την επίδραση της φωτιάς στα πολυμερή.

Τα εργαστηριακά τεστ όπως αυτό που δείχνεται στο σχήμα μας δίνουν αρκετές πληροφορίες για την επίδραση της φωτιάς στα πλαστικά. Οι φλόγες από το καίμενο

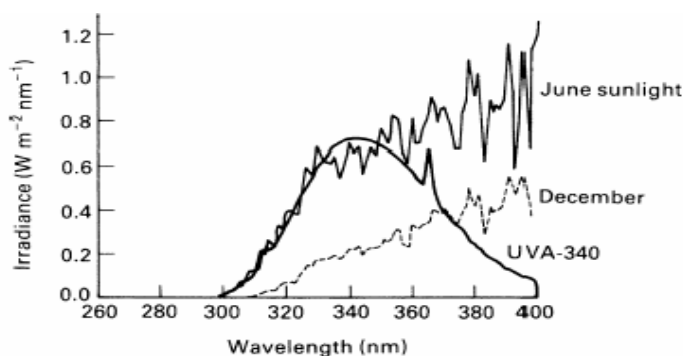
πλαστικό βρίσκονται μέσα στον όριο του καζανιού και δεν επηρεάζουν το επίπεδο έκθεσης του πλαστικού. Η μάζα των πλαστικών παρακολουθείται από μια οθόνη και μετριέται η θερμότητα που εκλύεται. Με αυτόν τον τρόπο είναι εύκολο να μελετήσουμε τα αποτελέσματα από την καύση των πολυμερών. Αυτό βοηθάει ειδικότερα την βιομηχανία των πλαστικών διότι έτσι είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε ακριβώς τις επιπτώσεις αλλά και την επικινδυνότητα που υπάρχει στην παραγωγή.



Σχήμα 5 (b)  
Τεστ για την επίδραση τη φωτιάς στα πολυμερή.

### 6.6 Επίδραση των καιρικών συνθηκών.

Τα πλαστικά τα οποία βρίσκονται έξω στο περιβάλλον υπόκεινται σε ηλιακή ακτινοβολία. Η ενέργεια της υπεριώδους ακτινοβολίας του ηλίου, απορροφάται επιλεκτικά από τους ακόρεστους δεσμούς της πολυμερικής αλυσίδας και τις φωτοευαίσθητες ομάδες (που τυχόν περιέχει). Με τον τρόπο αυτό προκαλείται σπάσιμο των δεσμών και κατάτμηση των μακρομοριακών αλυσίδων, με ταυτόχρονη δημιουργία δύο ελεύθερων ριζών. Το είδος των δεσμών που μπορούν να απορροφήσουν ηλιακή ενέργεια, εξαρτάται από τη δομή και την φυσική κατάσταση του πολυμερούς. Για παράδειγμα, πολυμερές υπό μορφή τήγματος αποσυντίθεται προς μονομερές, ενώ PMMA(πολυμεθακρυλικό μεθύλιο) σε μορφή λεπτών φύλλων υφίσταται κατάτμηση των πολυμερικών του αλυσίδων. Το επόμενο γράφημα δείχνει το μήκος κύματος του ηλιακού φάσματος.



Σχήμα 6  
UV φάσμα των ακτινών του ηλίου κατά τις απογευματινές ώρες σε περιοχή της Αμερικής σε σύγκριση με την παραγωγή από ένα φθορίζον UVA αγωγό

Ακόμα και ένα συγκεκριμένος κυματισμός και αν οδηγήσει ένα ομοιοπολικό δεσμό σε μια διεγερμένη θέση η απορροφημένη ακτινοβολία θερμαίνει το πολυμερές. Η ενέργεια ενός φωτονίου σε ένα μήκος κύματος  $\lambda$  δίνεται από την σχέση

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$$

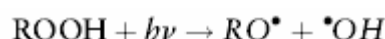
όπου  $h$  είναι η σταθερά του Plancks,  $\nu$  η συχνότητα και  $c$  η ταχύτητα του φωτός. Τελικά η UV της ηλιακής κλίμακας περιέχει τα πιο ενεργειακά φωτόνια. Κάθε ζημιά στα στρώματα του όζοντος στην στρατόσφαιρα επηρεάζει-αυξάνει την ακτινοβολία UV στα κατώτερα στρώματα. Ο πιο κάτω πίνακας μας δείχνει σε ποια επίπεδα η ακτινοβολία UV καταστρέφει τα πολυμερή.

<b>Polymer</b>	<b>Wavelength (nm)</b>	<b>Energy (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
Polyethylene	300	400
Polypropylene	310	384
Polystyrene	318	376
PVC	320	372
Polycarbonate	293, 345	405, 347
SAN copolymer	290, 325	414, 368

Πίνακας 6

Πολυμερή και συσχέτιση με μήκη κύματος που προκαλούν φωτοαποσύνθεση.

Τα αναρροφούμενα φωτόνια αυξάνουν τα ηλεκτρόνια και προκαλούν παραμορφώσεις στους δεσμούς. Ένα παράδειγμα είναι η φωτοαποσύνθεση μιας υπεροξειδικής ομάδας κατά την διάρκεια της διαδικασίας τήξης.



Η υψηλή απορρόφηση σημαίνει ότι το φως θα μπορέσει να διαπεράσει το πολυμερές σε μια περιορισμένη απόσταση. Η ένταση του φωτός συσχετίζεται με την απόσταση διείσδυσης με τον τύπο

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{x}{L}\right)$$

Για την προστασία των πολυμερών από την ηλιακή ακτινοβολία, προστίθενται σταθεροποιητές, οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Για παράδειγμα, τα ελαστικά των αυτοκινήτων περιέχουν έως και 30% άνθρακα, ο οποίος έχει τον ρόλο σταθεροποιητή.

Η μελέτη της επίδρασης ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας (ακτίνες X, ακτίνες  $\gamma$ , δέσμες ηλεκτρονίων) και υπερήχων στα πολυμερή, έδειξε ότι προκαλείται

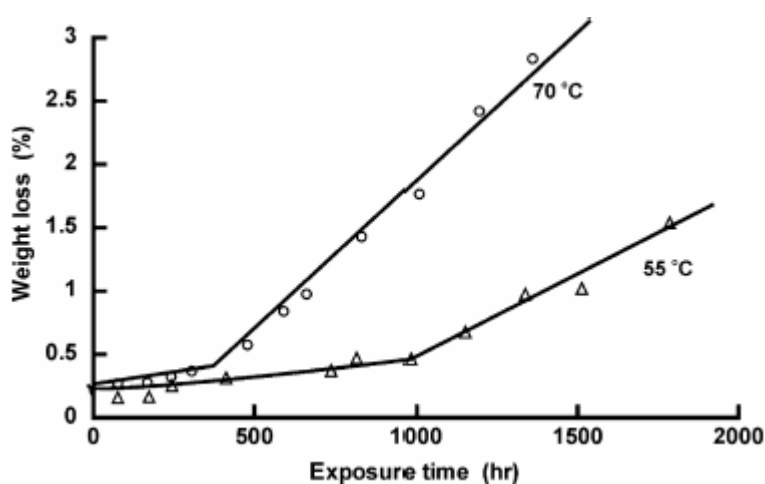
υποβιβασμός του μεγέθους του μακρομορίου(κατάτμηση πολυμερικής αλυσίδας) ή ανάπτυξη πλέγματος στο μακρομόριο.

## 6.7

Επιδράσεις της αποσύνθεσης.

Οι επιδράσεις της αποσύνθεσης προκαλούν την αποδόμηση και επηρεάζουν σημαντικά την μάζα των πολυμερών. Όσο χαμηλότερο μοριακό βάρος μπορεί να κρυσταλλωθεί σε μια μεγαλύτερη έκταση η αποσύνθεση μπορεί να προκαλέσει αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η λεπτή άμορφη επιφάνεια ενός PP(πολυπροπυλενίου) με εμφύσηση μετά από έκχυση είναι επιρρεπής στην γρήγορη οξείδωση στην αποσύνθεση. Τα στρώματα σε αποσύνθεση δεν μπορούν να αντέξουν τις δυσδιάστατες αλλαγές και έτσι καταστρέφονται. Έτσι τελικά το σπάσιμο στην επιφάνεια δείχνει την αλλαγή στον κρυσταλλικό προσανατολισμό.

Η επίδραση της αποσύνθεσης στα ανώτερα στρώματα μιας επιφάνειας έχει παρόμοια επιφανειακή τραχύτητα με αυτή που αναφέρθηκε στην οξείδωση των πολυμερών. Παρόλα αυτά υπάρχουν και άλλες αιτίες όπως το φως για παράδειγμα που επιδρά αρνητικά στην επιφάνεια των πολυμερών. Πάντως σαν συμπέρασμα το πιο σημαντικό είναι ότι η αποσύνθεση μπορεί να προκαλέσει σημαντική μεταβολή στην μάζα των πολυμερών. Το παρακάτω σχήμα δίνει στοιχεία για το PVC.



Σχήμα 7

Απώλεια μάζας σε 80mm λεπτό PVC που εκτίθεται για χρόνο σε ακτινοβολία UV 40°C και 70°C.

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°**

## **ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

### Περιεχόμενα κεφαλαίου

- 7.1 Επιλογή πολυμερών.
- 7.2 Ικανότητα συνδυασμού και επιλογής υλικών.
- 7.3 Σωλήνες για μεταφορά φυσικού αερίου.
- 7.4 Κράνη ποδηλάτων

## 7.1 Επιλογή πολυμερών.

Η επιλογή υλικών για συσκευασίες και δέματα έχει αντικαταστήσει πίνακες με στοιχεία που ταξινομούσαν τα πολυμερή με βαθμούς καταλληλότητας για την κάθε περίπτωση συσκευασίας. Οι πίνακες αυτοί προβάλλουν βασικές πληροφορίες. Περισσότερες μπορούμε να αντλήσουμε από το βιομηχανικό και τεχνικό site CAMPUS με διεύθυνση [www.campusplastics.com](http://www.campusplastics.com). Οι ιδιότητες χωρίζονται στις εξής κατηγορίες όπως μηχανικές, θερμικές, ελαστικές κτλ. Κάθε μενού περιλαμβάνει πολλά αντικείμενα και αρκετά γραφήματα με πληροφορίες για την δομή των υλικών, την αντοχή τους σε πίεση, πως επηρεάζονται από την θερμοκρασία και άλλα πολλά.

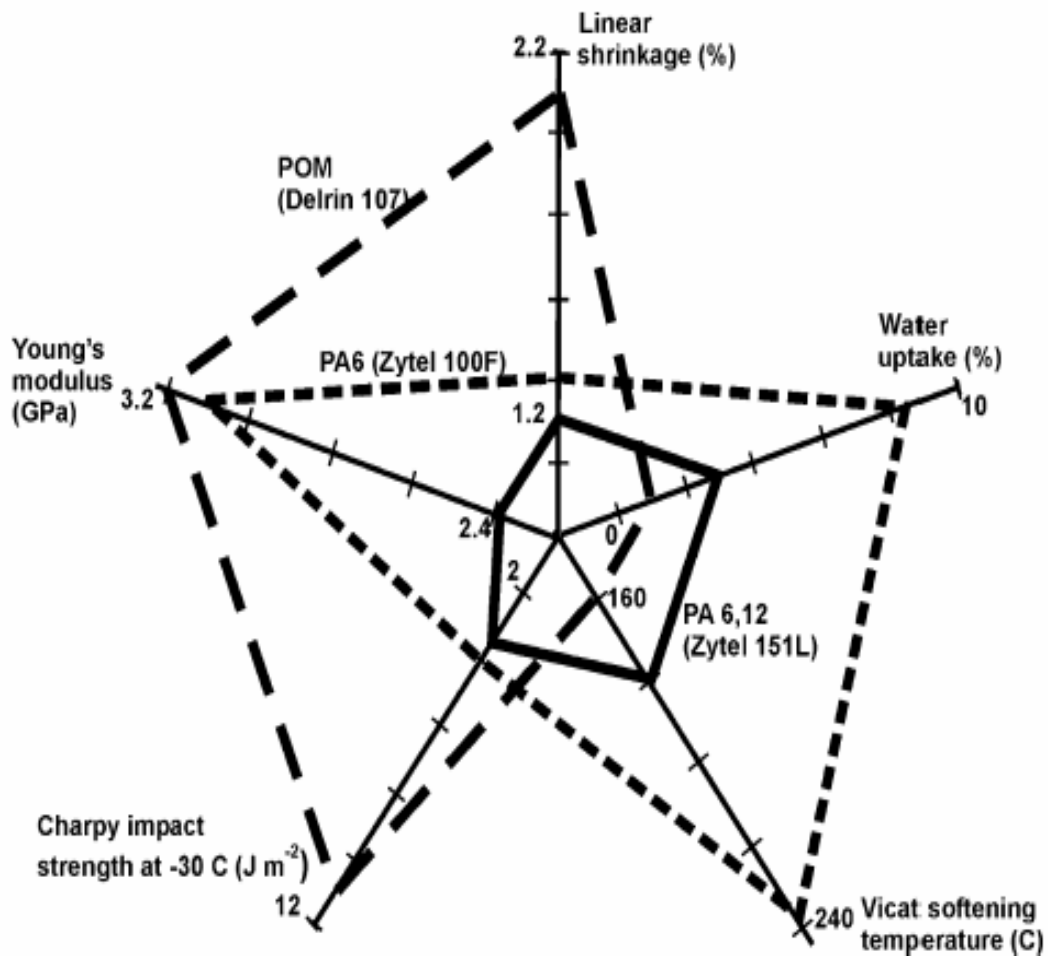
Όλες οι κατασκευάστριες εταιρίες δεν παρουσιάζουν τα ίδια στοιχεία και έτσι η γνώση για τους βαθμούς καταλληλότητας κάποιων πλαστικών είναι ελλιπής. Η συλλογή των στοιχείων στηρίζεται λοιπόν σε μια μέθοδο. Λαμβάνονται οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές και το πρόγραμμα στην συνέχεια βρίσκει ποιες από αυτές είναι κατάλληλες για τις απαιτήσεις που έχουμε για την παραγωγή μιας συσκευασίας που μας ενδιαφέρει. Είναι ανώφελο αν ο αριθμός είναι χιλιάδες ή κανένας. Αν ισχύει το δεύτερο τότε μια ή περισσότερες καταστάσεις επιλογής θα πρέπει να σταματήσουν. Ο βαθμός καταλληλότητας περιορίζεται στο να αντικαταστήσει τους καταλόγους των υλικών. Έτσι για παράδειγμα τα στάδια ενδυνάμωσης του γυαλιού ή της σκλήρυνσης του καουτσούκ περιορίζονται σε δύο με τρία στάδια. Αρα λοιπόν είναι απίθανο να υπάρχει τέλεια ομοιότητα σε ομάδες με συγκεκριμένες προδιαγραφές.

Θα ήταν χρήσιμο να ταξινομούμε την ποιότητα σύμφωνα με την τιμή και έτσι η φθηνότερη ποιότητα που μας κάνει για τις προδιαγραφές μας θα έπαιρνε την πρώτη θέση στην λίστα. Παρ'όλα αυτά τα πλαστικά εξαρτώνται από την τιμή του πετρελαίου και ο παγκόσμιος οργανισμός Campys δεν δίνει στοιχεία για τις τιμές. Εξαρτάται τότε μια ποιότητα είναι κατάλληλη για μια συγκεκριμένη διαδικασία αλλά η βάση δεδομένων ούτε κοιτά την φθηνότερη τιμή αλλά ούτε και δίνει τα κόστη των προϊόντων που κατασκευάζονται.

Οι κατάλογοι του Polar επιτρέπουν την σύγκριση πολυμερών με παρόμοιες ιδιότητες. Οι ιδιότητες τοποθετούνται σε μια βαθμονομημένη κλίμακα n, η οποία ξεκινά μια κεντρική πηγή και τα σημεία ενώνονται δημιουργώντας ένα κλειστό πολύγωνο. Το σχήμα που ακολουθεί συγκρίνει 5 ιδιότητες διάφορων πολυμερών όπως το πολυαμίδιο 66, πολυαμίδιο 612 και του πολυοξιμεθυλενίου. Υπάρχει διαφορετική βαθμονόμηση για την πρόσληψη νερού σε σύγκριση με την αντοχή εγκοπής. Εάν είναι δυνατό να συγκεκριμενοποιήσουμε τις ελάχιστες ιδιότητες που ικανοποιούν το προϊόν τότε μπορούμε να σχεδιάσουμε το πολύγωνο. Μόνο οι βαθμοί καταλληλότητας που βρίσκονται μέσα στο πολύγωνο είναι αποδεκτοί.

Τα πλαστικά προϊόντα θα πρέπει εύκολα να αναγνωρίζονται για ανακύκλωση. Θα πρέπει ίσως να σχεδιάζονται έτσι ώστε μετά το τέλος της χρήσης τους να είναι εύκολο να αποσυναρμολογηθούν και τα όμοια πολυμερή να συγκεντρωθούν μαζί. Αυτό τείνει να μειώσει τον αριθμό των πλαστικών που χρησιμοποιούνται και σίγουρα να αποφευχθεί η χρήση τους στις μεγάλες κατασκευές. Είναι πολύ βασικό να γίνεται ανακύκλωση των πλαστικών γιατί όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι καιρικές συνθήκες τα επηρεάζουν σημαντικά και είναι εύκολη η αποσύνθεσή τους. Οι συνέπειες για το περιβάλλον θα ήταν καταστροφικές αν όλα τα πλαστικά που έχουν χρησιμοποιηθεί δεν ανακυκλώνονταν ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν παρά αφήνονταν σε διάφορες χωματερές. Θα πρέπει να αποσυναρμολογούνται σε κατάλληλες βιομηχανίες και στην συνέχεια, να συλλέγονται όλα τα όμοια πολυμερή. Με αυτό τον τρόπο εκτός από τα οφέλη για το περιβάλλον, έχουμε και σημαντική οικονομία για την παραγωγή και κατεπέκταση και για τον καταναλωτή.





Σχήμα 1  
Πολύγωνο του Polar.

## 7.2

Ικανότητα συνδυασμού και επιλογής υλικών.

Ορισμένα προϊόντα ή κομμάτια τους όπως για παράδειγμα ορθογώνια δοκάρια είναι συνηθισμένα στις φορτίσεις από κάμψη ή στρέψη. Εάν κάποια πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε κάποιες μηχανολογικές κατασκευές και η μάζα τους θα πρέπει να ελαχιστοποιηθεί κατάλληλοι συνδυασμοί θα χρησιμοποιηθούν για να δούμε ποια είναι αρεστά και ποια όχι. Με δύο παραδείγματα μπορούμε να συνδυάσουμε και να κατανοήσουμε που η χρήση πλαστικών είναι καταλληλότερη όπως για παράδειγμα στο εσωτερικό ενός αυτοκινήτου και που τα μέταλλα είναι πιο αποδεκτά.

### 7.2.1

Η επίπεδη επιφάνεια μιας πόρτας αυτοκινήτου.

Η επιφάνεια της πόρτας ενός αυτοκινήτου φορτίζεται σε κάμψη όταν πιέζεται με το χέρι μας. Για να απλοποιήσουμε την ανάλυση μας η απόκλιση υπολογίζεται σαν μια εγκάρσια διατομή ενός δοκαριού στο οποίο ασκείται μια καταπόνηση διαμέσου του πάχους του. Στην πραγματικότητα η κυρτότητα στην κορυφή μιας μεταλλικής πόρτας

παίζει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυσή της. Για ένα επίπεδο πάνελ με πλάτος  $w$  (σταθερό) και πάχος  $t$  η δυσκαμψία κατά την κάμψη δίνεται

$$MR = EI = \frac{Ewt^3}{12}$$

Η επιφάνεια του πάνελ πρέπει να έχει μια συγκεκριμένη τιμή αντοχής σε κάμψη και η εξωτερική φόρτιση φτάνει σε μια τελική τιμή  $M$  όταν τα όρια της απόκλισης αγγίζουν στο ελάχιστο όριο του  $R$ . Το ελάχιστο  $MR$  σημαίνει ότι η αντοχή σε κάμψη  $EI$  για το δοκάρι θα πρέπει να πάρει την ελάχιστη τιμή. Εάν για το υλικό το  $E$  μεταβάλλεται ενώ το  $EI$  παραμένει σταθερό το απαραίτητο πάχος της επιφάνειας εξαρτάται από το  $E^{-1/3}$ . Το πάνελ πρέπει να καλύπτει την πόρτα και για αυτό έχει ένα σταθερό πλάτος. Συνεπώς η επιφάνεια  $m$  συσχετίζεται άμεσα με την πυκνότητα του υλικού  $\rho$  και το  $t$  όπως δείχνεται

$$m \propto \rho t \propto \frac{\rho}{E^{1/3}}$$

Για να ελαχιστοποιήσουμε την επιφάνεια  $m$  του panel θα πρέπει το κλάσμα στον τύπο να πάρει την μέγιστη τιμή του. Στον πίνακα παρακάτω φαίνονται στοιχεία για δύο ενισχυμένα ινώδης πλαστικά, πολυανθρακικό και δύο μέταλλα. Όπως καταλαβαίνουμε το SMC (χύτευση πολλών φύλλων) και το αλουμίνιο είναι τα δύο πιο κατάλληλα υλικά για την παρασκευή panel αυτοκινήτων.

Material		Steel	Aluminium	PC	RRIM	SMC
Density $\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )		7800	2800	1200	1200	1800
Young's modulus $E$ (GPa)						
Property	Select on	207	69	2.2	1	12
Flat panel bending stiffness	$\sqrt[3]{E}/\rho$	0.76	<b>1.46</b>	1.08	0.83	1.27
Box. beam bending stiffness	$E/\rho$	<b>2.65</b>	2.46	0.18	0.08	0.67
Resistance to denting	$e_{\text{yield}}$ (%)	0.15	0.2	6	<b>10</b>	1
Crash energy absorption	$\sigma^*/\rho$	<b>225*</b>	223	95	49	101

## Πίνακας 7

Παράμετροι υλικών που χρησιμοποιούνται σε panel αυτοκινήτων.

### 7.2.2

Κυρτός σκελετός αυτοκινήτου.

Η αντοχή στην κάμψη και τη στρέψη σε ένα σκελετό αυτοκινήτου κυρίως μελετάται από τους κυλινδρικούς σωλήνες που περιβάλλουν την καμπίνα των επιβατών. Αυτοί έχουν εγκάρσιες διατομές αλλά για να απλοποιήσουμε την ανάλυση μπορούμε να τις θεωρήσουμε ως κυκλικά τμήματα με λεπτότοιχους σωλήνες πλάτους  $w$  και πάχους τοιχώματος  $t$ . Η αντοχή σε κάμψη δίνεται από το μοντέλο του Young

$$I = \frac{1}{12} [(w + 2t)^4 - w^4] \cong \frac{2}{3} w^3 t$$

Η μέγιστη τιμή του  $w$  κατασκευάζεται έτσι σύμφωνα με τις απαιτήσεις της σχεδίασης, ώστε η κολόνα της πόρτας να μην εμποδίζει στην ορατότητα ούτε το πάτωμα κατά την είσοδο στο αυτοκίνητο. Σε ένα δοκάρι με σταθερή επιφάνεια το  $t$  εξαρτάται από την πυκνότητα του υλικού. Έτσι οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη για την αντοχή σε κάμψη είναι το  $E/\rho$  όπου όπως βλέπουμε από τον πίνακα έχουν υψηλές τιμές και τελικά το αλουμίνιο και το ατσάλι είναι αυτά που επιλέγονται αντί SMC ή άλλα θερμοπλαστικά. Για τους λόγους αυτούς αλλά και για άλλους όπως η αντοχή τους σε κρούσεις σε σχέση με τα υλικά που αναφέραμε τα πλαστικά δεν χρησιμοποιούνται στην κατασκευή του σκελετού σε ένα αυτοκίνητο. Η χρήση τους όμως είναι εκτεταμένη στο εσωτερικό του και κυρίως στο ταμπλό αλλά και σε άλλα μέρη του.

### 7.3

Σωλήνες για μεταφορά φυσικού αερίου.

Η διανομή του φυσικού αερίου στην UK είναι ένα πολύ μεγάλο εγχείρημα. Μια διεθνής δεξαμενή συλλέγει και στη συνέχεια διανέμει το αέριο από την βόρεια θάλασσα με συνδέσεις σε 14000000 καταναλωτές, με μήκος σύνδεσης πάνω από 200000km. Ένας αριθμός από διαφορετικά υλικά χρησιμοποιούνται για την διανομή και φαίνονται στον επόμενο πίνακα.

Part of system	Gas pressure (bar)	Requirement	Material (old material)
National grid	7-70	Maximum flow high hoop strength	High strength steel
Local distribution	0.075-4	See later	Plastic (cast iron/steel)
Inside house	<0.075	Safe durable connections	Copper (lead)

### Πίνακας 8

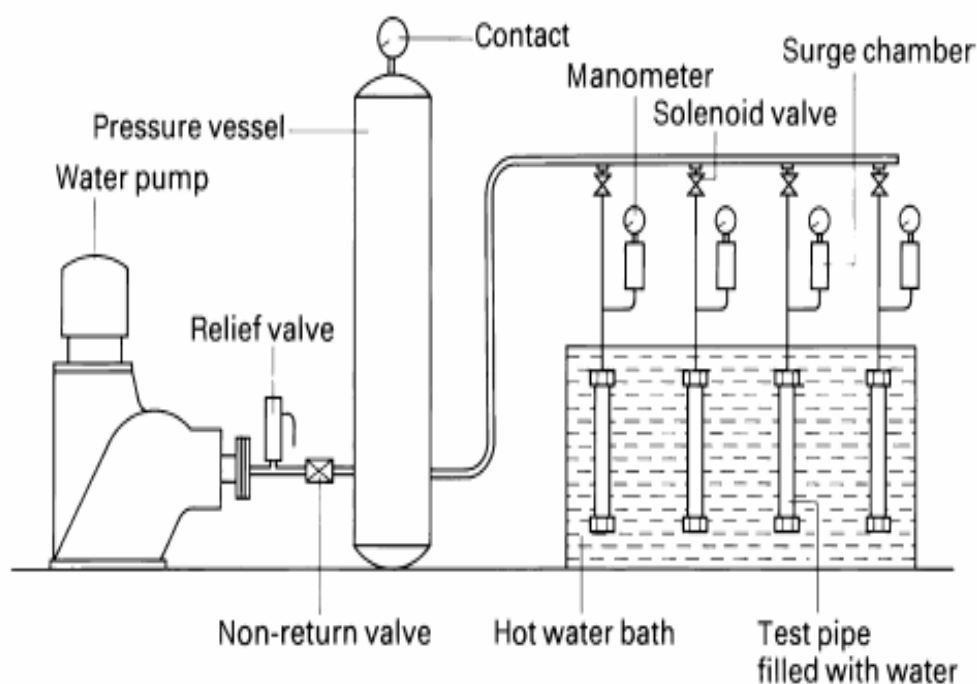
Παράμετροι για υλικά που χρησιμοποιούνται στην μεταφορά αερίου.

Εμείς θα μελετήσουμε τις περιοχές όπου η διανομή γίνεται από πλαστικά τα οποία έχουν αντικαταστήσει τον χυτοσίδηρο. Το σύστημα από τα πλαστικά σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε από την British Gas Corporation στις αρχές του 1970. Το αέριο από μια πίεση 70 bar στην οποία βρίσκεται στην αρχική δεξαμενή πέφτει σε 7-16 bar στο τοπικό δίκτυο και στην συνέχεια σε 1-4bar στο σύστημα διανομής. Στην συνέχεια κάθε εστία παραλαμβάνει το αέριο σε ένα συλλέκτη αερίου ο οποίος μειώνει την πίεση στα 40mbar.

### 7.3.1

Τεστ για την αντοχή των υπόγειων σωλήνων.

Τα τεστ αυτά πρέπει να προηγούνται όλων των άλλων γιατί η αντοχή των σωλήνων επηρεάζει την επιλογή των υλικών. Ονομάζονται και τεστ θραύσης ερπυσμού. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο, ώστε με την βοήθεια της πειραματικής διαδικασίας να έχουμε όσο το δυνατό ασφαλέστερα αποτελέσματα, πριν την τελική μας απόφαση για τα υλικά που θα χρησιμοποιήσουμε στην πράξη.

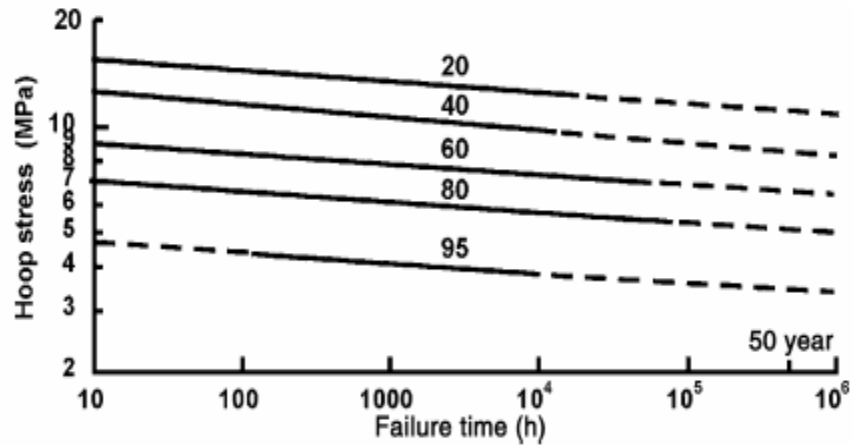


Σχήμα 2

Διάταξη για έλεγχο της αντοχής των πλαστικών σωλήνων με την επιβολή ελεγχόμενης πίεσης.

Κοντοί σε μήκος αγωγοί σταθεροποιούνται μηχανικά ενώ κατά την χρήση τους ασκείται σταθερή πίεση από νερό. Όταν παρουσιαστεί η πρώτη διαρροή καταγράφεται ο χρόνος. Υπάρχουν δύο λόγοι που κάνουμε τα τεστ στους σωλήνες. Πρώτον η εσωτερική πίεση  $p$  δημιουργεί διαζωνικές πιέσεις στις περιφερειακές και στις διαμήκης διευθύνσεις και δεύτερον οι ίδιοι οι σωλήνες έχουν υπολειμματικές πιέσεις κατά την κατασκευή τους με αποτέλεσμα όλα αυτά να τους επηρεάζουν και να είναι αναγκαίο να ελεγχθούν για να υπολογίσουμε κατά προσέγγιση τον χρόνο που θα αστοχήσουν.

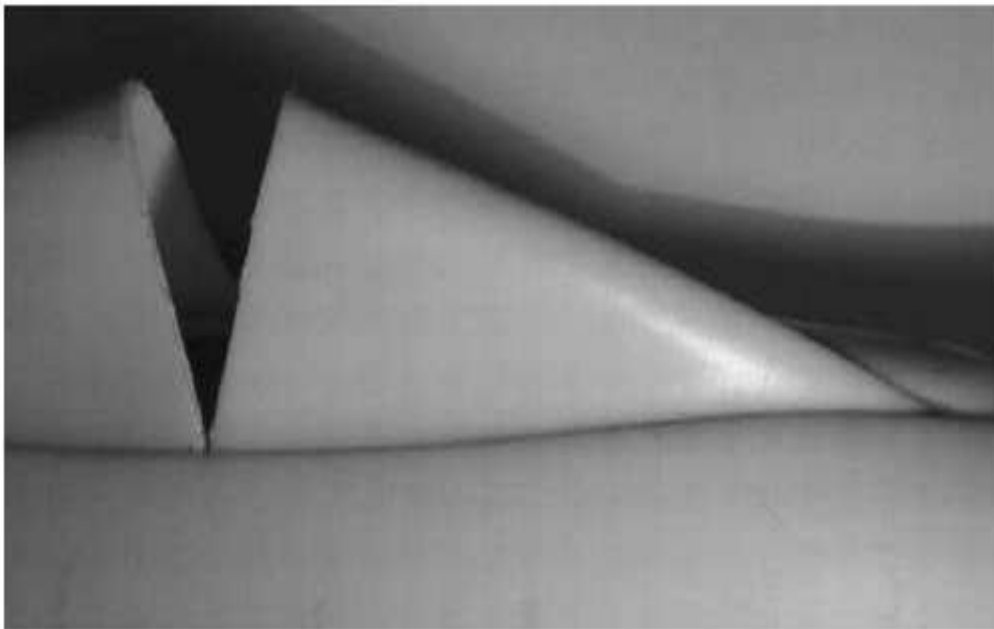
Οι χρόνοι για τα τεστ αυτά σε σχέση με τις πιέσεις στα κυκλικά τοιχώματα απεικονίζονται σε λογαριθμικές βαθμονομημένες κλίμακες. Τα στοιχεία εμφανίζονται χαμηλότερα από μια γραμμή με μικρή αρνητική κλίση.



Σχήμα 3

Διάγραμμα χρόνου καταστροφής σωλήνων αερίου από πολυαιθυλένιο σε συνάρτηση με την ασκούμενη πίεση.

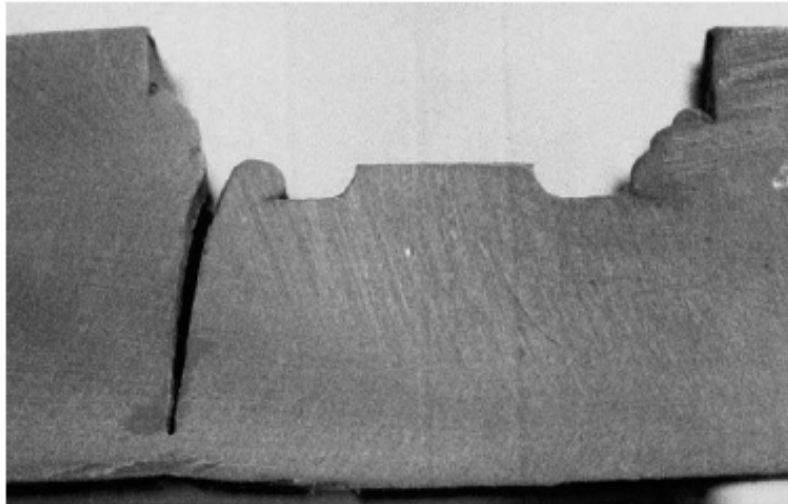
Κατά την όλκιμη επεξεργασία οι σωλήνες εξωτερικά και σε μόνο μια κατεύθυνση σχηματίζουν λαιμό με την επιμήκυνση να γίνεται κυρίως στην κυλινδρική διεύθυνση. Τα υλικά που σχηματίζουν λαιμό έχουν υψηλό μοριακό και κρυσταλλικό προσανατολισμό κατά την κυλινδρική διεύθυνση αλλά πολύ μικρό κατά την διεύθυνση του μήκους. Άρα λοιπόν έχουν πολύ υψηλότερη αντοχή σε πιέσεις στην κυλινδρική πλευρά. Σαν αποτέλεσμα όλων αυτών έχουμε ότι η διαμήκης δύναμη προκαλεί τελικά ένα διαχωρισμό που αναφέρεται στο επίπεδο rz και δημιουργεί το χαρακτηριστικό όπως φαίνεται και στο επόμενο σχήμα 'ράμφος του 'παπαγάλου'.



Σχήμα 4

Ύρραμφορ παπαγάλου σε MDPE(πολυαιθυλένιο μεσαίας πυκνότητας) σωλήνα

Στο επόμενο σχήμα φαίνεται ένας σωλήνας από πολυαιθυλένιο όπου άρχισε να εμφανίζει ρωγμές μετά από επιβολή θερμοκρασίας 80°C στο εργαστήριο.



Σχήμα 5

Εύθραυστο τμήμα διαμέσου συγκόλλησης μετά από τεστ στο εργαστήριο στους 80°C.

#### 7.4 Κράνη ποδηλάτων.

##### 7.4.1

Μηχανική συμπεριφορά που παρουσιάζουν τα αφρώδη πολυμερή υλικά.

Λόγω της ιδιάζουσας δομής τους, τα αφρώδη πολυμερή παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά ανάμεσα στην φαινομενική πυκνότητά τους  $\rho$  και στην πυκνότητα που θα είχε το υλικό εάν ήταν συμπαγές ( $\rho_s$ ).

Τα αφρώδες πολυμερή παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε κάμψη. Κατά την κρούση εξάλλου, έχουν την ικανότητα να απορροφούν υψηλά ποσά ενέργειας. Αν πάρουμε ένα διάγραμμα τάσεων-παραμορφώσεων κατά την εφαρμογή θλιπτικών φορτίων θα πάρουμε μια κυρτή αύξουσα γραφική παράσταση όπου θα διακρίνονται τρεις περιοχές. Πρώτη αυτή της γραμμικής ελαστικής παραμορφώσεως, όπου τα τοιχώματα της κυψελοειδούς κατασκευής λυγίζουν. Δεύτερον την περιοχή σταθερής τάσεως, όπου η καμπύλη της παραμορφώσεως είναι ευθύγραμμη, παράλληλη στον άξονα παραμορφώσεων. Τέλος η τρίτη περιοχή θα είναι αυτή της συμπκνώσεως, όπου τα τοιχώματα της κυψελοειδούς κατασκευής έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και η παραμόρφωση σταθεροποιείται στην τελική της τιμή.

Η πρώτη περιοχή παρατηρείται για μικρές τιμές παραμόρφωσης (έως 5%) και το μέτρο ελαστικότητας του πολυμερούς, σε αυτή την περιοχή δίνεται από την σχέση

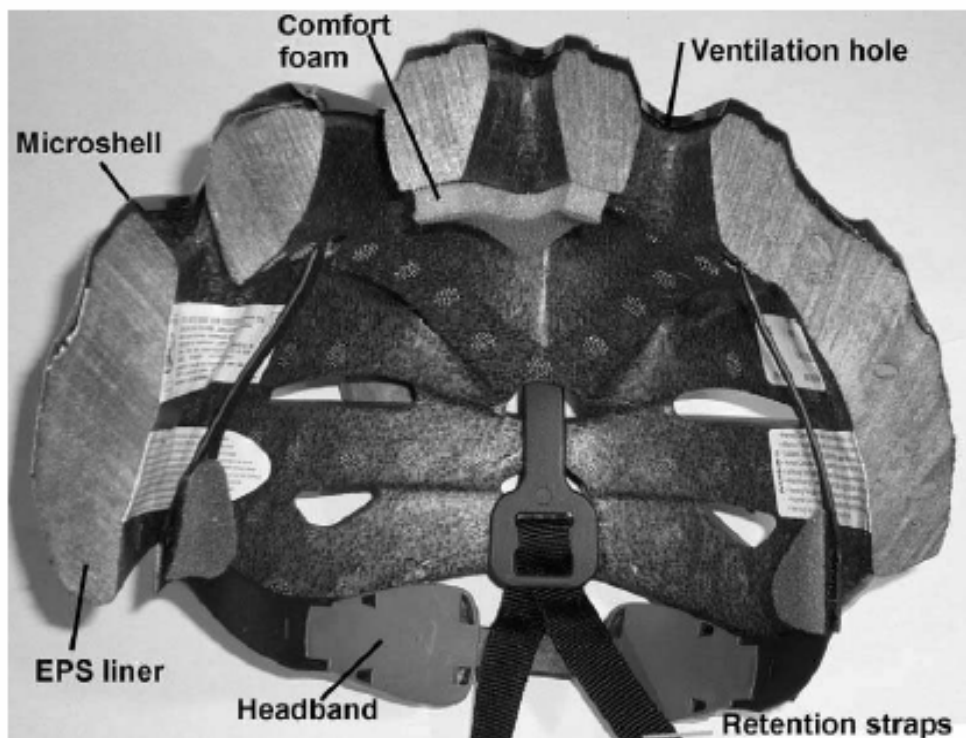
$$E=Es(\rho/\rho_s)^2$$

Με  $E_s$  το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Στα συνήθης αφρώδη πολυμερή, ο λόγος  $\rho/\rho_s$  κυμαίνεται σε ένα ευρύ πεδίο τιμών από 0,005-0,05 και είναι μεγάλης σπουδαιότητας για τον καθορισμό της μηχανικής συμπεριφοράς του υλικού.

##### 7.4.2 Αφρώδης υλικά για κατασκευή κράνος ποδηλάτη.

Αφρώδης υλικά χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην παραγωγή για την κατασκευή κράνος ποδηλάτων. Ο λόγος είναι ότι επειδή έχουν πολύ μικρή πυκνότητα αντέχουν αρκετά στις κρούσεις καθώς και απορροφάνε την ενέργεια. Ακόμα ένας πολύ βασικός

παράγοντας είναι οπωσδήποτε και η χαμηλή τιμή τους στην αγορά και άρα οικονομικά για την παραγωγή. Υπάρχουν πολλές εφαρμογές πολυμερών και ειδικά αφρώδης αλλά η εξέταση στα κράνη των ποδηλάτων είναι αρκετά ενδιαφέρουσα καθώς το εξωτερικό περίβλημα τους με πάχος μόλις 0.3mm παίζει σημαντικό ρόλο στην διασπορά της ενέργειας. Σαν αποτέλεσμα όλων αυτών είναι φανερό ότι η προσοχή στον σχεδιασμό εστιάζεται στο αφρώδες περίβλημα. Σε αντίθεση η θερμοπλαστική επιφάνεια με πάχος 4-5mm είναι το συνηθέστερο υλικό για τα κράνη των μηχανών. Ο σκοπός της ύπαρξής τους είναι να προστατεύουν τον ποδηλάτη από τα ατυχήματα και να αποτρέπουν σοβαρούς τραυματισμούς. Βέβαια πάντα η ασφάλεια του αναβάτη δεν θα πρέπει να περιορίζεται μόνο στο να φορά το προστατευτικό κράνος αλλά σίγουρα θα πρέπει να ακολουθεί και τους κανόνες οδικής συμπεριφοράς. Μελέτες έδειξαν ότι οδηγοί που φορούν το κράνος έχουν 60% μικρότερες πιθανότητες για σοβαρό τραυματισμό.



Σχήμα 6  
Χαρακτηριστικά τμήματα κράνους ποδηλάτου.

#### 7.4.3

Αιτίες για τραυματισμό στο κεφάλι.

Οι αιτίες για τραυματισμό στο κεφάλι μπορεί να ταξινομηθούν σε τρεις κατηγορίες.

α) Κρανιακοί τραυματισμοί.

Οι υψηλές πιέσεις μπορεί να προκαλέσουν καμπτικές τάσεις στο σκελετό του κρανίου. Η εισχώρηση αιχμηρών αντικειμένων από το πάνω μέρος του κράνους αυξάνουν την επιφάνεια επαφής και οι δυνάμεις διασκορπούνται σε όλο το κρανίο. Η κατασκευή του κρανίου είναι ένας φυσικός μηχανισμός απορρόφησης της ενέργειας και για αυτό τον λόγο σε συνδυασμό βέβαια με την ενέργεια που έχει απορροφήσει το

κράνος κατά την κρούση αποφεύγονται τις περισσότερες φορές τραυματισμοί στο εσωτερικό του κρανίου.

β) Γραμμική επιτάχυνση κατά το σπάσιμο

Στην Αγγλία οι προδιαγραφές για τα κράνη των ποδηλάτων και των μοτοσικλετών δεν επιτρέπουν το μέγιστο της γραμμικής επιτάχυνσης να υπερβαίνει τα 250 και 300 g αντίστοιχα. Το αφρώδες εσωτερικό στα κράνη των ποδηλάτων δημιουργεί μια απόσταση ασφαλείας κατά την κρούση και με αυτό τον τρόπο μειώνει την γραμμική επιτάχυνση και επεκτείνει τον χρόνο του επιταχυνόμενου παλμού. Μελέτες έχουν δείξει ότι ένα απευθείας χτύπημα χωρίς κράνος μπορεί να προκαλέσει ανεπανόρθωτες βλάβες στον εγκέφαλο όπως παράλυση, τύφλωση και άλλα. Ειδικά οι τραυματισμοί στα πλευρικά μέρη του κρανίου είναι και οι πιο επικίνδυνοι και αυτό μας δείχνει πόσο απαραίτητη είναι η χρήση του κράνους.

γ) Γωνιακή επιτάχυνση.

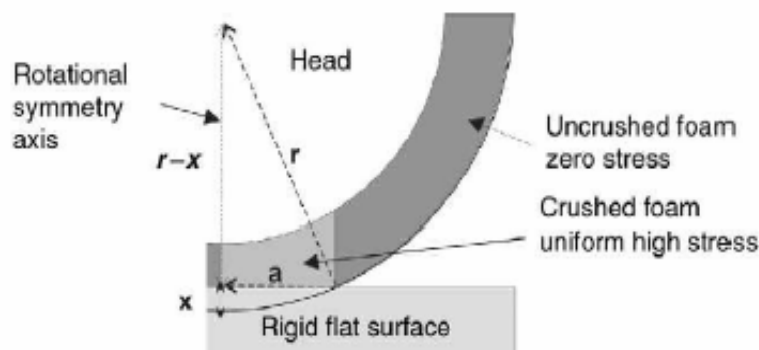
Ενώ δεν έχουν γίνει τεστ που να μελετάνε αυτήν την περίπτωση είναι πολύ πιθανόν σε κάποια ατυχήματα να έχουμε εμφάνιση γωνιακής επιτάχυνσης κατά την κρούση. Σίγουρα η χρήση προστατευτικού κράνους θα ελαττώσει την πιθανότητα σοβαρού τραυματισμού.

#### 7.4.4

Γεωμετρικά χαρακτηριστικά.

Η μικροδομή ενός σκελετού κράνους ποδηλάτου προκαλεί ασήμαντη επέκταση των φορτίσεων και για αυτό δεν λαμβάνεται υπόψη. Αρχικά οι πρώτες κατασκευές δεν επέτρεπαν την ύπαρξη διαμπερών οπών για ανακύκλωση του αέρα. Πολύ αργότερα ήρθαν στην παραγωγή. Παρόλο που ούτε το κράνιο αλλά ούτε και το εξωτερικό μέρος του κράνους είναι απόλυτα σφαιρικό υπάρχει μια καλή εξήγηση γιατί το σημείο που δέχεται την ενέργεια της κρούσης είναι σχεδόν σφαιρικό. Τόσο το κράνιο όσο και η επιφάνεια του οδοστρώματος είναι και τα δύο άκαμπτα. Δυστυχώς το εξωτερικό περίβλημα του κρανίου με το πάχος των 5mm το οποίο είναι μαλακό και που αλλάζει εύκολα η φόρμα του, διαδραματίζει πολύ μικρό ρόλο στην απορρόφηση της ενέργειας κρούσης.

Η γεωμετρία της εξωτερικής επιφάνειας ενός κράνους με ακτίνα  $R$  που έρχεται σε επαφή με τον οδόστρωμα δείχνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 7

Γεωμετρία επαφής κράνους και οδοστρώματος.



Η γεωμετρία επαφής για τα σημεία του άκαμπτου κράνους που έρχονται σε επαφή με τον δρόμο και αυτά που όχι φαίνονται στο σχήμα. Μηδενικές φορτίσεις επεκτείνονται, κάτι που σημαίνει ότι το σύνορο μεταξύ των σημείων που πιέζονται και αυτών που όχι είναι κάθετο. Η γραμμική απόσταση επαφής κρούσης  $x$  όπως φαίνεται και από το σχήμα είναι πολύ μικρότερη από την ακτίνα  $R$  (100-200mm) όταν το γραμμικό πάχος είναι  $T < 30\text{mm}$ . Η σύνθλιψη στο αφρώδες κομμάτι γίνεται γύρω από ένα δίσκο με ακτίνα  $a$ . Εάν εφαρμόσουμε το θεώρημα του Πυθαγόρα έχουμε

$$R^2 = (R - x)^2 + a^2$$

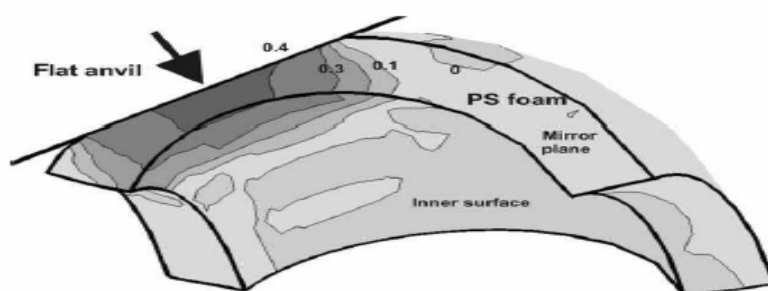
Εάν αγνοήσουμε το  $x^2$  στα στηρίγματα η επιφάνεια επαφής  $A$  είναι

$$A = \pi a^2 = 2\pi R x$$

Γνωρίζοντας ότι το υλικό έχει μια σταθερή τάση διαρροής  $\sigma_y$  ενώ η καταπόνηση αυξάνεται η δύναμη που μεταδίδεται στο υλικό είναι

$$F = A\sigma_y = 2\pi R\sigma_y x$$

Αυτή η ευθεία γραμμή έχει μια κλίση φόρτισης  $k$  στο διάγραμμα. Συνηθισμένες τιμές για τα κράνη για το μπροστινό κομμάτι, είναι ακτίνα  $R=140\text{mm}$  και  $\sigma_y=140\text{MPa}$  που δίνει τιμή για το  $k=600\text{N/mm}$ . Η ανάλυση FEA(ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων) για τις επιλεγμένες τιμές τάσης-καταπόνησης στα αφρώδες πλαστικά δίνουν τελικά μια σχέση γραμμικής δύναμης και απόστασης που διαφέρει σε σχέση με την εξίσωση παραπάνω και είναι υψηλότερη σε κλίση κατά 5%. Η κατανομή των πιέσεων τελικά όπως δείχνεται και στο σχήμα παραμένει σταθερή σε όλη το μήκος της επιφάνειας επαφής.



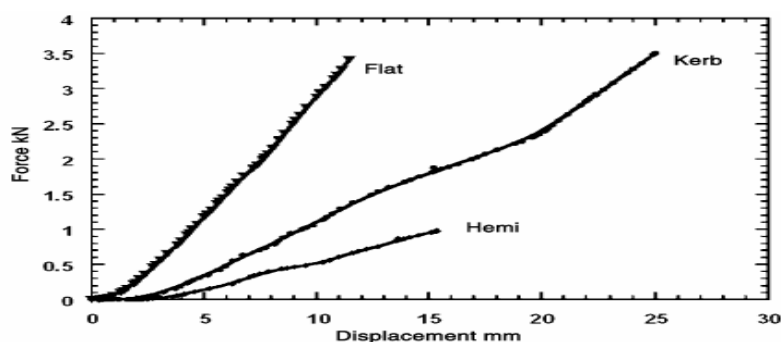
Σχήμα 8

Περιοχές ασκούμενων πιέσεων σε κράνος ποδηλάτου

Η ακτίνα στο μπροστινό μέρος και στα πλαϊνά έχουν μια διαφορά μεταξύ τους της τάξης των 70-80mm, δηλαδή αν μπροστά είναι 100mm στα πλαϊνά θα είναι 170-180mm. Σαν αποτέλεσμα έχουμε οι φορτίσεις που υπολογίζουμε από την πιο πάνω σχέση να διαφέρουν σε κάθε επιφάνεια αν και εφόσον η πυκνότητα του υλικού παραμένει η ίδια.

Σε πιο πολύπλοκες γεωμετρίες που προέρχονται από κρούσεις  $\pi\chi$  σε ανώμαλα κράσπεδα η ανάλυση FEA είναι απαραίτητη για να υπολογίσουμε της παραμόρφωση και την απόκλιση των φορτίσεων. Στο επόμενο σχήμα φαίνεται πώς επηρεάζεται η

κλίση των φορτίσεων και γιατί είναι σε άμεση σχέση με το αντικείμενο που θα γίνει η κρούση.



Σχήμα 9

Μετάθεση των δυνάμεων από κρούσεις σε δρόμο, κράσπεδο και ημισφαιρικό αμόνι.

Σαν συμπέρασμα βλέπουμε ότι ο σχεδιασμός θα πρέπει να γίνεται με γνώση για το τι είδους δυνάμεις πρόκειται να καταπονήσουν το εκάστοτε κράνος. Ένας σχεδιασμός ικανός να ανταποκριθεί σε χτύπημα για παράδειγμα με τον δρόμο μπορεί να μην είναι ικανός για κρούση σε κράσπεδο.

#### 7.4.5

Επιλογή υλικών.

Το εσωτερικό ενός κράνους ποδηλάτου θα πρέπει να έχει πολύ μικρό βάρος καθώς και χαμηλό κόστος παραγωγής. Ένα αφρίζων άκαμπτο υλικό όπως το πολυερεθάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μια κατασκευή κράνους ποδηλάτου. Αυτή η χαμηλή από πλευράς κόστους παραγωγική διαδικασία είναι αρκετά αργή και η πυκνότητα του αφρώδες υλικού είναι διπλάσια από ένα αντίστοιχο υλικό από πολυστυρένιο με τα ίδια όρια αντοχής. Η κύρια διαδικασία χρησιμοποιεί την συγχώνευση από EPS(δεψίδια) ή από επεκτεινόμενα σταγονίδια πολυπροπυλενίου EPP(αμφολυτικά ρυθμιστικά διαλύματα) χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο ατμό κατά την χύτευση με έκχυση. Το πιο διαδεδομένο υλικό είναι το EPS καθώς το άλλο είναι αρκετές πιο ακριβό. Το EPP είναι σαφώς λιγότερο εύθραυστο και αντέχει περισσότερο στις κρούσεις και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιείται μόνο για την παραγωγή αγωνιστικών κρανών. Τα EPS έχουν περιορισμένη ανθεκτικότητα και για αυτό το λόγο θα πρέπει να αντικαθίστανται μετά από κάθε κρούση.



Σχήμα 10

Οπές εξαερισμού σε κράνος ποδηλάτου.

Οι οπές εξαερισμού για τα κράνη πλέον στις μέρες μας αποτελούν κύριο σχεδιαστικό χαρακτηριστικό για κάθε τύπο. Πλέον τα κράνη κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τον αριθμό και το μέγεθος των οπών εξαερισμού που διαθέτουν. Τέτοια βεβαίως ανοίγματα επιβάλλουν την αύξηση της πυκνότητας του υλικού κατασκευής ώστε να αντέχει το υλικό στην επιπρόσθετη πίεση που θα δεχτεί λόγω της αφαίρεσης κάποιων κομματιών από το σκελετό της. Τέλος θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα κράνη ποδηλάτων τα περισσότερα τουλάχιστον είναι κατασκευασμένα για να αντέχουν σε κρούσεις με ενέργεια και πάνω από 100J καθώς και η μάζα τους να μην ξεπερνά τα 200g. Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό δεν είναι δυνατόν να κατασκευαστούν για να αντέχουν σε μεγαλύτερες πιέσεις και κρούσεις και αυτό γιατί θα έπρεπε να είναι υπερβολικά ογκώδης.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Allen, N. S., and Edge, M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Kluwer, 1992.
2. Bassett, D. C., *Principles of Polymer Morphology*, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
3. Böcker, H. *et al.*, High Performance PE Provides Better Safety for Pipelines, *Kunststoffe-German Plastics*, 82, 8, 1992.
4. *BSEN 1078 Helmets for Pedal Cyclists and for Users of Skateboards and Roller Skates*, BSI, London.
5. Butters, G., Ed., *Particulate Nature of PVC*, Applied Science, Barking, 1982.
6. Campbell, D. and White, J. R., *Polymer Characterisation: Physical Techniques*, Chapman & Hall, London, 1989.
7. Chow, W. W. C., *Cost Reduction in Product Design*, Van Nostrand, New York, 1987.
8. Dugdale, D. S., Yielding of Steel Sheets Containing Slits, *J. Mech. Phys. Solids*, 8, 100, 1960.
9. Engel, L., Klingele, G. W. and Schaper, H., *An Atlas of Polymer Damage*, Wolfe, London, 1981.
10. Galli, P. and Vecellio, G., Technology: Driving Force Behind Innovation and Growth of Polyolefins, *Prog. Polym.Sci.*, 26, 1287, 2001.
11. Haward, R. N. and Young, R. J., Eds., *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., Chapman & Hall, London.
12. Hemsley, D.A., Ed., *Applied Polymer Light Microscopy*, Elsevier Applied Science, Barking, 1989.
13. Johnson, K. L., *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.
14. Kausch, H. H., Ed., *Crazing in Polymers: 2*, in Vol. 91 of *Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, 1990.
15. Kausch, H. H., *Polymer Fracture*, 2nd Ed., Springer, Berlin, 1987.
16. Kinloch, A., J., Ed., *Fracture Behaviour in Polymers*, Applied Science, 1983.  
*Injection Moulds*, VDI, Dusseldorf, 1980.

17. Malloy, R. A., *Plastics Part Design for Injection Moulding: An Introduction*, Hanser, 1998.
18. Matthews, G., *PVC: Production Properties and Uses*, The Institute of Materials, London, 1996.
19. Mills, N. J. and Gilchrist, A., The Effectiveness of Foams in Bicycle and Motorcycle Helmets, *Accid. Anal. Prev.*, 23, 153, 1991.
20. Morton-Jones, D. H. and Ellis, J. W., *Polymer Products: Design, Materials and Manufacturing*, Chapman & Hall, London, 1986.
21. Ogorkiewicz, R. M., Ed., *Thermoplastics: Effects of Processing*, Iliffe, London, 1969.
22. Pearson, R. A., Sue, H. J. and Yee, A. F., Eds., *Toughening of Plastics; Advances in Modeling and Experiments*, ACS Symposium Series 759, American Chemical Society, Washington DC, 2000.
23. Rosato, D. V., Di Mattia, D. P., and Rosato, D. V., *Designing with Plastics and Composites: A Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
24. Saeki, Y. and Emura, T., Technical Process for PVC Production, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 2055, 2002.
25. Sawyer, L. C. and Grubb, D., T., *Polymer Microscopy*, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1995.
26. Scheirs, J. and Priddy, D., Eds., *Modern Styrenic Polymers*, Wiley, Chichester, 2003.
27. Schultz, J. M., *Polymer Crystallization*, Oxford University Press, Oxford, 2001.
28. Thompson, D. C., Rivara, F. P. and Thompson, R., *Helmets for Preventing Head and Facial Injuries in Bicyclists*, The Cochrane Library, 2003 Issue 1, Oxford.
29. Treloar, L. R. G., *Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Ed., Oxford University Press, Oxford, 1975.
30. Ward, I. M., Ed., *Structure and Properties of Oriented Polymers*, 2nd Ed., Chapman & Hall, London, 1997.
31. Ward, I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 2nd Ed., Wiley, Chichester, 1983.
32. Παντελής, Ι. Δ., *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά, Παπασωτηρίου*, Αθήνα, 1996
33. [www.bhsi.org](http://www.bhsi.org). (Ιστότοπος για ποδηλατικά κράνη, τελευταία επίσκεψη 28/09/09)