



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

**Τροποποίηση πολυμερικής μήτρας με προσθήκη αποβλήτων από
διεργασίες ομογενών υλικών**

(Αλέξανδρος Γαλάνης)

Επιβλέπων Καθηγητής:

ΑΘΗΝΑ 2016

Περίληψη

Σκοπός της εργασίας είναι η τροποποίηση της πολυμερικής μήτρας του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας με προσθήκη πρόσθετου υλικού (Corian) προκειμένου να διαπιστωθεί εάν είναι δυνατή η εξοικονόμηση υλικού ή ακόμα και η βελτίωση των ιδιοτήτων του.

Η μέθοδος μορφοποίησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εκβολής σε μονοκόχλιο εκβολέα. Αρχικά, το Corian αναμείχθηκε με το πολυαιθυλένιο σε συγκεντρώσεις 0% , 1%, 2%, 3%, 4% και 5%. Από την εξέταση των δειγμάτων, κατέστη σαφές ότι το δείγμα συγκέντρωσης 5% είχε απολέσει την ελαστικότητά του, επομένως δεν ωφελούσε η περαιτέρω εξέταση των ιδιοτήτων του. Για τα υπόλοιπα δείγματα συγκέντρωσης 0% - 4%, υπήρξε έλεγχος των ιδιοτήτων τους μέσω θερμικής εξέτασης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυμετρίας (TG), περίθλασης ακτίνων X (XRD), οπτικής εξέτασης με οπτικό μικροσκόπιο και διερευνήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητές τους μέσω των πειραμάτων εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων.

Κατά την εξέταση με το οπτικό μικροσκόπιο παρατηρήθηκε ότι το πρόσθετο υλικό και το πολυμερές σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις το Corian αρχίζει και σχηματίζει συσσωματώματα.

Κατά την εξέταση TG, αποδείχθηκε ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης σε Corian, αυξάνεται η αντοχή στη θερμική διάσπαση. Η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης, αυξήθηκε κατά 460%, σε σχέση με το καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Με τη DSC τεχνική δεν παρατηρήθηκε αλλαγή των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών του πολυμερούς, ενώ υπολογίστηκε η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, στην οποία παρατηρήθηκαν αυξομειώσεις. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και από την εξέταση των δειγμάτων με XRD.

Τέλος, κατά την εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων, στις δοκιμές εφελκυσμού παρατηρήθηκε αύξηση της δύναμης εφελκυσμού κατά 14,4% . Αντιθέτως, στα πειράματα κάμψης τριών σημείων η δύναμη κάμψης μειώθηκε κατά 18,1%.

Abstract

The aim of the present work is the modification of the polymeric matrix of high density polyethylene (HDPE) by adding additional material (Corian) in order to examine whether it is possible to save material or even improve its properties.

The molding method used was extrusion at single screw extruder. Initially, Corian was mixed with HDPE at concentrations of 0%, 1%, 2%, 3%, 4% and 5%. The examination of the samples, made clear that the 5% concentration sample had become brittle, so there was no further benefit from the examination of its properties. The properties of the remaining concentration samples 0% - 4%, were tested through differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), optical examination by optical microscopy and the three-point bending and tensile tests.

During the examination with optical microscope, it was observed that the additional material and the polymer form different phases. Additionally, while at high concentrations, Corian begins to form aggregates.

TG examination proved that increasing the concentration of the additional material, increases the resistance to thermal decomposition. What is more, decomposition temperature, increased 460%, in comparison to pure HDPE. The DSC technique did not show any change in the characteristics of the polymer's characteristic temperatures, while the crystallinity of the polymer was calculated and fluctuations were observed. The results were confirmed by the examination of samples with XRD.

Finally, while examining the mechanical properties, in tensile tests, an increase in tensile strength by 14.4% was observed. On the contrary, the three-point bending experiments showed that the bending strength decreased by 18.1%.

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| Περίληψη | 2 |
| Abstract..... | 3 |
| Περιεχόμενα..... | 4 |
| Κατάλογος Σχημάτων..... | 7 |
| Κατάλογος Πινάκων..... | 11 |
| 1 Εισαγωγή | 12 |
| 1.1 Σκοπός Εργασίας..... | 12 |
| 1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση..... | 12 |
| 1.3 Δομή Εργασίας..... | 13 |
| 2 Θεωρία..... | 15 |
| 2.2 Ταξινόμηση Πολυμερών..... | 16 |
| 2.2.1 Βάση Αρχιτεκτονικής Πολυμερικής Αλυσίδας | 16 |
| 2.2.2 Βάση Είδους Πολυμερισμού | 17 |
| 2.2.3 Βάση Είδους Ατόμων Κύριας Αλυσίδας..... | 18 |
| 2.2.4 Βάση Χημικής Σύστασης | 19 |
| 2.2.5 Βάση Προέλευσης | 19 |
| 2.2.6 Βάση Τρόπου Μορφοποίησης..... | 20 |
| 2.3 Δομή Μακρομορίων Πολυμερούς..... | 21 |
| 2.3.1 Συντακτική Ισομέρεια | 21 |
| 2.3.2 Στερεοϊσομέρεια | 22 |
| 2.3.3 Στερεοτακτική Κανονικότητα ή Τακτικότητα..... | 22 |
| 2.4 Κρυσταλλικότητα | 24 |
| 2.4.1 Βαθμός Κρυσταλλικότητας..... | 26 |
| 2.4.2 Παράγοντες Επίδρασης της Κρυσταλλικότητας | 28 |
| 2.5 Μοριακό βάρος πολυμερών | 32 |
| 2.6 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης και Σημείο Τήξης..... | 34 |
| 2.7 Πολυμερισμός | 35 |
| 2.7.1 Εισαγωγή..... | 35 |
| 2.7.2 Σταδιακός Πολυμερισμός..... | 35 |
| 2.7.3 Αλυσιδωτός Πολυμερισμός..... | 36 |
| 2.7.4 Μηχανισμός Αλυσιδωτού Κατιοντικού Πολυμερισμού Προσθήκης | 37 |
| 2.7.5 Τεχνικές Διεξαγωγής Πολυμερισμού..... | 38 |
| 2.7.6 Πολυμερή Αλυσιδωτού Πολυμερισμού - Πολυαιθυλένια | 42 |
| 2.7.7 Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας (High Density Polyethylene - HDPE) | 43 |
| 3 Εκβολή..... | 45 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.1 | Εισαγωγή..... | 45 |
| 3.2 | Διάταξη Εκβολέα..... | 45 |
| 3.3 | Εξοπλισμός Εκβολέα..... | 47 |
| 3.3.1 | Κοχλίας..... | 47 |
| 3.3.2 | Τύποι Κοχλιών..... | 51 |
| 3.3.3 | Τροποποιήσεις βασικού κοχλία..... | 52 |
| 4 | Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών..... | 56 |
| 4.1 | Τάση – Παραμόρφωση..... | 56 |
| 4.2 | Διαρροή Πολυμερών..... | 58 |
| 4.3 | Φαινομενολογία Διαρροής Πολυμερών..... | 60 |
| 5 | Θερμικές Μέθοδοι..... | 66 |
| 5.1 | Εισαγωγή..... | 66 |
| 5.2 | Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)..... | 67 |
| 5.2.1 | Οργανολογία..... | 67 |
| 5.2.2 | Θερμογράφημα..... | 68 |
| 5.2.3 | Παράγοντες Επιρροής Θερμογραφήματος DSC..... | 69 |
| 5.2.4 | Θερμικές Μεταβολές DSC..... | 70 |
| 5.3 | Θερμοβαρυνμετρία (TG)..... | 73 |
| 5.3.1 | Οργανολογία TG..... | 74 |
| 5.3.2 | Πειραματικές Παράμετροι TG..... | 74 |
| 5.3.3 | Θερμογράφημα TG..... | 76 |
| 6. | Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)..... | 77 |
| 6.1 | Εισαγωγή..... | 77 |
| 6.2 | Λειτουργία Περίθλασης Ακτίνων X..... | 78 |
| 6.3 | Δείγματα Περίθλασης Ακτίνων X και Οργανολογία..... | 79 |
| 6.4 | Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση..... | 81 |
| 7 | Οπτικό Μικροσκόπιο..... | 82 |
| 7.1 | Εισαγωγή..... | 82 |
| 7.2 | Εξαρτήματα Μικροσκοπίου..... | 83 |
| 7.3 | Φακοί..... | 84 |
| 8 | Εκβολέας Εργαστηρίου..... | 86 |
| 8.1 | Τεχνικά Χαρακτηριστικά..... | 86 |
| 8.2 | Εξοπλισμός Διάταξης..... | 87 |
| 8.3 | Τεχνικά χαρακτηριστικά κοχλία..... | 88 |
| 9 | Πειραματική Διαδικασία Εκβολής..... | 89 |
| 10 | Οπτική εξέταση με μικροσκόπιο..... | 92 |
| 11 | Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης..... | 106 |

| | |
|---|-----|
| 11.1 Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης TG | 106 |
| 11.2 Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης DSC | 110 |
| 12 Πειραματικά Αποτελέσματα XRD | 115 |
| 13 Μηχανικές Δοκιμές | 120 |
| 13.1 Εφελκυσμός..... | 121 |
| 13.2 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Εφελκυσμού | 131 |
| 13.3 Κάμψη Τριών Σημείων | 133 |
| 13.4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Κάμψης Τριών Σημείων..... | 143 |
| 14 Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία..... | 144 |
| 14.1 Συμπεράσματα..... | 144 |
| 14.2 Μελλοντική Εργασία | 145 |
| Βιβλιογραφία | 147 |

Κατάλογος Σχημάτων

| | |
|---|----|
| Σχήμα 2-1: Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την πολυμερική αλυσίδα | 16 |
| Σχήμα 2-2: Γενικό σχέδιο σκαλωτού πολυμερούς..... | 16 |
| Σχήμα 2-3: Ημισκαλωτά μακρομόρια..... | 17 |
| Σχήμα 2-4: Κτενοειδές πολυμερές..... | 17 |
| Σχήμα 2-5: Δομή ομοαλυσωτού πολυμερές (Πολυστανάνη)..... | 18 |
| Σχήμα 2-6: Δομική μονάδα ετεροαλυσωτού πολυμερούς (πολυιμίδιο)..... | 19 |
| Σχήμα 2-7: Συντακτική Ισομέρεια..... | 21 |
| Σχήμα 2-8: Ισομέρεια θέσης..... | 21 |
| Σχήμα 2-9: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου | 22 |
| Σχήμα 2-10: Οπτική ισομέρεια πολυπροπυλενοξειδίου..... | 22 |
| Σχήμα 2-11: Ισοτακτικό πολυστυρένιο DDDD- ή LLLL- | 23 |
| Σχήμα 2-12: Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο LDLD..... | 23 |
| Σχήμα 2-13: Ατακτικό πολυπροπυλένιο LDLLD | 23 |
| Σχήμα 2-14: Είδη τακτικότητας..... | 24 |
| Σχήμα 2-15: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας..... | 25 |
| Σχήμα 2-16: Λαμέλλα πολυμερούς..... | 25 |
| Σχήμα 2-17: Μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου..... | 26 |
| Σχήμα 2-18: Μοντέλο διακόπτη | 26 |
| Σχήμα 2-19: Κρυστάλλωση πολυμερούς..... | 27 |
| Σχήμα 2-20: Σχηματισμός σφαιρουλίτη..... | 27 |
| Σχήμα 2-21: Απόψυξη τήγματος πολυμερών | 29 |
| Σχήμα 2-22: Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης..... | 30 |
| Σχήμα 2-23: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης | 30 |
| Σχήμα 2-24: Συνδυοτακτικό και ατακτικό πολυστυρένιο | 31 |
| Σχήμα 2-25: Κρυσταλλικότητα στο Nylon 6,6..... | 31 |
| Σχήμα 2-26: Ισχυροί δεσμοί των πολωμένων εστερομάδων στους πολυεστέρες | 32 |
| Σχήμα 2-27: Συνήθειες πλαστικοποιητές..... | 32 |
| Σχήμα 2-28: Χαρακτηριστικά Μοριακά βάρη πολυμερών | 34 |
| Σχήμα 2-29: Έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού..... | 37 |
| Σχήμα 2-30: Πρόοδος αντίδρασης κατιοντικού πολυμερισμού..... | 38 |
| Σχήμα 2-31: Διακλαδωμένο Πολυαιθυλένιο | 42 |
| Σχήμα 2-32: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE | 42 |
| Σχήμα 2-33: Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLDPE..... | 43 |
| Σχήμα 2-34: Διάγραμμα πίτας που δείχνει τη χρήση των πολυμερών παγκοσμίως για το 2012..... | 44 |
| Σχήμα 3-1: Κύρια τμήματα εκβολέα..... | 45 |
| Σχήμα 3-2: Λεπτομέρειες της γεωμετρίας του κοχλία | 47 |
| Σχήμα 3-3: Τμήματα δοσιμετρικού κοχλία | 48 |
| Σχήμα 3-4: Μεταφορά στερεών συναρτήσεϊ του βάθους αύλακος για εκβολέα μήκους 75 mm και ταχύτητα περιστροφής 100 rpm. | 49 |
| Σχήμα 3-5: Τυπικός κοχλίας εκβολέα | 52 |
| Σχήμα 3-6: Τυπικός κοχλίας με επιπλέον έλικα στη ζώνη τροφοδοσίας..... | 52 |
| Σχήμα 3-7: Εκβολέας με πολλαπλές ζώνες απαερίωσης..... | 53 |
| Σχήμα 3-8: Συμβατικός κοχλίας πολλαπλής έλικας..... | 54 |
| Σχήμα 3-9: Κοχλίες πολλαπλής έλικας για βελτιωμένη τήξη | 54 |
| Σχήμα 3-10: Ομόστροφοι κοχλίες..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Σχήμα 3-11: Ετερόστροφοι κοχλίες | 55 |
| Σχήμα 3-12: Εφαπτόμενοι ετερόστροφοι, δίδυμοι εκβολείς | 55 |
| Σχήμα 3-13: Συμλεκόμενοι ετερόστροφοι, δίδυμοι εκβολείς..... | 55 |
| Σχήμα 3-14: Συμπλεκόμενοι ομόστροφοι, δίδυμοι εκβολείς | 55 |
| Σχήμα 4-1: Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης | 57 |
| Σχήμα 4-2: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας..... | 58 |
| Σχήμα 4-3: Τυπικές καμπύλες φορτίου - επιμήκυνσης για πολυμερές σε διαφορετικές θερμοκρασίες. (a): Ψαθυρή θραύση.(b): Σημείο διαρροής και πλαστική θραύση.(c): Λαίμωση και ψυχρή έλαση. (d): Οιονεί ελαστοελαστική συμπεριφορά..... | 59 |
| Σχήμα 4-4: Τυπική καμπύλη φορτίου - επιμήκυνσης ενός πολυμερούς υποκειμένου σε ψυχρή έλαση | 61 |
| Σχήμα 4-5: Φωτογραφία της λαίμωσης προσανατολισμένου πολυαιθυλενίου | 61 |
| Σχήμα 4-6: Σύγκριση των καμπυλών ονομαστικής (α) και πραγματικής (β) τάσης ως προς την επιμήκυνση..... | 62 |
| Σχήμα 4-7: α) Η τάση διαρροής αντιστοιχεί στο μέγιστο σημείο Α, β) Η τάση διαρροής δίνεται από το σημείο Β, γ) Η τάση διαρροής δίνεται από το σημείο C..... | 62 |
| Σχήμα 4-8: Τυπικό διάγραμμα πραγματικής τάσης – επιμήκυνσης για ψυχρά ελατά πολυμερή | 63 |
| Σχήμα 4-9: Τα διάφορα στάδια της παραμόρφωσης κατά τον εφελκυσμό ημικρυσταλλικού πολυμερούς, | 64 |
| Σχήμα 4-10: Συμβατικές καμπύλες τάσης επιμήκυνσης για πολυστυρένιο (PS) και πολυαιθυλένιο (PE)..... | 65 |
| Σχήμα 5-1: Σχηματική παράσταση της οργανολογίας της DSC τεχνικής..... | 68 |
| Σχήμα 5-2: Τυπικό θερμογράφημα DSC πολυμερούς | 68 |
| Σχήμα 5-3: Επίδραση της καθαρότητας στη μορφή των καμπυλών τήξεως του βενζοϊκού οξέος (ρυθμός θερμάνσεως 5°C/min) | 71 |
| Σχήμα 5-4: Ατελή και τέλεια κρυστάλλωση ανάλογα με το τρόπο ψύξης του υλικού..... | 72 |
| Σχήμα 5-5: Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης (ψύξης) στην κρυστάλλωση..... | 73 |
| Σχήμα 5-6: TG και DTG καμπύλες διάσπασης Α: έναρξη αντίδρασης, Β: μέγιστος ρυθμός μεταβολής βάρους, Γ: μέγιστος ρυθμός μεταβολής βάρους, Δ: τέλος αντίδρασης | 76 |
| Σχήμα 6-1: Φάσμα ακτινοβολιών | 77 |
| Σχήμα 6-2: Φάσμα ακτινοβολιών γ και χ..... | 77 |
| Σχήμα 6-3: Μετατόπιση ηλεκτρονίου | 78 |
| Σχήμα 6-4: Γεωμετρία ανάκλασης κατά Bragg | 79 |
| Σχήμα 6-5: Διεύθυνση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων X | 80 |
| Σχήμα 6-6: Οργανολογία XRD..... | 80 |
| Σχήμα 6-7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για άμορφο (πάνω) και κρυσταλλικό υλικό (κάτω) | 81 |
| Σχήμα 7-1: Εξαρτήματα μικροσκοπίου..... | 85 |
| Σχήμα 8-1: Ο εκβολέας του εργαστηρίου | 86 |
| Σχήμα 8-2: Πίνακας ελέγχου του εκβολέα..... | 87 |
| Σχήμα 8-3: Η υπάρχουσα κεφαλή του εκβολέα..... | 87 |
| Σχήμα 9-1: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 0%..... | 89 |
| Σχήμα 9-2: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 1%..... | 89 |
| Σχήμα 9-3: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 2%..... | 90 |
| Σχήμα 9-4: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 3%..... | 90 |
| Σχήμα 9-5: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 4%..... | 90 |
| Σχήμα 9-6: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 5%..... | 91 |
| Σχήμα 9-7: Μορφοποιημένο δοκίμιο hδpe ορθογώνιου σχήματος..... | 91 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 10-1: Εξωτερική επιφάνεια καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 5x..... | 92 |
| Σχήμα 10-2: Εγκάρσια τομή καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 5x..... | 92 |
| Σχήμα 10-3: Εξωτερική επιφάνεια καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 10x..... | 93 |
| Σχήμα 10-4: Εγκάρσια τομή καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 10x..... | 93 |
| Σχήμα 10-5: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 1% σε κλίμακα 5x..... | 94 |
| Σχήμα 10-6: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 5x..... | 94 |
| Σχήμα 10-7: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 1% σε κλίμακα 10x..... | 95 |
| Σχήμα 10-8: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 10x..... | 95 |
| Σχήμα 10-9: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 1% σε κλίμακα 20x..... | 96 |
| Σχήμα 10-10: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 20x..... | 96 |
| Σχήμα 10-11: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 50x..... | 97 |
| Σχήμα 10-12: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 2% σε κλίμακα 5x..... | 97 |
| Σχήμα 10-13: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 5x..... | 98 |
| Σχήμα 10-14: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 2% σε κλίμακα 10x..... | 98 |
| Σχήμα 10-15: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 10x..... | 99 |
| Σχήμα 10-16: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 20x..... | 99 |
| Σχήμα 10-17: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 50x..... | 100 |
| Σχήμα 10-18: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 3% σε κλίμακα 5x..... | 100 |
| Σχήμα 10-19: Εγκάρσια τομή HDPE 3% σε κλίμακα 5x..... | 101 |
| Σχήμα 10-20: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 3% σε κλίμακα 10x..... | 101 |
| Σχήμα 10-21: Εγκάρσια τομή HDPE 3% σε κλίμακα 10x..... | 102 |
| Σχήμα 10-22: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 3% σε κλίμακα 20x..... | 102 |
| Σχήμα 10-23: Εγκάρσια τομή HDPE 3% σε κλίμακα 20x..... | 103 |
| Σχήμα 10-24: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 4% σε κλίμακα 5x..... | 103 |
| Σχήμα 10-25: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 4% σε κλίμακα 10x..... | 104 |
| Σχήμα 10-26: Εγκάρσια τομή HDPE 4% σε κλίμακα 10x..... | 104 |
| Σχήμα 10-27: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 4% σε κλίμακα 20x..... | 105 |
| Σχήμα 10-28: Εγκάρσια τομή HDPE 4% σε κλίμακα 20x..... | 105 |
| Σχήμα 11-1: Διάγραμμα TG για καθαρό πολυαιθυλένιο..... | 106 |
| Σχήμα 11-2: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 1%..... | 107 |
| Σχήμα 11-3: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 2%..... | 107 |
| Σχήμα 11-4: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 3%..... | 108 |
| Σχήμα 11-5: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 4%..... | 108 |
| Σχήμα 11-6: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για το καθαρό πολυαιθυλένιο (HDPE 0%)..... | 110 |
| Σχήμα 11-7: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 1%..... | 111 |
| Σχήμα 11-8: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 2%..... | 111 |
| Σχήμα 11-9: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 3%..... | 112 |
| Σχήμα 11-10: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 4%..... | 112 |
| Σχήμα 11-11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα θερμογραφημάτων HDPE..... | 114 |
| Σχήμα 12-1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το Corian..... | 115 |
| Σχήμα 12-2: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το παρθένο HDPE..... | 116 |
| Σχήμα 12-3: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 1%..... | 116 |
| Σχήμα 12-4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 2%..... | 117 |
| Σχήμα 12-5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 3%..... | 117 |
| Σχήμα 12-6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 4%..... | 118 |
| Σχήμα 12-7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το Corian και HDPE συγκέντρωσης 1%, 2%, 3% και 4%..... | 118 |
| Σχήμα 13-1: Η μηχανή INSTRON 4482..... | 120 |
| Σχήμα 13-2: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 0%..... | 121 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 2- 1: Πολυμερή προσθήκης και συμπύκνωσης..... | 18 |
| Πίνακας 2- 2: Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή | 28 |
| Πίνακας 2- 3: Θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων πολυμερών..... | 34 |
| Πίνακας 3-1: Χαρακτηριστικά τυπικού κοιλία | 51 |
| Πίνακας 8- 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά του εργαστηριακού εκβολέα..... | 86 |
| Πίνακας 8-2: Τεχνικά χαρακτηριστικά του κοιλία..... | 88 |
| Πίνακας 11- 1: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες και ποσοστό διάσπασης θερμικής ανάλυσης TG για τα δείγματα HDPE | 109 |
| Πίνακας 11- 2: Θερμοκρασία τήξης (T_m), θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), ενθαλπία τήξης (ΔH_m), ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c) και βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) για καθαρό πολυαιθυλένιο (0%), και για τα δείγματα συγκεντρώσεων 1%, 2%, 3% και 4% | 113 |
| Πίνακας 13- 1: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hdpe 0% σε εφελκυσμό | 122 |
| Πίνακας 13- 2: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hdpe 1% σε εφελκυσμό | 124 |
| Πίνακας 13- 3: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hdpe 2% σε εφελκυσμό | 126 |
| Πίνακας 13-4: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hdpe 3% σε εφελκυσμό | 128 |
| Πίνακας 13-5: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hdpe 4% σε εφελκυσμό | 130 |
| Πίνακας 13-6: Μέση τιμή μέτρου ελαστικότητας, δύναμης εφελκυσμού και παραμόρφωσης θραύσης για κάθε συγκέντρωση | 131 |
| Πίνακας 13-7: Μέση τιμή δύναμης κάμψης για κάθε συγκέντρωση..... | 143 |

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπός Εργασίας

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE – High Density Polyethylene) είναι από τα πιο πολυχρησιμοποιημένα πολυμερή παγκοσμίως. Η ευρεία χρήση του σε πλήθος προϊόντων έχει δημιουργήσει την ανάγκη εξοικονόμησης όσο το δυνατόν περισσότερου υλικού, προκειμένου να μειωθεί το κόστος του. Για το λόγο αυτό μελετάται η τροποποίησή του με την προσθήκη αποβλήτων (Corian) άλλων προϊόντων, σε διάφορες συγκεντρώσεις, προκειμένου να εξεταστεί ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται οι ιδιότητές του και εάν υπάρχει η δυνατότητα χρησιμοποίησής του σε κάποια από αυτές. Πέραν της εξοικονόμησης του υλικού, εξετάζεται φυσικά και το ενδεχόμενο βελτίωσης των ιδιοτήτων του.

1.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η χρήση πρόσθετων στο πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας και η συνακόλουθη δημιουργία μιγμάτων με σκοπό τη διερεύνηση των ιδιοτήτων του, είναι γνωστό θέμα στη βιβλιογραφία. Οι Todd & Bielawski (2013)^[48], ανέφεραν ότι με το οξείδιο του γραφίτη, επιτυγχάνεται η βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό, διατηρώντας παράλληλα τις θερμικές σχεδόν ανεπηρέαστες. Οι Almaadeed et al (2012)^[2], παρατήρησαν ότι οι ίνες γυαλιού βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών, επιτυγχάνοντας μικρή βελτίωση στην ικανότητα αντίστασης στη θερμική διάσπαση, ενώ τις ίδιες παρατηρήσεις έκανα και οι Shuying et al (2007)^[42] σχετικά με τα νανοσωματίδια άνθρακα. Τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω των γυάλινων ινών παρουσίασε και ο Kord (2012)^[28]. Οι Molefi et al (2009)^[33] απέδειξαν ότι στα μείγματα με χαλκό η εφελκυστική δύναμη μειώνεται, ενώ το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται. Οι Kakroodi et al (2013)^[23] και Na et al (2013)^[34] απέδειξαν ότι οι ίνες κάνναβης βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες εφελκυσμού και κάμψης αλλά δυσχεραίνουν τη δυνατότητα αντοχής στη θερμική διάσπαση. Τέλος, όπως αναφέρουν οι Visakh & Morlanes (2015)^[50] στο βιβλίο τους, η προσθήκη ινών ξύλου πολλές φορές βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες, χωρίς ωστόσο να έχει συνήθως το ίδιο αποτέλεσμα και στις θερμικές. Τα αποτελέσματα διαφέρουν ελαφρώς ανάλογα με το φυτό από το οποίο προέρχονται οι ίνες του ξύλου.

Κατά τα άλλα, η συγκεκριμένη έρευνα γίνεται για πρώτη φορά. Από όσο είναι γνωστό, στη διεθνή βιβλιογραφία δεν υπάρχει ανάλογη μελέτη που να εξετάζει κάποια πτυχή της ανάμειξης πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE) με το Corian ή άλλο υλικό παρόμοιας ή παραπλήσιας σύστασης. Το μόνο σημείο του θέματος που εξετάζεται είναι η ανάμειξη του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας με το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA), το οποίο αποτελεί περίπου το 1/3 της σύστασης του Corian^[64]. Τα δύο υλικά είναι

μη αναμίξιμα. Μάλιστα, το ενδεχόμενο ανάμειξής τους για τη δημιουργία πιο ομοιογενούς μίγματος, υπήρξε το αντικείμενο εργασιών, όπως των Kobori et al (2002)^[27] και Zsoldos & Collar (2015)^[53].

1.3 Δομή Εργασίας

Στο 1^ο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στο θέμα που εξετάζεται. Αναφέρεται ότι λόγω της ευρείας βιομηχανικής χρήσης του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE), υπάρχει ανάγκη εξεύρεσης υλικών που είτε βελτιώνουν είτε διατηρούν αναλλοίωτες τις ιδιότητές του. Σκοπός της εργασίας είναι η διερεύνηση αυτών των ενδεχομένων, μέσω της προσθήκης Corian σε HDPE. Παράλληλα γίνεται και βιβλιογραφική ανασκόπηση στα πιο σημαντικά υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετα για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του HDPE, προκειμένου να υπάρξει σύγκριση με τις αντίστοιχες μεταβολές ιδιοτήτων που προέκυψαν με την προσθήκη του Corian.

Στο 2^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε βασικά στοιχεία θεωρίας των πολυμερών, όπως η δομή, η κρυσταλλικότητα, τα είδη πολυμερισμού, τα σημεία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης κ.α. Η κατανόηση των ιδιοτήτων τους είναι απαραίτητη προκειμένου να εξηγηθούν τα αποτελέσματα που θα προκύψουν από τα πειράματα που θα γίνουν στη συνέχεια.

Στο 3^ο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση της διάταξης και του τρόπου λειτουργίας της εκβολής, η οποία είναι η τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί για τη μορφοποίηση του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας.

Στο 4^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών. Παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης στο οποίο συνήθως ελέγχονται οι μηχανικές ιδιότητες και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά στο φαινόμενο της διαρροής των πολυμερών.

Στο 5^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι τεχνικές ελέγχου των θερμικών ιδιοτήτων διαφορικής θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυμετρίας (TG). Παρουσιάζεται η οργανολογία, ο τρόπος λειτουργίας, τα θερμογραφήματα των δύο τεχνικών και τα στοιχεία που μπορούν να εξαχθούν από αυτά.

Στο 6^ο κεφάλαιο περιγράφονται η οργανολογία, οι αρχές λειτουργίας και το διάγραμμα που προκύπτει από τη χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD).

Στο 7^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα εξαρτήματα και βασικά στοιχεία λειτουργίας του οπτικού μικροσκοπίου.

Στο 8^ο κεφάλαιο γίνεται συνοπτική παρουσίαση του εργαστηριακού εκβολέα που χρησιμοποιήθηκε για τη μορφοποίηση του πολυμερούς.

Στο 9^ο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία μορφοποίησης του HDPE στην εκβολή, και η συνακόλουθη αρχική παραγωγή δειγμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης,

προκειμένου να προσδιοριστεί το εύρος των συγκεντρώσεων από το οποίο και έπειτα το πολυμερές καθίσταται φανερά άκαμπτο και έχει σε μεγάλο βαθμό απολέσει την πλαστικότητα του. Αυτό συμβαίνει φανερά για το δείγμα συγκέντρωσης 5% σε Corian, επομένως εξετάζονται οι ιδιότητες των δειγμάτων συγκέντρωσης 0%, 1%, 2%, 3% και 4%.

Στο 10^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εξέτασης από το οπτικό μικροσκόπιο. Από τις εικόνες φαίνεται να υπάρχει καλή διασπορά του πρόσθετου υλικού μέσα στο πρόσθετο, αν και τα εγκλείσματα δεν παρουσιάζουν ομοιομορφία ως προς το μέγεθός τους. Τα δύο υλικά σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις. Επιπλέον, στη συγκέντρωση 4%, τα εγκλείσματα σχηματίζουν συσσωματώματα

Στο 11^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των θερμικών αναλύσεων TG και DSC. Με την TG διαπιστώνεται ότι η αύξηση της ποσότητας του πρόσθετου υλικού, αυξάνει την αντίσταση στη θερμική διάσπαση. Με τη DSC, υπολογίζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς στις διάφορες συγκεντρώσεις.

Στο 12^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης με ακτίνες X (XRD). Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα ευρήματα της DSC, αν και υπάρχουν κάποιες διαφοροποιήσεις οι οποίες πιθανότατα οφείλονται στην αυξημένη θερμική αντίσταση που αποκτά το HDPE, μετά την προσθήκη Corian.

Στο 13^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών δοκιμών εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων. Στον εφελκυσμό παρατηρήθηκε βελτίωση της δύναμης εφελκυσμού της τάξης του 13,5%, ενώ στην κάμψη παρατηρήθηκε μείωση της δύναμης κάμψης κατά 18,3%.

Στο 14^ο κεφάλαιο καταγράφονται τα συμπεράσματα της μελέτης και γίνονται προτάσεις για μελλοντικές εργασίες πάνω στο θέμα.

2 Θεωρία

2.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της ύπαρξης τόσο της έμβιας όσο και της νεκρής ύλης. Βρίσκονται παντού γύρω μας, ξεκινώντας από τα βασικά δομικά στοιχεία των ζώντων οργανισμών όπως οι πρωτεΐνες, τα νουκλεϊκά οξέα, και οι πολυσακχαρίτες και φτάνοντας έως τα εμπορικά προϊόντα που λαμβάνονται από τις βιομηχανίες, όπως τα πλαστικά παιχνίδια και τα εργαλεία. Η δομή τους είναι σχετικά απλή, καθώς αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μονομερή υλικά που συνδυάστηκαν προκειμένου να σχηματιστούν τα σύνθετα πολυμερή.

Η λέξη πολυμερές προέρχεται από την ελληνική λέξη που σημαίνει πολλά μέρη. Σήμερα ο όρος πολυμερές κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόριά της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες, ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή την αφαίρεση μιας ή περισσότερων τέτοιων μονάδων ^{[13],[43],[46],[61]}.

Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των πολυμερών καλούνται μονομερή. Για να χρησιμοποιηθεί μια χημική ένωση ως μονομερές θα πρέπει να διαθέτει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες να μπορεί να αντιδράσει.

Από το κάθε μονομερές προκύπτει μια ή περισσότερες μονάδες που συμμετέχουν στη δομή των μακρομορίων του αντίστοιχου πολυμερούς. Από το αιθυλένιο για παράδειγμα προκύπτουν δύο μονάδες η μεθυλο-ομάδα ($-CH_2-$) και η αιθυλο-ομάδα ($-CH_2CH_2-$). Η μεγαλύτερη μονάδα που προέρχεται από ένα μονομερές καλείται μονομερής μονάδα (monomer unit). Στην περίπτωση του αιθυλενίου η μεγαλύτερη μονομερής μονάδα είναι η αιθυλενο-ομάδα ($-CH_2CH_2-$).

Η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσότερων μονομερών ενώνονται προς το σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς καλείται πολυμερισμός.

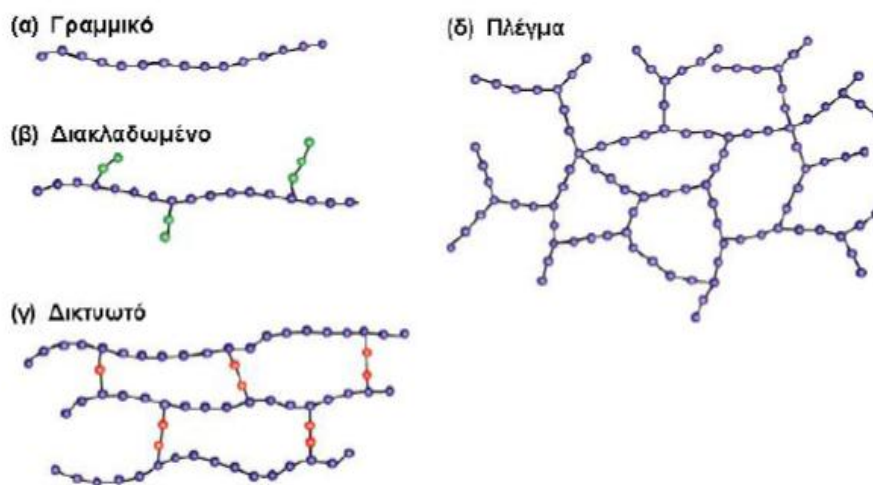
Ο αριθμός n των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς δηλαδή στην πολυμερική αλυσίδα καλείται βαθμός πολυμερισμού DP (degree of polymerization). Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως

ποικίλουν σε μέγεθος στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού \overline{DP} . Ενώσεις με $\overline{DP} < 10$ χαρακτηρίζονται ως ολιγομερή ^[15,16].

2.2 Ταξινόμηση Πολυμερών

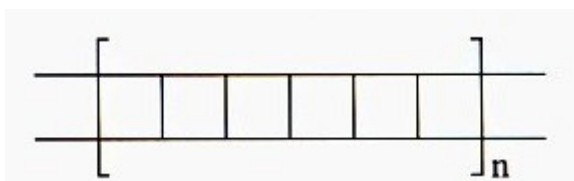
2.2.1 Βάση Αρχιτεκτονικής Πολυμερικής Αλυσίδας

Τα πολυμερή διακρίνονται σε γραμμικά (linear), διακλαδωμένα (branched) και δικτυωτά ή διασταυρωμένα (cross-linked).

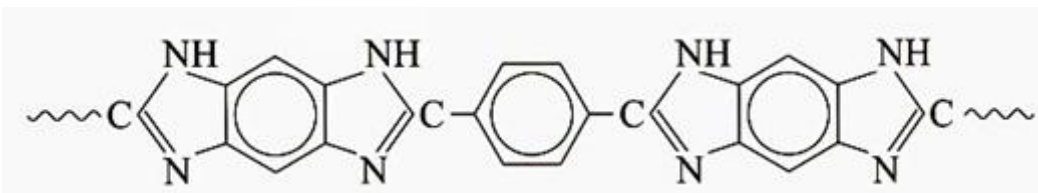


Σχήμα 2-1: Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την πολυμερική αλυσίδα

Τα μόρια των γραμμικών πολυμερών έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μια διάσταση του χώρου. Το απλούστερο παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Άλλα γραμμικά πολυμερή είναι το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο και τα πολυαμίδια. Πολλές φορές τα γραμμικά πολυμερή έχουν σχήμα έλικας όπως το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και οι ινώδεις πρωτεΐνες. Γραμμικά πολυμερή είναι και τα σκαλωτά πολυμερή, στα οποία το μακρομόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Τα πλήρως σκαλωτά πολυμερή είναι πλήρως αδιάλυτα και δύστηκτα και συνεπώς δύσχηστα για συνήθεις εφαρμογές, για αυτό και αναπτύχθηκαν στη συνέχεια τα ημισκαλωτά πολυμερή.

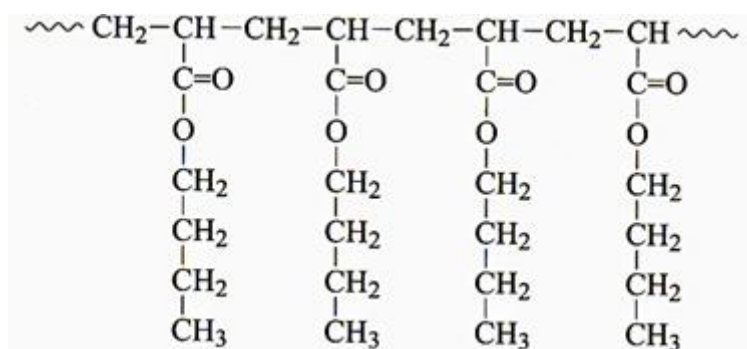


Σχήμα 2-2: Γενικό σχέδιο σκαλωτού πολυμερούς



Σχήμα 2-3: Ημισκαλωτά μακρομόρια

Τα μόρια των διακλαδωμένων πολυμερών έχουν την μορφή κλαδιών δένδρου και αποτελούνται από μια βασική αλυσίδα, από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις στις δύο διαστάσεις του χώρου. Ειδική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών αποτελούν τα κτενοειδή πολυμερή, στα οποία οι πλευρικές ομάδες ξεπροβάλλουν από την κύρια αλυσίδα σε μια σταθερά επαναλαμβανόμενη απόσταση.



Σχήμα 2-4: Κτενοειδές πολυμερές

Τέλος, στα δικτυωτά (ή διασταυρωμένα) πολυμερή, τα μόριά τους αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα, όπως πολύ χαρακτηριστικά συμβαίνει στις πολυουρεθάνες, στους πολυεστέρες, στις πολυεποξυδικές ενώσεις και στη φορμοφαινόλη. Τα πολυμερή της κατηγορίας αυτής αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Κατά το βουλκανισμό παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομορίων, αλυσίδες από άτομα θείου, οι οποίες καλούνται σταυροδεσμοί. Τα διασταυρούμενα πολυμερή εξαιτίας των σταυροδεσμών παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων, δε διαλύονται και δεν τήκονται με τη θέρμανση. Αντίθετα τα γραμμικά και τα διακλαδωμένα πολυμερή δεν παρουσιάζουν πάντοτε σταθερότητα διαστάσεων, διαλύονται σε ορισμένους διαλύτες και τήκονται με τη θέρμανση ^{[4],[13],[30],[46]}.

2.2.2 Βάση Είδους Πολυμερισμού

Χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, στα **πολυμερή συμπύκνωσης** όπου οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπήρχαν στα μονομερή από τα οποία

προήλθαν και στα **πολυμερή προσθήκης** όπου οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή.

Τα πολυμερή συμπίκνωσης προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, ενώ τα πολυμερή προσθήκης από αντιδράσεις προσθήκης.

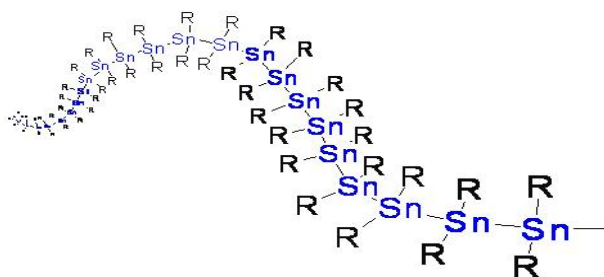
Πίνακας 2- 1: Πολυμερή προσθήκης και συμπίκνωσης

| ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ | ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ |
|-------------------------------|---------------------------------|
| Πολυαιθυλένιο | Πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας |
| Πολυπροπυλένιο | Πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο |
| Πολυστυρένιο | Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο |
| Πολυβινυλοχλωρίδιο | |
| Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας | |

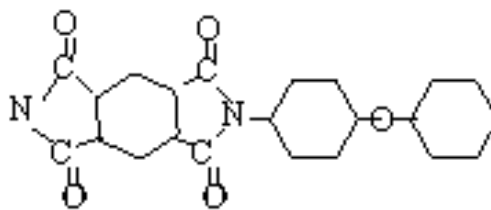
2.2.3 Βάση Είδους Ατόμων Κύριας Αλυσίδας

Τα πολυμερή των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από ένα είδος ατόμων καλούνται **ομοαλυσωτά** και έχουν τη μορφή $-A-A-A-A-A-A-A-A-A-$.

Τα πολυμερή των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων ονομάζονται **ετεροαλυσωτά** π.χ. πολυαιθέρες. Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που συναντάμε στο σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι το οξυγόνο (O), το θείο (S) και το άζωτο (N).



Σχήμα 2-5: Δομή ομοαλυσωτού πολυμερές (Πολυστανάνη)



Σχήμα 2-6: Δομική μονάδα ετεροαλυσωτού πολυμερούς (πολυιμίδιο)

2.2.4 Βάση Χημικής Σύστασης

Διακρίνονται αρχικά όπως οι απλές χημικές ενώσεις σε οργανικά και ανόργανα.

Οργανικά πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται από άτομα άνθρακα, μπορεί όμως να περιλάβει και άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Στη δομή τους μπορεί να συμμετέχουν και άτομα άλλων στοιχείων με την προϋπόθεση όμως να μην περιέχονται στην κύρια αλυσίδα.

Ανόργανα πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα αλλά άτομα ενός ή περισσοτέρων δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων.

Στην κατηγορία αυτή προφανώς υπάγονται και τα πολυμερή που προέρχονται από οργανομεταλλικές ενώσεις, συχνά όμως παρουσιάζονται στην διεθνή βιβλιογραφία και ως ξεχωριστή τάξη. Υπάρχουν βέβαια και τα **οργανομεταλλικά πολυμερή**. Είναι πολυμερή που περιέχουν μέταλλο είτε στην κύρια αλυσίδα (π.χ. πολυμερή συμύκνωσης), είτε στην πλευρική αλυσίδα (πολυμερή προσθήκης). Ειδική κατηγορία αποτελούν τα **χημικά πολυμερή** ή πολυμερή συναρμογής στα οποία το μέταλλο βρίσκεται στην κύρια αλυσίδα και αποτελεί τμήμα ενώσεως συναρμογής (μονομερές).

2.2.5 Βάση Προέλευσης

Διακρίνονται σε **φυσικά, τροποποιημένα και συνθετικά πολυμερή**.

- **Φυσικά πολυμερή:** Τα πολυμερή αυτά λαμβάνονται κατευθείαν από τη φύση π.χ. μαλλί, μετάξι.
- **Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή-ημισυνθετικά:** Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων π.χ. κυτταρίνη, άμυλο, φυσικό ελαστικό, ύαλοι, κολοφώνιο, εβονίτης, cellofan κ.α.
- **Συνθετικά πολυμερή** είναι όλα τα πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν και συνεχίζουν να παρασκευάζονται από τον άνθρωπο με στόχο να

χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών π.χ. πολυαμίδια, πολυολεφίνες, πολυεστέρες, σιλικόνες κ.α. [56].

2.2.6 Βάση Τρόπου Μορφοποίησης

Τα πολυμερή ανάλογα με τον τρόπο μορφοποίησής τους διακρίνονται σε θερμοπλαστικά (thermoplastics), θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings) και ελαστομερή (elastomers, rubbers).

Αναλυτικότερα:

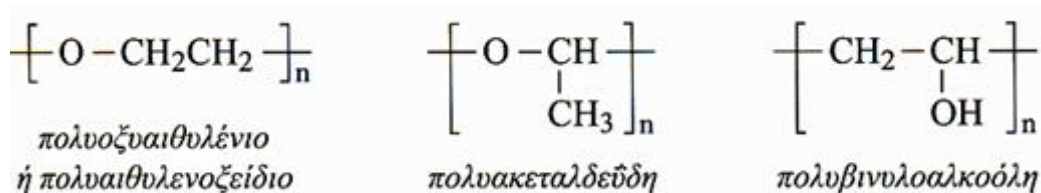
- **Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics):** Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό, ενώ η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεά μορφή. Είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης. Τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή είναι: Το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυστυρένιο (PS), τα πολυαμίδια (Nylon), τα φθοροπολυμερή κ.α.
- **Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά (thermosettings):** Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης. Στα εν λόγω πολυμερή συχνά παρατηρείται το φαινόμενο της διόγκωσης.
- **Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:** Είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες), οι ρητίνες, οι βακελίτες κ.α .
- **Ελαστομερή ή ελαστικά:** Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερπλαστικότητας δηλαδή κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή, η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία

γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος. Τυπικά ελαστικά πολυμερή είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυϊσοπροπένιο, οι σιλικόνες κ.τ.λ.^{[56],[58]}

2.3 Δομή Μακρομορίων Πολυμερούς

2.3.1 Συντακτική Ισομέρεια

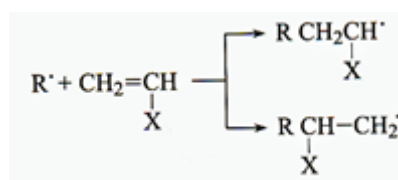
Τα πολυμερή, όπως όλες οι απλές χημικές ενώσεις, εμφανίζουν το φαινόμενο της συντακτικής ισομέρειας. Συντακτικώς ισομερή είναι τα πολυμερή που έχουν την ίδια χημική σύσταση, αλλά διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των ατόμων ή των ομάδων ατόμων.



Σχήμα 2-7: Συντακτική Ισομέρεια

Συντακτικώς ισομερή επίσης θεωρούνται τα γραμμικά, διακλαδωμένα και διασταυρωμένα πολυμερή με την ίδια χημική σύσταση όπως για παράδειγμα το γραμμικό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας και το διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας με σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες.

Ειδικότερα στα πολυμερή εμφανίζεται και ένα άλλο είδος συντακτικής ισομέρειας που φέρει τον χαρακτηρισμό ισομέρεια θέσης και παρατηρείται στα πολυμερή που προέρχονται από τον πολυμερισμό βινυλομονομερών του τύπου $CH_2 = CHX$.

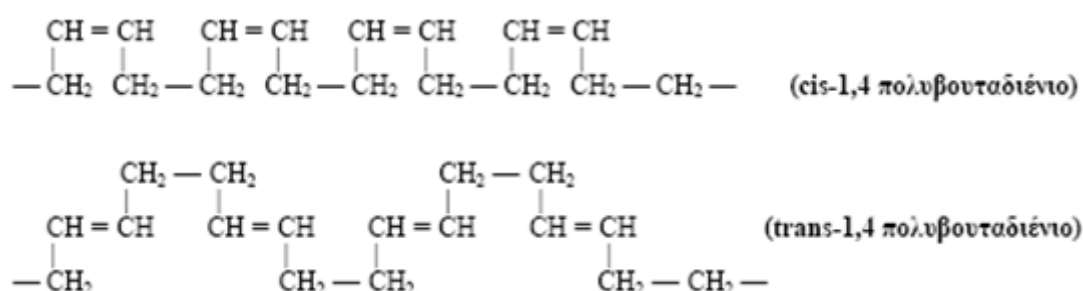


Σχήμα 2-8: Ισομέρεια θέσης

2.3.2 Στερεοϊσομέρεια

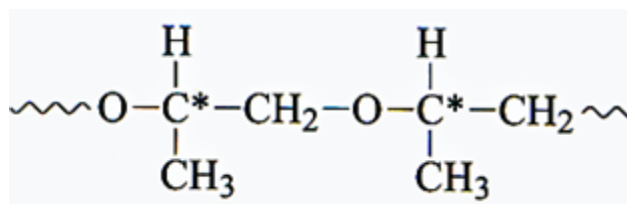
Η στερεοϊσομέρεια στα πολυμερή, όπως και στις απλές ενώσεις, οφείλεται στη διαφορετική διεύθυνση των ατόμων ή των υποκαταστατών του μακρομορίου στο χώρο. Στερεοϊσομερή είναι δύο πολυμερή με την ίδια χημική σύσταση και τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετικό στερεοχημικό, ο οποίος γενικότερα είναι γνωστός ως απεικόνιση.

Αξίζει δε να επισημάνουμε ότι μια άλλη μορφή στερεοϊσομέρειας που αφορά τη διάταξη των υποκαταστατών σε ένα διπλό δεσμό είναι η ισομέρεια cis-trans. Στα cis-ισομερή τα άτομα άνθρακα βρίσκονται όλα στην ίδια πλευρά του επιπέδου του διπλού δεσμού, ενώ στα trans-ισομερή εναλλάσσονται εκατέρωθεν του επιπέδου του διπλού δεσμού.



Σχήμα 2-9: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου

Τέλος ξεχωριστό είδος ισομέρειας αποτελεί η οπτική ισομέρεια η οποία εμφανίζεται σε βινυλικές ενώσεις όταν ο υποκαταστάτης περιέχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Τα αντίστοιχα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά και οι οπτικές τους ιδιότητες είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες του μονομερούς του.



Σχήμα 2-10: Οπτική ισομέρεια πολυπροπυλενοξειδίου

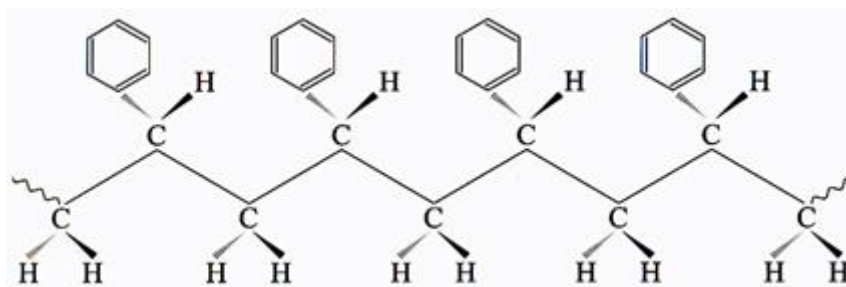
2.3.3 Στερεοτακτική Κανονικότητα ή Τακτικότητα

Στερεοτακτική κανονικότητα είναι ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται χωρικά οι προσαρτημένες ομάδες, οι υποκαταστάτες, στη βασική πολυμερική αλυσίδα. Εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας ενώ έχει ιδιαίτερη σημασία στα βινυλικά πολυμερή τα οποία αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία βιομηχανικών πολυμερών. Εάν με D- και L- χαρακτηριστούν αυθαίρετα οι δομές με τους υποκαταστάτες αντίστοιχα

πάνω ή κάτω από το επίπεδο, τότε προκύπτουν οι επόμενες τρεις στερεοκανονικές δομές των πολυμερών:

- **Ισοτακτικό πολυμερές**

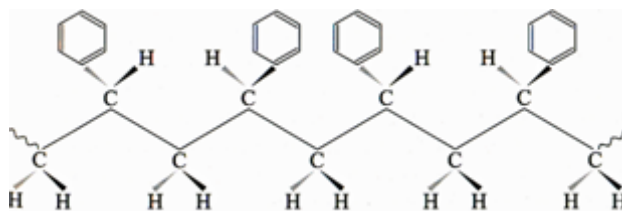
Στη δομή αυτή κάθε ψευδοασύμετρο άτομο άνθρακα της αλυσίδας έχει τους ίδιους υποκαταστάτες προς την ίδια πλευρά του επιπέδου του βασικού κορμού της. Δηλαδή οι μονομερείς μονάδες έχουν όλες τη δομή D- ή L- .



Σχήμα 2-11: Ισοτακτικό πολυστυρένιο DDDD- ή LLLL-

- **Συνδυοτακτικό πολυμερές**

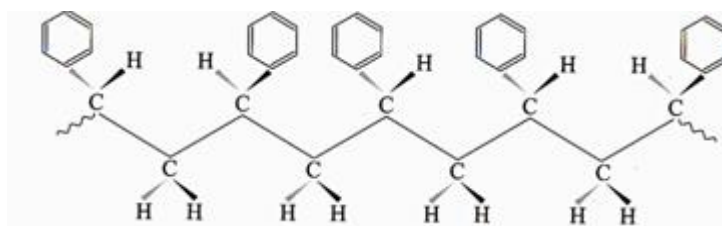
Οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται εναλλάξ προς την ίδια πλευρά του επιπέδου



Σχήμα 2-12: Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο LDLD

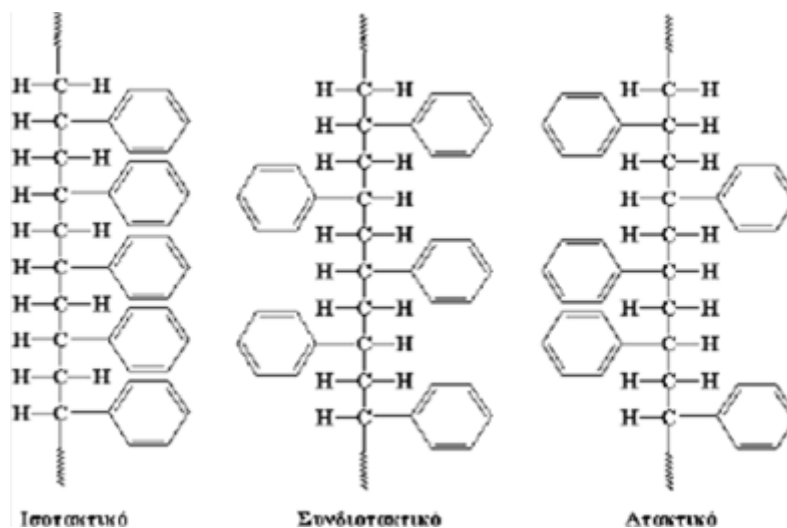
- **Ατακτικό πολυμερές**

Στη δομή αυτή η κατανομή των υποκαταστατών είναι τυχαία.



Σχήμα 2-13: Ατακτικό πολυπροπυλένιο LDLLD

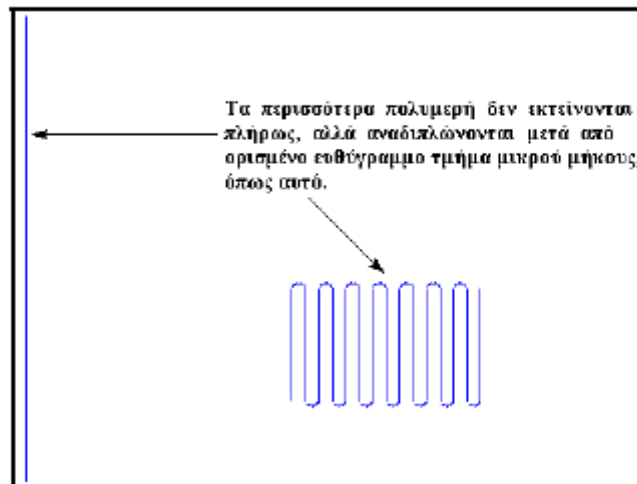
Η τακτικότητα ενός πολυμερούς καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και επηρεάζεται, υπό ορισμένες συνθήκες, από τη θερμοκρασία. Οι διαφορετικές δομές στερεοκανονικότητας του ίδιου πολυμερούς συμπεριφέρονται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο όταν βρίσκονται σε διάλυμα, αλλά παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στη στερεά φάση. Τα ατακτικά πολυμερή σε στερεά φάση είναι συνήθως άμορφα, ενώ αντίθετα τα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά είναι κρυσταλλικά με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες (μεγάλη ανθεκτικότητα, ικανότητα σχηματισμού ίνας κ.α. ^[29]).



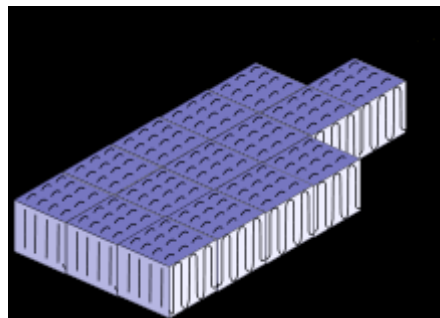
Σχήμα 2-14: Είδη τακτικότητας

2.4 Κρυσταλλικότητα

Τα πολυμερή σε στερεά κατάσταση είναι άμορφα, κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά. Ως άμορφες χαρακτηρίζονται οι περιοχές εκείνες όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες διευθετούνται στο χώρο σε τυχαίες μεταξύ τους θέσεις, ενώ αντίθετα ως κρυσταλλικές χαρακτηρίζονται οι περιοχές με τις αλυσίδες διευθετημένες με τάξη. Οι κρυσταλλικές περιοχές ενός πολυμερούς ονομάζονται κρυσταλλίτες. Τα πολυμερικά υλικά έχουν την τάση να εκτείνονται σε τελείως ευθεία γραμμή. Αυτό όμως δεν αποτελεί τον κανόνα. Αντίθετα ελάχιστα μόνο πολυμερή το επιτυγχάνουν όπως για παράδειγμα το υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο. Τα περισσότερα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται ενώ παράλληλα σχηματίζουν στοίβες τέτοιων αλυσίδων που καλούνται φυλλίδια (λαμέλλες - lamella).

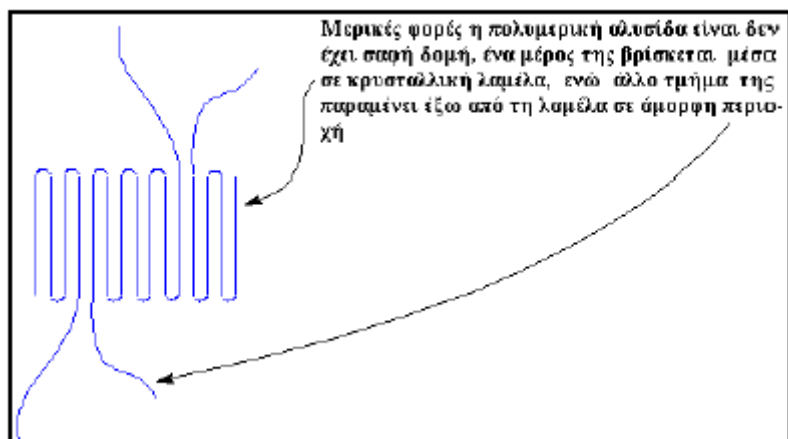


Σχήμα 2-15: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας

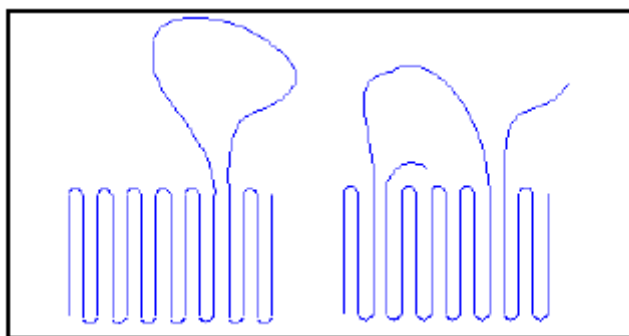


Σχήμα 2-16: Λαμέλλα πολυμερούς

Αρκετές φορές ένα τμήμα της αλυσίδας μπορεί να βρίσκεται μέσα στον κρύσταλλο και ένα άλλο τμήμα της έξω από αυτόν. Στην περίπτωση αυτή η λαμέλλα παρουσιάζει μη τακτική διάταξη με τμήματα των αλυσίδων να κρέμονται έξω από αυτή σε διάφορες κατευθύνσεις. Επίσης είναι δυνατόν τμήματα των αλυσίδων που έχουν εξέλθει από τη λαμέλλα να επανεισέρχονται σε αυτήν, αμέσως μετά την έξοδο τους ή αφού ήδη σημαντικό μήκος τους βρίσκεται εκτός λαμέλλας. Στην πρώτη περίπτωση, η διάταξη της κρυσταλλικής πολυμερικής λαμέλλας είναι γνωστή ως μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου ενώ στη δεύτερη ως μοντέλο διακόπτη ^[56].



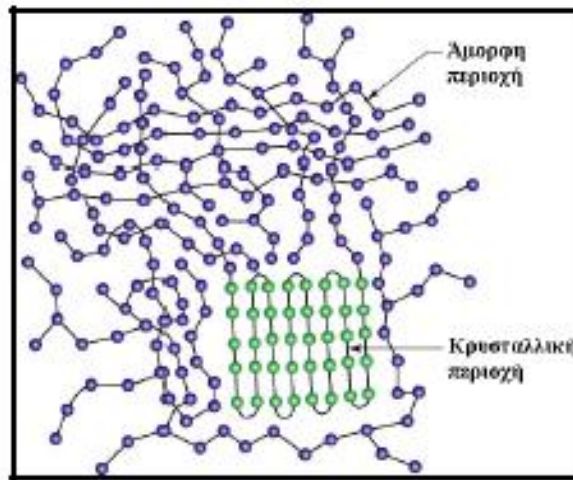
Σχήμα 2-17: Μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου



Σχήμα 2-18: Μοντέλο διακόπτη

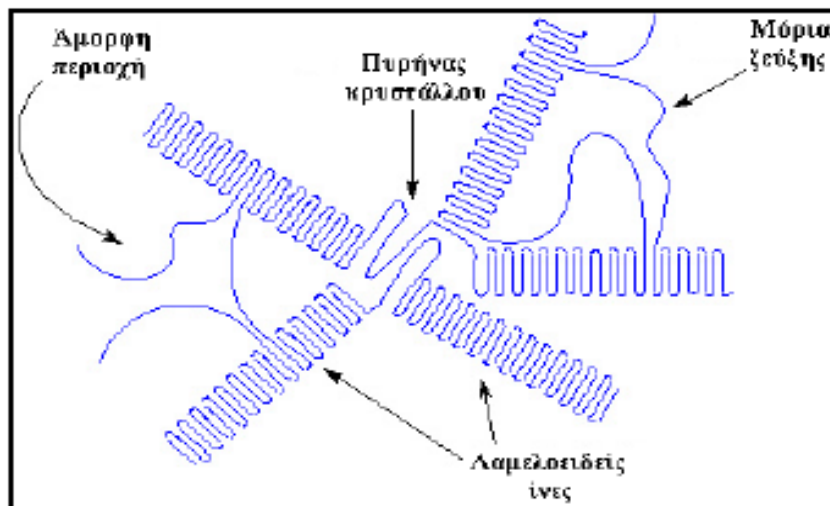
2.4.1 Βαθμός Κρυσταλλικότητας

Τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν είναι ποτέ πλήρως κρυσταλλικά. Αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλλες ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου και προσδιορίζεται με ειδική πειραματική τεχνική γνωστή ως Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC-Differential Scanning Calorimetry) ^[51].



Σχήμα 2-19: Κρυστάλλωση πολυμερούς

Τα φυλλίδια αναπτύσσονται από έναν κεντρικό πυρήνα όπως οι ακτίνες του τροχού ενός ποδηλάτου. Τα νημάτιά τους αναπτύσσονται και στις τρεις διαστάσεις με αποτέλεσμα να μοιάζουν περισσότερο με σφαίρες παρά με τροχούς, γι αυτό όλη η σύνθεση ονομάζεται σφαιρουλίτης. Σε δείγμα κρυσταλλικού πολυμερούς μάζας λίγων γραμμαρίων περιέχονται δισεκατομμύρια σφαιρουλιτών.



Σχήμα 2-20: Σχηματισμός σφαιρουλίτη

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση η αλυσίδα αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται μόρια ζεύξης. Η κρυσταλλική δομή εξασφαλίζει την ανθεκτικότητα του πολυμερούς, ωστόσο παράλληλα το καθιστά ψαθυρό, με αποτέλεσμα τα πολύ κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλασική συμπεριφορά πλαστικού. Οι

άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Συνεπώς, για την παραγωγή ινών που είναι ουσιαστικά επιμήκεις κρύσταλλοι, πρέπει να προέρχονται από πολυμερές όσο το δυνατόν πιο κρυσταλλικό. Στο πίνακα που ακολουθεί δίνονται παραδείγματα πολυμερών με εξόχως κρυσταλλική και εξόχως άμορφη δομή αντίστοιχα ^[56].

Πίνακας 2- 2: Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή

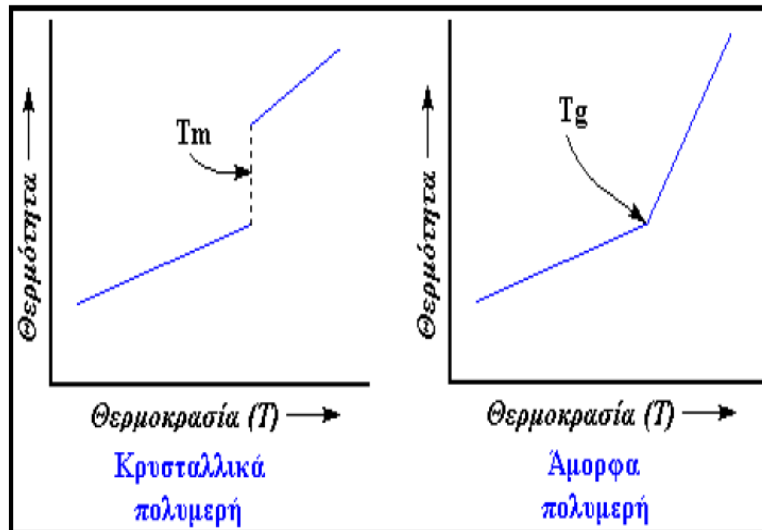
| Εξαιρετικά Κρυσταλλικά Πολυμερή | Εξαιρετικά άμορφα πολυμερή |
|--|-----------------------------------|
| Πολυπροπυλένιο | Ατακτικό πολυστυρένιο |
| Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο | Πολυκαρβονικά |
| Nylon | Πολυβουταδιένιο |
| Kevlar | Πολυϊσοπροπένιο |

2.4.2 Παράγοντες Επίδρασης της Κρυσταλλικότητας

- **Θερμοκρασία**

Κατά την απόψυξη πολυμερούς, υφίσταται μια θερμοκρασιακή περιοχή όπου σημειώνεται στερεοποίηση του υλικού. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να εμφανισθεί είτε σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού εύθραυστου ή ανθεκτικού ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς, είτε σχηματισμός άμορφου στερεού, η συμπεριφορά του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα υπάρχει μια θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία ή σημείο υαλώδους μετάπτωσης T_g (transition glass temperature) και οριοθετεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές για το άμορφο πολυμερές.

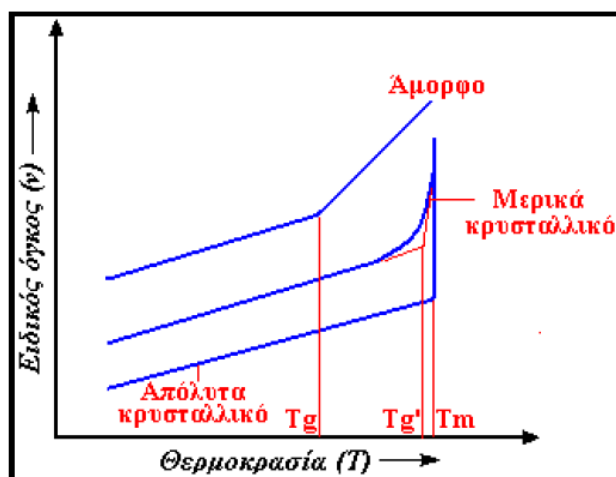
Μια περιοχή στην οποία ισχύει $T > T_g$ όπου το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται από ιξωδοελαστική συμπεριφορά και μία άλλη στην οποία ισχύει $T < T_g$ και το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση. Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται αλλαγή της κλίσης της καμπύλης του ειδικού όγκου (ή της προσδιδόμενης θερμότητας) με τη θερμοκρασία.



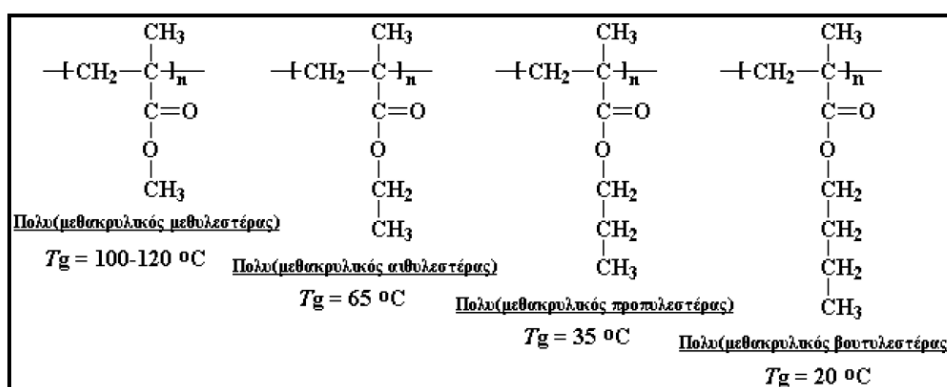
Σχήμα 2-21: Απόψυξη τήγματος πολυμερών

Δεδομένου ότι στα κρυσταλλικά πολυμερή συνυπάρχουν η κρυσταλλική και η άμορφη περιοχή, υφίσταται η έννοια της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , η οποία επηρεάζεται από τους παρακάτω παράγοντες:

- Από τον βαθμό κρυσταλλικότητας. Αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας.
- Από την ευκαμψία της κύριας αλυσίδας. Αύξηση της ευκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας οδηγεί στη μείωση της T_g .
- Από τις προστιθέμενες ομάδες στη βασική αλυσίδα (η προσθήκη έστω και μικρής ομάδας στη βασική αλυσίδα αυξάνει την T_g ενώ η αύξηση του μήκους πλευρικής διακλάδωσης οδηγεί σε μείωση της T_g).
- Από την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, όπως Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου, οι οποίες αυξάνουν την κρυσταλλικότητα, επομένως και την T_g .



Σχήμα 2-22: Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

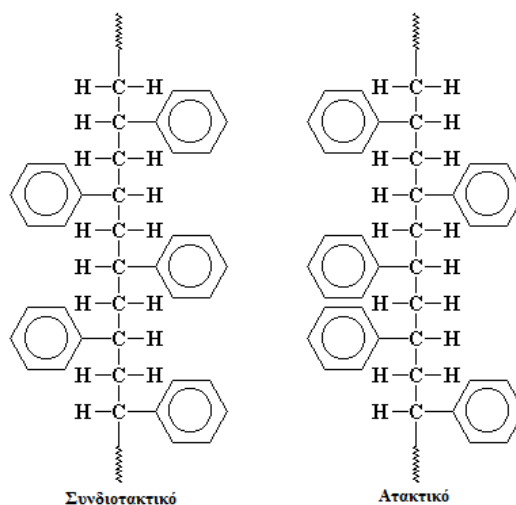


Σχήμα 2-23: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

- **Δομή Πολυμερούς**

Η δομή του πολυμερούς επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητά του. Η κανονική και τακτική δομή διευκολύνει την κατανομή των αλυσίδων σε κρυστάλλους ενώ αντίθετα δυσχεραίνεται την κρυστάλλωση. Π.χ. το συνδιοτακτικό και το ατακτικό πολυστυρένιο έχουν διαφορετική στερεοταξική κανονικότητα. Στο συνδυοτακτικό πολυστυρένιο υφίσταται πολύ τακτική και κανονική δομή, με φαινυλομάδες να εναλλάσσονται ομοιόμορφα εκατέρωθεν της βασικής αλυσίδας, διευκολύνοντας τη μετατροπή των αλυσίδων σε κρυστάλλους. Άρα, είναι λογικό να αναμένεται μεγάλη κρυσταλλικότητα για το πολυμερές αυτό. Αντίθετα, δεν συμβαίνει ανάλογη τάξη στο ατακτικό πολυστυρένιο, προκαλώντας έτσι αντίθετη συμπεριφορά του υλικού (έντονα άμορφο υλικό). Το δε πολυαιθυλένιο συναντάται και ως

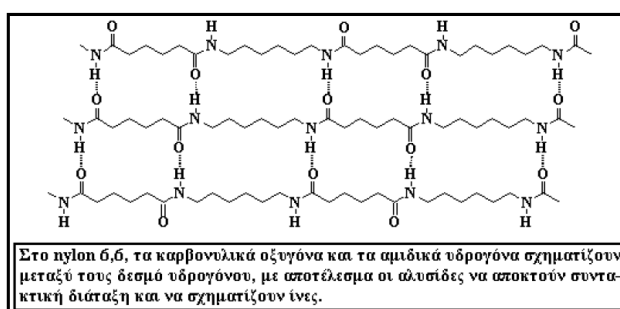
κρυσταλλικό και ως άμορφο. το γραμμικό πολυαιθυλένιο είναι σχεδόν 100% κρυσταλλικό, ενώ το αντίστοιχο διακλαδωμένο υλικό που δεν στοιβάζεται εύκολα είναι εξόχως άμορφο.



Σχήμα 2-24: Συνδυστακτικό και ατακτικό πολυστυρένιο

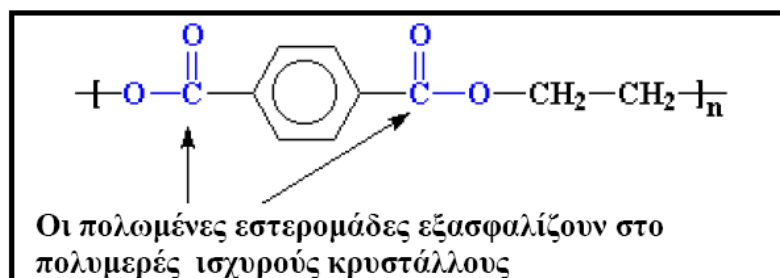
- **Ενδομοριακές δυνάμεις**

Οι ενδομοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα διάφορα είδη χημικών δεσμών του πολυμερούς συνεισφέρουν σε σημαντικό βαθμό στο σχηματισμό κρυστάλλων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα το nylon και οι πολυεστέρες. Πιο συγκεκριμένα οι πολωμένες αμινομάδες στη βασική αλυσίδα του nylon 6,6 έλκονται έντονα μεταξύ τους και σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς, οι οποίοι συντελούν στη συγκράτηση των κρυστάλλων του πολυμερούς μεταξύ τους ^[62].



Σχήμα 2-25: Κρυσταλλικότητα στο Nylon 6,6

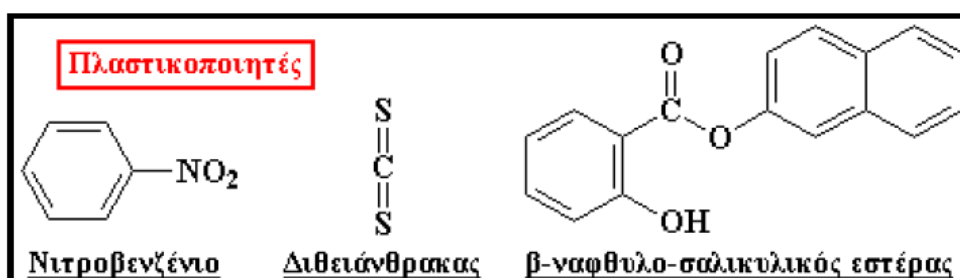
Από την άλλη πλευρά, στους πολυεστέρες, η ενίσχυση της κρυσταλλικότητας οφείλεται αφενός στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των πολωμένων εστερομάδων και αφετέρου στην τάση των αρωματικών δακτυλίων να στοιβάζονται μεταξύ τους με απόλυτη τάξη (Σχήμα 3-26).



Σχήμα 2-26: Ισχυροί δεσμοί των πολωμένων εστερομάδων στους πολυεστέρες

- **Πλαστικοποιητές**

Ο προορισμός του πλαστικοποιητή είναι η μείωση της Tg. Πρόκειται για μικρό μόριο που παρεμβάλλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων με σκοπό να τις απομακρύνει μεταξύ τους και να εξασφαλίσει μεγαλύτερο ελεύθερο χώρο. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η διευκόλυνση της μετακίνησης των αλυσίδων σε μικρότερες θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό η Tg του πολυμερούς μειώνεται δραστικά και η κατεργασιμότητα αυξάνεται εντυπωσιακά. Συνήθεις πλαστικοποιητές είναι αυτοί του σχήματος που ακολουθεί ^{[15],[20]}.



Σχήμα 2-27: Συνήθεις πλαστικοποιητές

2.5 Μοριακό βάρος πολυμερών

Η έννοια του μοριακού βάρους στα πολυμερή παρουσιάζει ορισμένες ιδιαιτερότητες. Ενώ στις καθαρές ουσίες μικρού μοριακού βάρους όλα τα μόρια είναι του ίδιου μεγέθους και του ίδιου μοριακού βάρους, στα πολυμερή είναι απίθανο να βρεθεί δείγμα με μόρια ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους (μη ομογενές υλικό). Τούτο έχει ως αποτέλεσμα το μοριακό βάρος πολυμερούς να αποκτά στατιστική έννοια. Δηλαδή αναμένεται να υφίσταται καμπύλη κατανομής του μοριακού βάρους. Από αυτή την καμπύλη κατανομής μπορεί να υπολογιστεί το αντίστοιχο μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς. Τα συνηθέστερα μέσα μοριακά βάρη είναι:

- Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος (The number Average Molecular Weight), M_n :

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad (\text{Εξ. 2-1})$$

- Το μέσου βάρους μοριακό βάρος (The Weight Average Molecular Weight), M_w :

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \quad (\text{Εξ. 2-2})$$

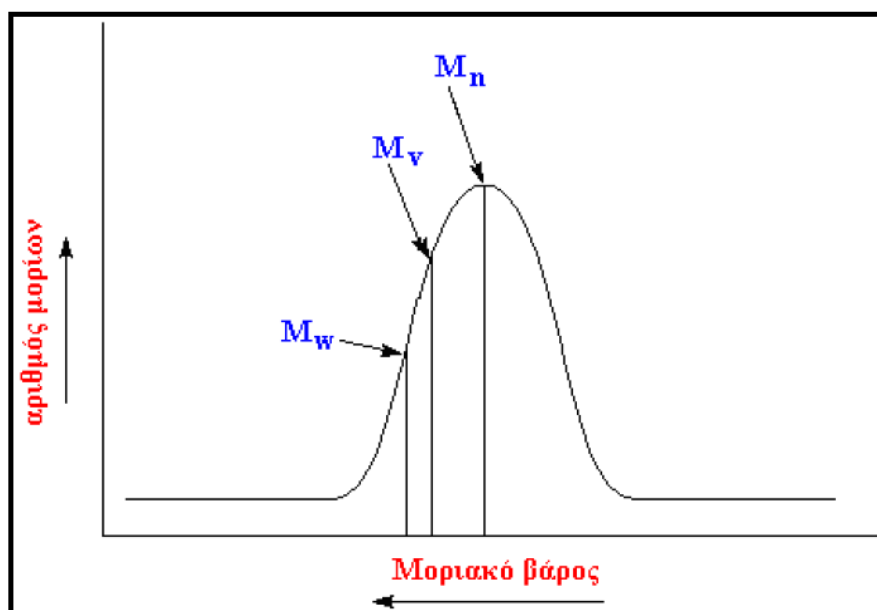
- Το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος (The viscosity Average Molecular Weight)

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \right)^{1/a} \quad (\text{Εξ. 2-3})$$

Όπου:

- f_i ο αριθμός αλυσίδων με μοριακό βάρος M_i
- w_i το κατά βάρος ποσοστό με το οποίο συμμετέχει κάθε κλάσμα μοριακού βάρους M_i
- a σταθερά που εξαρτάται από το σύστημα πολυμερές - διαλύτης.

Η κατανομή του μοριακού βάρους είναι μια καμπύλη μεταβολής σε σύστημα αξόνων, στο οποίο ο άξονας x αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος και ο άξονας y στη ποσότητα πολυμερούς με συγκεκριμένη τιμή μοριακού βάρους. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται συγκριτικά οι σχετικές τιμές των μέσων μοριακών βαρών ^[56].



Σχήμα 2-28: Χαρακτηριστικά Μοριακά βάρη πολυμερών

2.6 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης και Σημείο Τήξης

Τα πολυμερή όπως προαναφέραμε υπάρχουν σε κρυσταλλική, ημικρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Τα κρυσταλλικά και τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, τήκονται σε μία χαρακτηριστική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης των κρυστάλλων τους, T_m .

Τα κρυσταλλικά πολυμερή εκτός από τη θερμοκρασία τήξης T_m παρουσιάζουν και T_g , αλλά αυτή η θερμοκρασία μετάπτωσης είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι κάτω από τους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι ομοιόμορφα κατανομημένα στην κρυσταλλική τους δομή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την ικανότητα των μορίων τους να σχηματίζουν τρισδιάστατες ιεραρχημένες δομές.

Πίνακας 2- 3: Θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων πολυμερών

| ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ | T_g ($^{\circ}\text{C}$) | T_m ($^{\circ}\text{C}$) | ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----------|------------------------------|------------------------------|--|
| HDPE | -100 | 135 | 160-240 |
| LDPE | -100 | 110 | 160-240 |
| PVC | 80 | 240 | 170-200 |
| NYLON-66 | 40 | 265 | 275-290 |

2.7 Πολυμερισμός

2.7.1 Εισαγωγή

Η διεργασία μετατροπής ενός μονομερούς ή μίγματος μονομερών σε πολυμερές καλείται πολυμερισμός. Εάν από τον πολυμερισμό, εκτός από το πολυμερές παράγονται και παραπροϊόντα τότε οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων του πολυμερούς είναι υπόλοιπα των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν. Αντίθετα όταν κατά τον πολυμερισμό δεν παράγονται παραπροϊόντα όπως για παράδειγμα στον πολυμερισμό του αιθυλενίου οι μονομερείς ομάδες ταυτίζονται με τα μονομερή. Τη διαφορά αυτή παρατήρησε για πρώτη φορά ο Carothers ο οποίος το 1929 πρότεινε την κατάταξη των πολυμερών με βάση τη σχέση μονομερούς και μονομερούς ομάδας σε πολυμερή συμπύκνωσης και πολυμερή προσθήκης. Στα πολυμερή συμπύκνωσης οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπήρχαν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν, ενώ στα πολυμερή προσθήκης οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή. Από την άλλη μεριά τα πολυμερή συμπύκνωσης προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης, ενώ τα πολυμερή προσθήκης από αντιδράσεις προσθήκης. Επιπλέον, ο Flory μελετώντας το μηχανισμό των αντιδράσεων πολυμερισμού διαπίστωσε ότι οι πολυμερισμοί μπορούν να ταξινομηθούν σε δυο κατηγορίες:

- Στο σταδιακό πολυμερισμό και
- Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό

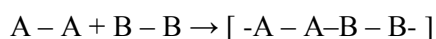
Προκειμένου για το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) που αποτελεί αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας αξίζει να επισημάνουμε ότι είναι προϊόν Αλυσιδωτού Κατιοντικού Πολυμερισμού, ο οποίος στην ουσία είναι πολυμερισμός προσθήκης.

2.7.2 Σταδιακός Πολυμερισμός

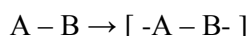
Ο σταδιακός πολυμερισμός γίνεται με αντίδραση μεταξύ δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μιας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή στα μονομερή.

Με βάση το είδος των χρησιμοποιούμενων μονομερών, η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει ως εξής :

i. το ένα μονομερές φέρει αποκλειστικά το ένα είδος δραστικών ομάδων και το άλλο μονομερές φέρει το άλλο είδος, οπότε δύο διαφορετικά μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους:



ii. ένα μονομερές που φέρει διαφορετικές δραστικές ομάδες:



Μια σημαντική κατηγορία αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού αποτελούν οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης. Κατά τις αντιδράσεις αυτές ο σχηματισμός των μακρομορίων γίνεται με αντίδραση διδραστικών ή πολυδραστικών μορίων με απόσπαση μιας μικρού μοριακού βάρους ενώσεως (π.χ. νερό ή αλκοόλη) που προέρχεται από τις δραστικές ομάδες που συμμετέχουν στην αντίδραση. Σημαντικά προϊόντα πολυσυμπύκνωσης είναι οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια.

2.7.3 Αλυσιδωτός Πολυμερισμός

Ο αλυσιδωτός πολυμερισμός ξεκίνησε με την ανακάλυψη ορισμένων καταλυτών, οι οποίοι διευκόλυναν την παραγωγή πολυμερών. Η πρώτη εφαρμογή των καταλυτών αυτών ήταν η παραγωγή πολυαιθυλενίου σε χαμηλή πίεση (1-10 atm) και χαμηλή θερμοκρασία (50°C - 75°C) τα οποία μέχρι τότε παράγονταν με πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες σε πολύ υψηλή πίεση (1500-2000 atm) και υψηλή επίσης θερμοκρασία (\approx 200°C). Το πολυαιθυλένιο αυτό ήταν γραμμικό, κρυσταλλικό με υψηλότερο σημείο τήξης και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το πολυαιθυλένιο που μέχρι τότε παράγονταν και το οποίο παρουσίαζε μικρό ποσοστό κρυσταλλικότητας γιατί ήταν διακλαδωμένο. Ακολούθησε η παραγωγή κρυσταλλικού ισοτακτικού και συνδιοτακτικού πολυπροπυλενίου.

Μετά την ανακάλυψη των καταλυτών αυτών, βρέθηκαν από άλλους ερευνητές και άλλοι καταλύτες με ανάλογες ιδιότητες όπως:

- Καταλύτες οξειδίων μεταβατικών μετάλλων (οξύδιο του χρωμίου ή μολυβδαινίου) .
- Καταλύτες Alfin, οι οποίοι είναι ένα μίγμα μιας αλκοόλης και μιας ολεφίνης.
- Καταλύτες θειικού οξέος-θειϊκού άλατος.
- Μεταλλοκένια του Ζιρκονίου ή Ζιρκοκένια.

Οι πρώτες τρεις κατηγορίες περιλαμβάνουν καταλύτες που είναι συνήθως αδιάλυτοι κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού δηλαδή δεν βρίσκονται στην ίδια φάση με το μονομερές ή το όλο σύστημα και για το λόγο αυτό οι πολυμερισμοί στους οποίους συμμετέχουν εκτός από στερεοκανονικοί είναι γνωστοί και ως πολυμερισμοί ετερογενούς κατάλυσης, ενώ τα μεταλλοκένια είναι διαλυτά στο μέσο πολυμερισμού (ομογενής κατάλυση) .

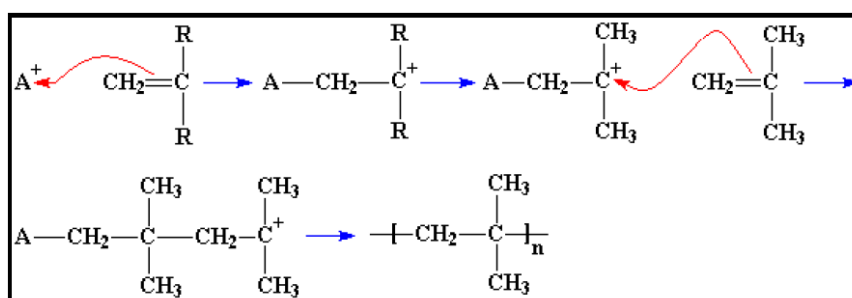
2.7.4 Μηχανισμός Αλυσιδωτού Κατιοντικού Πολυμερισμού Προσθήκης

Στον εν λόγω πολυμερισμό σημειώνεται προσβολή του μονομερούς από ηλεκτρονιόφιλες ουσίες, που προκαλούν διάσπαση του διπλού δεσμού του μονομερούς και την παραγωγή καρβοκατιόντος. Περιλαμβάνει τα τρία στάδια αντίδρασης. Την έναρξη, την πρόοδο και τον τερματισμό ενώ εξελίσσεται ταχύτατα.

- **Έναρξη αντίδρασης**

Για την έναρξη του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται ως διεγέρτες οξέα όπως το θειϊκό (H_2SO_4) ή το φωσφορικό (H_3PO_4)

Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται οξέα κατά Lewis (AlCl_3 , SnCl_4). Κατά την έναρξη της αντίδρασης ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από το διπλό δεσμό έλκεται από το κατιόν/διεγέρτη και εγκαταλείπει το διπλό δεσμό για να σχηματίσει απλό χημικό δεσμό με το διεγέρτη. Ο μηχανισμός αυτός αφήνει ένα από τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού με έλλειμμα ηλεκτρονίων, δηλαδή δημιουργείται ένα νέο κατιόν, το οποίο θα αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο μονομερούς με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που έκανε ο διεγέρτης με το πρώτο μόριο μονομερούς. Και ο μηχανισμός αυτός επαναλαμβάνεται έως ότου σχηματιστεί το επιθυμητό πολυμερές. Στο τέλος της φάση της έναρξης παράγεται ένα καρβοκατιόν.



Σχήμα 2-29: Έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού

- **Πρόοδος αντίδρασης**

Τα παραγόμενα καρβοκατιόντα είναι πολύ ασταθή, διότι το άτομο άνθρακα που περιέχει διαθέτει μόνο 6 ηλεκτρόνια στην εξώτατη στιβάδα του. Συνεπώς, απαιτεί τη συμπλήρωση της εξώτατης στιβάδας με δύο ακόμη ηλεκτρόνια, τα οποία ανευρίσκονται εύκολα στα ζεύγη ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού του μορίου του μονομερούς. Έτσι, το

αντίδρασης πολυμερισμού που θα ακολουθηθεί και τις προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς.

Κατά το σχεδιασμό μιας εγκατάστασης πολυμερισμού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη:

- Η καθαρότητα μονομερούς : Οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στις ακαθαρσίες, για το λόγο αυτό υπάρχουν υψηλές απαιτήσεις για την καθαρότητα του χρησιμοποιούμενου μονομερούς που ανέρχονται στο 99,5%.
- Ο έλεγχος του ιξώδους : Με την αύξηση της μετατροπής παρατηρείται αύξηση του ιξώδους του αντιδρώντος μίγματος πολυμερισμού. Η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από το σύστημα πολυμερισμού, τις συνθήκες της αντίδρασης, το μέσο μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυμερούς, την κατανομή του μοριακού βάρους, και από τη μορφή του μακρομορίου. Το υψηλό ιξώδες δυσκολεύει την ανάδευση και την απαγωγή θερμότητας από το μίγμα της αντίδρασης.
- Ο έλεγχος της θερμοκρασίας : Σχεδόν όλες οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι εξώθερμες και συχνά με υψηλό θερμοτονισμό. Η μεταβαλλόμενη θερμοκρασία πολυμερισμού επηρεάζει την κατανομή των μοριακών βαρών του πολυμερούς. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τρόποι για την απαγωγή της θερμότητας πολυμερισμού, όπως η έντονη ανάδευση, η δημιουργία τυρβώδους ροής, και η ψύξη με επαναροή.
- Ο έλεγχος της πυκνότητας : Κατά τον πολυμερισμό έχουμε γενικά αύξηση της πυκνότητας του συστήματος. Αυτή η μεταβολή μπορεί κάτω από ορισμένες συνθήκες να προκαλέσει πρόβλημα. Συχνά από την καταγραφή της συρρίκνωσης του συστήματος με ειδικά όργανα είναι δυνατή η παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης.
- Οι προδιαγραφές του παραγόμενου πολυμερούς : Κατά την παραγωγή ενός πολυμερούς σε τεχνική κλίμακα δεν είναι πάντα εύκολο να ληφθεί πολυμερές με την επιθυμητή καθαρότητα. Για το λόγο αυτό ακολουθούν διεργασίες απομάκρυνσης μονομερών, oligομερών, υπόλοιπα καταλύτη, διαλυτών κλπ. Επίσης αν υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις για το μοριακό βάρος και την κατανομή του, το ποσοστό διακλαδώσεων, την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς ακολουθούν ειδικές κατεργασίες. Στα περισσότερα πολυμερή μετά από τη διαδικασία πολυμερισμού ακολουθεί σταθεροποίηση, με ειδικά πρόσθετα, έναντι οξειδωτικών μηχανισμών καθώς και από την επίδραση της ακτινοβολίας.

i. Πολυμερισμός μάζας

Κατά την τεχνική αυτή, στον αντιδραστήρα του συστήματος πολυμερισμού χρησιμοποιούνται το μονομερές και μόνο τα απαραίτητα μέσα για την πορεία και τη ρύθμιση της αντίδρασης. Έτσι ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα τελικά προϊόντα. Το μονομερές μπορεί να πολυμερισθεί ως υγρό που είναι η συνηθέστερη περίπτωση ή ως αέριο, ενώ ο πολυμερισμός σε στερεό μονομερές παρουσιάζει περιορισμένο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η τεχνική αυτή εμφανίζει τις μεγαλύτερες δυσκολίες για τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Λόγω της σημαντικής αύξησης του ιξώδους απαιτείται ισχυρή και προσεκτική ανάδευση του συστήματος. Μη προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε τοπικά θερμά σημεία με πολλά ανεπιθύμητα συνεπακόλουθα όπως τη διάσπαση του πολυμερούς, τη διεύρυνση της κατανομής των μοριακών βαρών και σε ακραίες περιπτώσεις, ακόμη και σε καταστροφικά υψηλές επιταχύνσεις της αντίδρασης.

Σε σύγκριση με τις άλλες τεχνικές ο πολυμερισμός μάζας παρουσιάζει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

- Απαιτούνται σχετικά απλές εγκαταστάσεις
- Οι πορείες είναι σχετικά γρήγορες και οδηγούν σε πλήρη μετατροπή
- Το πολυμερές που λαμβάνεται έχει μεγάλη καθαρότητα

Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί σε περιπτώσεις σταδιακού καθώς επίσης και αλυσωτού πολυμερισμού.

ii. Πολυμερισμός διαλύματος

Στην τεχνική αυτή για τον πολυμερισμό του μονομερούς, εκτός από τα απαραίτητα μέσα για τη διεξαγωγή του (π.χ. διεγέρτης) χρησιμοποιείται και διαλύτης. Όταν το μονομερές είναι υγρό, στις συνθήκες της αντίδρασης, τα δύο υγρά πρέπει να είναι πλήρως αναμίξιμα και το σύστημα μονοφασικό. Όταν το μονομερές είναι αέριο, υπάρχει μια ορισμένη διαλυτότητα στο διαλύτη, το σύστημα είναι διφασικό και η αντίδραση προχωρά στην υγρή φάση.

Στην περίπτωση αυτή η αύξηση του ιξώδους είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τον πολυμερισμό μάζας και η απαγωγή θερμότητας γίνεται ευκολότερα.

Ανάλογα με τη διαλυτότητα του παραγόμενου πολυμερούς στο διαλύτη του μονομερούς, διακρίνουμε τις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Τυπικούς πολυμερισμούς διαλύματος (το πολυμερές είναι διαλυτό από το διαλύτη του μονομερούς)

- Πολυμερισμοί με καταβύθιση (το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο διαλύτη του μονομερούς και έτσι αποβάλλεται κατά τον πολυμερισμό)
- Πολυμερισμοί διασποράς σε οργανική φάση (βασίζεται στην παρουσία κατάλληλων μέσων διασποράς τα οποία εμποδίζουν τη συσσωμάτωση και οδηγούν στην παραγωγή πολυμερούς με μορφή λεπτής και σταθερής διασποράς στο διαλύτη).

iii. Πολυμερισμός Αιωρήματος

Κατά την τεχνική αυτή ο πολυμερισμός διεξάγεται σε ένα διαφασικό σύστημα υγρών, στο οποίο το μονομερές φέρεται σε διάσπαρτη φάση με τη μορφή σταγονιδίων. Η φάση διασποράς δεν πρέπει να είναι διαλύτης ούτε του μονομερούς ούτε του πολυμερούς. Στις περισσότερες των περιπτώσεων η φάση διασποράς είναι το νερό, το οποίο καθίσταται το μέσο μεταφοράς θερμότητας και καθώς είναι η συνεχής φάση, το ιξώδες του όλου συστήματος αλλάζει ελάχιστα με την πρόοδο της αντίδρασης. Το μέγεθος των αιωρούμενων σταγόνων είναι της τάξης των 10-1000 μm σε διάμετρο. Οι χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες πρέπει να είναι διαλυτοί στο μονομερές ενώ το παραγόμενο πολυμερές λαμβάνεται ως στερεή διάσπαρτη φάση. Ο πολυμερισμός γίνεται στις σταγόνες του μονομερούς με τα χαρακτηριστικά ενός πολυμερισμού μάζας. Καθώς οι αιωρούμενες σταγόνες είναι πολύ μικρές, είναι ανεχτές πολύ υψηλές ταχύτητες πολυμερισμού χωρίς τον κίνδυνο βρασμού του πολυμερούς.

iv. Πολυμερισμός Γαλακτώματος

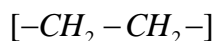
Ο πολυμερισμός γαλακτώματος διεξάγεται σε ένα διαφασικό σύστημα όπου το μονομερές διασπείρεται με μορφή γαλακτώματος σε μια υδατική φάση. Είναι μια ενδιαφέρουσα τεχνική για τη διεξαγωγή ορισμένων αλυσωτών πολυμερισμών με ελεύθερες ρίζες. Το τελικό προϊόν είναι ένα σταθερό γαλάκτωμα πολυμερούς στο νερό, το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει ή απαιτεί διαχωρισμό για την παραλαβή του πολυμερούς.

Πλαστικά χρώματα, βερνίκια και επικαλυπτικά μπορεί να είναι προϊόντα πολυμερισμού γαλακτώματος.

Τα κύρια συστατικά ενός συστήματος πολυμερισμού γαλακτώματος είναι:

- το μονομερές
- το μέσο διασποράς (συνήθως το νερό)
- ο γαλακτωματοποιητής και
- ο υδατοδιαλυτός διεγέρτης ^[62]

2.7.6 Πολυμερή Αλυσιδωτού Πολυμερισμού - Πολυαιθυλένια



Το πολυαιθυλένιο, το θερμοπλαστικό πολυμερές με το μεγαλύτερο όγκο παραγωγής παγκοσμίως, διατίθεται στην αγορά σε μια μεγάλη ποικιλία τύπων, που ο καθένας, εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων, προορίζεται για κάποια άλλη εφαρμογή. Η διαφορετικότητα των πολυαιθυλενίων οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου, ή στην παρουσία μέσα στην μακρομοριακή αλυσίδα μικρής ποσότητας κάποιου άλλου μονομερούς. Το πρώτο πολυαιθυλένιο που παρασκευάστηκε ήταν ουσιαστικά ένα ολιγομερές εξαιτίας της δυσκολίας πολυμερισμού του μονομερούς αιθυλενίου. Έτσι για την παραγωγή PE μεγάλου μοριακού βάρους χρειάστηκε να χρησιμοποιηθούν υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.



Σχήμα 2-31: Διακλαδωμένο Πολυαιθυλένιο

Το PE που παρασκευάστηκε με τον τρόπο αυτό είχε στις μακρομοριακές αλυσίδες μεγάλους κλάδους. Ήταν δηλαδή διακλαδωμένο. Οι μεγάλες διακλαδώσεις εμποδίζουν την κρυστάλλωσή του και το PE αυτό εμφανίζει χαμηλή πυκνότητα. Για αυτό και ονομάστηκε πολυαιθυλένιο υψηλής πίεσης ή χαμηλής πυκνότητας (Low Density Polyethylene, LDPE).

Αργότερα με τη χρήση των καταλυτών Ziegler Natta παρασκευάστηκε PE σε χαμηλή πίεση και όχι διακλαδωμένο και συνεπώς με μεγαλύτερη πυκνότητα. Το PE αυτό ονομάστηκε πολυαιθυλένιο χαμηλής πίεσης ή υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HDPE).



Σχήμα 2-32: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE

Πρόσφατα ένα άλλο PE με πολλούς αλλά μικρούς κλάδους στις μακρομοριακές του αλυσίδες, συνεπώς και αυτό γραμμικό, βρήκε ευρεία εφαρμογή.

Το PE αυτό χαρακτηρίστηκε ως γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE).



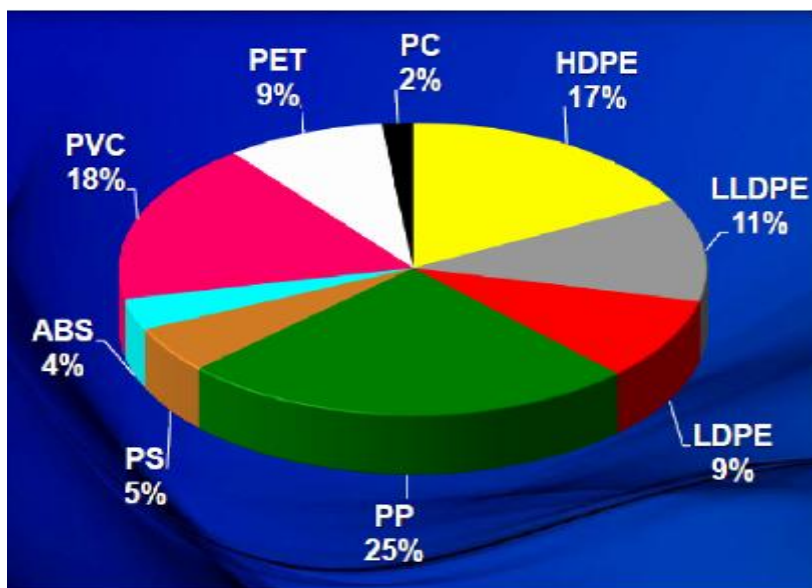
Σχήμα 2-33: Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLDPE

2.7.7 Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας (High Density Polyethylene - HDPE)

Το πολυαιθυλένιο υψηλής παράγεται με τρεις διαφορετικές διεργασίες, σε αιώρημα, σε αέρια φάση ή ακόμη και σε διάλυμα.

Το αιθυλένιο εισάγεται στον αντιδραστήρα με το καταλυτικό σύστημα και η εξώθερμη αντίδραση ελέγχεται με την παρουσία κάποιου υδρογονάνθρακα και υδρογόνου με το οποίο επιτυγχάνουμε το επιθυμητό μοριακό βάρος. Δύο κατηγορίες καταλυτών χρησιμοποιούνται συνήθως. Καταλύτες τύπου Philips (οξειδία χρωμίου) ή Z-N. Με τους πρώτους επιτυγχάνεται μεσαία έως ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, ενώ με τους Z-N στενή κατανομή. Το HDPE είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές μη πολικό, με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας, γαλακτώδες στην εμφάνιση με εξαιρετική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Η πυκνότητά του είναι πάνω από $0,940 \text{ g/cm}^3$. Μορφοποιείται με μια πληθώρα διεργασιών όπως η εξώθηση, τη θερμομόρφωση, η εμφύσηση, η έγχυση, η περιστροφική μορφοποίηση και η εκβολή. Από το HDPE παράγονται παντός είδους δοχεία για απορρυπαντικά, ορυκτέλαια και άλλα χημικά, σωλήνες και διάφορα δοχεία, ακόμη και βαρέλια. Συνήθως το μοριακό βάρος του HDPE κυμαίνεται από 40.000-200.000. Όταν αυτό πάρει τιμές 200.000-500.000 τότε αναφερόμαστε για μια ομάδα μέσα στην οικογένεια των πολυαιθυλενίων γνωστών ως υψηλού μοριακού βάρους-υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (High Molecular-High Density Polyethylene, HMW-HDPE). Το PE αυτό κυρίως χρησιμοποιείται σε σωλήνες υψηλής πίεσης [5].

Γενικότερα, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα που ακολουθεί^[41], το HDPE αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερή παγκοσμίως



Σχήμα 2-34: Διάγραμμα πίτας που δείχνει τη χρήση των πολυμερών παγκοσμίως για το 2012.

Μια άλλη κατηγορία PE, το Υπερύψηλου μοριακού βάρους PE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) διαθέτει πολυμερικές αλυσίδες 10-20 φορές μεγαλύτερες από αυτές του HDPE. Οι πολύ μακριές αλυσίδες δίνουν ιδιαίτερες ιδιότητες στο πολυμερικό αυτό υλικό όπως, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, αντοχή στην τριβή κ.α. Το UHMW-PE θερμαινόμενο πάνω από το σημείο τήξης γίνεται διαυγές, δηλαδή τήκεται, αλλά το υλικό δεν ρέει, άρα δεν μορφοποιείται με τις συνήθεις διεργασίες μορφοποίησης όπως εξώθηση, έγχυση κ.α. Σήμερα, διατίθεται στην αγορά PE με μοριακό βάρος από 2.000.000-6.000.000. Βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα μηχανολογικά εξαρτήματα καθώς επίσης σε σχοινιά για σκάφη και ενισχυτικό πρόσθετο σε σύνθετα υλικά ^[25].

3 Εκβολή

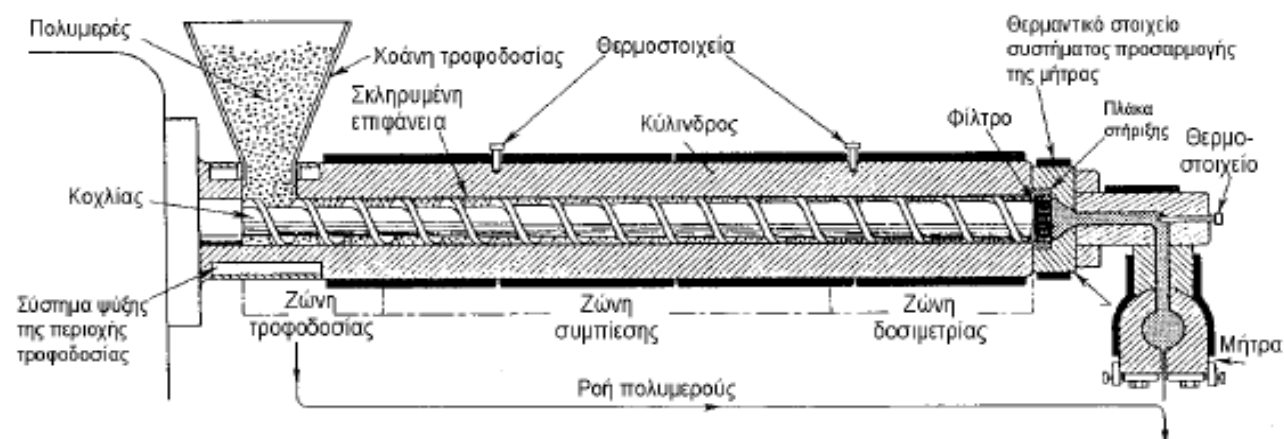
3.1 Εισαγωγή

Η εκβολή αποτελεί μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές τόσο για τη μορφοποίηση όσο και για την ανάμειξη πολυμερών. Περίπου το 60% των πλαστικών παγκοσμίως μορφοποιούνται με τη μέθοδο αυτή. Στα προϊόντα που μορφοποιούνται με εκβολή ανήκουν οι σωλήνες, ράβδοι, προφίλ (όπως πλαίσια σε παράθυρα), φιλμ, ίνες, μονωμένα καλώδια για ηλεκτρικές εφαρμογές.

Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίσταται στη μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείται με ομοιόμορφο ρυθμό σε μια μήτρα. Διακρίνουμε συστήματα εκβολής ενός κοχλία και δύο κοχλίων.

3.2 Διάταξη Εκβολέα

Ο εκβολέας είναι η μονάδα παροχής τήγματος. Παρέχει τήγμα του πολυμερούς σε ομοιόμορφη θερμοκρασία και σύσταση με σταθερό και ελεγχόμενο ρυθμό. Οι μηχανές αυτές εξελίχθηκαν, από τις πρώτες διατάξεις που κάποτε μετέτρεψαν τους εκβολείς ελαστικών, στις σύνθετες μονάδες παραγωγής που χρησιμοποιούνται τώρα. Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενοι εκβολείς είναι μονοκόχλιοι. Οι μηχανές με δύο ή πολλαπλούς κοχλίες είναι πιο πρόσφατη εξέλιξη. Επίσης υπάρχουν εκβολείς για πιο ειδικές εφαρμογές όπως ο εκβολέας ελαστικού τήγματος



Σχήμα 3-1: Κύρια τμήματα εκβολέα

Η λειτουργία των περισσότερων εκβολέων γίνεται με την κάθοδο των πολυμερών υπό μορφή κόκκων ή σκόνης από τη χοάνη τροφοδοσίας στο άνοιγμα μεταξύ του περιστρεφόμενου κοχλία και του θερμαινόμενου κυλίνδρου. Το πολυμερές μεταφέρεται προς

τα εμπρός, συμπιέζεται και τήκεται και τελικά υπό μορφή τήγματος περνά μέσα από τη μήτρα εκβολής όπου παίρνει το κατάλληλο σχήμα προτού εξέλθει και στερεοποιηθεί με ψύξη στην ατμόσφαιρα.

Ο κοχλίας περιστρέφεται από το σύστημα μετάδοσης κίνησης που αποτελείται από έναν κινητήρα και ένα κιβώτιο ταχυτήτων για τον έλεγχο των στροφών του κοχλίου. Το σύστημα μετάδοσης κίνησης εξασφαλίζει τις απαιτήσεις της διάταξης σε μηχανική ενέργεια. Η απαιτούμενη μηχανική ενέργεια μιας διάταξης εκβολής αυξάνεται όταν:

- Αυξάνεται η ογκομετρική παροχή εξόδου
- Αυξάνεται η διάμετρος του κυλινδρικού σώματος
- Αυξάνεται το μήκος του κοχλίου και
- Απαιτείται υψηλή ογκομετρική παροχή εξόδου σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι απαιτήσεις σε μηχανική ενέργεια επίσης εξαρτώνται από τον τύπο της πολυμερικής ρητίνης και το σχεδιασμό της μήτρας. Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας αποτελείται από θερμαντικά στοιχεία ηλεκτρικής αντίστασης, σύστημα ψύξης στην περιοχή της τροφοδοσίας και έναν αριθμό θερμοστοιχείων. Τα θερμοστοιχεία είναι συνδεδεμένα με τους ρυθμιστές θερμοκρασίας οι οποίοι ενεργοποιούν τα θερμαντικά ή ψυκτικά στοιχεία ώστε να διατηρηθεί το επιθυμητό θερμοκρασιακό προφίλ του εκβολέα. Κατά την περιστροφή του ο κοχλίας δέχεται μια ώθηση από το πολυμερικό τήγμα προς το πίσω μέρος του εκβολέα. Για το λόγο αυτό υπάρχουν τα έδρανα αντίθλιψης που λειτουργούν για την απόσβεση αυτής της δράσης. Το κύριο σώμα της διάταξης εκβολής αποτελείται από τον κύλινδρο και τον κοχλίο.

Ο κύλινδρος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η εσωτερική επιφάνεια είναι ειδικά επεξεργασμένη για να έχει αντίσταση στην τριβή και στη διάβρωση. Η εσωτερική διάμετρος του κυλίνδρου είναι μια σημαντική παράμετρος που καθορίζει το μέγεθος και τη δυναμικότητα του εκβολέα. Με τη βοήθεια του ηλεκτροκινητήρα (motor) ο κοχλίας περιστρέφεται αξονικά μέσα στον κύλινδρο, προωθώντας το πολυμερές που τροφοδοτείται μέσω της χοάνης τροφοδοσίας.

Κατά τη διαδρομή προς την έξοδο το προϊόν τήκεται, συμπιέζεται και εξέρχεται μέσω της μήτρας εκβολής. Μετά την έξοδο από τον εκβολέα, το μορφοποιημένο πολυμερές πρέπει να σταθεροποιηθεί.

Η τήξη συντελείται από τους ακόλουθους μηχανισμούς:

- Με τη μεταφορά θερμότητας από τα θερμαντικά στοιχεία
- Με την διάτμηση η οποία προκαλείται από την κίνηση του κοχλίου^[62].

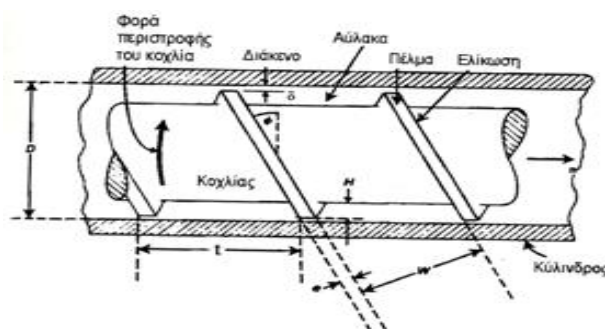
3.3 Εξοπλισμός Εκβολέα

3.3.1 Κοχλίας

Ο κοχλίας εκτελεί σημαντικές λειτουργίες όπως:

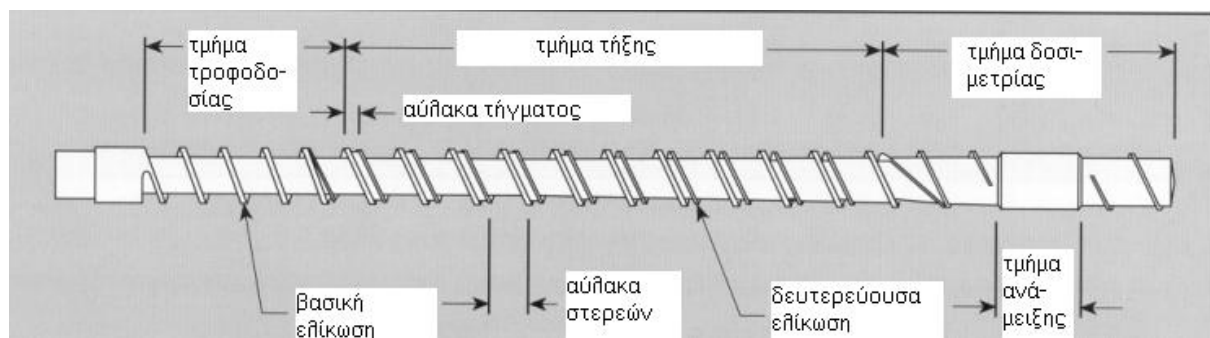
- Η μεταφορά ρητίνης μέσα στον εκβολέα
- Η μετάδοση της μηχανικής ενέργειας η οποία αποτελεί τμήμα της διαδικασίας τήξης
- Η ανάμειξη των διαφορετικών πρώτων υλών
- Η ανάπτυξη πίεσης στον εκβολέα έτσι ώστε η ρητίνη να εξωθηθεί στη μήτρα

Μια σημαντική παράμετρος η οποία συνδέεται με τον κοχλία είναι ο αδιάστατος λόγος L/D , όπου L το μήκος του κοχλία και D η διάμετρος του. Για τα θερμοπλαστικά ο λόγος αυτός κυμαίνεται συνήθως από 16:1 μέχρι 32:1, ενώ για τα ελαστομερή είναι πολύ μικρότερος και κυμαίνεται μεταξύ 4:1 μέχρι 7:1. Η διάμετρος του κοχλία ποικίλει, με τις τιμές κάτω των 20 mm για τους εργαστηριακούς εκβολείς, ενώ στους βιομηχανικούς εκβολείς η διάμετρος φθάνει τα 750 mm. Γενικά όσο αυξάνει το μήκος του κοχλία τόσο αυξάνει η απόδοση της εγκατάστασης ανά μονάδα καταναλισκόμενης ισχύος, καθώς και η ομοιομορφία του τήγματος και η ακρίβεια των διαστάσεων του εξερχόμενου προϊόντος. Η γωνία που σχηματίζει η έλικα με έναν άξονα κάθετο προς τον κοχλία ονομάζεται γωνία ελίκωσης (φ). Σε πολλούς κοχλίες η ελίκωση προχωρεί σε μια στροφή σε μήκος ίσο προς τη διάμετρό του (τετραγωνικού βήματος). Αυτό αντιστοιχεί σε γωνία ελίκωσης ίση προς 17.65° . Το διάστημα κατά το οποίο προχωρεί η ελίκωση σε μια πλήρη περιστροφή ονομάζεται "βήμα" (t). Το πέλμα της ελίκωσης είναι η επιφάνεια της που είναι στραμμένη προς το σώμα του συστήματος του εκβολέα. Το πλάτος του πέλματος και το διάκενο μεταξύ πέλματος και κυλίνδρου συμβολίζονται σαν e και δ αντίστοιχα. Το δ είναι τόσο μικρό ώστε οι διάμετροι σώματος και κοχλία μπορούν να θεωρηθούν ότι ταυτίζονται στις περισσότερες εφαρμογές. Το διάκενο που υπάρχει μεταξύ των σπειρών της ελίκωσης ονομάζεται αύλακα. Το πλάτος της αύλακας παρίσταται με w ενώ το ύψος του με h .



Σχήμα 3-2: Λεπτομέρειες της γεωμετρίας του κοχλία

Στο δοσιμετρικό κοχλία ενός εκβολέα διακρίνουμε τρία τμήματα: το τμήμα τροφοδοσίας, το τμήμα συμπίεσης ή τήξης και το τμήμα δοσιμετρίας. Η ακριβής λειτουργία των τμημάτων αυτών αναλύεται παρακάτω.



Σχήμα 3-3: Τμήματα δοσιμετρικού κοχλία

- **Τμήμα Τροφοδοσίας**

Η λειτουργία του τμήματος αυτού έχει ως σκοπό την προθέρμανση του πολυμερούς και την μεταφορά του στο επόμενο τμήμα. Το τμήμα τροφοδοσίας χαρακτηρίζεται από σταθερό και σχετικά μεγάλο βάθος αύλακος. Προσοχή πρέπει να δοθεί ώστε το υλικό να μην υπερθερμανθεί πολύ γρήγορα γιατί στην περίπτωση αυτή η ρητίνη θα κολλήσει στον κοχλία και απλώς θα περιστρέφεται χωρίς να μεταφέρεται στο επόμενο τμήμα. Το τμήμα αυτό σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να έχει τη μεγαλύτερη δυνατότητα μεταφοράς στα επόμενα τμήματα του κοχλία και να μην παρουσιασθεί έλλειψη του υλικού.

- **Τμήμα Συμπίεσης ή Τήξης**

Κατά μήκος του τμήματος αυτού το βάθος της αύλακας του κοχλία μειώνεται βαθμιαία, με αποτέλεσμα το τήγμα να συμπιέζεται και να εξαναγκάζεται ο εγκλωβισμένος από το πλαστικό αέρας και άλλες πτητικές ουσίες να εξέλθουν από το πολυμερές.

- **Τμήμα Δοσιμετρίας**

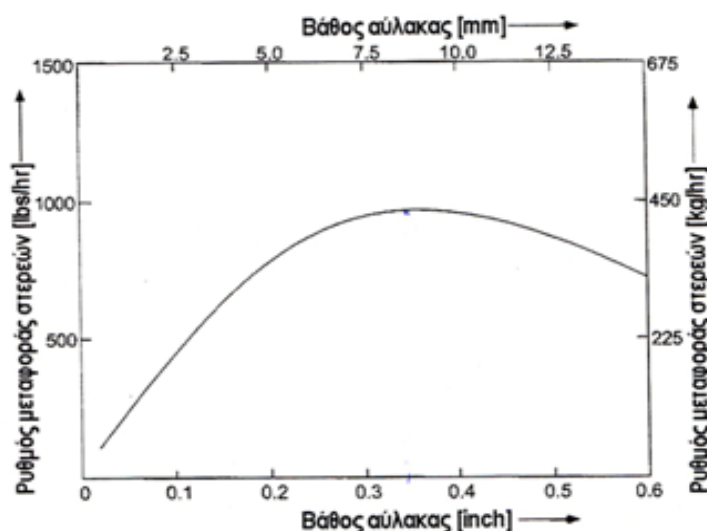
Στο τμήμα αυτό ο κοχλίας χαρακτηρίζεται από σταθερό και πολύ μικρό βάθος αύλακος. Το μικρό βάθος αύλακος επιφέρει την ανάπτυξη υψηλών διατμητικών τάσεων στην ρητίνη με αποτέλεσμα την ολοκλήρωση της τήξης του πολυμερούς. Η ανάπτυξη υψηλών διατμηματικών τάσεων στο τμήμα αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη πίεσης στο πολυμερικό τήγμα ούτως ώστε να εξωθηθεί προς την έξοδο του εκβολέα. Το τήγμα ομογενοποιείται και με μοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση οδηγείται με σταθερή παροχή στην μήτρα εκβολής. Η συμπίεση του πολυμερούς οφείλεται στην προοδευτική μείωση στο βάθος αύλακος του κοχλία κατά μήκος του εκβολέα. Μια σημαντική παράμετρος ενός συστήματος εκβολής είναι ο λόγος συμπίεσης, που ορίζεται ως ο λόγος του βάθους της αύλακος στο τμήμα τροφοδοσίας προς το βάθος της αύλακος στο τμήμα δοσιμετρίας .

Βασική απαίτηση για ένα σωστά σχεδιασμένο κοχλία, είναι η διατήρηση σταθερού ρυθμού εξόδου του υλικού, εφ' όσον και ο χαρακτηρισμός του είναι «δοσιμετρικός κοχλίας».

Η δύναμη τριβής με τα τοιχώματα του κυλίνδρου προστατεύει τα σωματίδια από την ελεύθερη περιστροφή τους με την περιστροφή του κοχλία και επομένως αποτελεί δύναμη προώθησης των στερεών σωματιδίων προς την έξοδο. Η δύναμη τριβής με την επιφάνεια του κοχλία ευνοεί τη περιστροφή των σωματιδίων και κατά συνέπεια αποτελεί επιβραδυντική δύναμη στην αξονική μετακίνηση των σωματιδίων. Επομένως στην περίπτωση που η δύναμη τριβής στην επιφάνεια του κυλίνδρου είναι μηδενική, δεν συμβαίνει αξονική μετατόπιση του υλικού προς την έξοδο του εκβολέα. Αντίθετα όταν η δύναμη τριβής στον κοχλία είναι μηδενική έχουμε τη μέγιστη αξονική μετατόπιση των σωματιδίων. Για το λόγο αυτό οι κοχλίες έχουν γυαλισμένες επιφάνειες ενώ τα τοιχώματα των κυλίνδρων φέρουν αυλακώσεις για την σκόπιμη αύξηση της τραχύτητας.

Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός μεταφοράς των στερεών σωματιδίων εξαρτάται από το βάθος της αύλακος του κοχλία. Για την περιοχή μικρών τιμών, ο ρυθμός μεταφοράς των σωματιδίων αυξάνει με την αύξηση του βάθους αύλακος. Εντούτοις, με περαιτέρω αύξηση του βάθους ο ρυθμός μεταφοράς φτάνει σε μια μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται (Σχήμα 3-4). Αναλυτικότερα, αν αυξηθεί το βάθος της αύλακος θα αυξηθούν οι δυνάμεις τριβής στον κοχλία ενώ δεν θα επηρεασθούν οι δυνάμεις που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του κυλίνδρου.

Επομένως η δύναμη επιβράδυνσης θα αυξηθεί ενώ η δύναμη προώθησης μένει ίδια γεγονός που οδηγεί στη μείωση του ρυθμού μεταφοράς των στερεών. Ο συντελεστής τριβής επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και επομένως οποιαδήποτε θερμοκρασιακή αλλαγή στον κοχλία ή στον κύλινδρο θα επηρεάσει αντίστοιχα και τις τιμές του συντελεστή τριβής.



Σχήμα 3-4: Μεταφορά στερεών συναρτήσει του βάθους αύλακος για εκβολέα μήκους 75 mm και ταχύτητα περιστροφής 100 rpm.

Έχουν προταθεί εξισώσεις που περιγράφουν την τροφοδοσία στερεών κόκκων σε κοχλίες εκβολέων, απ' όπου εξάγονται τα ακόλουθα υψίστης σημασίας συμπεράσματα:

- Όσο μικρότερη είναι η τριβή μεταξύ κοχλία και κόκκων τόσο ταχύτερη είναι η προώθηση τους.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η τριβή μεταξύ κόκκων και σώματος του εκβολέα τόσο ταχύτερη είναι η μεταφορά τους.
- Η αύξηση στο βάθος άυλακος αυξάνει την εγκάρσια επιφάνεια της και επιφέρει αύξηση στο ρυθμό μεταφοράς των σωματιδίων^[62].

Κύλινδρος εκβολέα

Η εσωτερική κυλινδρική επιφάνεια του σώματος ενός εκβολέα αποτελεί αφ' ενός μια επιφάνεια για ανάπτυξη διάτμησης και αφ' ετέρου για μετάδοση θερμότητας. Ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο (L/D) είναι μια σημαντική παράμετρος σχεδιασμού. Σαν μήκος θεωρείται το ενεργό, δηλαδή, η απόσταση από το χωνί τροφοδοσίας μέχρι το φίλτρο, ενώ σαν διάμετρος θεωρείται η εσωτερική διάμετρος του κυλίνδρου. Ο λόγος L/D είναι ενδεικτικός της διατιθέμενης επιφάνειας για εναλλαγή θερμότητας και ανάμειξης που πρέπει να υποστεί το πολυμερές. Οι συνηθισμένοι λόγοι L/D σε εκβολείς για θερμοπλαστικά υλικά κυμαίνονται από 16/1 μέχρι 24/1. Το σώμα ενός εκβολέα μπορεί να θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις ή με επαγωγικό ρεύμα, είναι όμως δυνατό να θερμαίνεται και μέσω κελύφους που κυκλοφορεί λάδι ή άλλο θερμαντικό ρευστό. Η ηλεκτρική θέρμανση έχει το πλεονέκτημα της γρήγορης απόκρισης, του θερμοκρασιακού ελέγχου κατά ζώνες και δεν συνεπάγεται περιορισμούς ως προς το ύψος της επιθυμητής θερμοκρασίας όπως συμβαίνει με το ρευστό. Επιπλέον τα ηλεκτρικά στοιχεία θέρμανσης μπορούν να κατασκευασθούν σε μεγάλη ποικιλία μεγεθών, σχημάτων και ηλεκτρικής ισχύος.

Οι εκβολείς που θερμαίνονται με ηλεκτρικά στοιχεία μπορούν να ψύχονται με κυκλοφορία αέρα ή νερού. Η απομάκρυνση θερμότητας είναι βασική απαίτηση, όταν υπάρχουν κίνδυνοι από την υπερθέρμανση της ρητίνης λόγω τριβών. Οι μηχανές με μεγαλύτερο μήκος έχουν και μεγαλύτερη επιφάνεια ανταλλαγής θερμότητας και προτιμώνται για πιο δύστηκτα πολυμερή. Στους περισσότερους κυλίνδρους ανοίγονται κάθετες οπές για θερμοστοιχεία που ανιχνεύουν και ελέγχουν τη θερμοκρασία τους. Στις σύγχρονες μηχανές οι κύλινδροι είναι εξοπλισμένοι με έναν αεραγωγό για να εξαερίζεται το πολυμερές. Ο αεραγωγός μπορεί να ταπώνεται όταν ο εξαερισμός δεν είναι απαραίτητος.

Ζώνη κυλίνδρου με αυλακώσεις

Η μεταφορά των στερεών σωματιδίων μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της τραχύτητας της εσωτερικής επιφάνειας του κυλίνδρου. Η απαίτηση για μεγάλο συντελεστή

τριβής οδήγησε στη δημιουργία αυλακώσεων, με κατάλληλη μηχανουργική κατεργασία, στα τοιχώματα του κυλίνδρου. Διαπιστώθηκε δε ότι η δημιουργία αυλακώσεων στα τοιχώματα του κυλίνδρου:

- Βελτιώνει την ογκομετρική παροχή εξόδου του εκβολέα
- Βελτιώνει τη σταθερότητα της διεργασίας εκβολής
- Μειώνει την ευαισθησία της ογκομετρικής παροχής στις μεταβολές της πίεσης
- Συνδράμει στην επεξεργασία πολυμερών πολύ υψηλού μοριακού βάρους

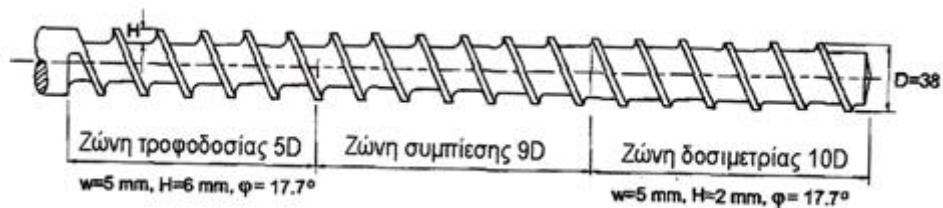
Το μήκος του κυλίνδρου που φέρει αυλακώσεις εκτείνεται από $3D-5D$ από την είσοδο της τροφοδοσίας. Το βάθος των αυλακώσεων μειώνεται γραμμικά και μηδενίζεται στο τέλος της ζώνης. Για να αποφευχθεί η απότομη ανάπτυξη θερμότητας λόγω τριβής στη ζώνη αυτή είναι απαραίτητο να υπάρχει στην επιφάνεια του κυλίνδρου σύστημα ψύξης. Τέλος, στα μειονεκτήματα της χρήσης κυλίνδρων με αυλακώσεις συγκαταλέγονται η ανάπτυξη υψηλών τάσεων και φθοράς λόγω τριβής όπως επίσης και η συσσώρευση υλικού στις αυλακώσεις .

3.3.2 Τύποι Κοχλιών

Τα γενικά χαρακτηριστικά ενός τυπικού κοχλία είναι τα εξής:

Πίνακας 3-1: Χαρακτηριστικά τυπικού κοχλία

| | |
|------------------------------------|--|
| ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΜΗΚΟΣ | 20D – 30D |
| ΜΗΚΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ | 4D – 8D |
| ΜΗΚΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΔΟΣΙΜΕΤΡΙΑΣ | 6D -10D |
| ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΑΡΑΛΛΗΛΩΝ ΕΛΙΚΩΣΕΩΝ | 1 |
| ΒΗΜΑ ΚΟΧΛΙΑ | 1D (γωνία ελίκωσης $\varphi=17,66^\circ$) |
| ΠΛΑΤΟΣ ΑΥΛΑΚΟΣ | 0.1D |
| ΒΑΘΟΣ ΑΥΛΑΚΟΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑΣ | 0.15D-0.20D |
| ΛΟΓΟΣ ΒΑΘΟΥΣ ΑΥΛΑΚΟΣ | 2-4 |



Σχήμα 3-5: Τυπικός κοχλίας εκβολέα

Ο τυπικός κοχλίας έχει αναπτυχθεί τις τελευταίες δεκαετίες κυρίως με εμπειρικό τρόπο και έχει διαπιστωθεί ότι λειτουργεί πολύ καλά με πολλούς και διαφορετικούς τύπους πολυμερών. Για να ικανοποιούνται όσο το δυνατόν πληρέστερα οι συγκεκριμένες απαιτήσεις κάθε διεργασίας εκβολής έχει γίνει μια σειρά από τροποποιήσεις στο σχεδιασμό της γεωμετρίας του κοχλίας^[62].

3.3.3 Τροποποιήσεις βασικού κοχλία

A. Κοχλίας με πρόσθετη έλικα

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται ο τυπικός κοχλίας με μια επιπλέον έλικα στη ζώνη τροφοδοσίας. Η πρόσθετη έλικα έχει ως σκοπό να εξομαλύνει τη διακύμανση στην πίεση που προκαλείται από τη διακοπή στην ελεύθερη ροή του υλικού που εισάγεται από τη χοάνη τροφοδοσίας σε κάθε περιστροφή του κοχλία.



Σχήμα 3-6: Τυπικός κοχλίας με επιπλέον έλικα στη ζώνη τροφοδοσίας

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα στη γεωμετρία της διπλής έλικας είναι ότι εξισορροπούνται καλύτερα οι δυνάμεις που ασκούνται στον κοχλία, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η πιθανότητα εκτροπής του κοχλία. Από την άλλη μεριά όμως η επιπλέον έλικα μειώνει την εγκάρσια επιφάνεια της αύλακας ενώ αυξάνει την επιφάνεια επαφής μεταξύ της κλίνης των στερεών σωματιδίων του πολυμερούς και του κοχλία^[62].

B. Απαεριούμενος κοχλίας

Ο απαεριούμενος κοχλίας είναι μια διάταξη που επιτρέπει τη συνεχή απαερίωση του τήγματος πριν την εξώθησή του στη μήτρα. Η απαερίωση είναι πολύ σημαντική ιδιαίτερα στις περιπτώσεις των υγροσκοπικών πολυμερών καθώς και στις ακόλουθες εφαρμογές:

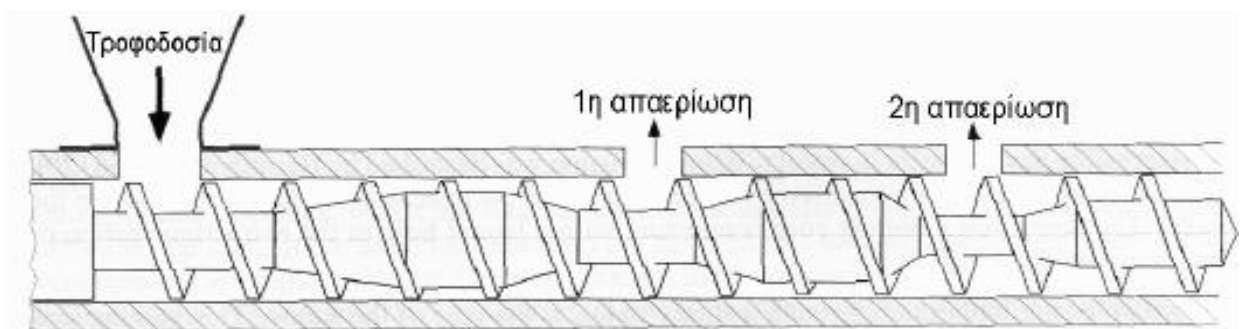
- Απομάκρυνση ολιγομερών και μονομερών κατά την παραγωγή πολυμερών

- Απομάκρυνση παραπροϊόντων αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης (νερό, μεθανόλη) και ολιγομερών από πολυεστέρες και νάυλον
- Απομάκρυνση του αέρα από τα ενισχυμένα πολυμερή
- Απομάκρυνση από το μέσο διασποράς σε πολυμερισμούς διαλύματος, αιωρήματος και γαλακτώματος
- Απομάκρυνση πτητικών ουσιών κατά την ανάμιξη πολυμερών-πρόσθετων.
- Απομάκρυνση υγρασίας από υδροσκοπικά πολυμερή.

Ο απαεριούμενος κοχλίας αποτελείται από δύο βαθμίδες η οποίες χωρίζονται από την περιοχή απαερίωσης. Στην πρώτη βαθμίδα το πολυμερές παραλαμβάνεται από τη ζώνη τροφοδοσίας, τήκεται, συμπιέζεται και ομογενοποιείται. Στη συνέχεια το πολυμερές περνά από τη ζώνη αποσυμπίεσης όπου η πίεση μειώνεται στην ατμοσφαιρική. Η αποσυμπίεση επιτρέπει και την απομάκρυνση των πτητικών απαερίων μέσω μιας ειδικής εξόδου απαερίωσης που υπάρχει στον κύλινδρο. Το απαεριωμένο τήγμα στη συνέχεια προωθείται προς τη δεύτερη βαθμίδα όπου υπάρχει δεύτερη ζώνη συμπίεσης και ακολουθεί δεύτερη ζώνη δοσιμετρίας όπου το τήγμα ομογενοποιείται και εξωθείται στη μήτρα εκβολής.

Η διαδικασία απαερίωσης ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από τη διάχυση και όπως είναι γνωστό ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όταν το πολυμερές βρίσκεται κάτω από το σημείο τήξης, η διάχυση γίνεται με πολύ αργό ρυθμό. Για το λόγο αυτό πρέπει το πολυμερές να γίνει τήγμα, οπότε η απαερίωση είναι πιο αποτελεσματική και ενισχύεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του τήγματος.

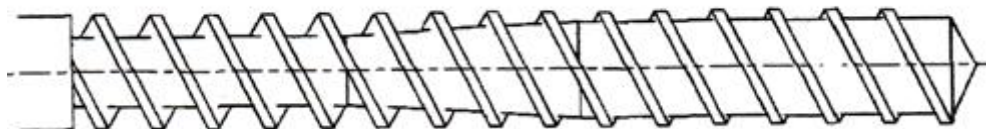
Επίσης η συνεχής ανανέωση της επιφάνειας του τήγματος, η οποία εξαρτάται από τη γεωμετρία του κοχλίου, βελτιώνει σημαντικά την ικανότητα απαερίωσης. Στην περίπτωση που πρέπει να απομακρυνθούν μεγαλύτερες ποσότητες πτητικών ουσιών από το πολυμερές, χρησιμοποιούνται κοχλίες με πολλαπλές εξόδους απαερίωσης. Μια τυπική διάταξη τέτοιου εκβολέα τριών σταδίων φαίνεται στο Σχήμα 3-7^[62].



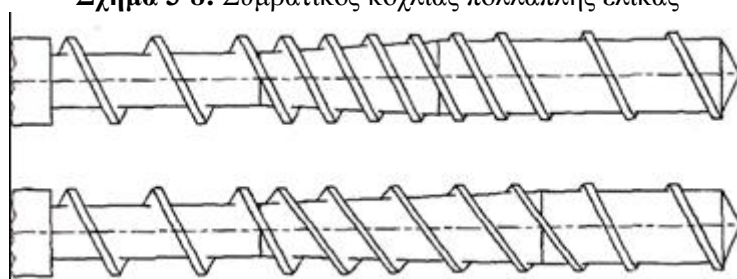
Σχήμα 3-7: Εκβολέας με πολλαπλές ζώνες απαερίωσης

Γ. Κοιλίες πολλαπλής έλικας

Υπάρχει πλειάδα γεωμετρικών κοιλίων πολλαπλής έλικας. Όταν η επιπρόσθετη έλικα είναι ίδια με την κύρια έλικα, η γεωμετρία αυτή αναφέρεται ως συμβατικός κοιλίας πολλαπλής έλικας (Σχήμα 3-8). Η γεωμετρία πολλαπλής έλικας έχει διαφορετική επίδραση στη μεταφορά των στερεών σωματιδίων και στη μεταφορά τήγματος του πολυμερούς. Με την προϋπόθεση ότι η γεωμετρία έλικας είναι αρκετά μεγάλη, η γεωμετρία αυτή βελτιώνει σημαντικά την απόδοση της διαδικασίας τήξης^[62].



Σχήμα 3-8: Συμβατικός κοιλίας πολλαπλής έλικας

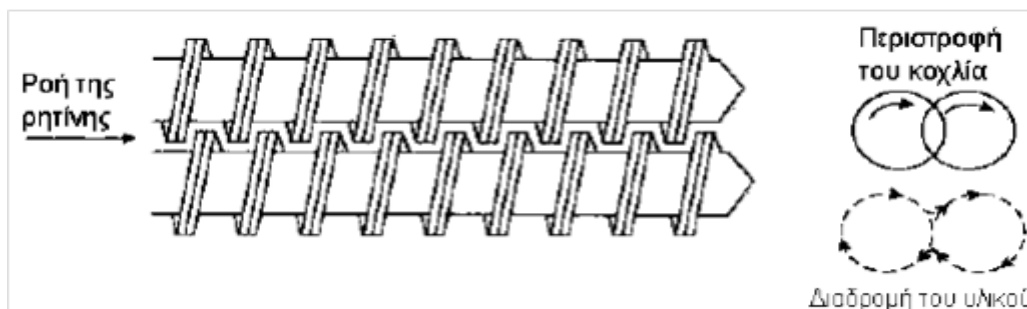


Σχήμα 3-9: Κοιλίες πολλαπλής έλικας για βελτιωμένη τήξη

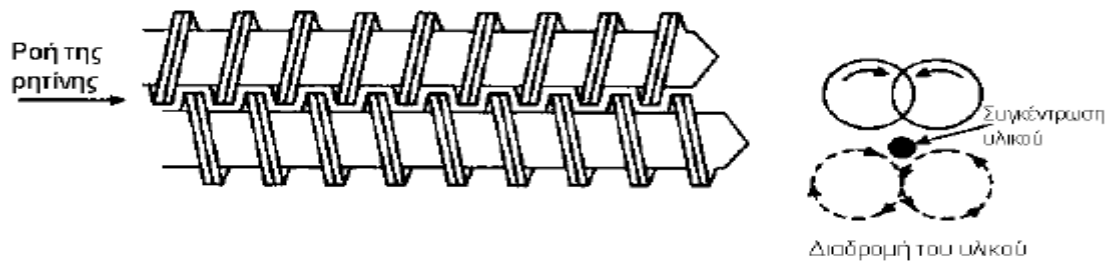
Σύστημα εκβολής δύο κοιλιών

Ένα σύστημα εκβολής μπορεί να έχει περισσότερους από έναν κοιλίες. Η πιο συνηθισμένη περίπτωση είναι αυτή των εκβολών *δίδυμου κοιλία* όπου οι δύο παράλληλοι κοιλίες περιστρέφονται μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο. Ανάλογα με το αν οι κοιλίες περιστρέφονται κατά την ίδια ή αντίθετη φορά οι διπλοκόχλιοι εκβολείς διακρίνονται σε ομόστροφους και σε ετερόστροφους αντίστοιχα.

Στους ομόστροφους κοιλίες το υλικό μεταφέρεται από τον ένα κοιλία στον άλλο. Στους ετερόστροφους κοιλίες το πολυμερές οδηγείται στο σημείο συνάντησης των δύο κοιλιών όπου δημιουργείται μια συσσώρευση υλικού, το οποίο μεταφέρεται κατά μήκος του κοιλία προς την έξοδο.



Σχήμα 3-10: Ομόστροφοι κοιλίες



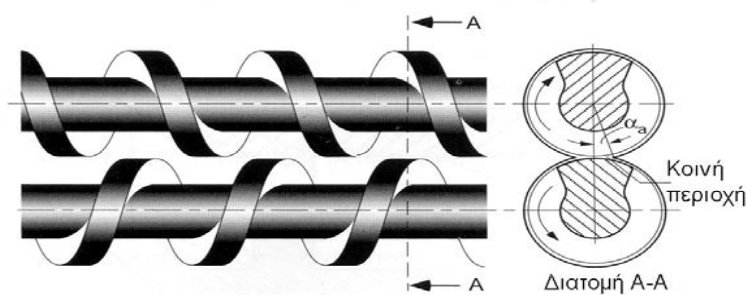
Σχήμα 3-11: Ετερόστροφοι κοιλίες

Αν οι σπείρες του ενός κοιλία εφάπτονται με τις σπείρες του άλλου κοιλία έχουμε τους εφαιπόμενους κοιλίες (Σχήμα 3-12).

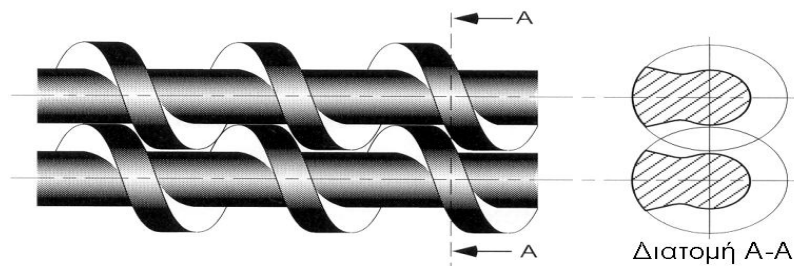
Όταν οι σπείρες του ενός κοιλία εισχωρούν στην εκγλυφή του άλλου κοιλία έχουμε τους συμπλεκόμενους κοιλίες (Σχήμα 3-13, 3-14).

Στην περίπτωση των συμπλεκόμενων κοιλιών υπάρχει η ακόλουθη διάκριση:

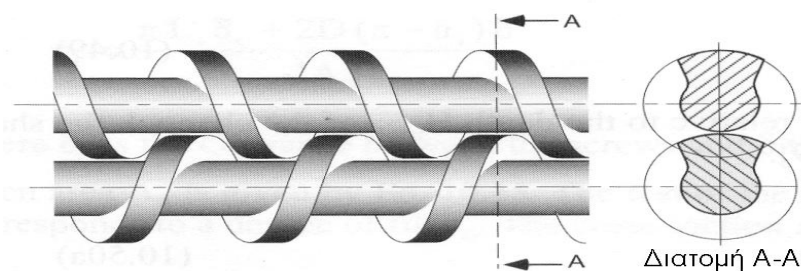
- η σπείρα να εισχωρεί και να καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της εκγλυφής οπότε οι κοιλίες καλούνται *συζευκτοί*
- η σπείρα να καλύπτει ένα μέρος της εκγλυφής οπότε οι κοιλίες καλούνται *ασύζευκτοι* ^[62]



Σχήμα 3-12: Εφαιπόμενοι ετερόστροφοι, δίδυμοι εκβολείς



Σχήμα 3-13: Συμπλεκόμενοι ετερόστροφοι, δίδυμοι εκβολείς



Σχήμα 3-14: Συμπλεκόμενοι ομόστροφοι, δίδυμοι εκβολείς

4 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών

4.1 Τάση – Παραμόρφωση

Η πιο γνωστή τεχνική για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δοκιμή του εφελκυσμού. Εκτός αυτού, αρκετά διαδεδομένη είναι και η κάμψη τριών σημείων, στην οποία τα ψαθυρά υλικά έχουν καλύτερη συμπεριφορά, λόγω της τάσης να παραμένουν κλειστές οι ατέλειες και οι ρωγμές της δομής. Οι μηχανικές ιδιότητες ελέγχονται στο διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης. Τα δύο αυτά μεγέθη έχουν προκύψει με την αναγωγή άλλων μεγεθών (δύναμης και μήκους αντίστοιχα) στις διαστάσεις του υλικού. Το διάγραμμα επομένως, είναι χαρακτηριστικό του υλικού και ανεξάρτητο των διαστάσεων που επιλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Εξαρτάται όμως από τη θερμοκρασία, το ρυθμό επιμήκυνσης, την προϊστορία του υλικού, τη γεωμετρία του δοκιμίου, την εξωτερική πίεση και το περιβάλλον. Για το λόγο αυτό

Εάν το πολυμερές συμπεριφέρεται καθαρά ελαστικά, τότε ισχύει ο νόμος του Hooke :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{Εξ. 4-1})$$

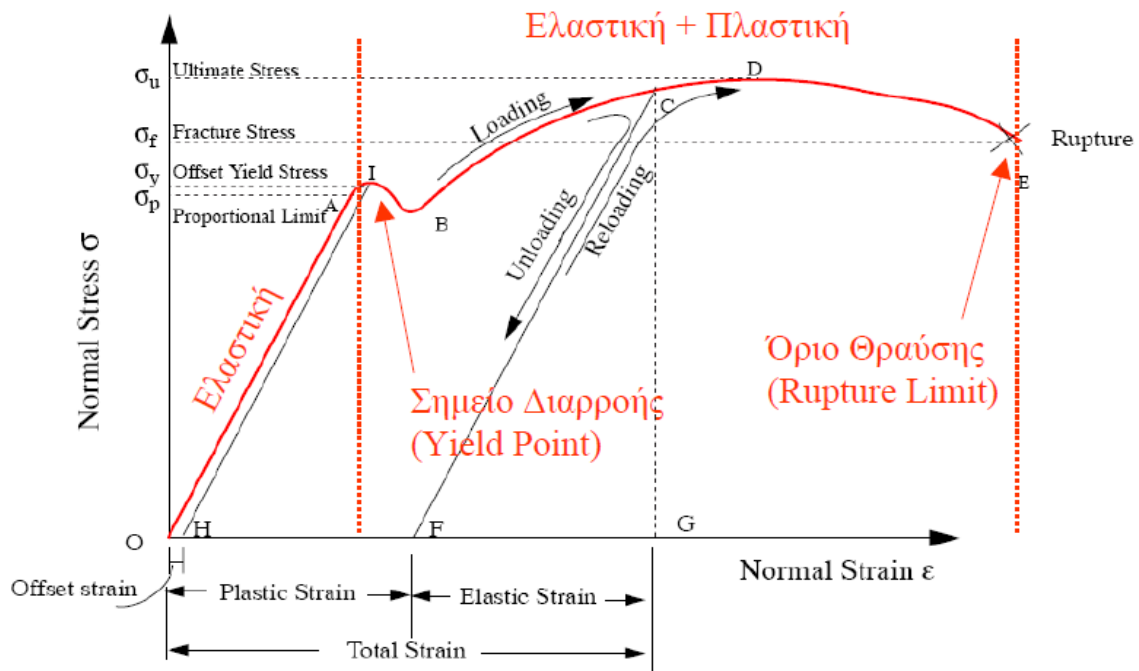
όπου E = μέτρο ελαστικότητας του Young και ε είναι η παραμόρφωση που ορίζεται σαν:

$$\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0} \quad (\text{Εξ. 4-2})$$

Η κλίση στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης αντιπροσωπεύει το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο εφελκυσμού (tensile modulus, E) σε μικρές παραμορφώσεις όπου η συμπεριφορά είναι γραμμική και ισχύει ο νόμος του Hooke. Το μέτρο ελαστικότητας E εκφράζει την ακαμψία του υλικού, δηλαδή την αντίσταση σε ελαστική παραμόρφωση.

Ελαστική χαρακτηρίζεται η προσωρινή παραμόρφωση που αναιρείται τελείως όταν πάψει να υπάρχει η αιτία (το φορτίο) που την προκάλεσε και το δοκίμιο επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση. Η ελαστική περιοχή της καμπύλης του σχήματος είναι το αρχικό γραμμικό της τμήμα. Πλαστική είναι η μόνιμη παραμόρφωση που παραμένει και μετά την άρση της αιτίας που την προκάλεσε. Η πλαστική περιοχή είναι το μη γραμμικό τμήμα της καμπύλης και αρχίζει μόλις η ολική τάση υπερβεί το όριο ελαστικότητας. Το όριο διαρροής, όπως και το E , έχει μεγάλη πρακτική σημασία. Εκφράζει την αντίσταση του υλικού σε μόνιμη παραμόρφωση και δείχνει την ευκολία με την οποία ένα υλικό μπορεί να μορφοποιηθεί. Η μηχανική τάση συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι ενός μεγίστου, που ονομάζεται αντοχή σε εφελκυσμό. Όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια, μετά την αντοχή σε εφελκυσμό, το δοκίμιο αρχίζει να δημιουργεί «λαιμό», που ορίζεται ως ο εντοπισμός της παραμόρφωσης σε μια μικρή περιοχή του δοκιμίου και η μηχανική τάση στο διάγραμμα του σχήματος μειώνεται. Αυτή η μείωση της τάσης συμβαίνει διότι η μηχανική τάση και η παραμόρφωση

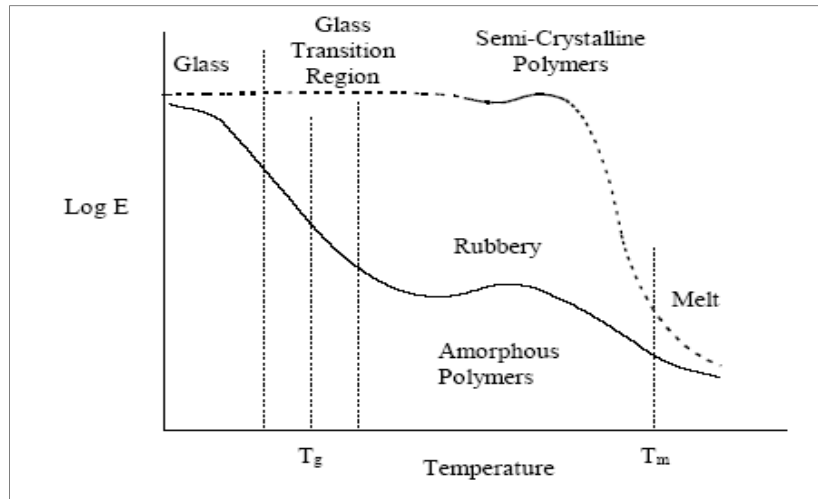
ορίζονται σε σχέση με τις αρχικές διαστάσεις του δοκιμίου. Η τάση συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι τη θραύση του δοκιμίου.



Σχήμα 4-1: Διάγραμμα Τάσης-Παραμόρφωσης

Η χαμηλή αντοχή των πλαστικών σε εφελκυσμό οφείλεται στις ασθενείς δυνάμεις συνάφειας (Van der Waals) μεταξύ των μεγάλων μήκους αλυσίδων. Για να πάρουμε πλαστικά με μεγάλη αντοχή πρέπει να ευθυγραμμίσουμε τις πολυμερικές αλυσίδες και τότε οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα θα αυξήσουν την αντοχή. Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι το απλό νήμα πολυαιθυλενίου έχει μέτρο αντοχής που ξεπερνάει αυτό του σιδήρου. Ο προσανατολισμός των μοριακών αλυσίδων μπορεί να επιτευχθεί με ειδικές διεργασίες, π.χ. εκβολή και ταυτόχρονη εξέταση των ινών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες έχουν χαμηλό βαθμό ευκινησίας και εάν επιμηκυνθούν δε μπορούν να συρρικνωθούν εκ νέου. Ωστόσο η εκβολή σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους.

Τέλος πολύ σημαντική είναι και η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας E από την θερμοκρασία όπως διακρίνει κανείς από το γράφημα που ακολουθεί ^{[13],[62]}.

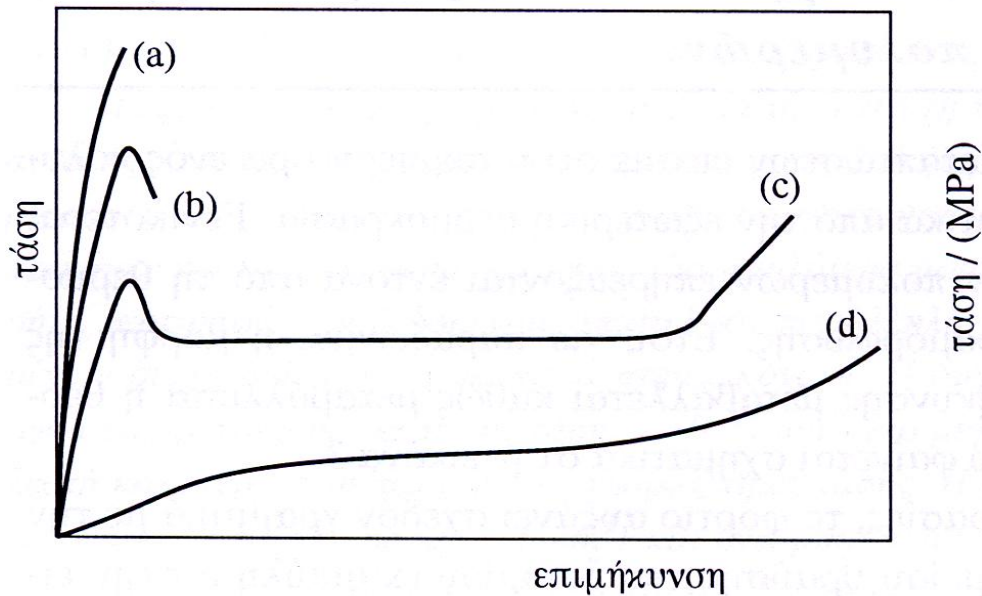


Σχήμα 4-2: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

Συχνά, ένα μορφοποιημένο πλαστικό αντικείμενο καθίσταται ακατάλληλο για την τελική χρήση για την οποία προορίζεται είτε λόγω υπερβολικής παραμόρφωσης είτε λόγω θραύσης. Το υλικό δηλαδή αποτυγχάνει να γίνει αυτό που προοριζόταν στον προορισμό του και για το λόγο αυτό, η υπερβολική παραμόρφωση και η θραύση αναφέρονται συνολικά ως μηχανική αστοχία του υλικού. Είναι λοιπόν κρίσιμη η κατανόηση των τελικών ιδιοτήτων των πολυμερών και των παραγόντων που τις επηρεάζουν, για την ασφαλή χρήση των πολυμερών στην πράξη^{[24],[26]}.

4.2 Διαρροή Πολυμερών

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης. Έτσι, για παράδειγμα, η μορφή της καμπύλης φορτίου - επιμήκυνσης μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία με τον τρόπο που φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 4-3.



Σχήμα 4-3: Τυπικές καμπύλες φορτίου - επιμήκυνσης για πολυμερές σε διαφορετικές θερμοκρασίες. (a): Ψαθυρή θραύση. (b): Σημείο διαρροής και πλαστική θραύση. (c): Λαίμωση και ψυχρή έλαση. (d): Οιονεί ελαστοελαστική συμπεριφορά.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, το φορτίο αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την επιμήκυνση μέχρι του σημείου θραύσης του δοκιμίου (καμπύλη a στο Σχήμα 4-3). Η επιμήκυνση στο σημείο θραύσης διατηρείται γενικά σε πολύ χαμηλά επίπεδα (τυπικά κάτω από 10%). Στην περίπτωση αυτή το υλικό εμφανίζει ψαθυρή θραύση. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει ένα μέγιστο στην καμπύλη φορτίου (καμπύλη b στο Σχήμα 4-3), γνωστό ως σημείο διαρροής ή σημείο ενδώσεως ή όριο ελαστικότητας (yield point), μετά από το οποίο ακολουθεί η θραύση του υλικού σε σχετικά χαμηλές επιμηκύνσεις (τυπικά 10 - 20%).

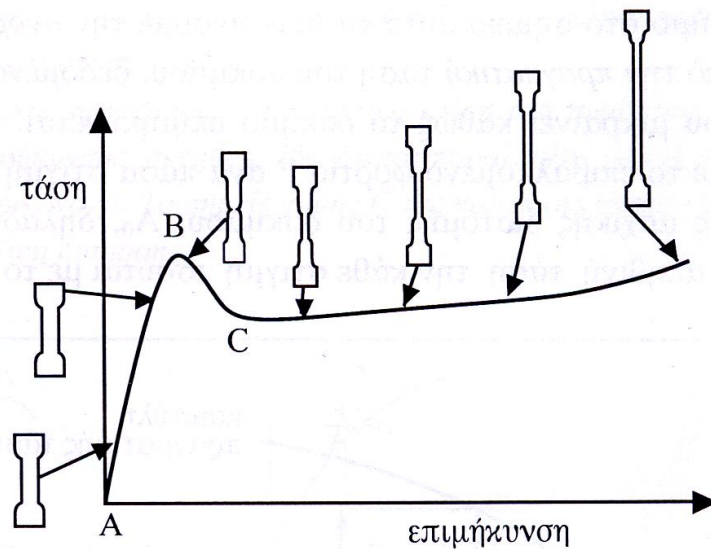
Σε ορισμένες περιπτώσεις, πριν τη θραύση, το υλικό εμφανίζει μία στένωση της διατομής του, γνωστή ως λαιμωση. Η θραύση στην περίπτωση αυτή αναφέρεται ως πλαστική ή ελατή θραύση. Το σημαντικό στη συμπεριφορά αυτή είναι ότι το πολυμερές, πέραν του σημείου διαρροής, υφίσταται μία μη αντιστρεπτή ή πλαστική παραμόρφωση. Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, υπό ορισμένες συνθήκες, η λαιμωση σταθεροποιείται, το υλικό εμφανίζει μία σκλήρυνση λόγω επιμήκυνσης, οδηγώντας έτσι σε ψυχρή έλαση του υλικού (καμπύλη c στο Σχήμα 4-3). Στην περίπτωση αυτή οι επιμηκύνσεις είναι σημαντικά υψηλές, της τάξης του 1000%, και το υλικό αναφέρεται και πάλι ως ελατό. Τέλος, σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες, το υλικό εμφανίζει μία ομοιόμορφη παραμόρφωση χωρίς σημεία ενδώσεως ή διαρροής και η θραύση εμφανίζεται σε πολύ υψηλές επιμηκύνσεις (καμπύλη d, Σχήμα 4-3). Η τελευταία αυτή συμπεριφορά είναι αναμενόμενη στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (περιοχή ελαστοελαστικότητας) ενώ οι ασκούμενες τάσεις διατηρούνται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

Μέχρι πρόσφατα, το φαινόμενο της ενδώσεως ή διαρροής (yielding) στα πολυμερή

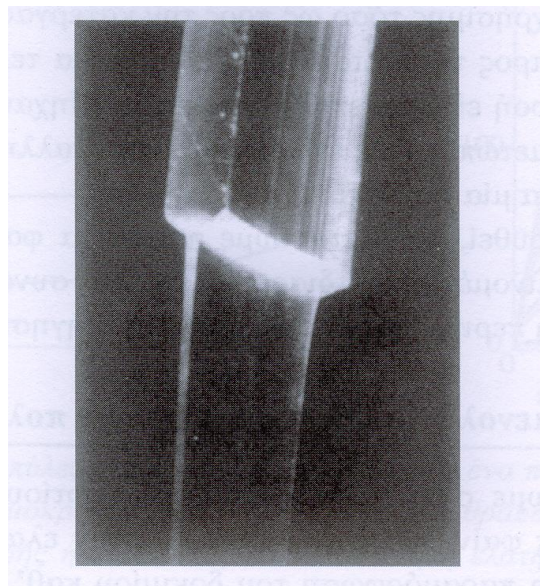
αντιμετωπίζονταν είτε ως μία συνήθης διεργασία ιξώδους ροής ή ως εκτεταμένη παραμόρφωση ανάλογη της παρατηρούμενης παραμόρφωσης πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η διεργασία ενδώσεως αποδιδόταν συχνά σε μία μαλάκυνση του υλικού λόγω τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας του και αναφερόταν ως τοπική «τήξη». Η εικόνα που έχουμε σήμερα είναι σημαντικά διαφορετική. Ως ένα μεγάλο βαθμό, υπάρχει μία ενιαία αντιμετώπιση του φαινομένου της διαρροής τόσο στα πολυμερή όσο και στα μεταλλικά υλικά, ως αποτελέσματος της επιβαλλόμενης διάτμησης. Μία βασική διαφορά στη διαρροή μετάλλων και πολυμερών είναι η επίδραση της υδροστατικής πίεσης: Στα μεν μέταλλα η επίδραση είναι ανεπαίσθητη ενώ στα πολυμερή μπορεί να είναι σημαντική. Πέραν της διαρροής λόγω διάτμησης στα πολυμερή, η οποία είναι μία παραμόρφωση, ουσιαστικά, σταθερού όγκου, εμφανίζεται και ένας άλλος μηχανισμός διαρροής, γνωστός ως μηχανισμός διαρροής λόγω ενδοθραύσης ή τοπικά διαστρεβλωμένων περιοχών ή πορωδών ρωγμών, που οδηγεί σε διόγκωση κατά την παραμόρφωση. Το φαινόμενο της διαρροής είναι στενά συνδεδεμένο με την έννοια της πλαστικότητας των πολυμερών, μιας έννοιας ιδιαίτερα χρήσιμης τόσο για την κατεργασία του πολυμερούς όσο και για την καταλληλότητα του για τελικές εφαρμογές. Συχνά, όμως, η διαρροή είναι ανεπιθύμητη για το Μηχανικό των Πολυμερών, ο οποίος την αντιμετωπίζει ως ένα κριτήριο ακαταλληλότητας ή αποτυχίας του πολυμερούς για μία συγκεκριμένη εφαρμογή.

4.3 Φαινομενολογία Διαρροής Πολυμερών

Ας επανέλθουμε στην τυπική καμπύλη φορτίου - επιμήκυνσης ενός πολυμερούς, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-4. Στην ελαστική περιοχή AB έχουμε ομοιόμορφη παραμόρφωση του δοκιμίου καθ' όλη την έκταση του. Στο σημείο B, η εγκάρσια διατομή σε κάποιο σημείο του δοκιμίου μικραίνει, σχηματίζεται δηλαδή μία λαίμωση. Περαιτέρω επιμήκυνση του δοκιμίου οδηγεί σε μείωση του φορτίου. Υλικό από τις παχύτερες διατομές "μετακινείται" προς την περιοχή της λαίμωσης, η οποία έτσι σταθεροποιείται και επιμηκώνεται (Σχήμα 4-5). Η εμφάνιση όμως διαρροής δεν οδηγεί πάντα σε σταθεροποίηση της λαίμωσης, οπότε σε μικρότερες επιμηκύνσεις ακολουθεί θραύση, στη στενότερη διατομή της λαίμωσης.



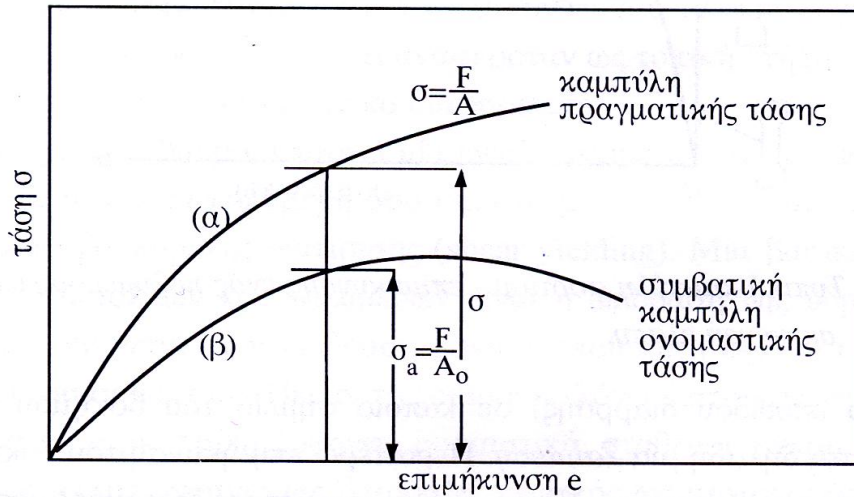
Σχήμα 4-4: Τυπική καμπύλη φορτίου - επιμήκυνσης ενός πολυμερούς υποκειμένου σε ψυχρή έλαση



Σχήμα 4-5: Φωτογραφία της λαίμωσης προσανατολισμένου πολυαιθυλενίου

Είναι χρήσιμο στο σημείο αυτό να διακρίνουμε την ονομαστική ή συμβατική τάση από την πραγματική τάση του δοκιμίου, δεδομένου ότι η διατομή του δοκιμίου μικραίνει καθώς το δοκίμιο επιμηκώνεται. Η ονομαστική τάση ισούται με το επιβαλλόμενο φορτίο P ανά, πάσα στιγμή διαιρεμένο με το εμβαδόν της αρχικής διατομής του δοκιμίου, A_0 , δηλαδή, $\sigma = F/A_0$ (Εξ. 4-3). Η πραγματική ή αληθινή τάση την κάθε στιγμή ισούται με το επιβαλλόμενο φορτίο διαιρεμένο όμως με το εμβαδόν της διατομής A τη συγκεκριμένη αυτή στιγμή, δηλαδή, $\sigma = F/A$ (Εξ. 4-4). Έτσι, ενώ η ονομαστική τάση μπορεί να παραμένει σταθερή ή ακόμη και να μειώνεται με την επιμήκυνση, η πραγματική τάση μπορεί να αυξάνει. Τα δύο είδη τάσεων συγκρίνονται στο Σχήμα 4-6. Παρατηρούμε ότι το συμβατικό

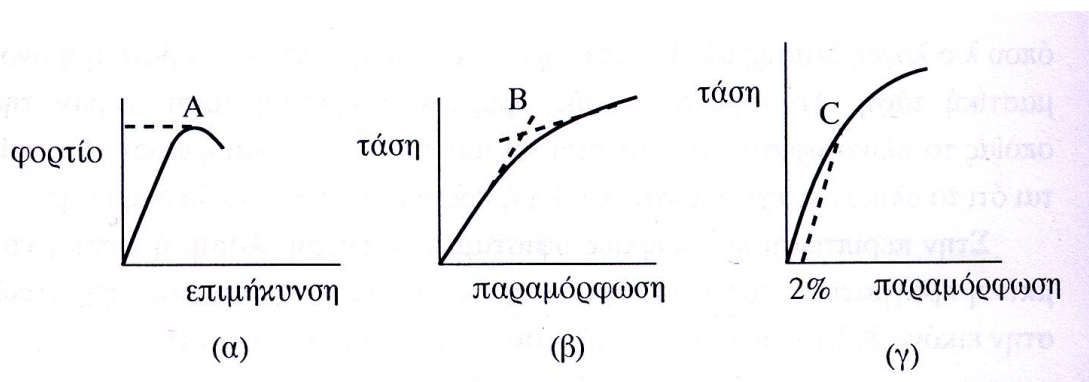
μέγιστο στο σημείο διαρροής μπορεί να εμφανίζεται μόνο στην καμπύλη ονομαστικής τάσης - επιμήκυνσης. Στην πράξη, η τάση διαρροής δεν ορίζεται μόνο από το συμβατικό αυτό μέγιστο.



Σχήμα 4-6: Σύγκριση των καμπυλών ονομαστικής (α) και πραγματικής (β) τάσης ως προς την επιμήκυνση

Όταν η καμπύλη φορτίου - επιμήκυνσης εμφανίζει μέγιστο (Σχήμα 4-7(α)), η τάση διαρροής είναι η τάση που αντιστοιχεί σ' αυτό το μέγιστο. Επειδή κατά κανόνα η επιμήκυνση στο σημείο διαρροής είναι μικρή, η τάση διαρροής ορίζεται στην πράξη ως ο λόγος του μέγιστου φορτίου προς την αρχική διατομή. Όταν η συμβατική καμπύλη φορτίου - επιμήκυνσης δεν εμφανίζει μέγιστο, τότε η τάση διαρροής ορίζεται από το σημείο τομής των εφαπτόμενων στο αρχικό και το τελικό τμήμα της συμβατικής καμπύλης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4-7 (β).

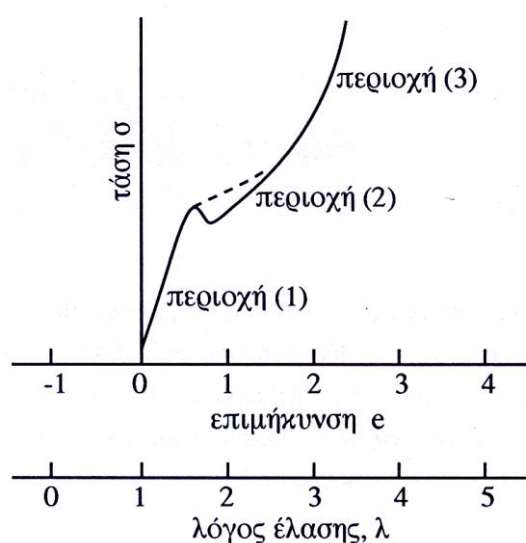
Εναλλακτικά, προσδιορίζεται η αρχική κλίση στη συμβατική καμπύλη και από ένα σημείο επιμήκυνσης, συνήθως το 2%, άγεται μία παράλληλη γραμμή με κλίση ίση με την αρχική κλίση (Σχήμα 4-7(γ)). Το σημείο τομής C της καμπύλης τάσης - επιμήκυνσης ορίζει την πρακτική τάση διαρροής.



Σχήμα 4-7: α) Η τάση διαρροής αντιστοιχεί στο μέγιστο σημείο A, β) Η τάση διαρροής δίνεται από το σημείο B, γ) Η τάση διαρροής δίνεται από το σημείο C

Στην περίπτωση πολυμερούς υφιστάμενου ψυχρή έλαση, η τυπική καμπύλη πραγματικής τάσης ως προς επιμήκυνση (e ή λ) φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 4-8. Στο διάγραμμα υπάρχουν τρεις διακριτές περιοχές:

- 1) Ελαστική περιοχή, όπου η τάση μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά με την επιμήκυνση.
- 2) Περιοχή λαίμωσης, όπου η πραγματική τάση είτε αυξάνει με μικρότερο ρυθμό ή ακόμη και μειώνεται εμφανίζοντας ένα τοπικό ελάχιστο.
- 3) Περιοχή σκλήρυνσης λόγω επιμήκυνσης (strain hardening), όπου η πραγματική τάση αυξάνει και πάλι με την επιμήκυνση.

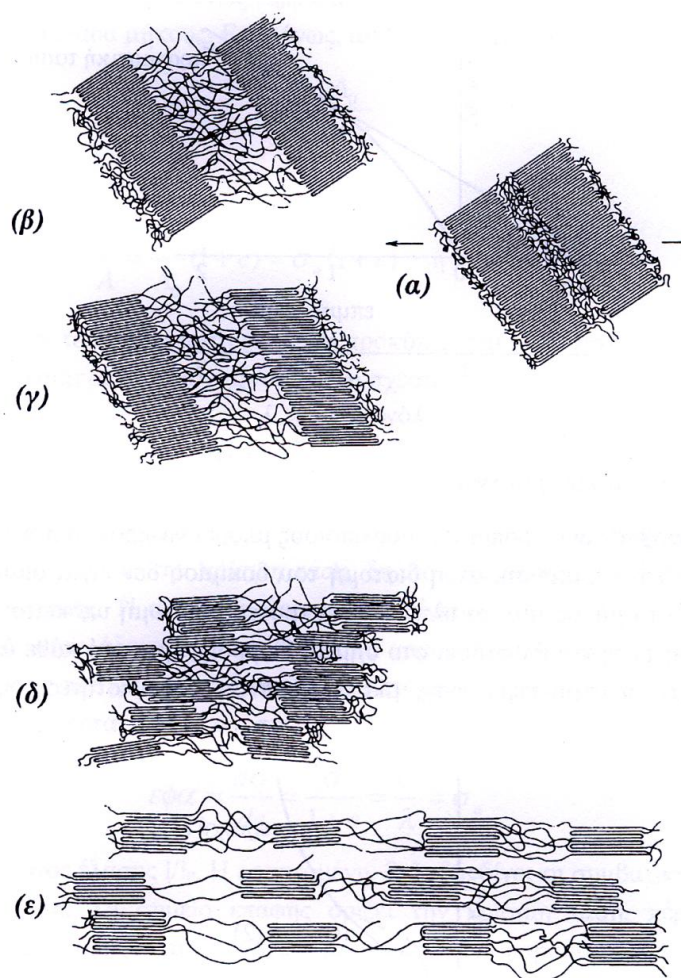


Σχήμα 4-8: Τυπικό διάγραμμα πραγματικής τάσης – επιμήκυνσης για ψυχρά ελατά πολυμερή

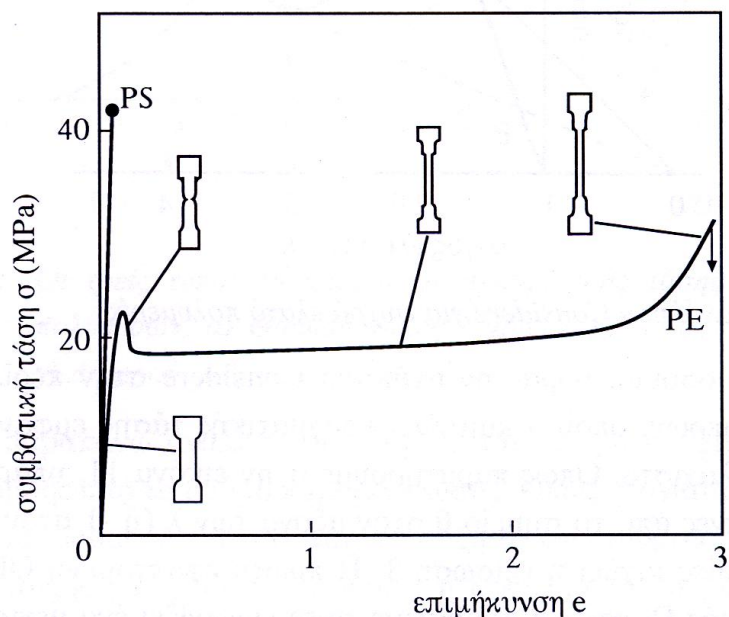
Υπάρχουν δύο τρόποι με τους οποίους μπορεί να προκύψει η λαίμωση. Στην πρώτη περίπτωση, αν η διατομή του δοκιμίου δεν είναι ομοιόμορφη καθ' όλο το μήκος του, το υλικό στη μικρότερη διατομή υπόκειται στη μεγαλύτερη τάση και θα φτάσει στο σημείο διαρροής πριν από κάθε άλλη διατομή. Στη δεύτερη περίπτωση, μία διακύμανση στις ιδιότητες του υλικού μπορεί να οδηγήσει σε μία τοπική μείωση της τάσης διαρροής, οπότε το υλικό στο σημείο εκείνο θα φτάσει στο σημείο διαρροής σε χαμηλότερο φορτίο. Από τη στιγμή που μία διατομή φτάνει στο σημείο διαρροής, είναι ευκολότερο να συνεχιστεί η παραμόρφωση στο συγκεκριμένο σημείο δεδομένου ότι εμφανίζει τη μικρότερη αντίσταση στη ροή του υλικού σε σχέση με το υλικό στις άλλες διατομές. Έτσι, η παραμόρφωση θα συνεχιστεί στη συγκεκριμένη διατομή με συνέπεια τη μείωση της, δηλαδή, την εμφάνιση λαίμωσης. Η τοπική αυτή παραμόρφωση θα συνεχιστεί ως ότου αρχίσει να αυξάνεται η αποτελεσματική σκληρότητα ή ενδοτράχυνση του υλικού στην περιοχή 3 του Σχήματος 4-8. Η λαίμωση στην περιοχή αυτή σταθεροποιείται καθώς και νέο υλικό οδηγείται διαδοχικά στο σημείο διαρροής. Η περαιτέρω επιμήκυνση γίνεται έτσι εφικτή καθώς η περιοχή της λαίμωσης

επιμηκύνεται κατά μήκος του δοκιμίου. Σε μεγάλες επιμηκύνσεις το υλικό εμφανίζεται ακόμη σκληρότερο, οπότε η κλίση της καμπύλης της πραγματικής τάσης αυξάνει και πάλι με μεγαλύτερο ρυθμό, καθώς υπάρχει τώρα έντονος προσανατολισμός των μακροαλυσίδων του πολυμερούς (Σχήμα 4-9). Λόγω των διαφορετικών φάσεων στις οποίες βρίσκεται το υλικό στα διάφορα σημεία του δοκιμίου, υπάρχει μία ανομοιομορφία στην τάση και την παραμόρφωση κατά μήκος του δοκιμίου.

Στο Σχήμα 4-9 παρουσιάζονται τα διάφορα στάδια παραμόρφωσης ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς κατά τον εφελκυσμό. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά ενυπάρχουν α) Δυο γειτονικά φυλλίδια σφαιρουλίτη με το ενδιάμεσο άμορφο πολυμερές, β) Επιμηκύνονται οι αλυσίδες του άμορφου πολυμερούς, γ) Συστρέφονται τα φυλλίδια κατά την κατεύθυνση της τάσης, δ) Αποκολλούνται συστάδες κρυσταλλικού υλικού από τα φυλλίδια. ε) Προσανατολίζονται οι κρυσταλλικές συστάδες και οι ενδιάμεσες διασυνδεδεμένες μακροαλυσίδες κατά την κατεύθυνση της τάσης.



Σχήμα 4-9: Τα διάφορα στάδια της παραμόρφωσης κατά τον εφελκυσμό ημικρυσταλλικού πολυμερούς,



Σχήμα 4-10: Συμβατικές καμπύλες τάσης επιμήκυνσης για πολυστυρένιο (PS) και πολυαιθυλένιο (PE)

Για τη λήψη ενός διαγράμματος συμβατικής τάσης - επιμήκυνσης χρησιμοποιούνται συνήθως πρότυπα δοκίμια (π.χ. κατά τη μέθοδο ASTM D638). Στο Σχήμα 4-10 συγκρίνονται τα συμβατικά αυτά διαγράμματα τάσης - επιμήκυνσης για το ψαθυρό πολυστυρένιο (PS) και το ψυχρά ελατό πολυαιθυλένιο (PE). Παράλληλα, φαίνεται σχηματικά και η μορφή των δοκιμίων στις διάφορες περιοχές του διαγράμματος. Η λαίμωση εκτείνεται προοδευτικά καθ' όλο το μήκος του δοκιμίου του ελατού PE μέχρι τη θραύση. Η συμπεριφορά του πολυστυρενίου είναι εντελώς διαφορετική. Πριν από τη θραύση του εμφανίζονται στη μάζα του ρωγμές κατά πλάτος των οποίων εκτείνονται ινίδια του πολυμερούς^{[12],[16],[47]}.

5 Θερμικές Μέθοδοι

5.1 Εισαγωγή

Με τον όρο Θερμική Ανάλυση εννοούμε σύμφωνα με την I.C.T.A. (International Confederation for Thermal Analysis) το σύνολο των τεχνικών στις οποίες μετρώνται οι φυσικές, οι χημικές ιδιότητες ή τα προϊόντα αντιδράσεων μιας ουσίας, συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όταν η ουσία αυτή υποβάλλεται σε ένα πρόγραμμα αύξησης ή μείωσης της θερμοκρασίας.

Με την τεχνική αυτή μπορούν να προσδιοριστούν μεταβολές σε μεγέθη όπως η ενθαλπία, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η μάζα, το μέτρο ελαστικότητας, οι οπτικές και ακουστικές ιδιότητες ενός υλικού στη στερεά ή την υγρή φάση. Ειδικότερα στη στερεά κατάσταση με τη μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σαρώσεως εξετάζονται οι μεταβολές φάσεων, η κρυστάλλωση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, κ.α.

Τα μετρούμενα μεγέθη καταγράφονται συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας, η οποία προγραμματίζεται σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης. Το πρόγραμμα μπορεί να περιλαμβάνει θέρμανση ή ψύξη του εξεταζόμενου υλικού με συγκεκριμένο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας, με σταθερή θερμοκρασία ή ακόμα και συνδυασμό αυτών. Κατά τη διαδικασία αυτή, η δομή και η χημική σύσταση του υλικού υφίστανται αλλαγές φάσης όπως η τήξη, η κρυστάλλωση, η οξείδωση και η αποσύνθεση.

Η θερμική ανάλυση περιλαμβάνει πολλές τεχνικές, από τις οποίες επιλέγουμε την πλέον κατάλληλη για τον έλεγχο του φυσικού μεγέθους που επιθυμούμε να μετρήσουμε. Μερικές από αυτές είναι

α) DTA (Differential Thermal Analysis) - Διαφορική Θερμική Ανάλυση. Με την τεχνική αυτή μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του προς μέτρηση δείγματος και του δείγματος αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας και συνεπώς επιτρέπεται η παρακολούθηση των μεταβολών στην θερμοχωρητικότητα του υλικού. Η DTA μέθοδος επιτρέπει τη μελέτη των μεταβολών αυτών για όλες τις κατηγορίες υλικών.

β) DSC (Differential Scanning Calorimetry) - Διαφορική Θερμιδομετρία Σαρώσεως. Με τη μέθοδο αυτή εκτιμώνται ποσοτικά οι μεταβολές της ενθαλπίας του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

γ) TG (Thermogravimetry) - Θερμοσταθμική Ανάλυση. Με τη μέθοδο αυτή καταγράφεται η μεταβολή της μάζας ενός υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

δ) TMA (Thermo Mechanical Analysis) - Θερμομηχανική Ανάλυση. Με τη μέθοδο αυτή καταγράφεται η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών με τη μεταβολή

θερμοκρασίας χωρίς τη μηχανική τάση. Αντίστοιχα υπάρχει και η μέθοδος DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) - Δυναμική Θερμική Μηχανική Ανάλυση, η οποία καταγράφει τις ίδιες μεταβολές με την επίδραση μηχανικής τάσης.

ε) Ενθαλπιομετρικές ογκομετρήσεις. Με τη μέθοδο αυτή μετράται η ενέργεια ως αποτέλεσμα της χημικής αντίδρασης.

Τα πλεονεκτήματα των θερμικών μεθόδων ανάλυσης είναι τα παρακάτω:

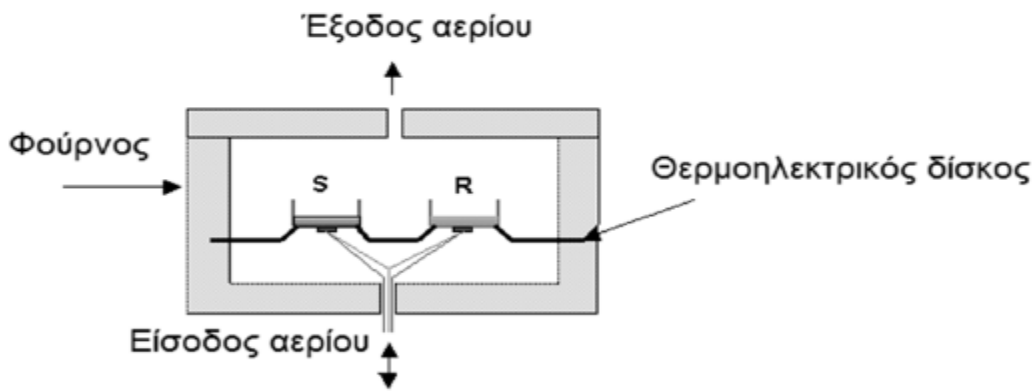
- Είναι ταχείς και ακριβείς και δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες πειραματικές δυσκολίες.
- Έχει αναπτυχθεί κατάλληλη οργανολογία διαθέσιμη στο εμπόριο με ποικιλία μοντέλων.
- Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος (μερικά mg).
- Μπορούν να ληφθούν πολλές πληροφορίες, όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η θερμοχωρητικότητα κ.α.

Γίνεται εύκολα κατανοητό ότι οι θερμικές μέθοδοι ανάλυσης αποτελούν μια από τις σημαντικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού ενός υλικού. Με αυτές εξετάζεται μία ευρεία γκάμα υλικών όπως πολυμερή, κεραμικά, τρόφιμα, φάρμακα και φαρμακευτικά υλικά.

5.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

5.2.1 Οργανολογία

Το σύστημα DSC αποτελείται από δύο χώρους S και R για το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς αντίστοιχα. Οι δύο αυτοί χώροι θερμαίνονται ανεξάρτητα από δύο αντιστάσεις. Το σύστημα έχει την ικανότητα να εξισώνει τις θερμοκρασίες του δείγματος με το δείγμα αναφοράς, σε περίπτωση που συμβεί αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας ενός εκ των δύο χώρων, με την ενεργοποίηση μιας ηλεκτρικής αντίστασης εισόδου (Σχήμα 5-1). Ταυτόχρονα καταγράφεται στον υπολογιστή ένα ηλεκτρικό σήμα με τη μορφή κορυφής που έχει μέγεθος ανάλογο του ποσού ενέργειας που προσφέρεται στο δείγμα, προκειμένου να διατηρηθεί ο χώρος του δείγματος S στην ίδια θερμοκρασία με το χώρο αναφοράς R. Έτσι προκύπτει τελικά το θερμογράφημα, το οποίο αποτελείται από μια ή περισσότερες ενδόθερμες ή εξώθερμες κορυφές ανάλογα με τις μεταβολές που υφίσταται το δείγμα.



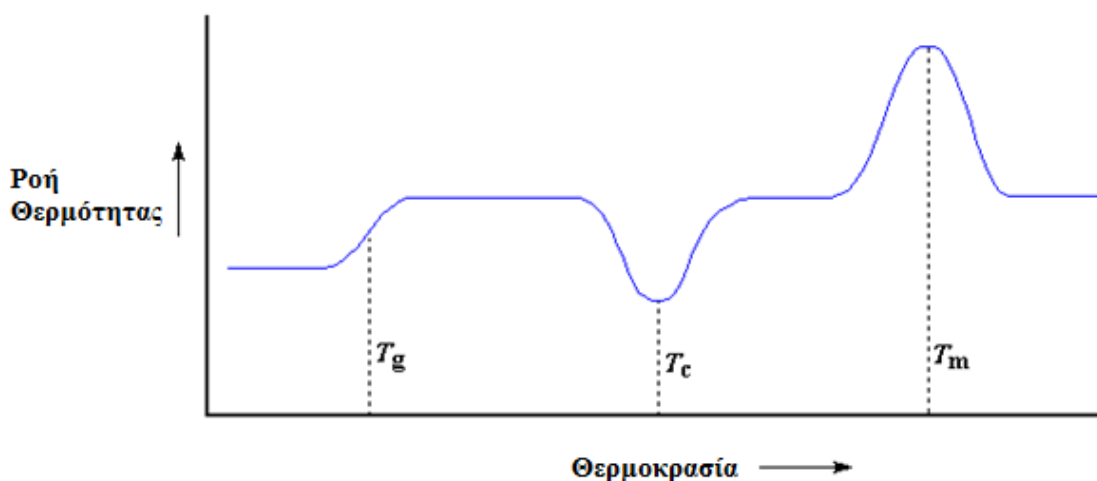
Σχήμα 5-1: Σχηματική παράσταση της οργανολογίας της DSC τεχνικής

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, της τάξεως των 2-10 mg.

Για μικρά βάρη δειγμάτων σε καλή θερμική επαφή με την κυψελίδα, η θερμική αντίσταση του δείγματος και της κυψελίδας R_S πρέπει να είναι πολύ μικρή για ένα μέσο ρυθμό σαρώσεως της θερμοκρασίας συγκρινόμενη με την αντίσταση μεταξύ κυψελίδας και υποδοχέα R_O .^[60]

5.2.2 Θερμογράφημα

Στο Σχήμα 5-2 παρουσιάζονται ως παράδειγμα, οι κυριότερες θερμικές μεταβολές μιας DSC ανάλυσης για την περίπτωση πολυμερούς. Στον άξονα των τετμημένων παριστάνεται η θερμοκρασία T ενώ στον άξονα των τεταγμένων παριστάνεται η διαφορά θερμικής ισχύος ανάμεσα στους χώρους R και S, $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_P$.



Σχήμα 5-2: Τυπικό θερμογράφημα DSC πολυμερούς

Σύμφωνα με το Σχήμα 5-2 παρατηρείται αρχικά μια ασυνέχεια στη γραμμή βάσεως, όταν το υλικό βρίσκεται στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), δηλαδή στη

θερμοκρασία της μετάβασής του από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστική.

Χαρακτηριστικό της μεταβολής αυτής είναι ότι δεν συνοδεύεται από μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας του συστήματος, οπότε έχουμε την τελική αύξηση της θερμοχωρητικότητας του υλικού (C_p).

Στη συνέχεια εμφανίζεται μια εξώθερμη μεταβολή που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (T_c) κατά την οποία παρατηρείται αναδιοργάνωση του υλικού και η οποία παριστάνεται με καθοδική απόκλιση από τη γραμμική βάση και αντιπροσωπεύει ελάττωση της θερμοχωρητικότητας. Τέλος η ενδόθερμη μεταβολή που εμφανίζεται αντιστοιχεί στην τήξη του υλικού (T_m), που παριστάνεται από ανοδική απόκλιση και αντιπροσωπεύει αύξηση της θερμοχωρητικότητας.

Η τήξη και η κρυστάλλωση είναι μεταβολές πρώτης τάξεως και χαρακτηρίζονται από μεταβολή της εντροπίας και της ενθαλπίας του συστήματος. Η μεταβολή της ενθαλπίας υπολογίζεται από το εμβαδόν της καμπύλης της κορυφής η οποία εμφανίζεται στο εκάστοτε θερμογράφημα.

5.2.3 Παράγοντες Επιρροής Θερμογραφήματος DSC

Πρόκειται για τις αντιστάσεις στη μεταφορά θερμότητας μεταξύ υποδοχέα και κυψελίδας που τοποθετούνται τα δείγματα R_o και R_s . Ειδικά όσον αφορά την αντίσταση στη μεταφορά θερμότητας μεταξύ υποδοχέων και κυψελίδας έχει δειχθεί ότι η κλίση dH/dt , σε μια μετάπτωση πρώτης τάξεως, δίνεται από τη σχέση $dH/dt = 1/R_o (dT/dt)$ όπου dT/dt είναι ο ρυθμός σαρώσεως της θερμοκρασίας ο οποίος έχει προεπιλεγεί. Όπως φαίνεται από την παραπάνω σχέση, ελάττωση της αντιστάσεως αυξάνει την οξύτητα της κορυφής για σταθερό ρυθμό σαρώσεως. Αυτή, στην περίπτωση της τεχνικής DSC, είναι σταθερή εφόσον χρησιμοποιείται το ίδιο είδος κυψελίδας και αλλάζει μόνο αν αλλάξει το υλικό αυτής. Για την αντίσταση του δείγματος μεγάλο ρόλο παίζει η καλή επαφή του δείγματος με την κυψελίδα. Έτσι, κατά την τοποθέτηση του δείγματος στην κυψελίδα πρέπει να ασκείται η κατάλληλη πίεση, ώστε το δείγμα να έχει τη μεγαλύτερη επιτρεπτή επιφάνεια επαφής. Επίσης στις περιπτώσεις που είναι εφικτό, το δείγμα τήκεται και στη συνέχεια ψύχεται απότομα ώστε να αποκτήσει τη μεγαλύτερη δυνατή επαφή με την κυψελίδα. Με τον τρόπο αυτό γενικά αποφεύγονται φαινόμενα θερμικής αδράνειας, τα οποία έχουν ως αποτέλεσμα τη λήψη ευρύτερων κορυφών και αύξηση της θερμοκρασίας του μεγίστου της καμπύλης. Η εξάλειψη τέτοιων φαινομένων αυξάνει την ποιότητα και την αξιοπιστία των θερμογραφημάτων.

Ο ρυθμός σαρώσεως επηρεάζει σημαντικά τη μορφή των θερμογραφημάτων μέσω της σχέσεως επιδρώντας στην κλίση και στο εύρος της καμπύλης. Το κάθε υλικό έχει την

ιδιότητα να υφίσταται μια μεταβολή σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία απορροφώντας ή εκλύοντας θερμότητα με έναν δικό του επίσης συγκεκριμένο ρυθμό. Αν κατά τη μέτρηση εκλύεται ή απορροφάται θερμότητα, με ρυθμό μεγαλύτερο από αυτόν που απορροφά το δείγμα, τότε η όποια μεταβολή θα παρατηρηθεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από την κανονική και μάλιστα τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός σαρώσεως. Αντίθετα, αν το φαινόμενο είναι ταχύτερο τότε αυτό δεν καταγράφεται. Για μεγαλύτερη ακρίβεια συνιστάται συνήθως μικρός ρυθμός σαρώσεως, ενώ για τον προσδιορισμό των σημείων τήξεως ή κρυσταλλώσεως χρησιμοποιείται η λεγόμενη διόρθωση ως προς τη θερμική καθυστέρηση. Πρέπει να τονιστεί, ότι ο αργός ρυθμός σαρώσεως ευνοεί το διαχωρισμό επικαλυπτόμενων κορυφών, μειώνει όμως την ευαισθησία. Αντίθετα αύξηση της ευαισθησίας επιτυγχάνεται με γρήγορο ρυθμό σαρώσεως, αφού με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η καταγραφή ασθενών μεταβολών μειώνοντας όμως τη δυνατότητα διαχωρισμού επικαλυπτόμενων κορυφών.

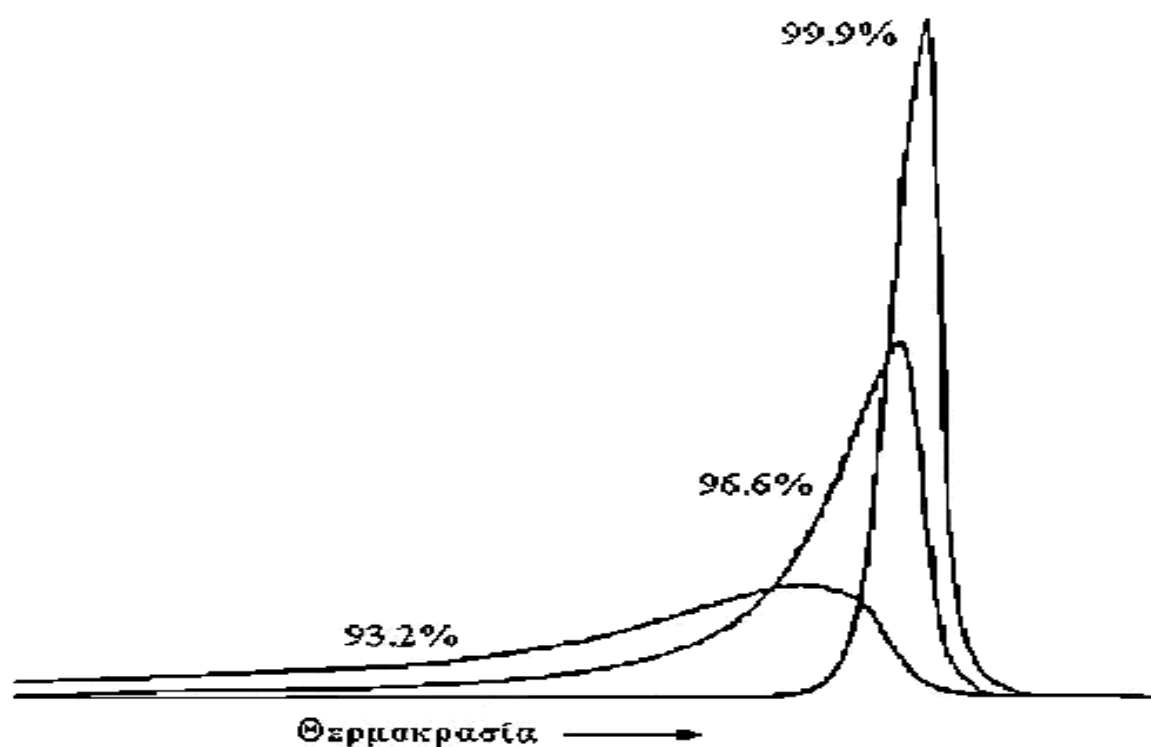
Το είδος του υλικού επηρεάζει κυρίως τη μορφή της καμπύλης. Για το λόγο αυτό ένα καθαρό υλικό όπως μια οργανική ουσία ή ένα μέταλλο, δίνει οξεία κορυφή όταν τήκεται. Αντίθετα ένα πολυμερές συνήθως λόγω της κατανομής μοριακών βαρών ή και άλλων παραγόντων, δίνει ευρεία κορυφή. Η καθαρότητα ενός υλικού ή η ύπαρξη προσμίξεων σε αυτό επιδρά στη θέση των καμπυλών.

Τέλος, η ποσότητα του δείγματος ειδικά στην περίπτωση πολυμερών, μπορεί και αυτή να μεταβάλλει τη μορφή των καμπυλών όπως και η γεωμετρία του συστήματος δείγμα – κυψελίδα.

5.2.4 Θερμικές Μεταβολές DSC

1. Τήξη: Η τήξη είναι η πιο συνηθισμένη θερμική συμπεριφορά που παρατηρείται με την τεχνική DSC. Τα περισσότερα κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά υλικά υφίστανται τήξη. Εξαιρέσεις μπορούν να υπάρξουν εάν το υλικό από τη στερεά κατάσταση μεταβεί στην αέρια φάση ή αποσυντεθεί πριν φτάσει στη θερμοκρασία τήξεως T_m . Στο θερμογράφημα η τήξη εμφανίζεται ως μια οξεία ενδόθερμη κορυφή και το εμβαδό κάτω από την κορυφή τήξης δίνει απευθείας την ενθαλπία τήξεως του υλικού. Η θέση, η μορφή και η οξύτητα της καμπύλης τήξεως εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως η καθαρότητα, το είδος του υλικού και η κρυσταλλική τελειότητα. Για παράδειγμα, η παρουσία ακαθαρσιών στο υλικό μειώνει το σημείο τήξεως και μεγαλώνει το εύρος της κορυφής. Στο Σχήμα 5-3 παρουσιάζονται θερμογραφήματα του βενζοϊκού οξέος διαφόρων βαθμών καθαρότητας. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η τήξη, σχετίζεται άμεσα με την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει αυτή. Έτσι λοιπόν, υλικά που έχουν δεσμούς ή δυνάμεις αλληλεπιδράσεως στον κρύσταλλο, χρειάζονται μεγάλη ενέργεια για να τηχθούν και σαν αποτέλεσμα έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες

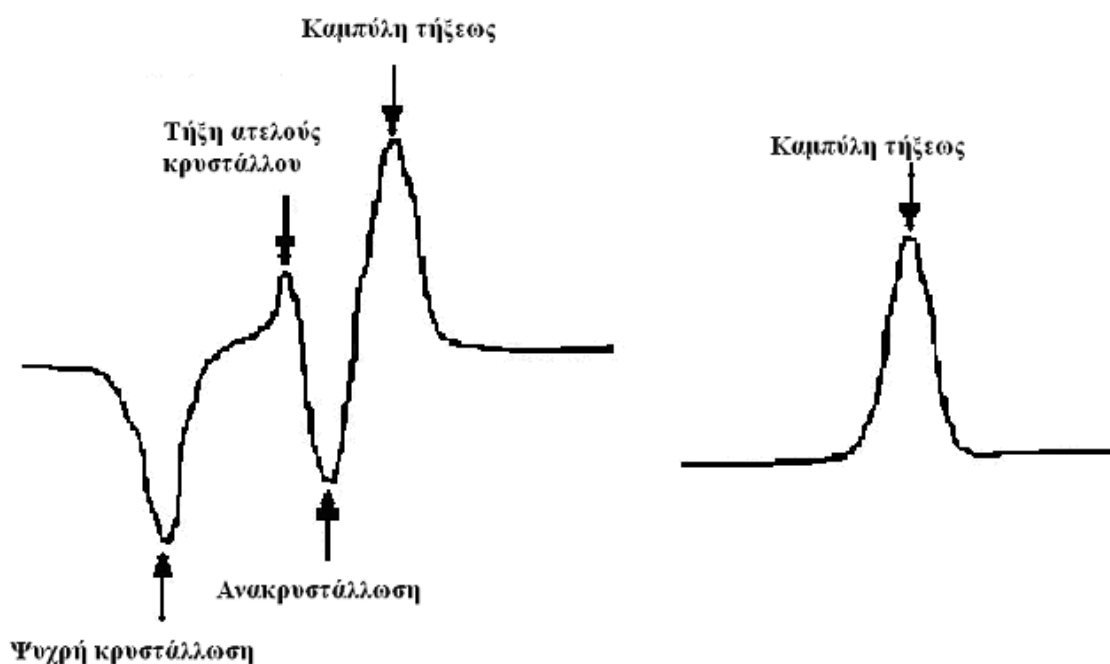
τήξεως. Αντίθετα, υλικά όπως μικρά μόρια όπου οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι ασθενέστερες, απαιτούν μικρότερη ενέργεια και άρα τήκονται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Τέλος, οι ατελέστεροι κρύσταλλοι έχουν μικρότερη θερμοκρασία τήξεως και μπορούν να απομακρυνθούν από το δείγμα αν θερμανθούν σε μια θερμοκρασία μικρότερη από τη μέγιστη θερμοκρασία τήξεως των τέλειων κρυστάλλων και το δείγμα ψυχθεί απότομα σε χαμηλή θερμοκρασία. Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, ως θερμοκρασία τήξης θεωρείται το μέγιστο του διαγράμματος τήξης, ενώ στα κρυσταλλικά το αρχικό σημείο όπου αρχίζει να διαφαίνεται η καμπύλη τήξης και να διαχωρίζεται από τη νοητή ευθεία που θα υπήρχε αν το διάγραμμα συνέχιζε ως έχει.



Σχήμα 5-3: Επίδραση της καθαρότητας στη μορφή των καμπυλών τήξεως του βενζοϊκού οξέος (ρυθμός θερμάνσεως 5°C/min)

2. Κρυστάλλωση: Η κρυστάλλωση θεωρείται η αντίστροφη πορεία της τήξεως ενός υλικού. Όταν ένα υλικό υποβληθεί σε ελεγχόμενη ψύξη από το τήγμα, τότε αυτό κρυσταλλώνεται και εμφανίζεται ως ένα ισχυρό εξώθερμο φαινόμενο. Αν η κρυστάλλωση είναι πλήρης τότε οι ενthalπίες τήξεως και κρυσταλλώσεως είναι ίδιες. Τα περισσότερα όμως υλικά δεν κρυσταλλώνονται πλήρως ή και καθόλου. Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται σε οργανικά υλικά και σε πολυμερή, στα οποία η κρυστάλλωση περνά αρχικά από το στάδιο της πυρήνωσης (nucleation), όπου σχηματίζονται τα κέντρα ή πυρήνες κρυστάλλωσης, και

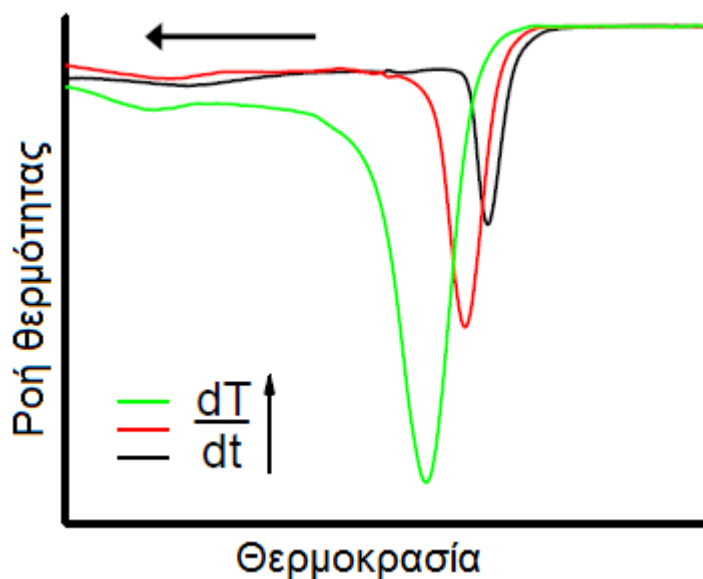
ακολουθεί το στάδιο της ανάπτυξης ή αύξησης των κρυστάλλων (growth). Η κρυστάλλωση μεγαλομοριακών ενώσεων είναι μια πολύπλοκη διαδικασία καθώς το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτάται από την ταχύτητα ψύξης και τη θερμική ιστορία του υλικού, επομένως η τήξη τους δεν παρατηρείται στην ίδια θερμοκρασία. Στο Σχήμα 5-4 φαίνεται αριστερά το θερμογράφημα ενός υλικού στο οποίο έχει γίνει ταχεία ψύξη και άρα έχει κρυσταλλωθεί ατελώς, ενώ στο δεξιά θερμογράφημα το υλικό αφού έχει παραμείνει για κάποιο χρονικό διάστημα σε χαμηλή θερμοκρασία, η κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί καλύτερα και παρατηρούμε μόνο την τήξη. Γενικά ο ρυθμός ψύξεως πρέπει να είναι μικρός, γιατί σε περίπτωση που είναι υψηλότερος από κάποια συγκεκριμένη τιμή, υπάρχει κίνδυνος να μετατραπεί ένα μεγάλο μέρος του τήγματος σε άμορφο υλικό. Σε μια τέτοια περίπτωση αν επακολουθήσει τήξη, έχουμε αναδιοργάνωση του άμορφου μέρους προς σταθερότερες μορφές, οπότε σχηματίζονται κρύσταλλοι και αποβάλλονται με τη μορφή θερμότητας. Κάτι τέτοιο έχει ως αποτέλεσμα στο θερμογράφημα να υπάρξει μια εξώθερμη κορυφή πριν από το σημείο τήξεως (ψυχρή κρυστάλλωση).



Σχήμα 5-4: Ατελή και τέλεια κρυστάλλωση ανάλογα με το τρόπο ψύξης του υλικού

Σε αντίθεση με την τήξη, η κρυστάλλωση είναι και κινητική διεργασία, επομένως για την ολοκλήρωσή της απαιτείται ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα. Με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης, μειώνεται η θερμοκρασία και αυξάνεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί στο συγκεκριμένο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να συμβεί η κρυστάλλωση, η θερμοκρασία πέφτει (λόγω του ρυθμού αντίδρασης). Στη συνέχεια, η

ενέργεια που απαιτείται για την κρυστάλλωση, είναι μεγαλύτερη. Όπως και για την τήξη, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι η κορυφή (το ελάχιστο), της καμπύλης κρυστάλλωσης.



Σχήμα 5-5: Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης (ψύξης) στην κρυστάλλωση

3. Υαλώδης μετάπτωση: Όταν ένα υλικό μεταπίπτει από την υαλώδη στην εξωδοελαστική ή πλαστική φάση, δηλαδή από τη φάση που είναι σκληρή και εύθραυστη στη φάση που είναι μαλακή και εύκαμπτη, τότε η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Εάν το υλικό είναι 100% κρυσταλλικό τότε δεν μπορεί να μεταβεί στην ελαστομερική κατάσταση. Όμως δεν υπάρχει 100% κρυσταλλικό πολυμερές οπότε αυτά εμφανίζουν και σημείο υαλώδους μετάπτωσης και σημείο τήξεως. Μοριακές παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι η ευκαμψία της μακρομοριακής πολυμερικής αλυσίδας, η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων, η ύπαρξη πλαστικοποιητών, το μοριακό βάρος, ο βαθμός δικτύωσης, η κρυσταλλικότητα, κ.α.^[19]

5.3 Θερμοβαρυνμετρία (TG)

Σε αυτή την τεχνική έχουμε συνεχή καταγραφή της μάζας του δείγματος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (ή του χρόνου) όταν το δείγμα θερμαίνεται σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Συνήθως η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται γραμμικά με τον χρόνο. Η μέθοδος χρησιμοποιείται α) για την μελέτη της σταθερότητας και της θερμικής διάσπασης των υλικών, καθώς αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες και β) για την μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων κατά την θερμική καταπόνηση ενός δείγματος. Προκύπτουν συμπεράσματα για την θερμοκρασία και τον χρόνο (σε ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση) πραγματοποίησης μιας χημικής αντίδρασης (ποιοτική μελέτη) και τις

ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν (ποσοτικός προσδιορισμός). Σημαντικές παράμετροι είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον του αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

5.3.1 Οργανολογία TG

- Ευαίσθητος αναλυτικός ζυγός. Αποτελεί το κυριότερο τμήμα ενός TG. Έχει ευαισθησία της τάξης των μg . Τα συνήθη δείγματα είναι 10-50 mg, ενώ η μέγιστη ποσότητα φτάνει το 1 g. Υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί ζύγισης, με κυριότερο αυτόν του μηδενικού σημείου, οποίος έχει το πλεονέκτημα ότι το δείγμα παραμένει στην ίδια θερμαινόμενη ζώνη του φούρνου. Η διάταξη περιλαμβάνει αντίβαρο, ηλεκτρικό κινητήρα και φωτοκύτταρο. Αλλαγή μάζας προκαλεί εκτροπή του άξονα του ζυγού σε σχέση με την αρχική του θέση. Αυτό ανιχνεύεται από το φωτοκύτταρο, το οποίο ενεργοποιεί τον ηλεκτρικό κινητήρα προκειμένου να επαναφέρει τον άξονα του ζυγού σε ισορροπία. Η κατανάλωση ρεύματος είναι ανάλογη της διαφοράς βάρους.
- Φούρνος. Η θερμοκρασιακή περιοχή του φούρνου εξαρτάται από τα υλικά κατασκευής του. Φούρνοι που φθάνουν έως 1000°C κατασκευάζονται από χαλαζία, ενώ φούρνοι που φτάνουν έως 1600°C από πυρίμαχα υλικά, π.χ. αλούμινα. Το δείγμα οφείλει να βρίσκεται σε περιοχή ομοιόμορφης θερμοκρασιακής ζώνης και ο μηχανισμός ζύγισης να προστατεύεται από τη θερμότητα και τα διαβρωτικά αέρια (π.χ. Cl_2) που εκλύονται κατά την αποσύνθεση του δείγματος ή συνιστούν την ατμόσφαιρα του φούρνου. Για το λόγο αυτό διοχετεύεται αδρανές αέριο στο χώρο του μηχανισμού ζύγισης. Στην περιοχή του φούρνου μπορεί να διοχετεύεται αδρανές (αργό, άζωτο) ή οξειδωτικό (αέρας, οξυγόνο) αέριο ή να βρίσκεται υπό συνθήκες κενού. Εξωτερικά ο φούρνος ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με κλειστό σύστημα ψύξης.
- Σύστημα διαβίβασης αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή σε ορισμένες περιπτώσεις δραστική ατμόσφαιρα).
- Σύστημα ελέγχου λειτουργικών παραμέτρων και επεξεργασίας δεδομένων (H/Y).

5.3.2 Πειραματικές Παράμετροι TG

Οι πειραματικές παράμετροι είναι τα πιο σημαντικά στοιχεία στη TG ανάλυση. Το τελικό της αποτέλεσμα αποτελεί το άθροισμα φυσικοχημικών φαινομένων καθώς και φαινομένων μεταφοράς μάζας και θερμότητας από και προς το δείγμα. Όσο ελαχιστοποιείται η επίδρασή τους, τόσο τα αποτελέσματα θα είναι πιο αντιπροσωπευτικά. Οι κύριες παράμετροι είναι:

- Το δείγμα. Οι ισχυρά ενδόθερμες ή εξώθερμες αντιδράσεις προκαλούν αποκλίσεις μεταξύ της θερμοκρασίας του δείγματος και της θερμοκρασίας που έχει προγραμματιστεί στο

φούρνου. Οι αποκλίσεις αυξάνονται με την αύξηση της ποσότητας του δείγματος και φτάνουν μέχρι 50 °C. Επιπλέον, σε υλικά με μικρή θερμοχωρητικότητα όπως τα πολυμερή, αν χρησιμοποιηθεί μεγάλη ποσότητα δείγματος, σχηματίζονται βαθμίδες θερμοκρασίας (ανομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας). Για το λόγο αυτό, όταν λόγω ύπαρξης ομοιογένειας είναι δυνατό, συνιστάται η χρήση της μικρότερης δυνατής ποσότητας. Ακόμα, όσο πιο μικρή είναι η κοκκομετρία, τόσο πιο μεγάλος είναι ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο άρα και τόσο πιο έντονη η θερμική αποικοδόμηση του δείγματος. Τέλος, η αραιή τοποθέτηση του δείγματος επιφέρει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα λόγω ύπαρξης θυλάκων αέρα μεταξύ των στρωμάτων του υλικού, ενώ η πυκνή παρεμπόδιση εξόδου εκλυόμενων αερίων.

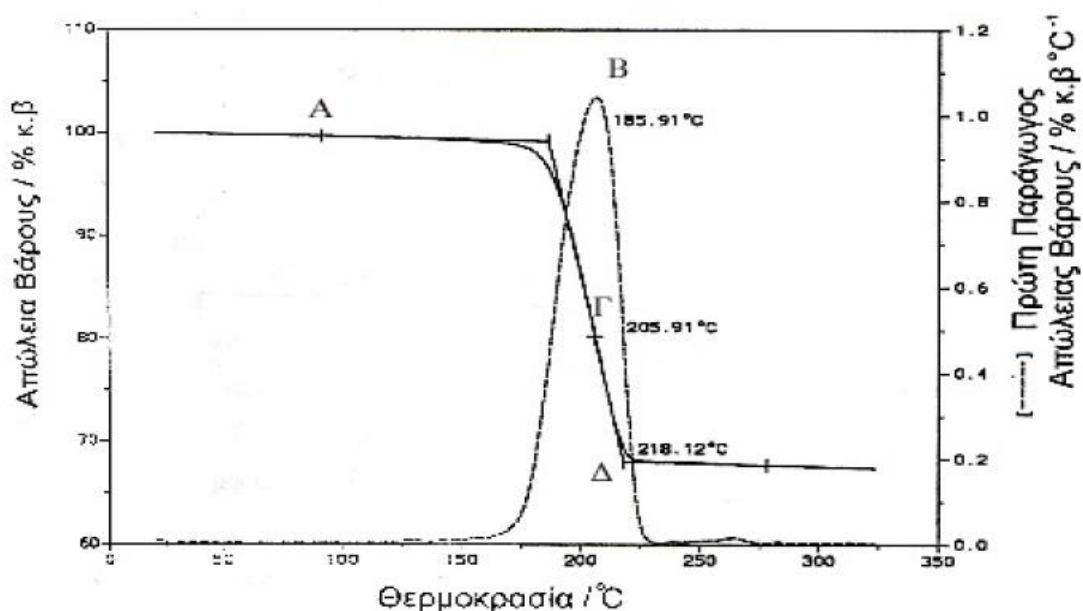
- Τα χωνευτήρια με επίπεδο πυθμένα από υλικά με καλή θερμική αγωγιμότητα εξασφαλίζουν την καλύτερη θερμική ισορροπία μεταξύ δειγματοφορέα και δείγματος. Τα υλικά πρέπει να είναι αδρανή και να μην υπάρχει αλληλεπίδραση με τα δείγματα στην εξεταζόμενη θερμοκρασιακή περιοχή.
- Το είδος και η ροή του αερίου. Υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης σε υψηλές πιέσεις (300 MPa), υπό κενό και σε ατμοσφαιρική πίεση (η πιο συνηθισμένη και οικονομική περίπτωση). Τα αέρια που χρησιμοποιούνται χωρίζονται σε αδρανή (Ar, N₂, He), δραστικά (O₂, CO₂, αέρας). Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η επιλογή του κατάλληλου αερίου σχετίζεται και με τη θερμική αγωγιμότητά του, καθώς μεγάλη θερμική αγωγιμότητα σημαίνει ταχεία μεταφορά θερμότητας από τις θερμοαντικείμενες αντιστάσεις του φούρνου στο αναλυόμενο υλικό.
- Ρυθμός θέρμανσης. Απαιτείται θερμική ισορροπία του δείγματος με τον φούρνο. Π.χ. Μεγάλες αποκλίσεις όταν συνδυάζουμε μεγάλο μέγεθος δείγματος με υψηλό ρυθμό θέρμανσης. Ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του προς εξέταση υλικού επιλέγεται από τις παρακάτω η καταλληλότερη μέθοδος θερμοπρογραμματισμού: Γραμμική αύξηση θερμοκρασίας, ισοθερμοκρασιακή διατήρηση, εναλλασσόμενα στάδια, άλματα ανόδου της θερμοκρασίας. Σε περιοχές που ένα μίγμα υλικών αρχίζει να διασπάται με μικρές διαφορές θερμοκρασίας διάσπασης μειώνουμε τον ρυθμό θέρμανσης (υψηλή διαχωριστικότητα φαινομένων).
- Βαθμονόμηση μάζας και θερμοκρασίας. Η βαθμονόμηση μάζας γίνεται με τη χρήση πρότυπων βαρών που συνοδεύουν το θερμοζυγό.

Η βαθμονόμηση θερμοκρασίας γίνεται με χρήση της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας πρότυπων (σιδηρομαγνητικών) δειγμάτων κατά ASTM. Η ένδειξη του αρχικού βάρους που λαμβάνεται ισούται με το πραγματικό βάρος συν τη μαγνητική έλξη. Όταν το πρότυπο δείγμα φτάσει στη θερμοκρασία Curie, παρατηρείται μεγάλη μείωση του βάρους λόγω της απώλειας

μαγνητικών ιδιοτήτων. Η θερμοκρασία του γραφήματος συγκρίνεται με τη θερμοκρασία κατά ASTM και υπολογίζεται η θερμοκρασιακή διόρθωση.^[60]

5.3.3 Θερμογράφημα TG

Τα συμπεράσματα προκύπτουν από τη μελέτη των θερμογραφημάτων TG και DTG. Το πρώτο δίνει τη μεταβολή της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή τον χρόνο ανάλυσης. Το διαφορικό TG (DTG) είναι η αναπαράσταση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης βάρους και δείχνει το ρυθμό μεταβολής του βάρους κατά την θέρμανση. Οι πληροφορίες που μας δίνουν είναι α) η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μέγιστου ρυθμού μεταβολής βάρους (Σχήμα) και β) η απώλεια βάρους που συνοδεύει κάθε στάδιο μεταβολής βάρους.^[60]

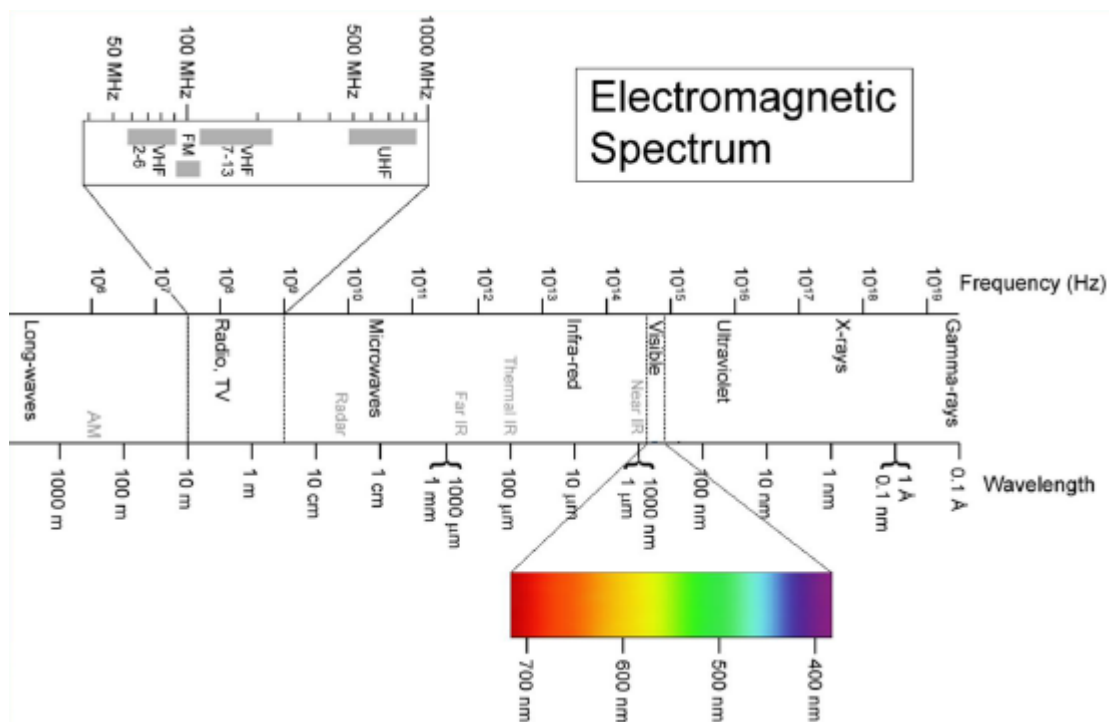


Σχήμα 5-6: TG και DTG καμπύλες διάσπασης A: έναρξη αντίδρασης, B: μέγιστος ρυθμός μεταβολής βάρους, Γ: μέγιστος ρυθμός μεταβολής βάρους, Δ: τέλος αντίδρασης

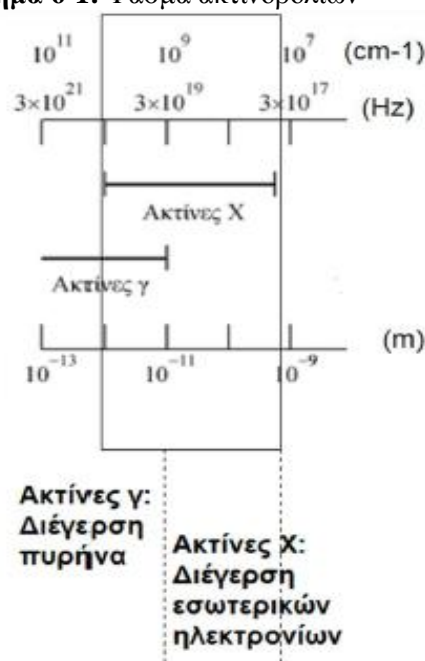
6. Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

6.1 Εισαγωγή

Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος της τάξης των Å ($=10^{-10}$ m). Στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα η ακτινοβολία X εκτείνεται μεταξύ της περιοχής των ακτίνων γ και του υπεριώδους. Χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον χαρακτηρισμό στερεών και τη μελέτη κρυσταλλικών δομών.



Σχήμα 6-1: Φάσμα ακτινοβολιών



Σχήμα 6-2: Φάσμα ακτινοβολιών γ και χ

Οι ακτίνες-X, παράγονται πρωτογενώς με επιβράδυνση ταχέως κινούμενων ηλεκτρονίων, οπότε ένα μέρος της κινητικής τους ενέργειας μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Τα ηλεκτρόνια αρχικά επιταχύνονται από δυναμικό τάξης δεκάδων χιλιάδων V (kV) και προσπίπτουν σε μεταλλικό υλικό μεγάλου ατομικού αριθμού, συνήθως βολφραμίου ή μολυβδενίου, οπότε χάνουν σταδιακά την ενέργειά τους λόγω επιβράδυνσης από τα άτομα του υλικού- στόχου. Η ενέργεια που αποδίδουν στα άτομα του στόχου είναι αρκετή για να διεγείρει ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων των ατόμων, με αποτέλεσμα τη συμπλήρωση των στοιβάδων αυτών από ηλεκτρόνια υψηλότερων ενεργειακά στοιβάδων και τη συνακόλουθη παραγωγή φωτονίων.

Ένα φωτόνιο ακτίνων X της πρωτογενούς ακτινοβολίας προσκρούει σε ένα ηλεκτρόνιο της εσωτερικής στάθμης του ατόμου, π.χ. στην στοιβάδα K. Σε χρόνο 10^{-15} - 10^{-12} s πραγματοποιείται πλήρωση της κενής θέσης του μετατοπισμένου ηλεκτρονίου από άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής ενεργειακής στάθμης (π.χ. στοιβάδας L ή M) με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ακτίνων X.



Σχήμα 6-3: Μετατόπιση ηλεκτρονίου

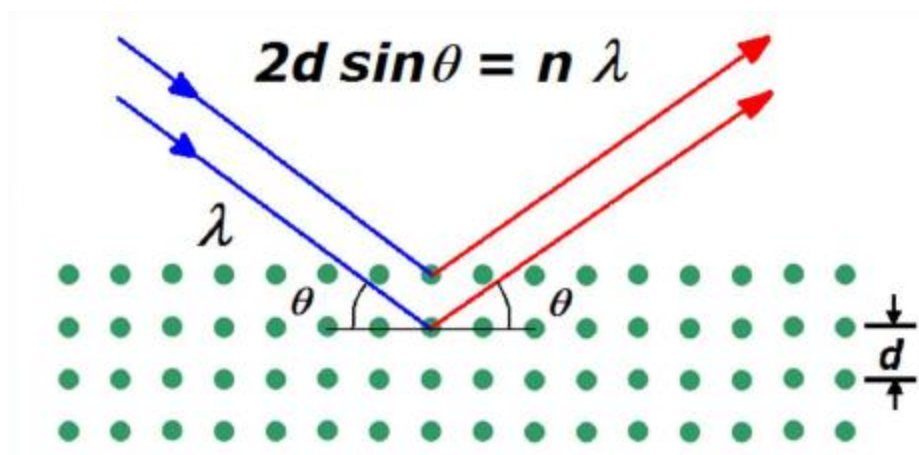
Οι ακτίνες-X, για ερευνητικούς σκοπούς, συνήθως παράγονται από μεταλλική αντικάθοδο λυχνίας κενού (λυχνία εκκένωσης, που επινοήθηκε από τον Coolidge το 1913), όταν σε αυτήν προσπίπτουν θερμιονικά ηλεκτρόνια, τα οποία εκπέμπονται από κατάλληλη κάθοδο και επιταχύνονται προς την αντικάθοδο με την επιβολή υψηλής τάσης ($V = 20 - 100$ kV).

6.2 Λειτουργία Περίθλασης Ακτίνων X

Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, γνωστού μήκους λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων του κρυσταλλικού πλέγματος, τα οποία είναι μοναδικά για κάθε μία εξεταζόμενη ένωση.

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματοειδών επιπέδων hkl με διαχωριστική απόσταση d , που δέχονται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία θ , θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν: $2d \cdot \eta\mu\theta = n\lambda$ (Εξ. 6-1)

Με την σχέση αυτή εκφράζεται ότι η «διαφορά πορείας» ($2d\eta\mu\theta$) μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα $hk l$ πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο (n) του μήκους κύματος (λ) της ακτινοβολίας

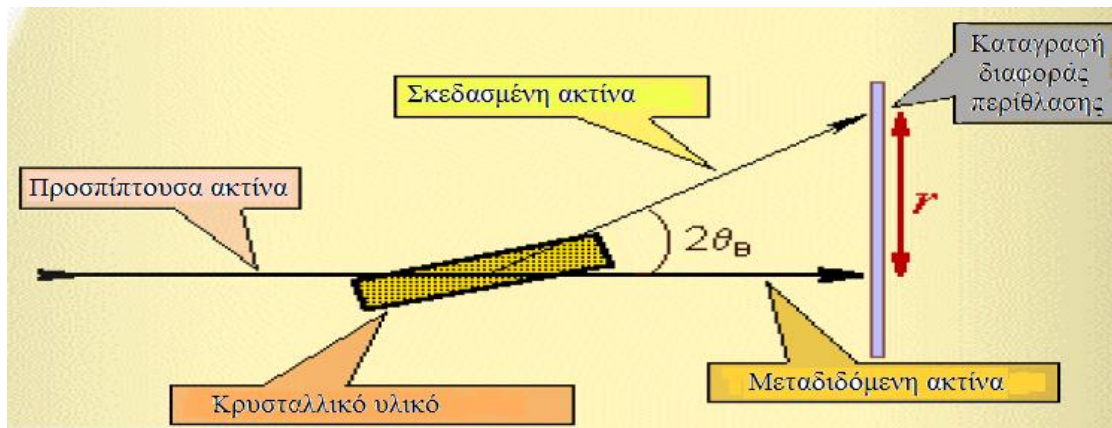


Σχήμα 6-4: Γεωμετρία ανάκλασης κατά Bragg

6.3 Δείγματα Περίθλασης Ακτίνων X και Οργανολογία

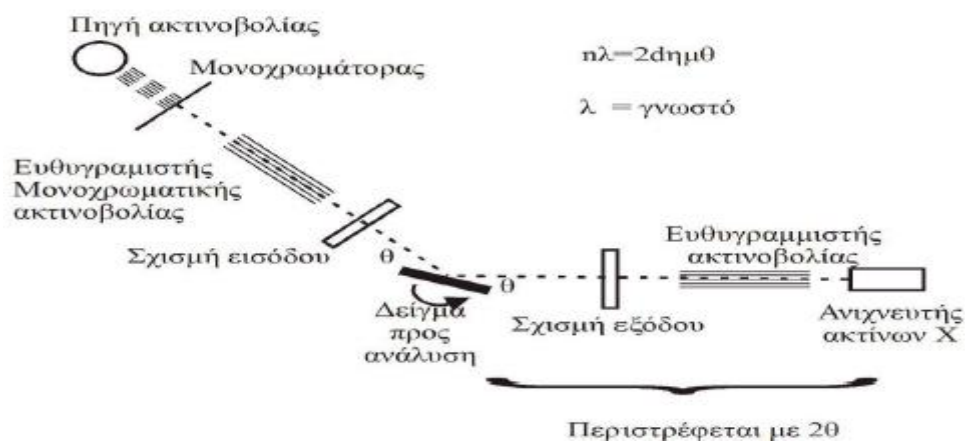
Υπάρχουν 2 τεχνικές ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X. Η τεχνική περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες και η τεχνική περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους. Τα μοντέρνα όργανα στη συντριπτική πλειοψηφία τους χρησιμοποιούν την τεχνική περίθλασης σε σκόνη και έτσι θα αναπτυχθεί μόνο αυτή η τεχνική, η οποία είναι και αυτή που θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία.

Κατά την προετοιμασία του προς εξέταση δείγματος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η κοκκομετρία του υλικού, το πάχος του δείγματος, ο αυτοπροσανατολισμός των κρυστάλλων και η επίπεδη επιφάνεια του δείγματος, έτσι ώστε τα ακτινογραφήματα που λαμβάνονται να μην παρουσιάζουν πλάτεμα ή μετατόπιση κορυφών.



Σχήμα 6-5: Διεύθυνση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ακτίνων X

Η πηγή είναι συνήθως ένας σωλήνας ακτίνων X και με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα προκύπτει μονοχρωματική ακτινοβολία η οποία διέρχεται διάφορες διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης πριν πέσει στο δείγμα. Ο υποδοχέας του δείγματος μπορεί να περιστρέφεται με σκοπό τον τυχαίο προσανατολισμό των κρυστάλλων. Έτσι, όταν η δέσμη των ακτίνων X διέλθει μέσω του δείγματος, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός των κρυσταλλιτών θα είναι προσανατολισμένος, έτσι ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Η περιθλώμενη ακτινοβολία, μετά την ευθυγράμμισή της πέφτει πάνω στον ανιχνευτή, ο οποίος περιστρέφεται σε σχέση με το δείγμα με διπλή γωνιακή ταχύτητα 2θ ανάλογα με τα όργανα της ανάλυσης. Ο ανιχνευτής καταγράφει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία και η γραφική παράσταση της έντασης σε συνάρτηση της γωνίας ανάκλασης είναι το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 6.7), όπου κάθε ένωση έχει ένα σύνολο φασματικών ανακλάσεων που χαρακτηρίζει το τύπο κρυστάλλωσης και τις κατειλημμένες θέσεις στη κυψελίδα. Η ένταση των ανακλάσεων εξαρτάται και από τον παράγοντα μορφής του ατόμου.



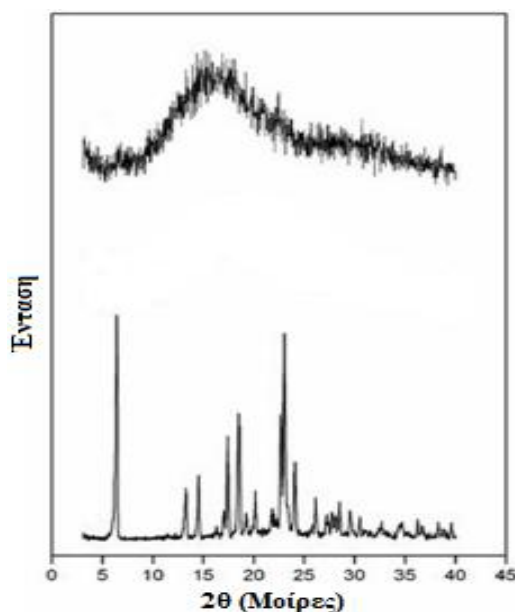
Σχήμα 6-6: Οργανολογία XRD

6.4 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Η ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται με την βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, τα πρότυπα φάσματα PDF / JCPDS, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα. Τα αποτελέσματα οδηγούν στην αποκάλυψη της κρυσταλλικής δομής της ένωσης. Η ποσοτική ανάλυση επιτυγχάνεται με βάση την ισχύ της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε συγκεκριμένα d , η οποία συσχετίζεται με την ποσότητα της ουσίας.

Γενικότερα, μέσω της ανάλυσης XRD είναι δυνατό να:

- Παρέχονται πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή μιας ένωσης.
- Μελετάται η ορυκτολογική σύσταση.
- Παρέχονται πληροφορίες για προσμίξεις κρυστάλλων σε υπερκαθαρές (κρυσταλλικές) ενώσεις.
- Προσδιορίζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας (ποσοστό κρυσταλλικού υλικού επί του συνολικού υλικού) σε υλικά όπως φάρμακα, τρόφιμα και πολυμερή: Βαθμονόμηση με αμιγώς άμορφα και κρυσταλλικά υλικά.
- Ποσοτικοποιθούν διαφορετικές φάσεις.



Σχήμα 6-7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για άμορφο (πάνω) και κρυσταλλικό υλικό (κάτω)

Η χρήση προσθετικών σε πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, συνήθως δε μετατοπίζει τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυαιθυλενίου, αλλά μεταβάλλει την έντασή τους. ^{[11],[59],[61]}

7 Οπτικό Μικροσκόπιο

7.1 Εισαγωγή

Το οπτικό μικροσκόπιο αποτελεί πιο σημαντικό εργαλείο για τη μελέτη της μεταλλογραφίας. Ενώ, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) ξεπερνούν δύο από τους σημαντικότερους περιορισμούς του οπτικού μικροσκοπίου-την ανάλυση και το βάθος του πεδίου-δεν έχουν καταφέρει να μειώσουν την σημασία του. Όντως, οι περιορισμοί των μικροσκοπίων TEM και SEM αποτελούν τα ισχυρά σημεία του οπτικού μικροσκοπίου και αντίστροφα, έτσι ώστε οι τεχνικές οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας να είναι συμπληρωματικές και όχι ανταγωνιστικές.

Σε κάθε μελέτη υλικών, η πιο σωστή διαδικασία είναι η αρχή της εξέτασης να γίνει πρώτα σε μακροσκοπικό επίπεδο, πριν προχωρήσει σε μικροσκοπικές λεπτομέρειες. Η απλή οπτική εξέταση, ίσως μακροσκοπικής προσβολής, πρέπει να προηγείται της μεγέθυνσης. Όλες οι παρατηρήσεις στο μικροσκόπιο πρέπει να ξεκινάνε με μια μικρή μεγέθυνση, η οποία θα ακολουθηθεί σταδιακά από μεγαλύτερες μεγεθύνσεις, έτσι ώστε να εκτιμηθούν ικανοποιητικά τα βασικά χαρακτηριστικά της μικροδομής. Με αυτόν τον τρόπο, τα συνήθη ή μη χαρακτηριστικά της δομής μπορούν να διακριθούν και να αναγνωρισθεί η σπουδαιότητά τους.

Η οπτική μικροσκοπία έχει άπειρες εφαρμογές. Η πιο σημαντική εφαρμογή της είναι ο καθορισμός των δομικών φάσεων και η σύσταση της κύριας μάζας του υλικού. Αυτές οι παρατηρήσεις είναι τόσο μεγάλης σπουδαιότητας, επειδή η δομή και η σύσταση, έχουν πολύ μεγάλη επίδραση στις ιδιότητες και την συμπεριφορά του. Στην μελέτη με το οπτικό μικροσκόπιο, η επιφάνεια ενός κατάλληλα προετοιμασμένου δοκιμίου εξετάζεται είτε με προσβολή, είτε μετά από προσβολή ή και στις δύο καταστάσεις. Συγκεκριμένα συστατικά μπορούν να παρατηρηθούν πιο εύκολα αν η επιφάνεια είναι απλώς γυαλισμένη. Εγκλείσματα, νιτρίδια, ορισμένα καρβίδια κ.α. μπορούν να παρατηρηθούν και χωρίς χημική προσβολή. Εκτός από τα εγκλείσματα, οι υπόλοιπες φάσεις μπορούν να εξεταστούν με μεγαλύτερη ευκολία αν κατά την διάρκεια το τελικού σταδίου γυαλίσματος επέλθει κάποιος βαθμός αποκατάστασης της επιφάνειας του δοκιμίου. Το δοκίμιο πρέπει να είναι σωστά προετοιμασμένο, έτσι ώστε να είναι δυνατή η σωστή παρατήρηση και μετάφραση της μικροδομής, χωρίς επιπλοκές από σφάλματα. Τα δοκίμια τα οποία αντιδρούν στο πολωμένο φως, όπως τα υλικά με μη-κυβικές δομές, γενικά εξετάζονται χωρίς χημική προσβολή.

7.2 Εξαρτήματα Μικροσκοπίου

Τα οπτικά μικροσκόπια διαφέρουν πολύ σε κόστος και ικανότητες. Για την μελέτη των μετάλλων χρησιμοποιείται ανακλώμενο φως. Τα οπτικά μικροσκόπια ταξινομούνται σε ‘όρθια’ και ‘ανεστραμμένα’, αυτοί οι όροι αναφέρονται στον προσανατολισμό του γυαλισμένου επιπέδου του δοκιμίου κατά την διάρκεια της παρατήρησης. Ακολουθούν τα βασικά εξαρτήματα ενός οπτικού μικροσκοπίου.

Το σύστημα φωτισμού. Μια ποικιλία από πηγές φωτός είναι διαθέσιμες για το οπτικό μικροσκόπιο. Οι χαμηλής τάσης λάμπες βολφραμίου, είναι συνήθως αρκετά καλές για παρατήρηση αλλά δεν παρέχουν αρκετή ένταση για την φωτογράφιση. Οι λυχνίες βολταϊκού τόξου ξένου, προτιμώνται λόγω της μεγάλης τους έντασης και την ομοιότητα με το φως της ημέρας. Επίσης πολύ συχνή είναι η χρήση λαμπτήρων νήματος πυρακτώσεως βολφραμίου-αλογόνου.

Ο συγκεντρωτικός φακός. Ένας ρυθμιζόμενος φακός ελεύθερος από σφαιρική παρέκκλιση και κόμη, τοποθετείται μπροστά από την φωτεινή πηγή για να εστιάσει το φως στο επιθυμητό σημείο, στην οπτική διαδρομή. Ένα διάφραγμα πεδίου τοποθετείται μπροστά από αυτόν τον φακό για να μειώσει την εσωτερική ακτινοβολία και τις αντανακλάσεις μέσα στο μικροσκόπιο.

Ένα δεύτερο ρυθμιζόμενο διάφραγμα κάμερας, το διάφραγμα οπής, τοποθετείται στην διαδρομή του φωτός πριν από τον κάθετο φωτιστή. Το άνοιγμα ή το κλείσιμο αυτό του διαφράγματος αλλάζει την ποσότητα του φωτός και την γωνία του κώνου φωτός που εισέρχεται στον αντικειμενικό φακό. Η βέλτιστη ρύθμιση για αυτήν την οπή ποικίλει ανάλογα με τον αντικειμενικό φακό και είναι ένας συμβιβασμός ανάμεσα στην αντίθεση της εικόνας, την ακρίβεια και το βάθος του πεδίου. Καθώς η μεγέθυνση μεγαλώνει, το διάφραγμα της οπής μειώνεται. Το άνοιγμα αυξάνει την οξύτητα της εικόνας, αλλά μειώνει την αντίθεση. Το κλείσιμο της οπής λειτουργεί αντίστροφα.

Τα φίλτρα φωτός που χρησιμοποιούνται για να τροποποιήσουν το φως, για πιο εύκολη παρατήρηση, καλύτερη ποιότητα στις φωτογραφίες ή για την αλλαγή της αντίθεσης.

Ο αντικειμενικός φακός ο οποίος σχηματίζει την πρωταρχική εικόνα της μικροδομής και είναι το πιο σημαντικό εξάρτημα του οπτικού μικροσκοπίου. Ο αντικειμενικός φακός συλλέγει όσον το δυνατόν περισσότερο φως από το δοκίμιο και συνδυάζει αυτό το φως για να παράγει την εικόνα. Οι αντικειμενικοί φακοί συνήθως τοποθετούνται σε μία περιστρεπτή πλάκα, η οποία μπορεί να συγκρατήσει τέσσερις με έξι αντικειμενικούς φακούς.

Ο προσοφθάλμιος φακός, μεγεθύνει την πρωταρχική εικόνα που παράγεται από τον αντικειμενικό φακό. Το μάτι μπορεί να χρησιμοποιήσει την πλήρη ανάλυση του αντικειμενικού φακού. Το μικροσκόπιο παράγει ένα κατ’ έμφαση είδωλο του δοκιμίου, στο σημείο της πιο ευκρινής όρασης, γενικά 250 mm από το μάτι. Ο προσοφθάλμιος μεγεθύνει

αυτή την εικόνα, επιτρέποντας την επίτευξη χρήσιμων μεγεθύνσεων. Ο τυπικός προσοφθάλμιος έχει πεδίο όρασης διαμέτρου 24 mm.

Απλά προβλήματα όρασης όπως η μυωπία μπορούν να εξομαλυνθούν με την χρήση της ρύθμισης λεπτής εστίασης. Προβλήματα όρασης όπως ο αστιγματισμός δεν μπορούν να διορθωθούν από το μικροσκόπιο και είναι απαραίτητη η χρήση γυαλιών. Οι προσοφθάλμιοι είναι συνήθως εξοπλισμένοι με διάφορα πλέγματα, τετραγωνίδια για την εύρεση, την μέτρηση, αρίθμηση ή σύγκριση των μικροδομών. Ο προσοφθάλμιος μεγαλώνει το πλέγμα και την πρωταρχική εικόνα. Και οι δύο εικόνες πρέπει να εστιαστούν ταυτόχρονα. Συνήθως χρησιμοποιείται ένας προσοφθάλμιος μεγέθυνσης 10 X.

Η αντικειμενοφόρος πλάκα ή τράπεζα. Μια μηχανική πλάκα που παρέχεται για την εστίαση και την μετατόπιση του δοκιμίου, το οποίο τοποθετείται πάνω στην πλάκα και στερεώνεται με κλιπ. Η γυαλισμένη επιφάνεια τοποθετείται κάτω από την οπή για την παρατήρηση. Ωστόσο, δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί το σύνολο της επιφάνειας και σε υψηλές μεγεθύνσεις είναι δυνατόν να μην μπορεί να γίνει καλή εστίαση, λόγω της απόστασης λειτουργίας.

Το δοκίμιο τοποθετείται σε ολισθητήριο πάνω στην τράπεζα. Επειδή η γυαλισμένη επιφάνεια πρέπει να είναι κάθετη στην ακτίνα φωτός, χρησιμοποιείται πηλός ανάμεσα στην κάτω επιφάνεια του δοκιμίου και το ολισθητήριο. Ένα κομμάτι από τσιγαρόχαρτο τοποθετείται πάνω από την γυαλισμένη επιφάνεια και το δοκίμιο πιέζεται πάνω στον πηλό (πλαστελίνη). Η αντικειμενοφόρος πλάκα πρέπει να είναι αρκετά σταθερή και χωρίς δονήσεις.

7.3 Φακοί

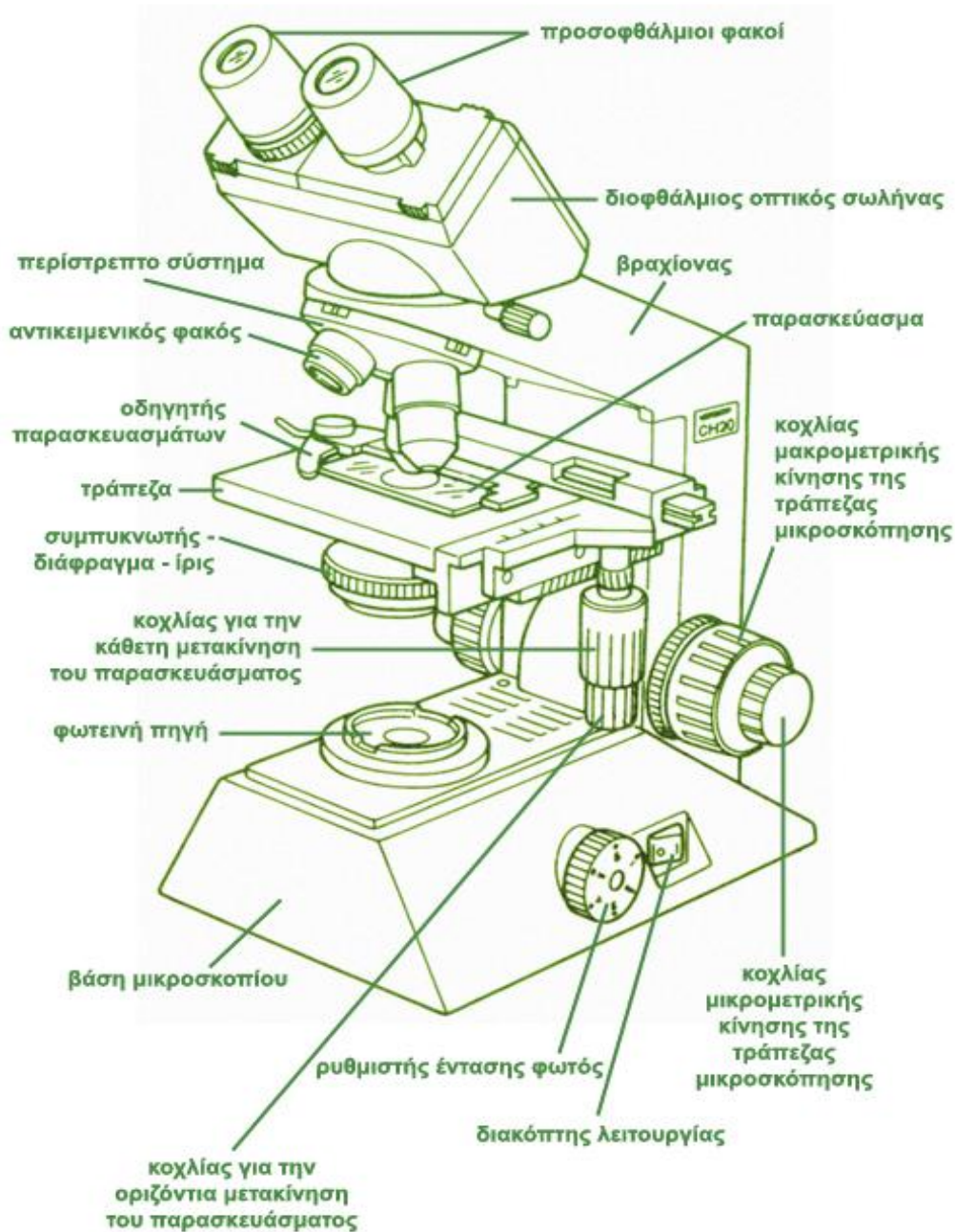
Ατέλειες φακών: Πολλές ατέλειες των φακών είναι αποτελέσματα των νόμων της αντανάκλασης και της διάθλασης. Ο δείκτης διάθλασης ενός φακού ποικίλει με το μήκος κύματος του φωτός, και το μήκος εστίασης με τον δείκτη διάθλασης. Οπότε το μήκος εστίασης αλλάζει για διαφορετικά χρώματα φωτός. Μια διαφορετική εικόνα για κάθε μήκος κύματος εστιάζεται σε διαφορετικές αποστάσεις από τον φακό. Αυτή είναι η κατά μήκος χρωματική παρέκκλιση.

Επιπλέον, η μεγέθυνση ποικίλει με το μήκος εστίασης, μεταβάλλοντας έτσι το μέγεθος της εικόνας. Αυτή είναι η παράπλευρη χρωματική παρέκκλιση. Αυτές οι διαφορές πρέπει να εξαιρεθούν για την παραγωγή έγχρωμων φωτογραφιών. Επειδή η επίπεδη επιφάνεια της βέλτιστης εστίασης είναι καμπύλη, χρησιμοποιούνται προσοφθάλμιοι με ίση αλλά αντίθετη καμπυλότητα για την παραγωγή μιας επίπεδης εικόνας.

Ανάλυση: Για να γίνουν ορατές οι μικροδομικές λεπτομέρειες, το οπτικό σύστημα πρέπει να παρέχει αρκετά καλή ανάλυση, αναλυτική ισχύ και καλή αντίθεση εικόνας. Εάν η

ανάλυση είναι αποδεκτή αλλά υπάρχει έλλειψη αντίθεσης δεν θα είναι δυνατή η παρατήρηση των λεπτομερειών.

Βάθος πεδίου: Βάθος πεδίου είναι η απόσταση κατά μήκος του οπτικού άξονα πάνω από την οποία οι λεπτομέρειες της εικόνα παρατηρούνται με αρκετή καθαρότητα. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάλυση επηρεάζουν και το βάθος του πεδίου, αλλά προς την αντίθετη κατεύθυνση. Οπότε πρέπει να γίνει ένας συμβιβασμός ανάμεσα σ' αυτές τις δύο παραμέτρους, ο οποίος γίνεται όλο και πιο δύσκολος καθώς η μεγέθυνση μεγαλώνει. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο είναι προτιμότερη μια πολύ μικρή προσβολή για την παρατήρηση σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις.^[63]



Σχήμα 7-1: Εξαρτήματα μικροσκοπίου

8 Εκβολέας Εργαστηρίου

8.1 Τεχνικά Χαρακτηριστικά

Ο εκβολέας που χρησιμοποιήθηκε για την μορφοποίηση των δειγμάτων είναι ένας μονοκόχλιος εκβολέας της εταιρίας Johnson Plastics Machinery.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εκβολέα του εργαστηρίου είναι τα παρακάτω:

Πίνακας 8- 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά του εργαστηριακού εκβολέα

| | |
|---------------------------|-------------|
| EXTRUDER SERIAL NUMBER | 6606-57 |
| REF. SERIAL NUMBER | HB74-43348A |
| BARREL SERIAL NUMBER | 303-P7196-4 |
| BARREL BORE AND L/D RATIO | 1 ½ / 24.1 |
| REDUCER GEAR | 11.32 |



Σχήμα 8-1: Ο εκβολέας του εργαστηρίου

8.2 Εξοπλισμός Διάταξης

Η διάταξη του εκβολέα απαρτίζεται από το κύριο σώμα του εκβολέα και τον κεντρικό πίνακα ελέγχου. Ο κεντρικός πίνακας ελέγχου φέρει τον κεντρικό διακόπτη του ρεύματος, ένα στροφόμετρο και ένα αμπερόμετρο τα οποία μετρούν τις στροφές και το ρεύμα του ηλεκτροκινητήρα του εκβολέα, αντίστοιχα. Η ένδειξη του αμπερόμετρου χρησιμεύει κυρίως για λόγους πρόληψης και προστασίας έναντι εργατικών ατυχημάτων και βλαβών του ηλεκτροκινητήρα.



Σχήμα 8-2: Πίνακας ελέγχου του εκβολέα

Επίσης υπάρχουν πέντε θερμομέτρα οι ενδείξεις των οποίων επιτρέπουν τη ρύθμιση της θερμοκρασίας συγκεκριμένων τμημάτων του εκβολέα κατά τη διάρκεια της παραγωγής τους θερμοπλαστικού πολυμερούς. Με τα θερμομέτρα αυτά ρυθμίζεται η επιθυμητή θερμοκρασία που πρέπει να έχουν συγκεκριμένες περιοχές του εκβολέα κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας. Ο εκβολέας του εργαστηρίου μας έχει δύο κυκλώματα ψύξης που χρησιμοποιούν φιλτραρισμένο νερό από το δίκτυο. Η τροφοδοσία αρχικού υλικού, υπό τη μορφή κόκκων, στον εκβολέα γίνεται μέσω ενός χωνιού. Η μήτρα του εκβολέα έχει την δυνατότητα παραγωγής ράβδου. Τέλος, στην είσοδο του καλουπιού υπάρχει μανόμετρο ώστε να έχουμε τις απαραίτητες ενδείξεις πίεσης κατά την παραγωγή των σωλήνων.



Σχήμα 8-3: Η υπάρχουσα κεφαλή του εκβολέα

8.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά κοχλία

Πίνακας 8-2: Τεχνικά χαρακτηριστικά του κοχλία

| | |
|--|------------------|
| Εξωτερική διάμετρος (mm) | 37,5 |
| Βήμα (mm) | 37,5 |
| Εσωτερική διάμετρος κυλίνδρου | 38 |
| Λόγος μήκους /Εσωτερική διάμετρο κυλίνδρου | 24,1 |
| Μήκος ζώνης τροφοδοσίας (mm) | 255 |
| Μήκος μεταβατικής ζώνης (mm) | 304 |
| Μήκος ζώνης ρύθμισης (mm) | 343 |
| Βάθος καναλιού στη ζώνη τροφοδοσίας (mm) | 6,3 |
| Βάθος καναλιού στη ζώνη ρύθμισης (mm) | 2,3 |
| Λόγος συμπίεσης | $6,3/2,3 = 2,75$ |
| Ολικό μήκος κοχλία (mm) | 1195 |
| Γωνία ελίκωσης | 17,65 |

Επισημαίνεται επίσης ότι οι ανωτέρω διαστάσεις είναι κατά τι διαφοροποιημένες λόγω της φθοράς των εξαρτημάτων του εκβολέα από τον χρόνο και τη χρήση. Κατά συνέπεια μόνο ενδεικτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

9 Πειραματική Διαδικασία Εκβολής

Κατά την πειραματική διαδικασία της εκβολής, αναμειγνύεται πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας - HDPE (High Density Polyethylene) με Corian σε συγκεντρώσεις 0%, 1%, 2%, 3%, 4% και 5%.

Το Corian αποτελείται κατά 1/3 από πολυμεθακρυλικό μεθύλιο – PMMA (Polymethyl Methacrylate) και κατά 2/3 από ορυκτά που περιέχουν υδροξείδιο του αργιλίου^[64].

Αφού το δείγμα ετοιμαστεί, εισάγεται στον εκβολέα. Τα δείγματα που λαμβάνονται έχουν κυλινδρικό σχήμα και παρουσιάζονται στις εικόνες που ακολουθούν.



Σχήμα 9-1: Δείγμα hdpe συγκέντρωσης 0%



Σχήμα 9-2: Δείγμα hdpe συγκέντρωσης 1%

Στο δείγμα συγκέντρωσης 1% δεν παρατηρείται κάποια σημαντική διαφοροποίηση, πέραν του ότι το χρώμα του δείγματος έχει γίνει πιο γκριζωπό.



Σχήμα 9-3: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 2%

Όπως και κατά τη σύγκριση των δειγμάτων 0% με 1%, έτσι και κατά τη σύγκριση των δειγμάτων 1% με 2%, η μόνη διαφορά φαίνεται να είναι ότι το δείγμα συγκέντρωσης 2% είναι πιο σκουρόχρωμο.



Σχήμα 9-4: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 3%

Στο δείγμα 3%, πέραν του πιο σκούρου χρώματος, αρχίζουν να παρατηρούνται σκασίματα στη φυσιολογικά λεία επιφάνεια του πολυμερούς, κάτι που προϋποθέτει για την απώλεια των ελαστικών ιδιοτήτων του υλικού.



Σχήμα 9-5: Δείγμα hδpe συγκέντρωσης 4%

Όπως και προηγουμένως, στο δείγμα συγκέντρωσης 4% το υλικό γίνεται πιο σκούρο και αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειάς του.



Σχήμα 9-6: Δείγμα hdpe συγκέντρωσης 5%

Στο δείγμα συγκέντρωσης 5% είναι πλέον πασιφανές ότι το υλικό έχει απολέσει τη λεία υφή του και την ελαστικότητα της δομής του. Συνεπώς, δεν έχει νόημα η εξέταση δειγμάτων με ίση ή μεγαλύτερη συγκέντρωση.

Στη συνέχεια, εξάγονται μέσω της εκβολής δείγματα συγκεντρώσεων 0%, 1%, 2%, 3% και 4%, τα οποία υπόκεινται σε συμπίεση προκειμένου να δημιουργηθούν δοκίμια ορθογώνιου σχήματος για τις δοκιμές των μηχανικών ιδιοτήτων.



Σχήμα 9-7: Μορφοποιημένο δοκίμιο hdpe ορθογώνιου σχήματος

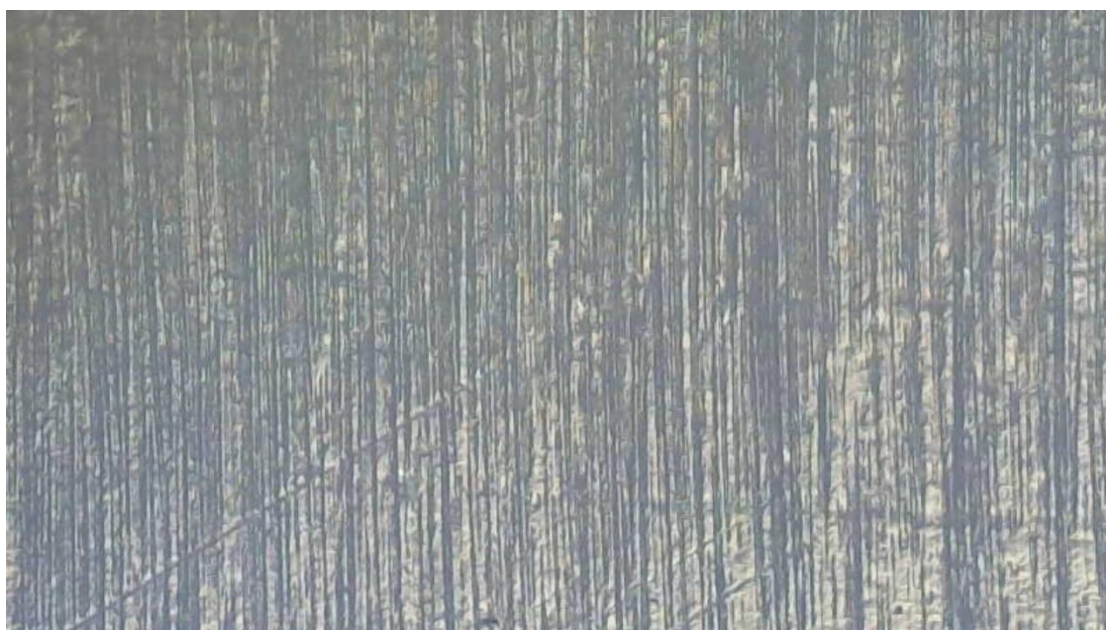
10 Οπτική εξέταση με μικροσκόπιο

Χρησιμοποιούνται 5 δοκίμια συγκέντρωσης 0%, 1%, 2%, 3% και 4%. Αρχικά, κόβονται κάθετα και στη συνέχεια λειάνονται προκειμένου να καθαρίσει η επιφάνεια της εγκάρσιας διατομής. Έπειτα, τοποθετούνται στο οπτικό μικροσκόπιο όπου εξετάζονται σε κλίμακα 5x, 10x, 20x και 50x και λαμβάνονται φωτογραφίες στις διαστάσεις όπου μπορεί να υπάρξει καθαρή εικόνα. Οι φωτογραφίες που λαμβάνονται είναι είτε της εξωτερικής επιφάνειας του δοκιμίου, είτε της εγκάρσιας τομής που λειάνθηκε. Οι μετρήσεις έγιναν στο οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου μεταλλογραφίας της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ.

ΔΕΙΓΜΑ HDPE ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 0%



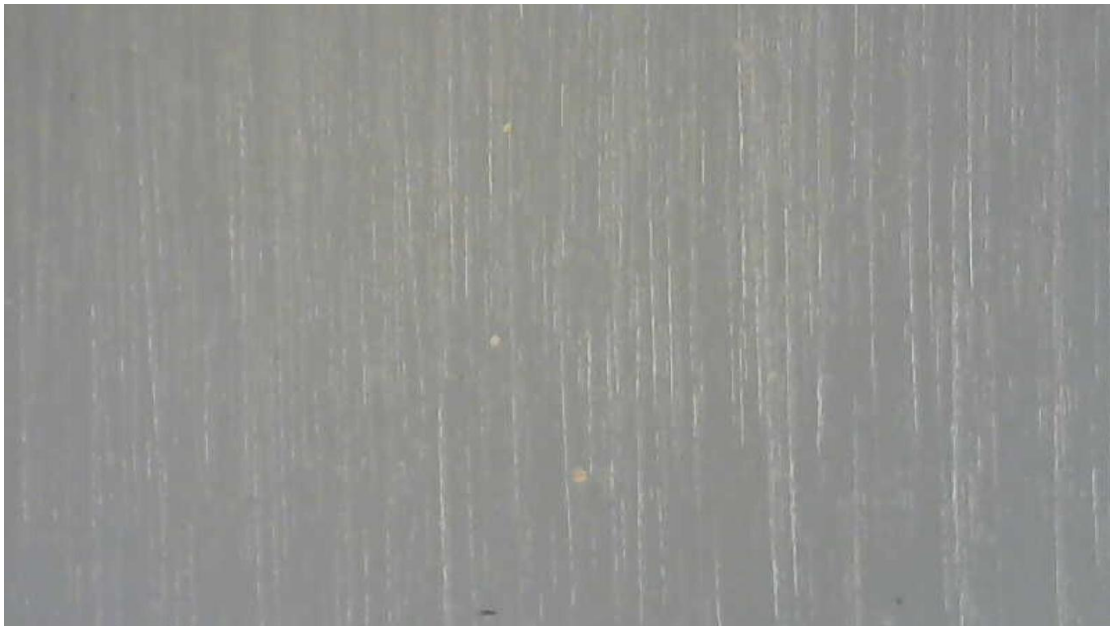
Σχήμα 10-1: Εξωτερική επιφάνεια καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 5x



Σχήμα 10-2: Εγκάρσια τομή καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 5x



Σχήμα 10-3: Εξωτερική επιφάνεια καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 10x.



Σχήμα 10-4: Εγκάρσια τομή καθαρού πολυαιθυλενίου σε κλίμακα 10x.

Από τις εικόνες είναι φανερό ότι δεν υπάρχουν εγκλείσματα και το υλικό είναι καθαρό, πέραν ελαχίστων μικρών ακαθαρσιών που υπήρχαν στον εκβολέα.

ΔΕΙΓΜΑ HDPE ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 1%



Σχήμα 10-5: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 1% σε κλίμακα 5x.



Σχήμα 10-6: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 5x.



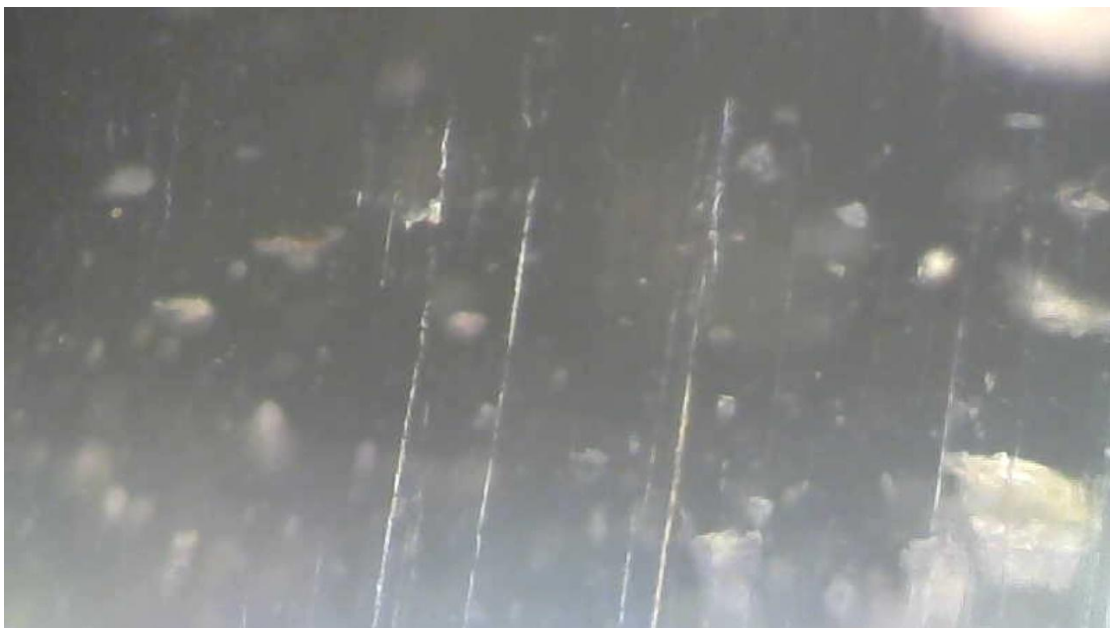
Σχήμα 10-7: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 1% σε κλίμακα 10x.



Σχήμα 10-8: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 10x.



Σχήμα 10-9: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 1% σε κλίμακα 20x.



Σχήμα 10-10: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 20x.

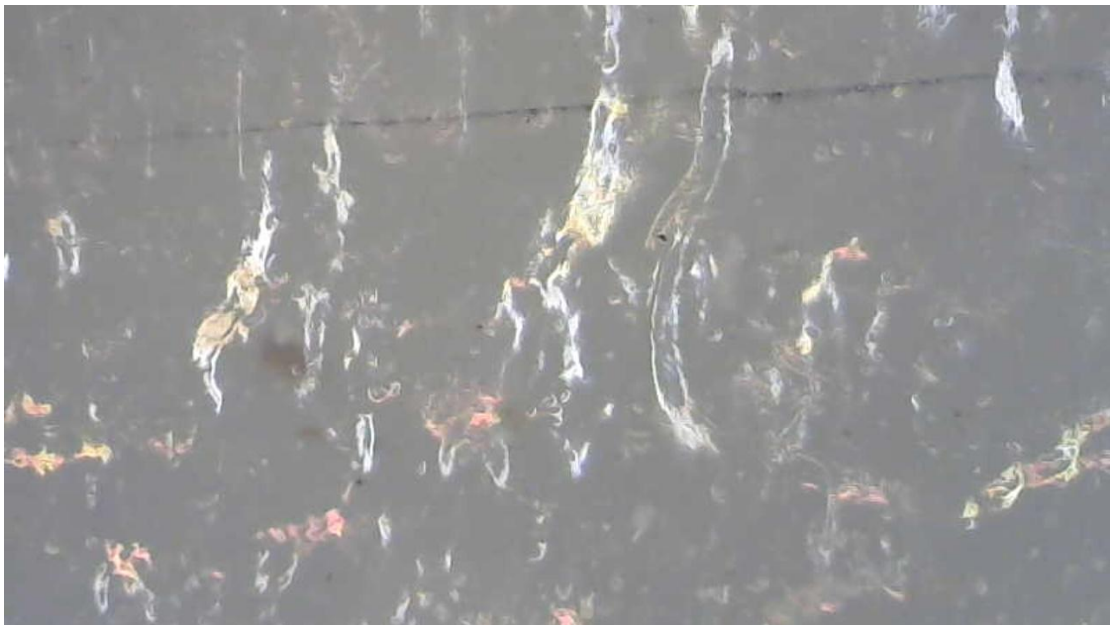
Από τις εικόνες 5x, 10x και 20x τόσο της εξωτερικής επιφάνειας, αλλά κυρίως της εγκάρσιας λειασμένης τομής, καθίσταται σαφές ότι πλέον στο εσωτερικό του πολυμερούς υπάρχουν εγκλείσματα του πρόσθετου υλικού. Η διασπορά του πρόσθετου υλικού φαίνεται να είναι καλή, αν και υπάρχει διαφοροποίηση ως προς το μέγεθος των εγκλεισμάτων.



Σχήμα 10-11: Εγκάρσια τομή HDPE 1% σε κλίμακα 50x.

Από το Σχήμα 10-11, γίνεται φανερό ότι τα εγκλείσματα αποτελούν ξεχωριστή φάση από το υπόλοιπο πολυμερές.

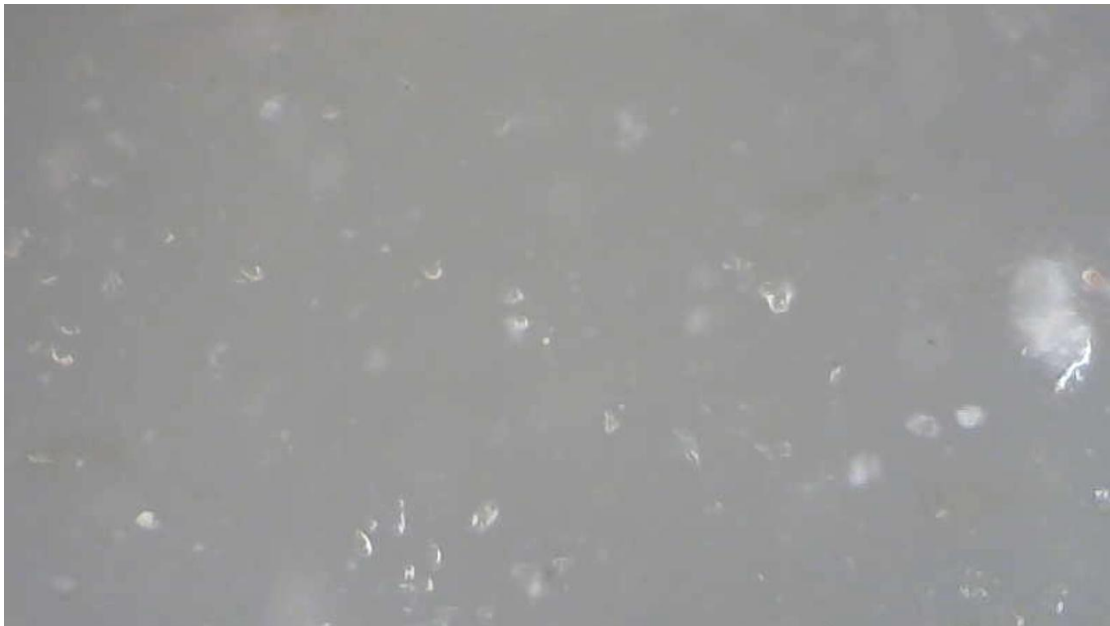
ΔΕΙΓΜΑ HDPE ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 2%



Σχήμα 10-12: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 2% σε κλίμακα 5x.



Σχήμα 10-13: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 5x.



Σχήμα 10-14: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 2% σε κλίμακα 10x.

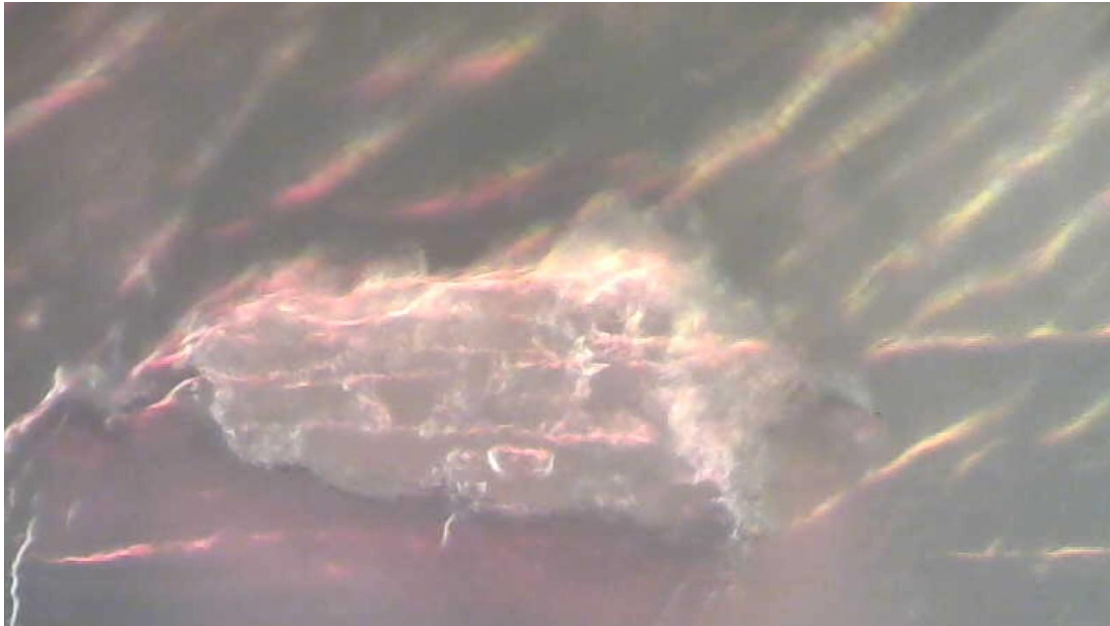


Σχήμα 10-15: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 10x.



Σχήμα 10-16: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 20x.

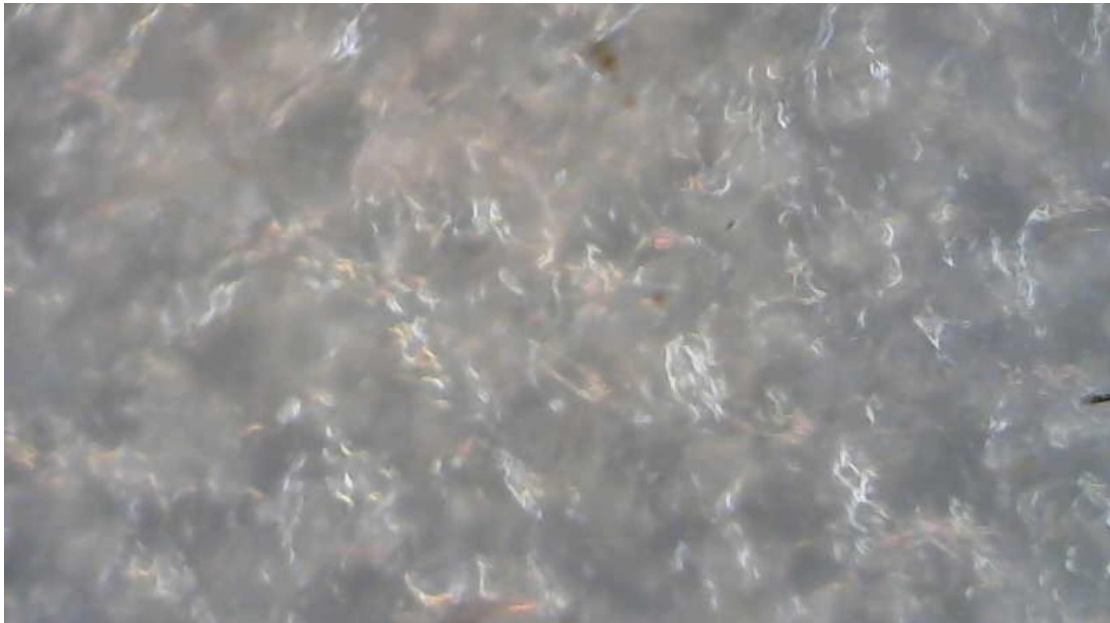
Όπως και πιο πριν, από τις εικόνες 5x, 10x και 20x τόσο της εξωτερικής επιφάνειας, και κυρίως της εγκάρσιας λειασμένης τομής, φαίνεται ότι στο εσωτερικό του πολυμερούς έχουν αυξηθεί τα εγκλείσματα διεσπαρμένης ένωσης. Επιβεβαιώνεται και εδώ η καλή διασπορά αλλά και η διακύμανση στο μέγεθος των κόκκων του πρόσθετου υλικού.



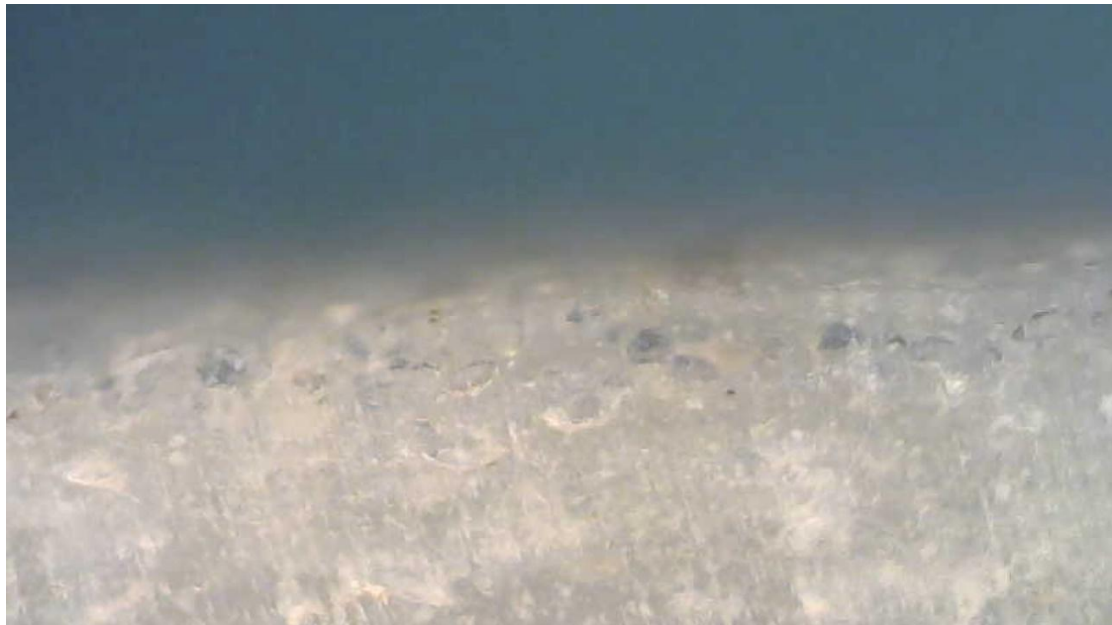
Σχήμα 10-17: Εγκάρσια τομή HDPE 2% σε κλίμακα 50x.

Στο σχήμα 10-17 επιβεβαιώνεται ότι τα εγκλείσματα και το πολυμερές σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις.

ΔΕΙΓΜΑ HDPE ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 3%



Σχήμα 10-18: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 3% σε κλίμακα 5x.



Σχήμα 10-19: Εγκάρσια τομή HDPE 3% σε κλίμακα 5x



Σχήμα 10-20: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 3% σε κλίμακα 10x.



Σχήμα 10-21: Εγκάρσια τομή HDPE 3% σε κλίμακα 10x



Σχήμα 10-22: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 3% σε κλίμακα 20x.



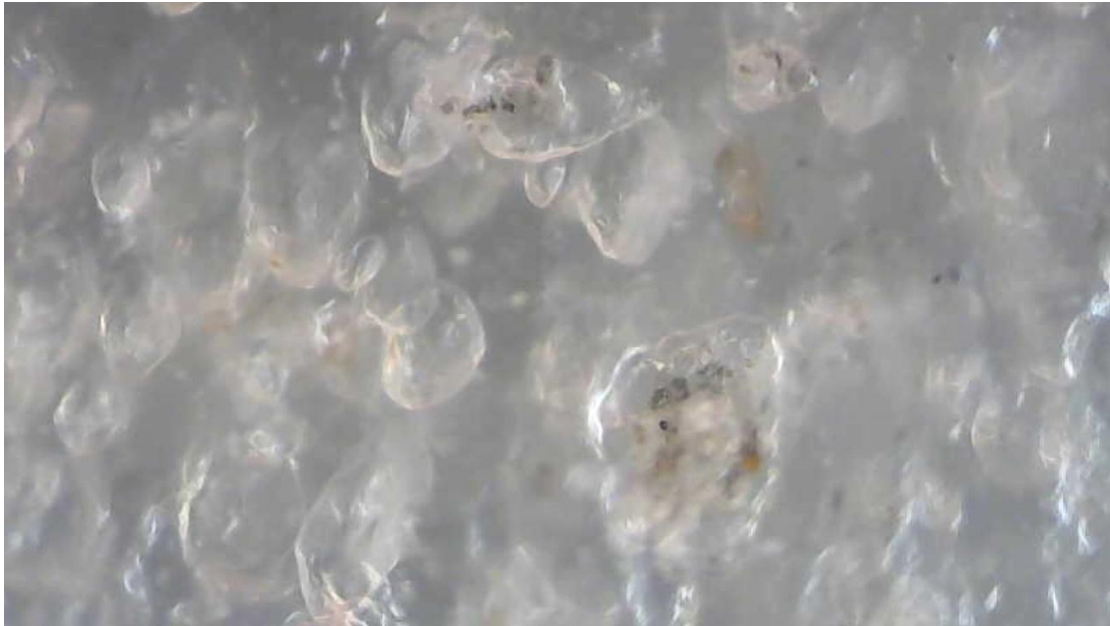
Σχήμα 10-23: Εγκάρσια τομή HDPE 3% σε κλίμακα 20x

Γίνεται σαφές ότι η ποσότητα του Corian αυξάνεται. Επιπλέον, λαμβάνοντας υπ' όψιν το πόσο κοντά βρίσκονται τα διάφορα εγκλείσματα, γίνεται κατανοητό το γιατί, όπως θα φανεί στη συνέχεια, το υλικό έχει πλέον καταστεί σκληρό και άκαμπτο.

ΔΕΙΓΜΑ HDPE ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 4%



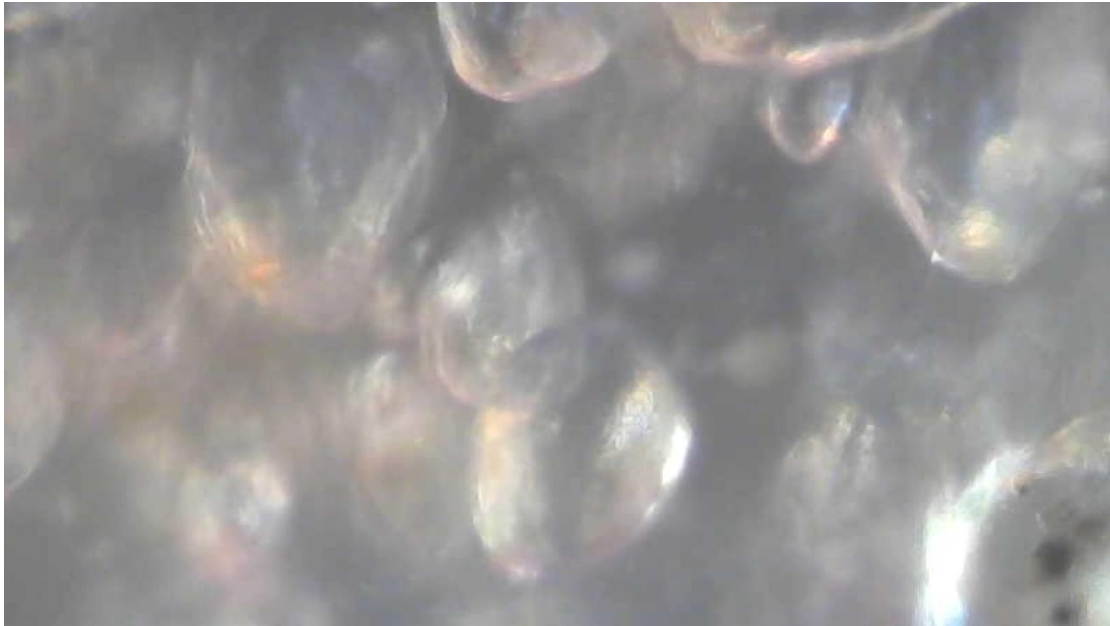
Σχήμα 10-24: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 4% σε κλίμακα 5x.



Σχήμα 10-25: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 4% σε κλίμακα 10x.



Σχήμα 10-26: Εγκάρσια τομή HDPE 4% σε κλίμακα 10x



Σχήμα 10-27: Εξωτερική επιφάνεια HDPE 4% σε κλίμακα 20x.



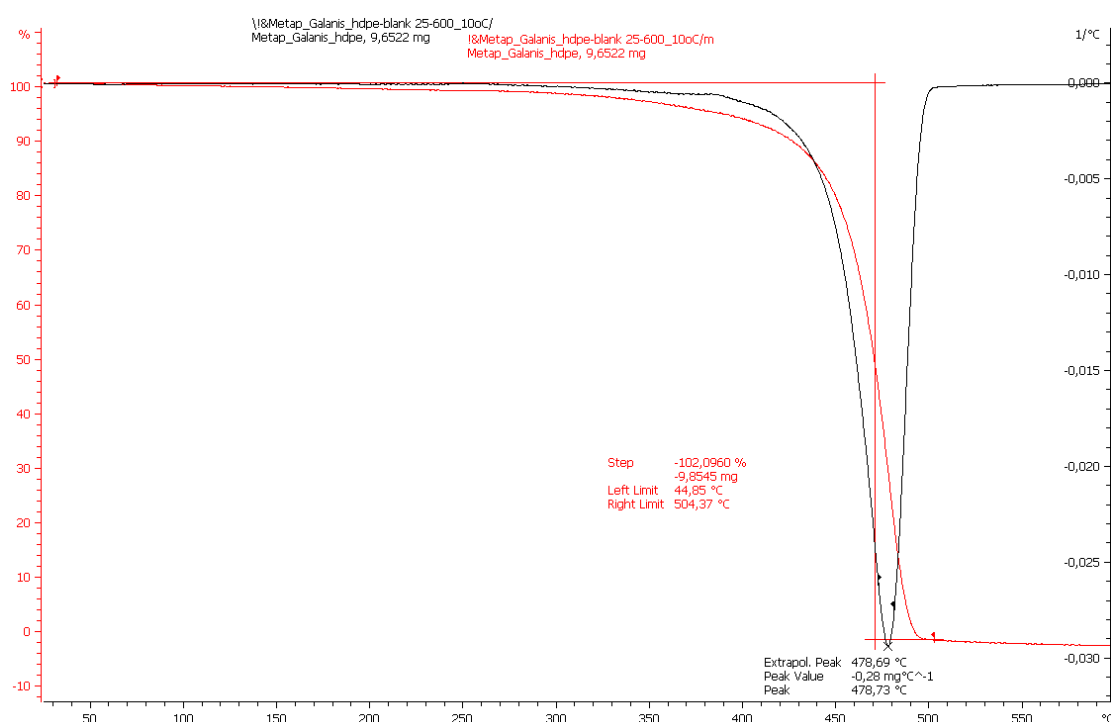
Σχήμα 10-28: Εγκάρσια τομή HDPE 4% σε κλίμακα 20x

Το επιπλέον στοιχείο που αποκομίζεται από τις εικόνες του δείγματος συγκέντρωσης 4% και κυρίως τα Σχήματα 10-26 και 10-28, είναι πως από ότι φαίνεται στη συγκέντρωση 4% αρχίζουν και σχηματίζονται συσσωματώματα εγκλεισμάτων.

11 Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης

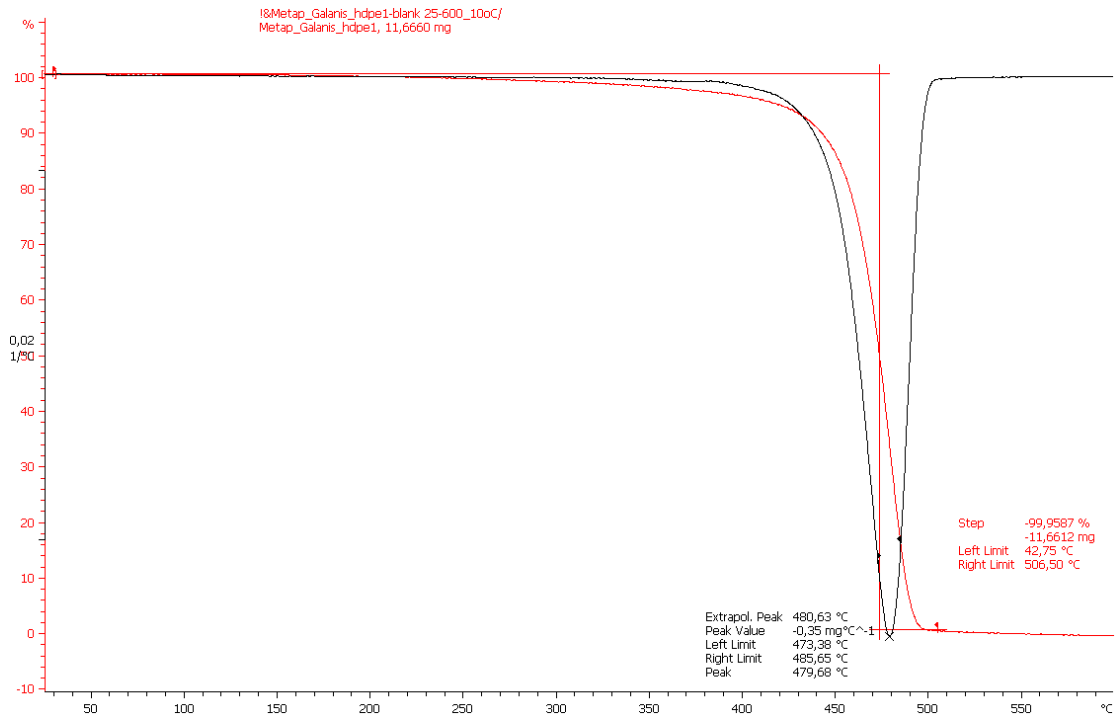
11.1 Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης TG

Οι μετρήσεις έγιναν στο μηχάνημα της Mettler Toledo TGA/SDTA 851^o. Τα δείγματα θερμάνθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος από 25-600^oC, με βήμα 10^oC/min. Αρχικά μετρήθηκε τυφλό δείγμα, προκειμένου να υπολογισθεί η επίδραση που έχει στο ζυγό η πίεση που ασκείται λόγω της αλλαγής της πυκνότητας των αερίων εξαιτίας της θέρμανσης. Στη συνέχεια, η πίεση αυτή αφαιρείται από τη μέτρηση του δείγματος που λαμβάνεται. Στα διαγράμματα που ακολουθούν έχει γίνει κανονικοποίηση. Σε αυτά παρουσιάζονται η καμπύλη TG για τη θερμική διάσπαση του πολυμερούς και η DTG η οποία υποδεικνύει το ρυθμό διάσπασης.



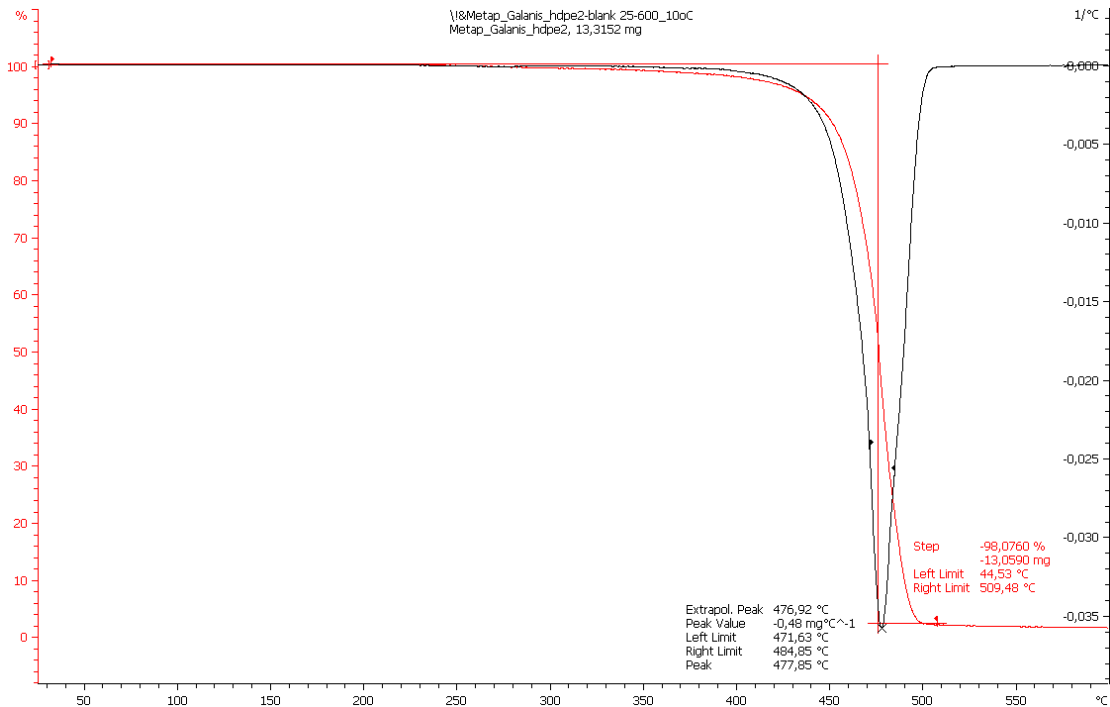
Σχήμα 11-1: Διάγραμμα TG για καθαρό πολυαιθυλένιο.

Για το καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας, το πρώτο που παρατηρείται είναι ότι στη θερμοκρασία των 504^oC, το υλικό έχει διασπαστεί σε ποσοστό 100%, δηλαδή στο σύνολό του. Ο μέγιστος ρυθμός διάσπασης εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 478^oC. Η διάσπαση του πολυμερούς ξεκινάει σχεδόν αμέσως από τους 50^oC.



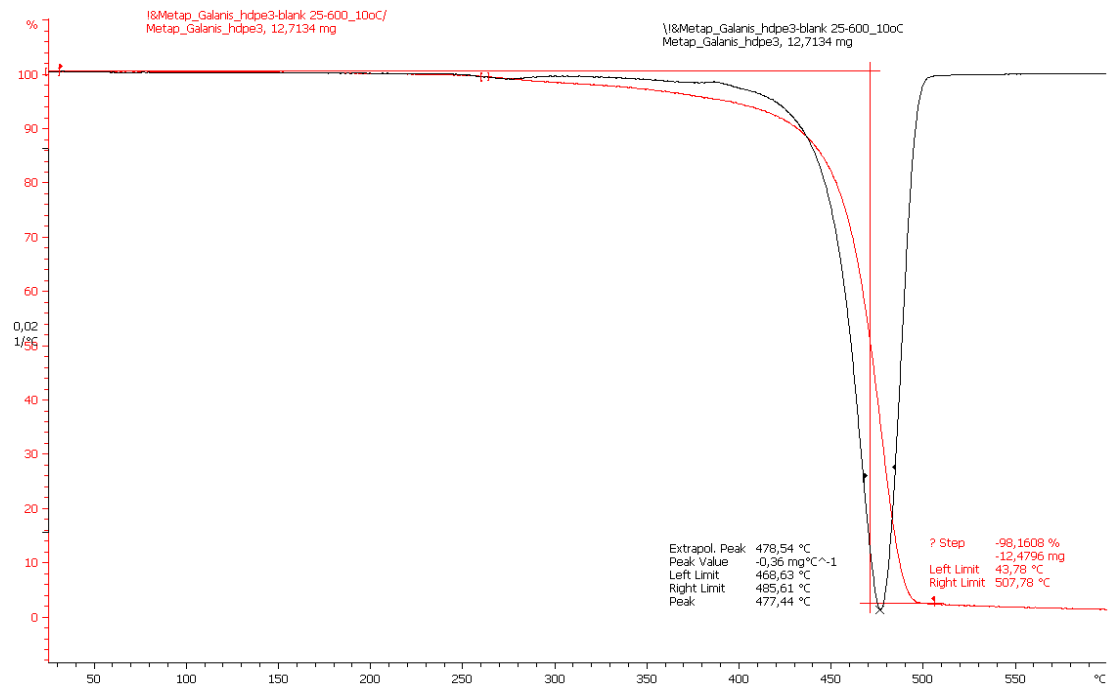
Σχήμα 11-2: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 1%

Για το hdpe συγκέντρωσης 1%, στη θερμοκρασία των 506,5 °C, το υλικό έχει διασπαστεί σε ποσοστό 99,9%. Ο μέγιστος ρυθμός διάσπασης εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 479,6 °C. Η έναρξη της διάσπασης γίνεται περίπου στους 170 °C.



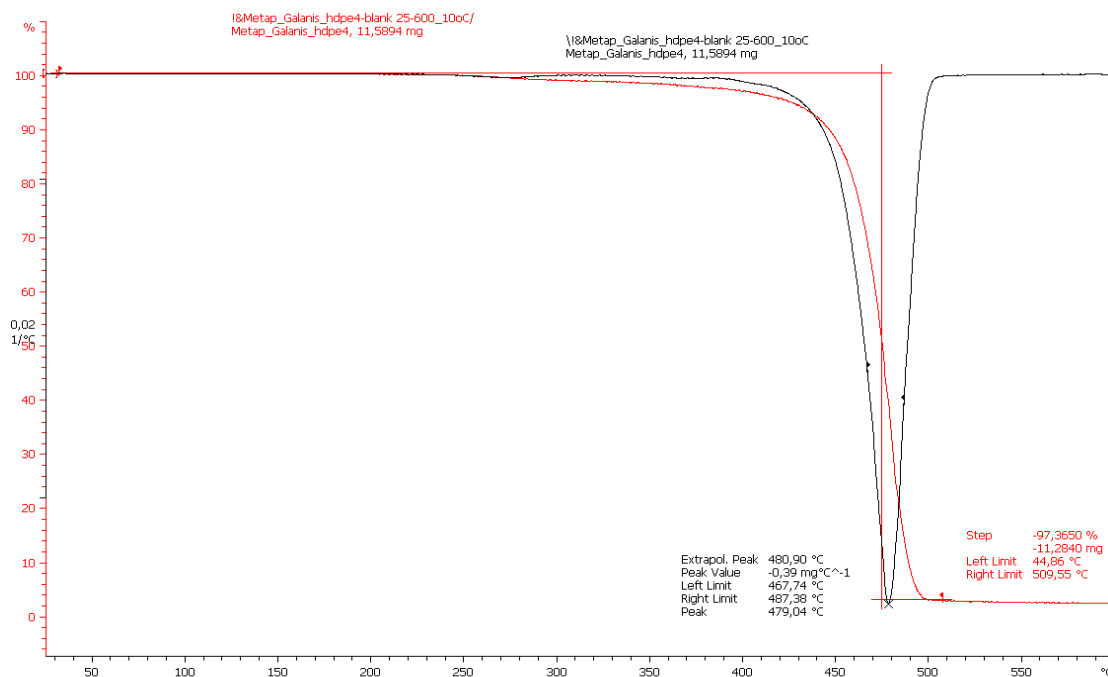
Σχήμα 11-3: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 2%.

Για το hdpe συγκέντρωσης 2%, στη θερμοκρασία των 509,5°C, το υλικό έχει διασπαστεί σε ποσοστό 98,07%. Ο μέγιστος ρυθμός διάσπασης εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 477,8 °C. Η έναρξη της διάσπασης γίνεται στους 230 °C.



Σχήμα 11-4: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 3%.

Για το hdpe συγκέντρωσης 3%, στη θερμοκρασία των 507,8°C, το υλικό έχει διασπαστεί σε ποσοστό 98,16%. Ο μέγιστος ρυθμός διάσπασης εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 477,5°C. Η έναρξη της διάσπασης γίνεται περίπου στους 170 °C.



Σχήμα 11-5: Διάγραμμα TG για πολυαιθυλένιο συγκέντρωσης 4%.

Για το hdpe συγκέντρωσης 4%, στη θερμοκρασία των 509,5°C, το υλικό έχει διασπαστεί σε ποσοστό 97,36%. Ο μέγιστος ρυθμός διάσπασης εμφανίζεται στη θερμοκρασία των 479 °C. Η έναρξη της διάσπασης γίνεται στους 230 °C.

Πίνακας 11- 1: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες και ποσοστό διάσπασης θερμικής ανάλυσης TG για τα δείγματα HDPE

| Συγκέντρωση (%) | Θερμοκρασία μέγιστης διάσπασης (°C) | Θερμοκρασία έναρξης διάσπασης (°C) | Θερμοκρασία μέτρησης διάσπασης (°C) | Ποσοστό θερμικής διάσπασης (%) |
|-----------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 0 | 478,73 | 50 | 504,37 | 100 |
| 1 | 479,68 | 160 | 506,5 | 99,9 |
| 2 | 477,85 | 230 | 509,48 | 98,07 |
| 3 | 477,44 | 220 | 507,78 | 98,16 |
| 4 | 479,04 | 230 | 509,55 | 97,36 |

Από τον πίνακα παρατηρούμε ότι έως τη συγκέντρωση 2%, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του Corian, αυξάνεται η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης. Από τους 50°C, όπου φαίνεται να αρχίζει φυσιολογικά η διάσπαση του καθαρού HDPE, η τιμή αυτή εκτοξεύεται στους 230°C, στο δείγμα συγκέντρωσης 2%. Το ποσοστό που έχει διασπαστεί στο θερμοκρασιακό εύρος 50°C - 230°C στο διάγραμμα του καθαρού πολυαιθυλενίου είναι σχετικά μικρό (περίπου 2%), εντούτοις αποτελεί γεγονός ότι η προσθήκη Corian έχει επιφέρει βελτίωση στη συγκεκριμένη ιδιότητα. Θεωρητικά, αυτό συμβαίνει γιατί η προσθήκη υλικού με υψηλότερη αντοχή στη θερμική διάσπαση, εμποδίζει τη μεταφορά θερμότητας στο υλικό, με αποτέλεσμα να μη χαλαρώνουν οι δεσμοί που συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους λόγω της αύξησης της κινητικότητας των μορίων. Στις συγκεντρώσεις 2% - 4% η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης φαίνεται να σταθεροποιείται.

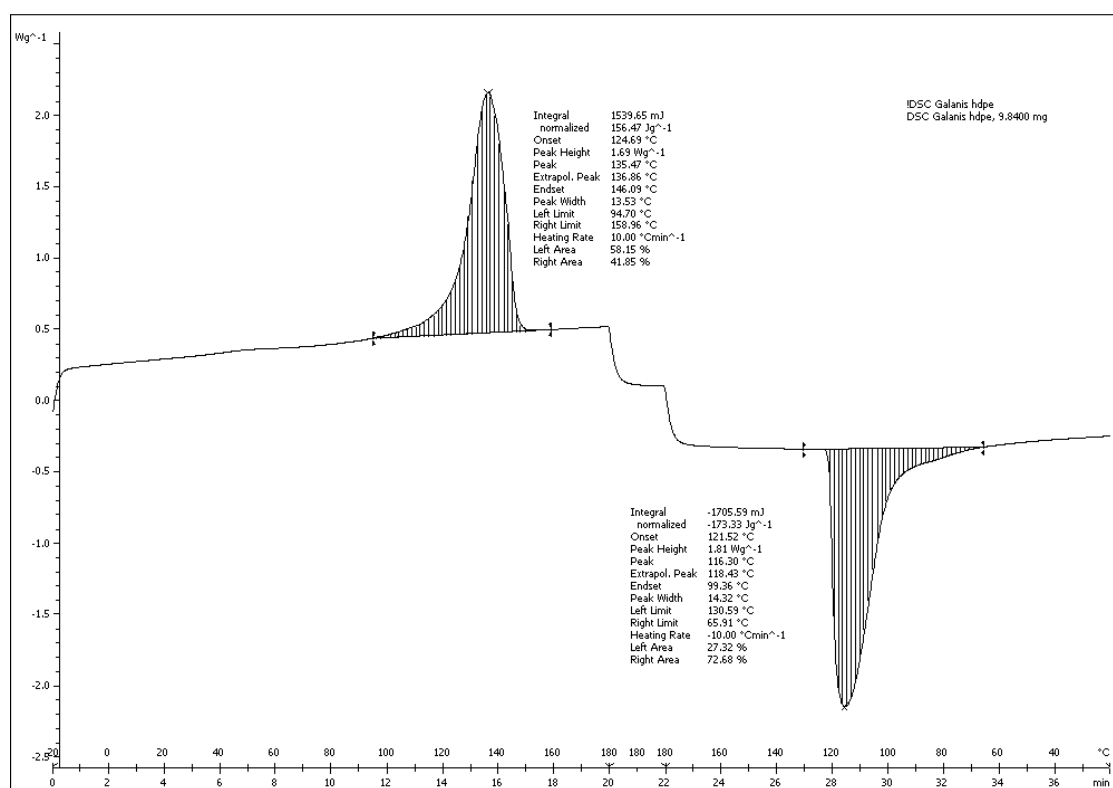
Επιπλέον, είναι φανερό, ότι αύξηση της συγκέντρωσης του πρόσθετου υλικού, επιφέρει και μείωση του ποσοστού διάσπασης στο τέλος της διεργασίας. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα συγκέντρωσης 2% και 3%, που . Το γεγονός όμως ότι το ποσοστό διάσπασης του δείγματος συγκέντρωσης 2% εμφανίζεται ελαφρώς χαμηλότερο του 3% , οφείλεται κυρίως σε ατέλειες κατά την επεξεργασία αποτελεσμάτων. Π.χ. i) η μέτρηση του ποσοστού διάσπασης έγινε στο δείγμα συγκέντρωσης 3% δύο βαθμούς Κελσίου πιο πριν από ότι στο αντίστοιχο 2%, και ii) στο διάγραμμα του δείγματος συγκέντρωσης 3%, το αρχικό σημείο υπολογισμού του ποσοστού διάσπασης ήταν μεγαλύτερο του 100% , με αποτέλεσμα να εμφανίζεται και σα μεγαλύτερο το τελικό ποσοστό θερμικής διάσπασης.

Κατά τα άλλα, η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού διάσπασης και το θερμοκρασιακό διάστημα όπου κατά κύριο λόγο αυτή συντελείται (400°C - 500°C), είναι πάνω κάτω παντού τα ίδια.

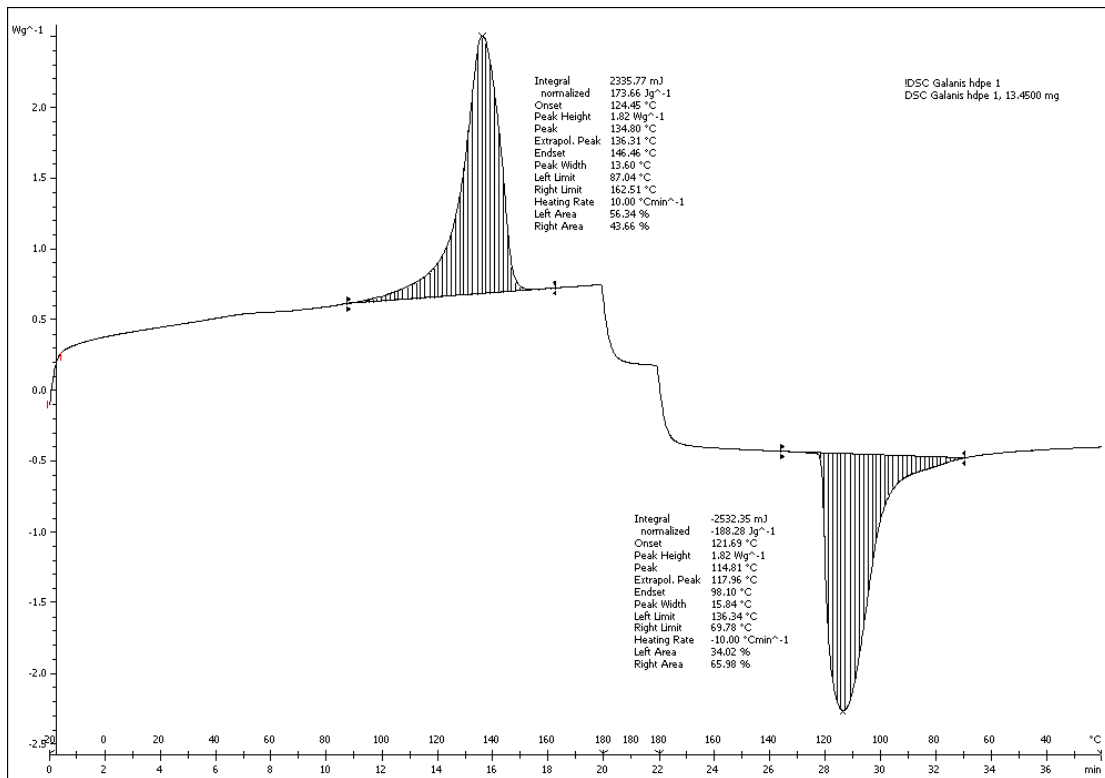
11.2 Πειραματικά Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης DSC

Οι μετρήσεις έγιναν στο μηχάνημα της Mettler Toledo DSC 1 STAR[®] SYSTEM. Αρχικά, τα δείγματα ψύχθηκαν στους -20°C προκειμένου να εξαλειφθεί το θερμικό τους ιστορικό και στη συνέχεια θερμάνθηκαν έως τους 180°C με ρυθμό 10°C/min. Έπειτα, με τον ίδιο ρυθμό ψύχθηκαν έως τους 20°C. Τα πειράματα έγιναν σε ατμόσφαιρα αζώτου. Το θερμογράφημα ψύξης της κάθε ένωσης παρουσιάζεται ως συνέχεια του αντίστοιχου θερμογραφήματος θέρμανσης, σε κοινό διάγραμμα.

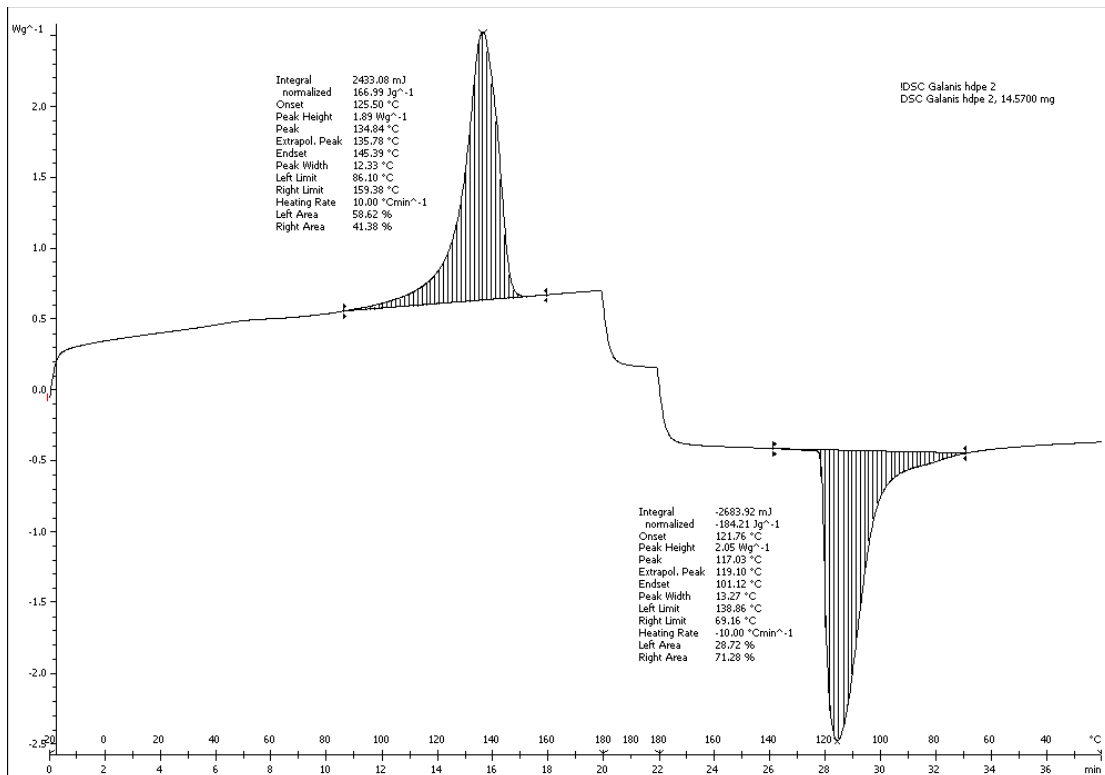
Ακολουθούν τα θερμογραφήματα για το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας σε συγκεντρώσεις 0%, 1%, 2%, 3% και 4%.



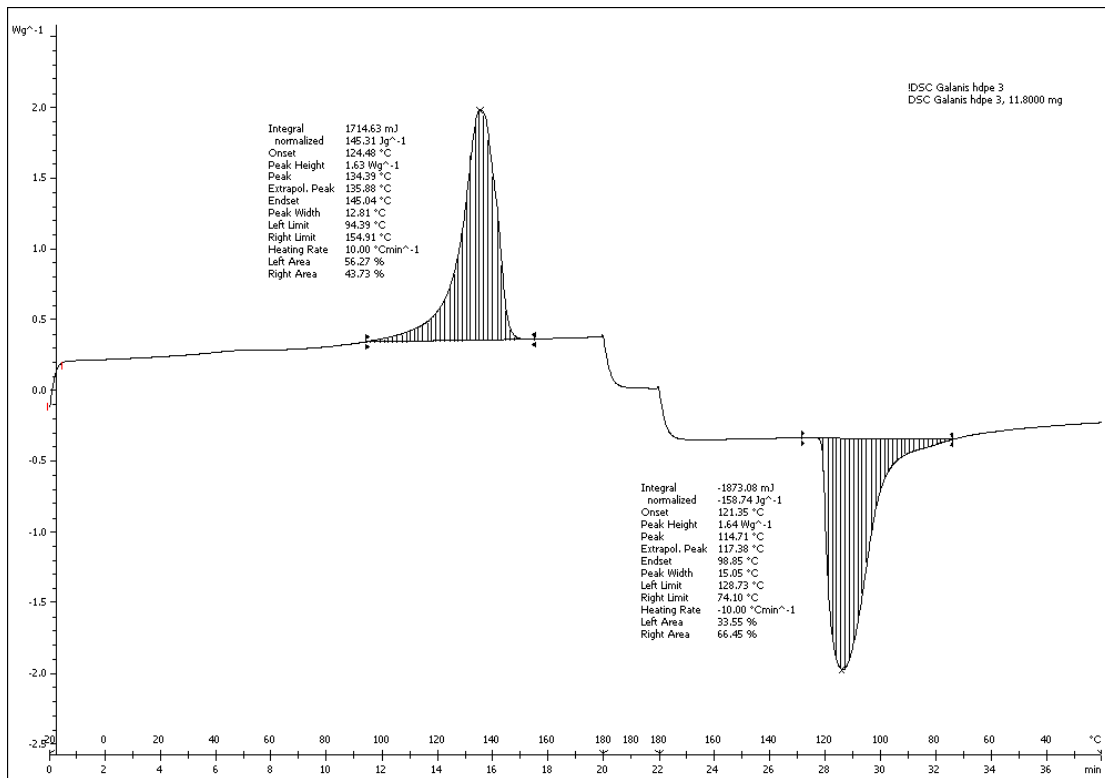
Σχήμα 11-6: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για το καθαρό πολυαιθυλένιο (HDPE 0%)



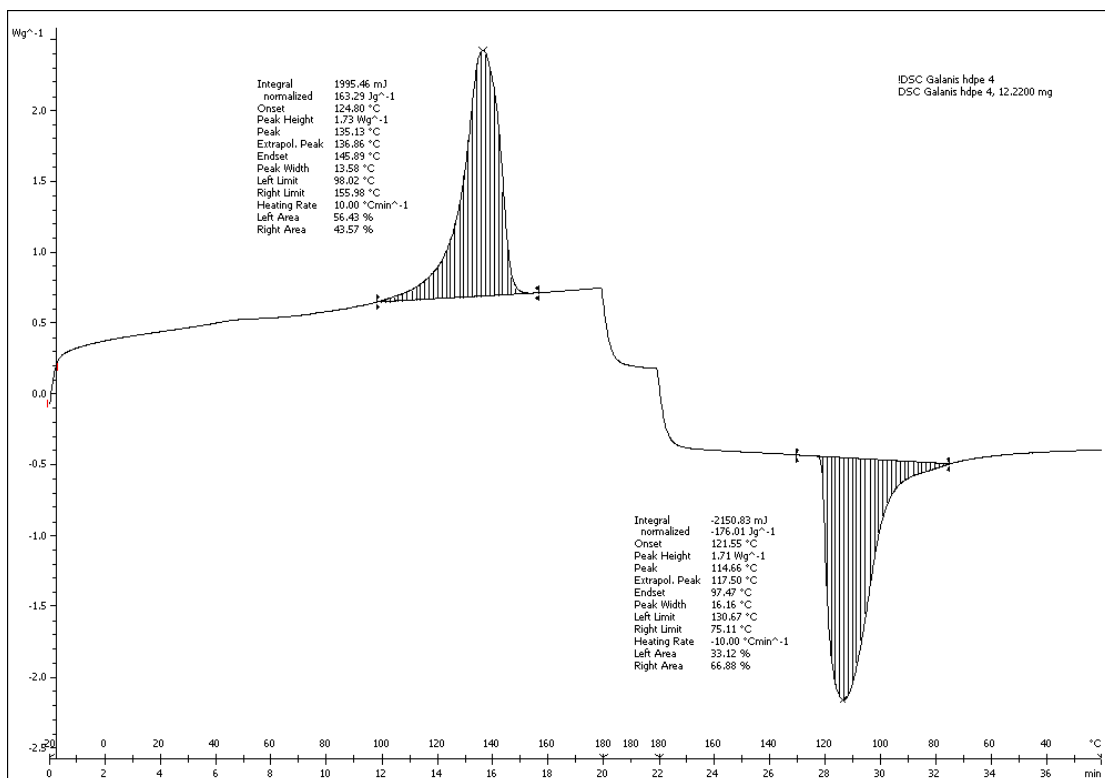
Σχήμα 11-7: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 1%.



Σχήμα 11-8: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 2%.



Σχήμα 11-9: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 3%.



Σχήμα 11-10: Διάγραμμα θερμικής ανάλυσης DSC για HDPE συγκέντρωσης 4%.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) των δειγμάτων υπολογίζεται με βάση την ενθαλπία τήξης και δίνεται από τον τύπο $X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100$, όπου ΔH_m είναι η μετρούμενη

ενθαλπία τήξης των δειγμάτων και ΔH_0 είναι η ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE), το οποίο θεωρήθηκε ίσο με 293 Jg^{-1} .^[31]

Τα κυριότερα δεδομένα από τα θερμογραφήματα θέρμανσης και ψύξης εμπεριέχονται στον πίνακα που ακολουθεί. Επειδή το πολυμερές είναι ημικρυσταλλικό, ως θερμοκρασίες τήξης (T_m) και κρυστάλλωσης (T_c) ελήφθησαν οι κορυφές των γραμμοσκιασμένων εμβαδών.

Πίνακας 11- 2: Θερμοκρασία τήξης (T_m), θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c), ενθαλπία τήξης (ΔH_m), ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c) και βαθμός κρυσταλλικότητας (X_c) για καθαρό πολυαιθυλένιο (0%), και για τα δείγματα συγκεντρώσεων 1%, 2%, 3% και 4%.

| Συγκέντρωση δείγματος (%) | T_m (°C) | T_c (°C) | ΔH_m (Jg ⁻¹) | ΔH_c (Jg ⁻¹) | X_c (%) |
|---------------------------|------------|------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| 0 | 135,47 | 116,3 | 156,47 | 173,33 | 53,48 |
| 1 | 134,8 | 114,81 | 173,66 | 188,28 | 59,27 |
| 2 | 134,84 | 117,03 | 166,99 | 184,21 | 56,99 |
| 3 | 134,39 | 114,71 | 145,31 | 158,74 | 49,59 |
| 4 | 135,13 | 114,66 | 163,29 | 176,01 | 55,73 |

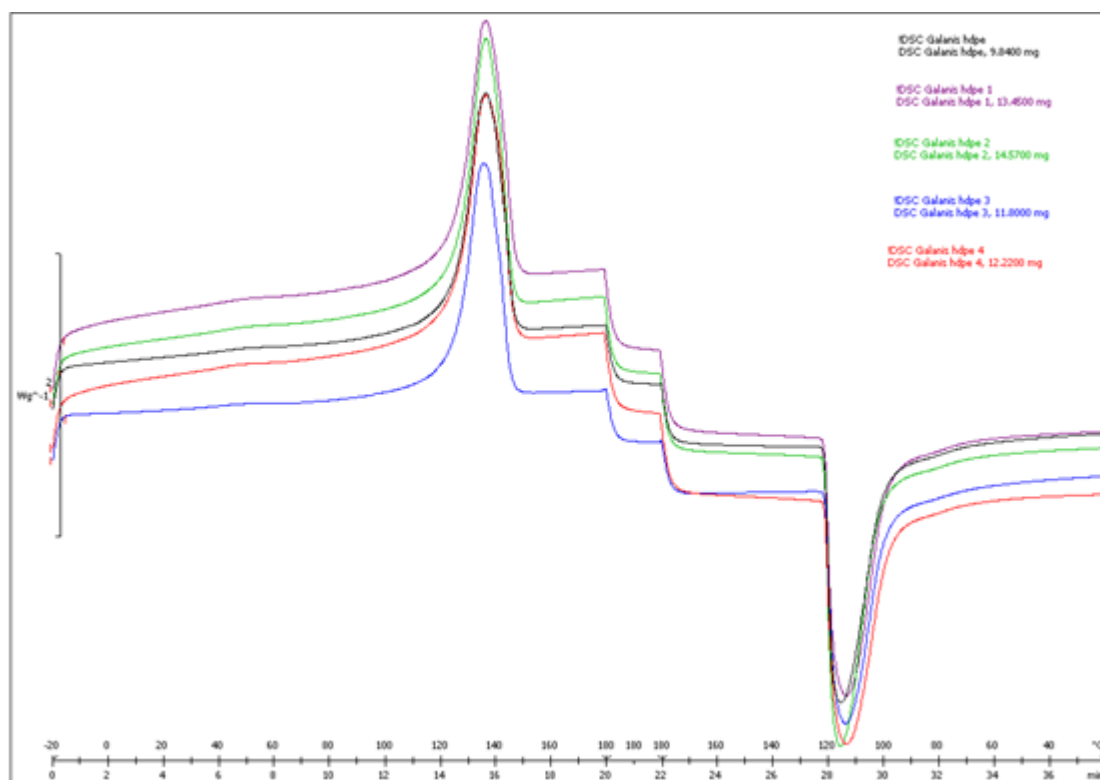
Παρατηρείται ότι οι θερμοκρασίες τήξης είναι γενικά μεγαλύτερες από της κρυστάλλωσης. Αυτό εξηγείται από τη θεωρία, καθώς η κρυστάλλωση, σε αντίθεση με την τήξη, είναι και κινητική διεργασία, κάτι που σημαίνει ότι πέραν της θερμοκρασίας είναι απαραίτητο και ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί. Αυτό έχει ως συνέπεια, από τη στιγμή που η ψύξη γίνεται με σταθερό ρυθμό, να παρέρχεται το σημείο τήξης, με αποτέλεσμα στη χαμηλότερη θερμοκρασία να απαιτείται να έχει αποβληθεί περισσότερη ενέργεια προκειμένου να πραγματοποιηθεί η κρυστάλλωση.

Σε ό,τι αφορά την κρυσταλλικότητα, η οποία προκύπτει από τις ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης, παρατηρείται ότι οι τιμές του δείγματος 1% αυξάνονται σε σχέση με το καθαρό HDPE. Στη συνέχεια, στο 2% μειώνονται και συνεχίζουν πτωτικά στο 3%, στο οποίο η κρυσταλλικότητα φαίνεται να είναι μικρότερη του καθαρού πολυαιθυλενίου. Στο 4% η κρυσταλλικότητα αυξάνεται και ξεπερνάει του καθαρού πολυαιθυλενίου και του 3%, αλλά παραμένει κάτω από το 2%.

Από ότι φαίνεται στο 1%, η προσθήκη του Corian αυξάνει την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Πιθανότατα λειτουργεί σαν ετερογενής πυρήνας κρυστάλλωσης, όπως συμβαίνει με άλλα υλικά (ίνες γυαλιού). Στη συνέχεια μειώνεται στο 2% και το 3%. Η σχηματισμός κρυστάλλων του πολυμερούς φαίνεται να εμποδίζεται από το Corian σε αυτές τις συγκεντρώσεις, καθώς ο σχηματισμός ξεχωριστής φάσης εμποδίζει την ανάπτυξη των σφαιρουλιτών. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι τέτοια συμπεριφορά σε σχέση με το

HDPE έχει το PMMA. Τέλος στη συγκέντρωση 4%, η κρυσταλλικότητα αυξάνεται ξανά. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι το πρόσθετο υλικό σχηματίζει συσσωματώματα, με αποτέλεσμα να συσσωρεύεται σε ορισμένα σημεία. Αυτό αφήνει στους σφαιρουλίτες του HDPE περισσότερο χώρο προκειμένου να αναπτυχθούν.

Τέλος, στο Σχήμα 11-11 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα θερμογραφήματα σε όλες τις συγκεντρώσεις. Δεν ενδείκνυται για σύγκριση της κρυσταλλικότητας, καθώς τα διαγράμματα δεν είναι κανονικοποιημένα, επομένως το ύψος των κορυφών επηρεάζεται από την ποσότητα του υλικού που έχει μετρηθεί. Εν τούτοις, καθίσταται φανερό ότι δεν μεταβάλλονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του πολυμερούς, ενώ φαίνεται και η μεγαλύτερη κλίση που έχουν τα δείγματα υψηλότερης συγκέντρωσης σε Corian, κάτι που υποδηλώνει μεγαλύτερη απορρόφηση θερμότητας. Αυτό ενδέχεται να επηρεάζει την ποιότητα των μετρήσεων.

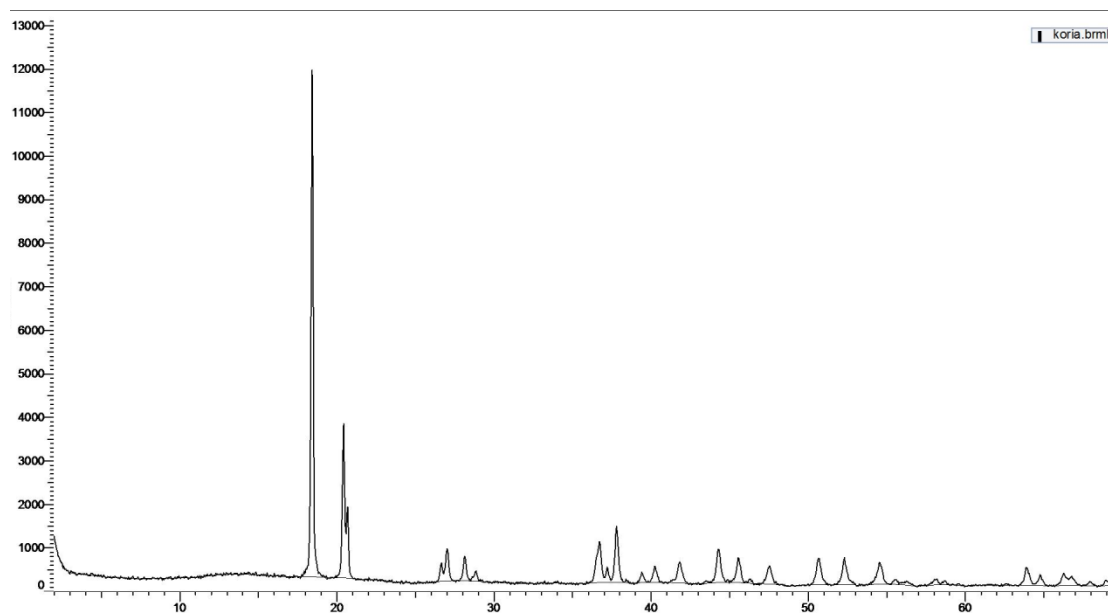


Σχήμα 11-11: Συγκεντρωτικό διάγραμμα θερμογραφημάτων HDPE

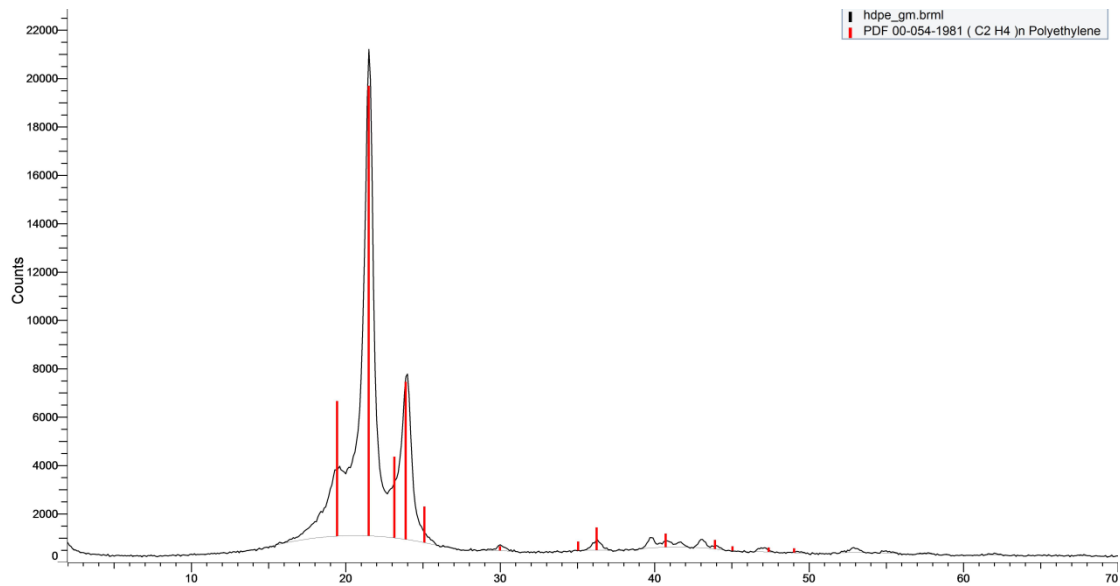
12 Πειραματικά Αποτελέσματα XRD

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X έγιναν στη Σχολή Χημικών Μηχανικών στο μηχάνημα D8 ADVANCE TWIN/TWIN της Bruker. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία χαλκού, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ με συνθήκες λειτουργίας στα 40 Kν και 40 mA. Οι μετρήσεις ελήφθησαν σε εύρος 2θ από 2° έως 70° μοίρες, σε βήματα των $2^\circ/\text{min}$. Τα δείγματα, προκειμένου να καταστούν κατάλληλα προς μέτρηση, αρχικά τρίφτηκαν προκειμένου να μειωθεί το μέγεθός τους και στη συνέχεια λειοτριβήθηκαν με γουδί και γουδοχέρι.

Αρχικά, επειδή δε γνωρίζουμε ακριβώς τη σύσταση του Corian, έγινε ανάλυση περίθλασης ακτίνων X σε αυτό (Σχήμα 13-1), προκειμένου να μπορεί να πραγματοποιηθεί ποιοτική ανάλυση στα δείγματα του σύνθετου υλικού με βάση τις κορυφές του Corian και του καθαρού HDPE (Σχήμα 13-2). Η σύσταση του Corian εν τέλει στάθηκε εξαιρετικά δύσκολο να ταυτοποιηθεί, σε αντίθεση με του καθαρού πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας.



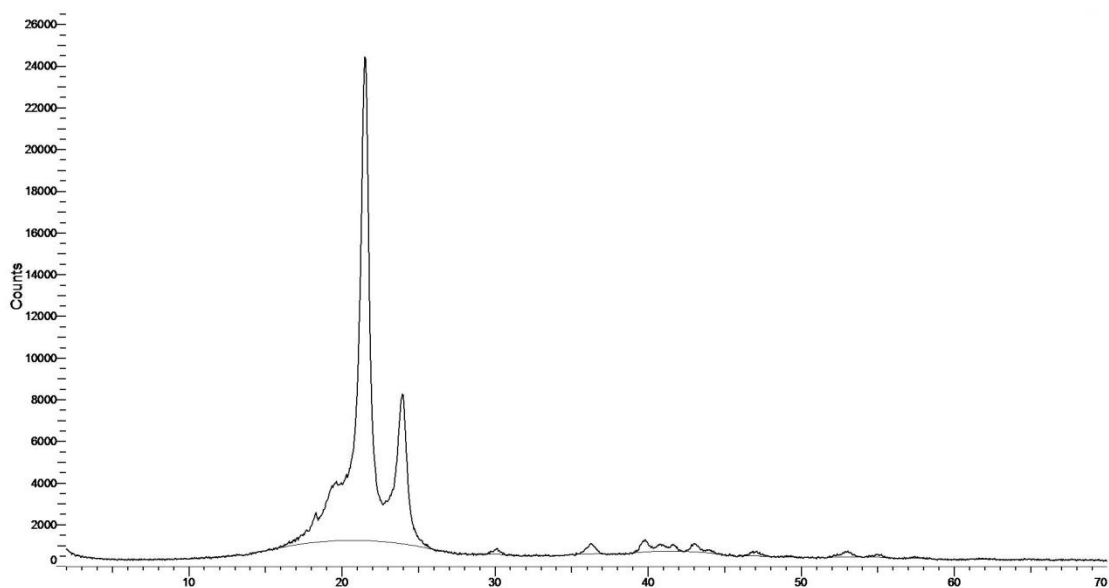
Σχήμα 12-1: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το Corian.



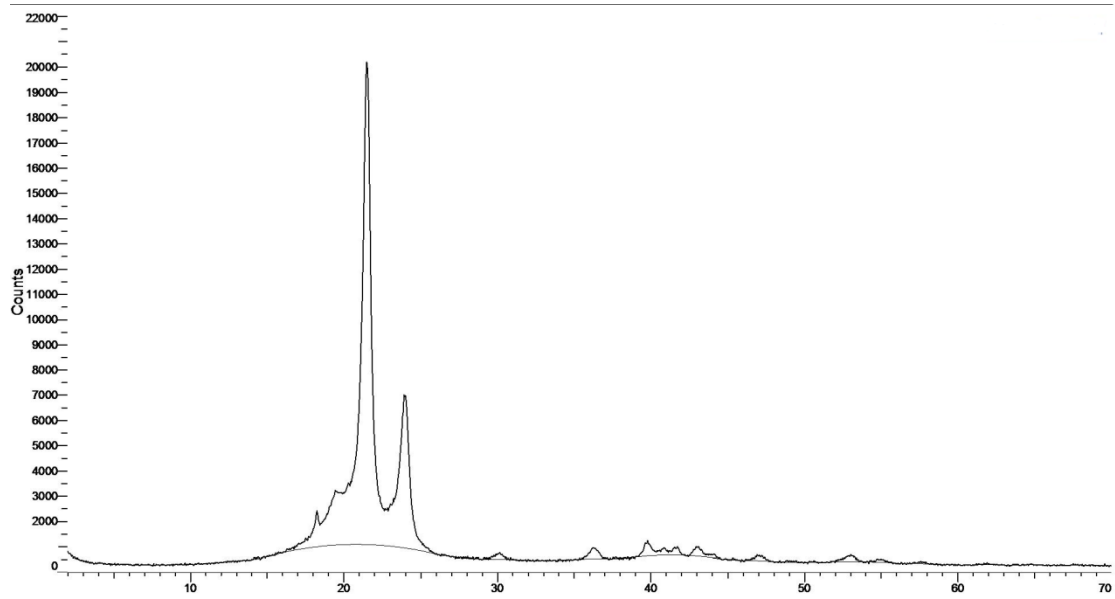
Σχήμα 12-2: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το παρθένο HDPE.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 13-2, το καθαρό HDPE παρουσίασε τις μεγάλες κορυφές, όπως αναμενότανε στις γωνίες $2\theta=21.3^\circ$ και 23.6° . Πέραν αυτών, και οι υπόλοιπες κορυφές που αναμένονταν εμφανίζονται στην καμπύλη του διαγράμματος. Μικρές κορυφές που δεν αναμένονταν θεωρητικά, πιθανότατα οφείλονται σε προσμίξεις που είχαν παραμείνει στον εκβολέα από παλαιότερες διεργασίες.

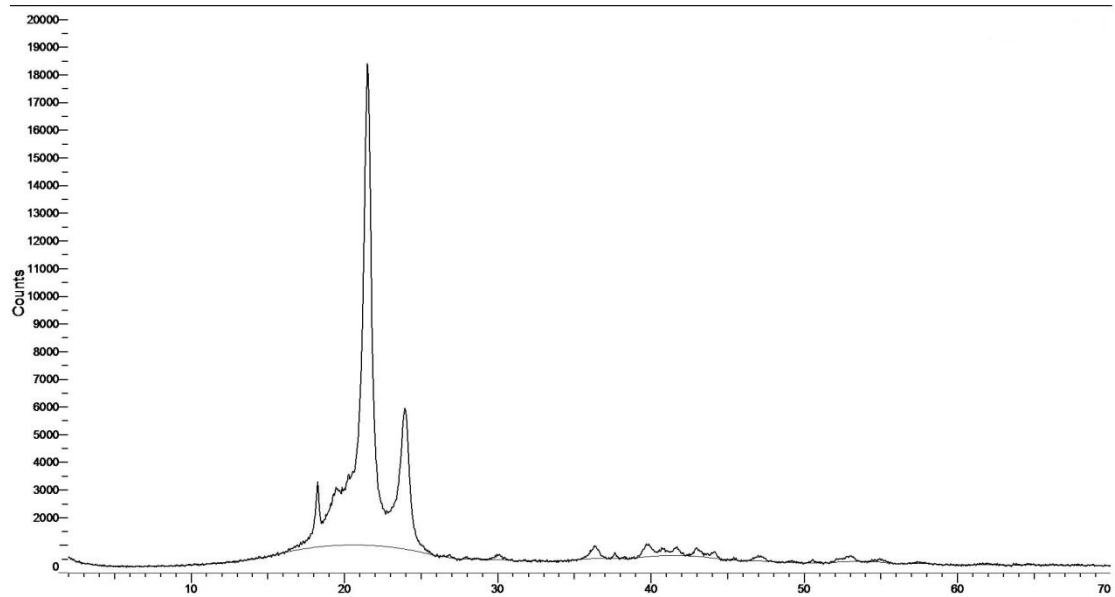
Ακολουθούν τα επιμέρους διαγράμματα για τις συγκεντρώσεις σε Corian 1%, 2%, 3% και 4%. Στη συνέχεια δίνονται συγκεντρωτικά όλα τα διαγράμματα μαζί για σύγκριση.



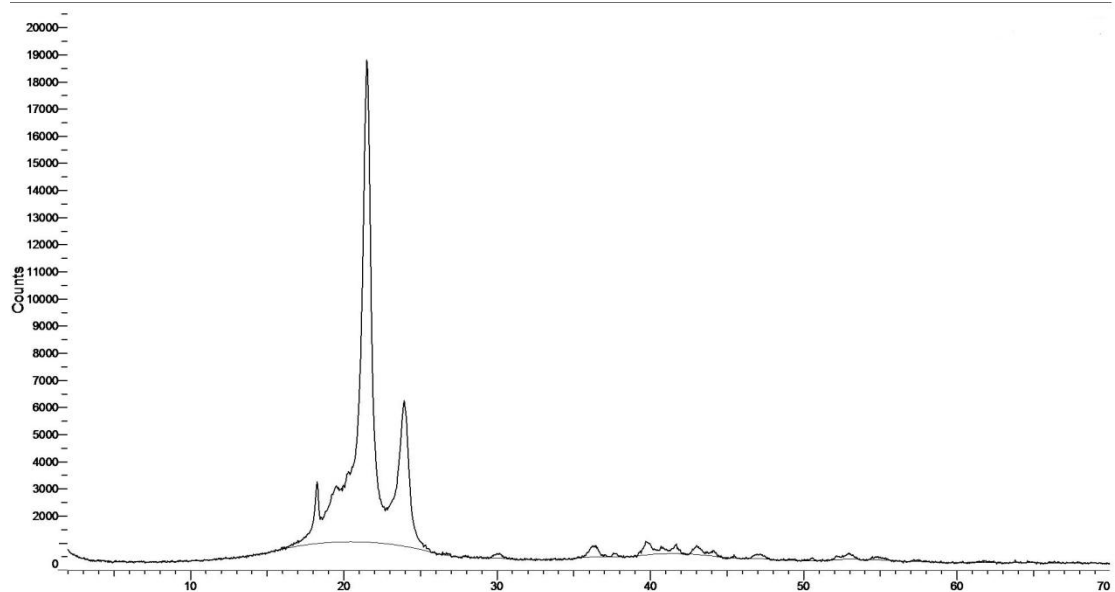
Σχήμα 12-3: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 1%.



Σχήμα 12-4: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 2%.



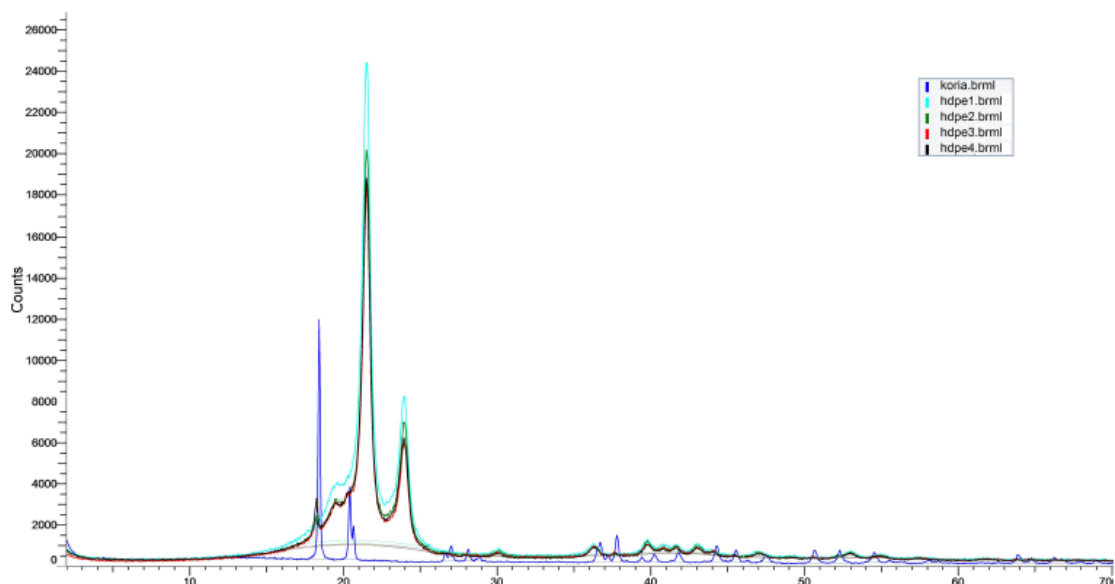
Σχήμα 12-5: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 3%.



Σχήμα 12-6: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για HDPE συγκέντρωσης 4%.

Η πιο σημαντική διαφοροποίηση που παρατηρείται στα διαγράμματα, πέρα από την ένταση των κορυφών, είναι ότι αυξανόμενης της συγκέντρωσης αυξάνεται και η κορυφή στα $2\theta=18,36^\circ$, η οποία, όπως είδαμε στο Σχήμα 12-1, είναι η πιο έντονη και χαρακτηριστική κορυφή του Corian.

Στο Σχήμα 12-7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διάγραμμα για το Corian και το HDPE συγκέντρωσης 1%, 2%, 3% και 4%. Το HDPE 0% δεν παρατίθεται για να αποσυμφορηθεί το διάγραμμα.



Σχήμα 12-7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X για το Corian και HDPE συγκέντρωσης 1%, 2%, 3% και 4%.

Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, μεγαλώνει και η κορυφή στα $2\theta=18,36^\circ$, ενώ παρουσιάζεται μία νέα κορυφούλα στις συγκεντρώσεις 3% και 4% στα

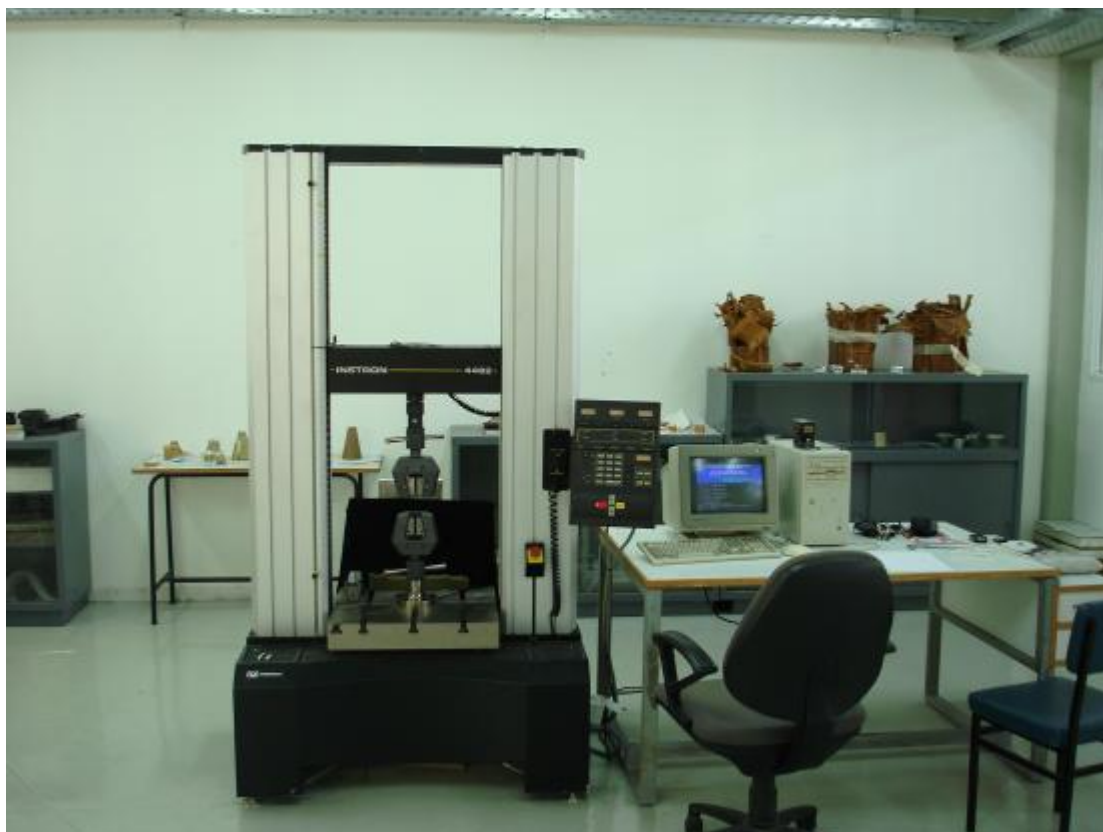
$2\theta=37,16^\circ$, κάτι αναμενόμενο αφού αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές του Corian. Πέραν τούτου, επιβεβαιώνεται και με το XRD ότι η κρυσταλλικότητα του καθαρού HDPE, μετά την προσθήκη Corian αρχικά αυξάνεται στη συγκέντρωση 1%, στη συνέχεια μειώνεται διαδοχικά στις συγκεντρώσεις 2% και 3%, λόγω του χώρου που καταλαμβάνει το πρόσθετο υλικό, μη επιτρέποντας την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών του πολυμερούς. Στη συγκέντρωση 4%, η κρυσταλλικότητα φαίνεται να αυξάνει ελάχιστα, ώστε μπορεί να θεωρηθεί ίση με το 3%. Τέλος, από τη στιγμή που δεν υπάρχει χαρακτηριστική κορυφή του Corian που να συμπίπτει με αυτές του HDPE, επιβεβαιώνεται ότι η αύξηση της κρυσταλλικότητας που φάνηκε και στην DSC ανάλυση ήταν λόγω της αύξησης του μεγέθους των κρυστάλλων του πολυμερούς.

Σε σχέση με τη DSC, προκύπτει μία διαφοροποίηση, η οποία αφορά την κρυσταλλικότητα του δείγματος του HDPE 0%, σε σχέση με τα δείγματα που περιέχουν Corian. Με την XRD τεχνική, η κρυσταλλικότητα του σκέτου HDPE, είναι μεγαλύτερη όλων των άλλων δειγμάτων, πέραν του 1%. Αντιθέτως, με τη DSC, η κρυσταλλικότητα του καθαρού HDPE είναι μεγαλύτερη μόνο του δείγματος συγκέντρωσης 3%. Αν υποθέσουμε ότι δεν υπάρχει κάποιο σφάλμα κατά τις μετρήσεις, το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευθεί χάρη στη θερμική αντίσταση που επιδεικνύει το Corian. Η παρουσία του, δυσχεραίνει την ομοιόμορφη και ομοιογενή μεταφορά θερμότητας στο υλικό, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα θερμότητας προκειμένου να τηχθούν οι κρύσταλλοι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, από αυτή που θα απαιτούνταν υπό φυσιολογικές συνθήκες. Έτσι, τα αποτελέσματα της DSC, εμφανίζονται μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα της XRD.

13 Μηχανικές Δοκιμές

Η πειραματική διαδικασία γίνεται με σκοπό τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας συγκέντρωσης 0%, 1%, 2%, 3% και 4% σε Corian.

Για τον εφελκυσμό και την κάμψη τριών σημείων χρησιμοποιήθηκε η μηχανή INSTRON 4482. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ.



Σχήμα 13-1: Η μηχανή INSTRON 4482

Συνολικά για το κάθε δείγμα υλικού έχουμε τρία δοκίμια στα οποία γίνονται μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων μέσω των πειραμάτων εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων.

13.1 Εφελκυσμός

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 0%

1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 24,65 mm

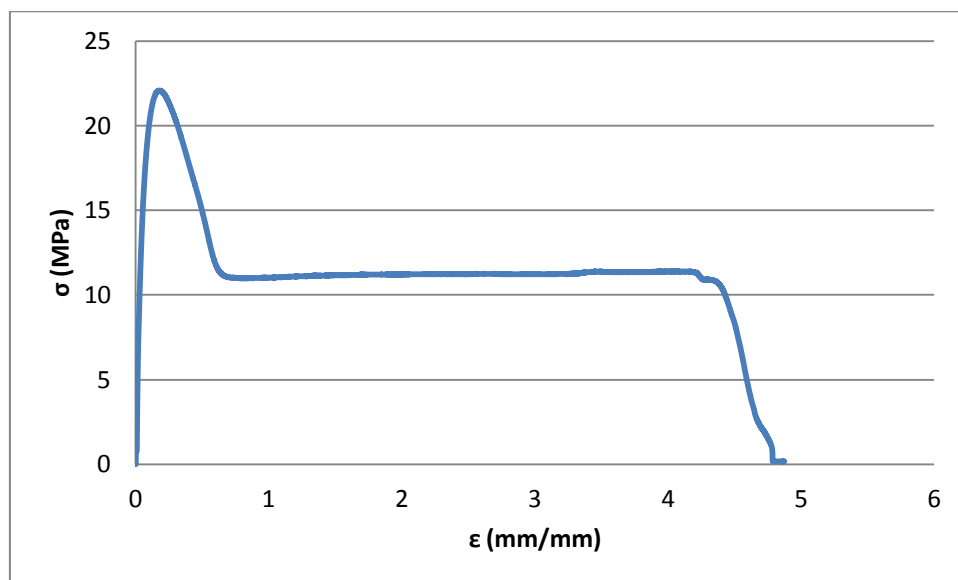
Ύψος: 5,45 mm

Μήκος: 50 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 449,006 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 22,081 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 4,87 mm/mm



Σχήμα 13-2: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 0%

2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 24,25 mm

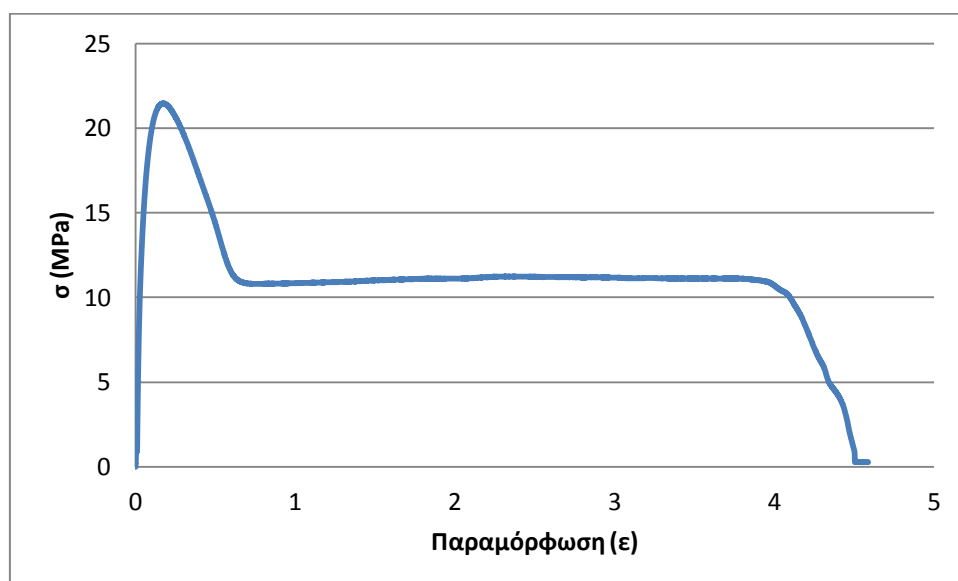
Ύψος: 5,7 mm

Μήκος: 50 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 549,306 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 21,456 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 4,58 mm/mm



Σχήμα 13-3: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 0%

3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 27,5 mm

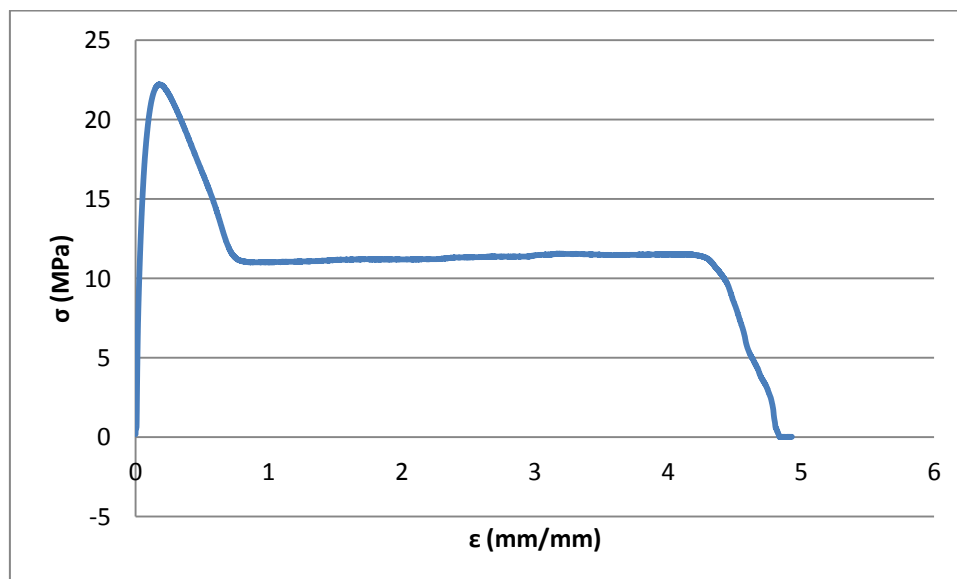
Ύψος: 5,4 mm

Μήκος: 50 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 488,171 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 22,217 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 4,84 mm/mm



Σχήμα 13-4: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 0%

Πίνακας 13- 1: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hδpe 0% σε εφελκυσμό

| Αριθμός δοκιμίου | Μέτρο ελαστικότητας (MPa) | Δύναμη εφελκυσμού (MPa) | Παραμόρφωση θραύσης(mm/mm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 449,006 | 22,081 | 4,873 |
| 2 | 549,306 | 21,456 | 4,586 |
| 3 | 488,171 | 22,217 | 4,840 |
| Μέση τιμή | 495,494 | 21,918 | 4,763 |
| Τυπική απόκλιση | 50,549 | 0,405 | 0,159 |

Τα δείγματα παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων, με εξαίρεση το μέτρο ελαστικότητας.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 1%

1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,25 mm

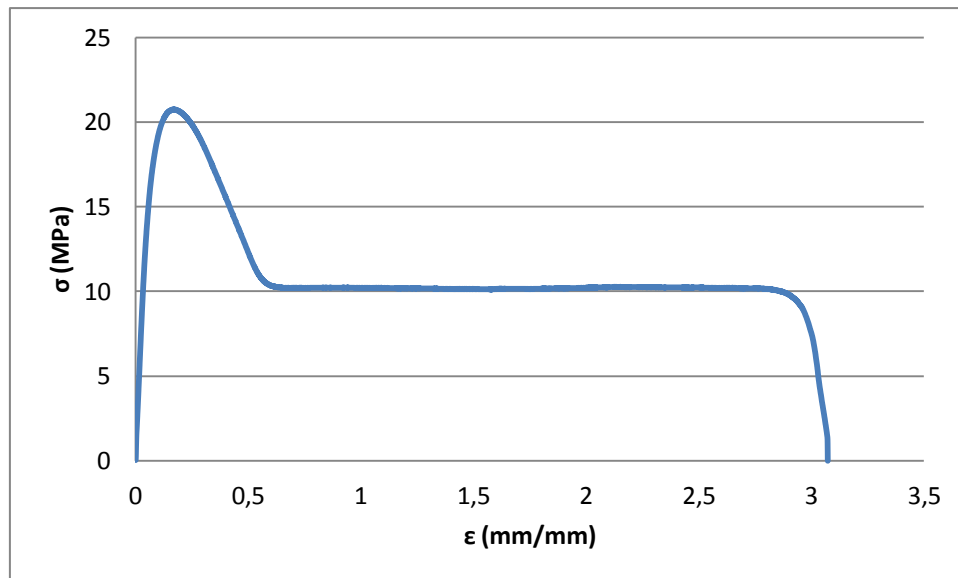
Ύψος: 5,45 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 305,368 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 20,741 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 3,130 mm/mm



Σχήμα 13-5: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 1%

2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,7 mm

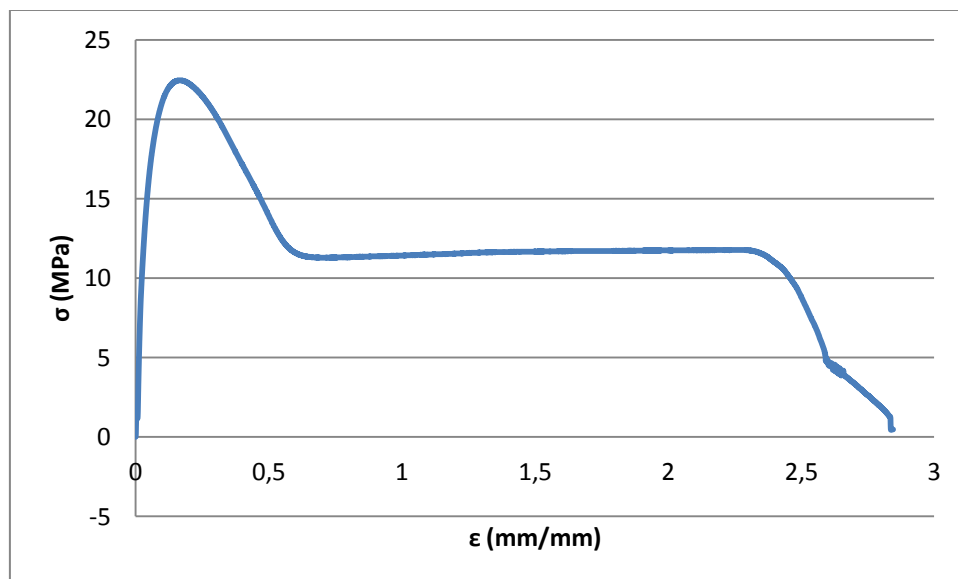
Ύψος: 5,1 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 326,885 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 22,454 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 2,878 mm/mm



Σχήμα 13-6: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 1%

3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 24,05 mm

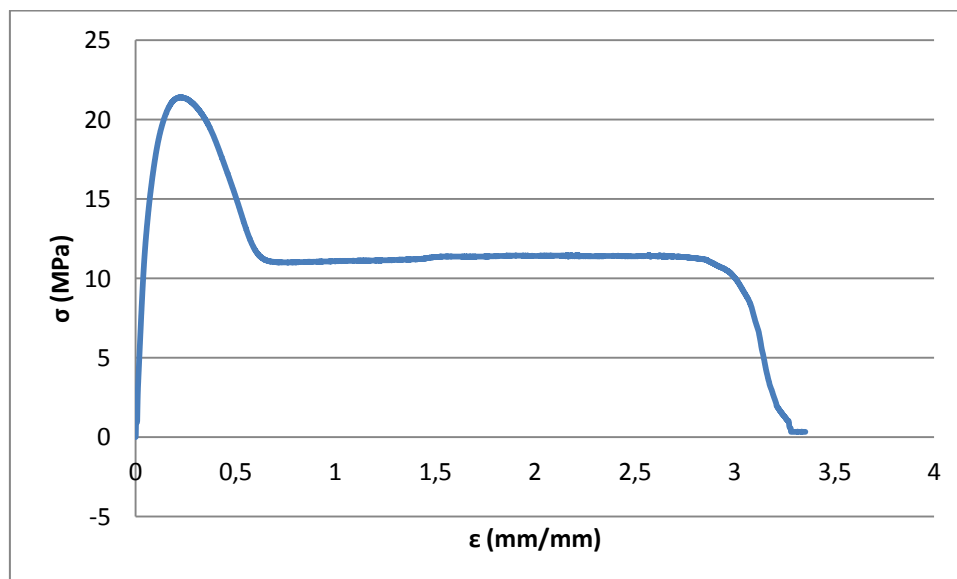
Ύψος: 5,8 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 291,596 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 21,381 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 3,354 mm/mm



Σχήμα 13-7: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 1%

Πίνακας 13- 2: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hδpe 1% σε εφελκυσμό

| Αριθμός δοκιμίου | Μέτρο ελαστικότητας (MPa) | Δύναμη εφελκυσμού (MPa) | Παραμόρφωση θραύσης(mm/mm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 305,368 | 20,741 | 3,130 |
| 2 | 326,885 | 22,454 | 2,878 |
| 3 | 291,596 | 21,581 | 3,354 |
| Μέση τιμή | 307,949 | 21,592 | 3,120 |
| Τυπική απόκλιση | 17,785 | 0,856 | 0,238 |

Τα δείγματα παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων.

ΛΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 2%

1° δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

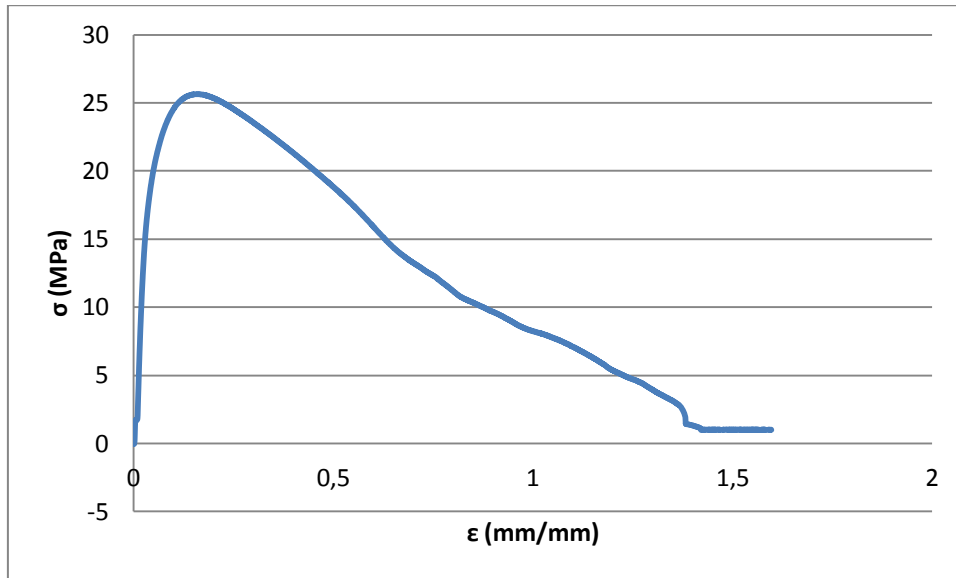
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 841,757 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 25,665 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 1,428 mm/mm



Σχήμα 13-8: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 2%

2° δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

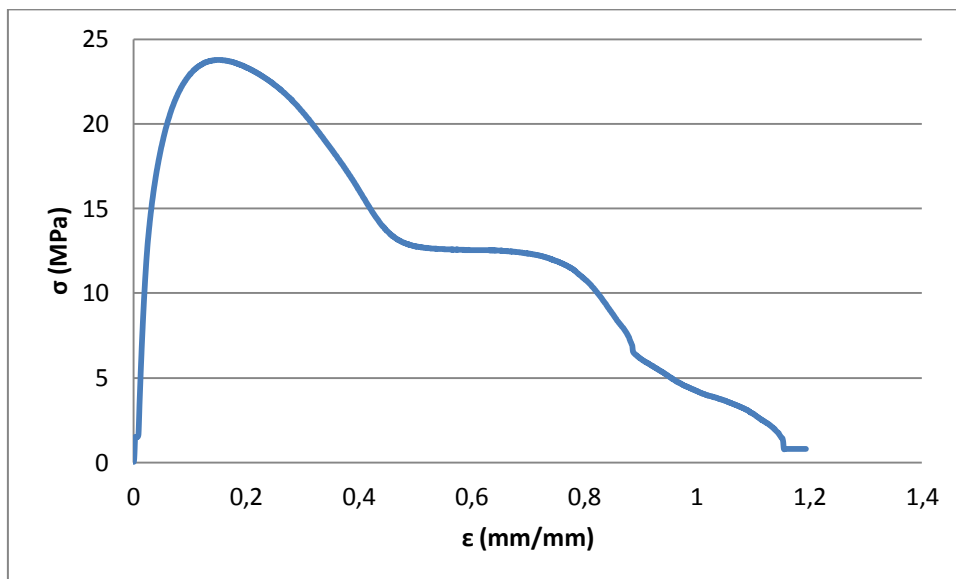
Ύψος: 5mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 793,929 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 23,790 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 1,194 mm/mm



Σχήμα 13-9: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 2%

3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

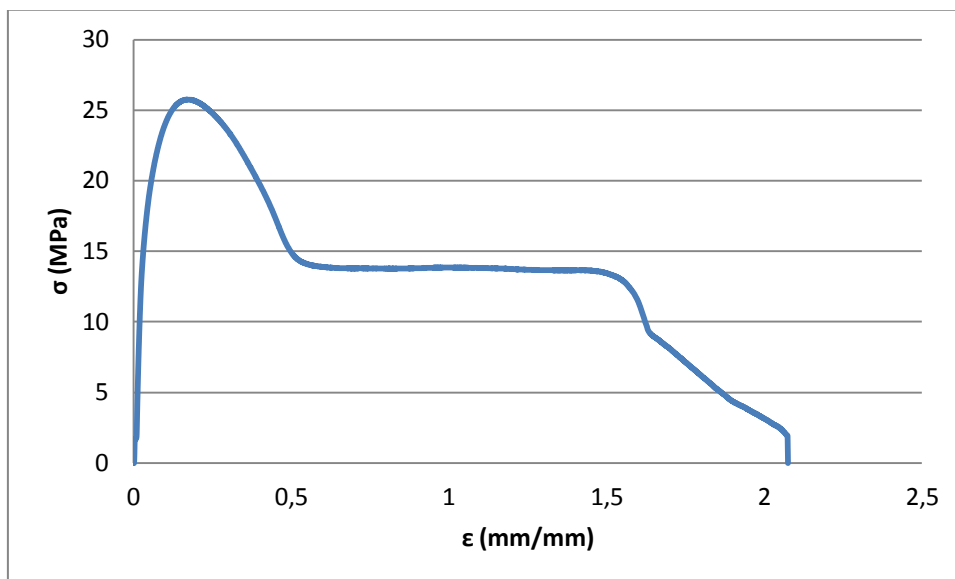
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 827,519 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 25,780 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 2,075 mm/mm



Σχήμα 13-10: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 2%

Πίνακας 13- 3: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hδpe 2% σε εφελκυσμό

| Αριθμός δοκιμίου | Μέτρο ελαστικότητας (MPa) | Δύναμη εφελκυσμού (MPa) | Παραμόρφωση θραύσης(mm/mm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 841,757 | 25,665 | 1,428 |
| 2 | 793,929 | 23,790 | 1,194 |
| 3 | 827,519 | 25,780 | 2,075 |
| Μέση τιμή | 821,068 | 25,078 | 1,565 |
| Τυπική απόκλιση | 24,557 | 1,117 | 0,456 |

Τα δείγματα παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων.

ΛΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 3%

1° δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

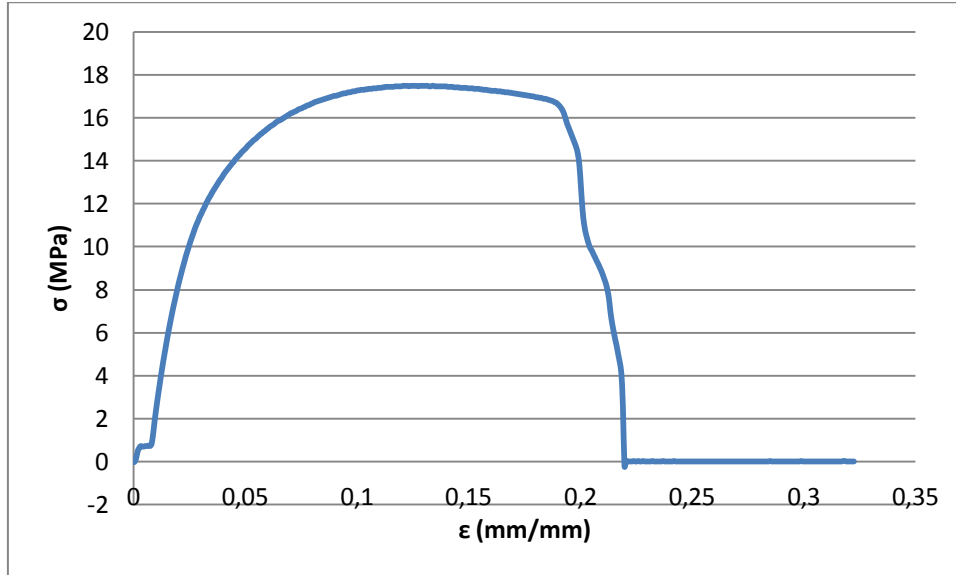
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 626,181 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 17,495 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 0,219 mm/mm



Σχήμα 13-11: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδρε 3%

2° δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

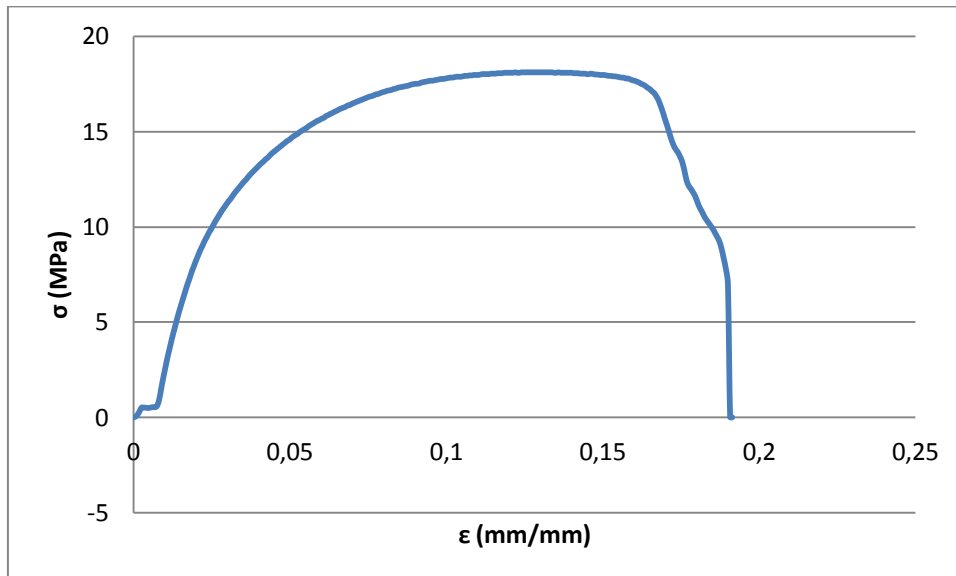
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 610,395 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 18,120 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 0,190 mm/mm



Σχήμα 13-12: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδρε 3%

3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

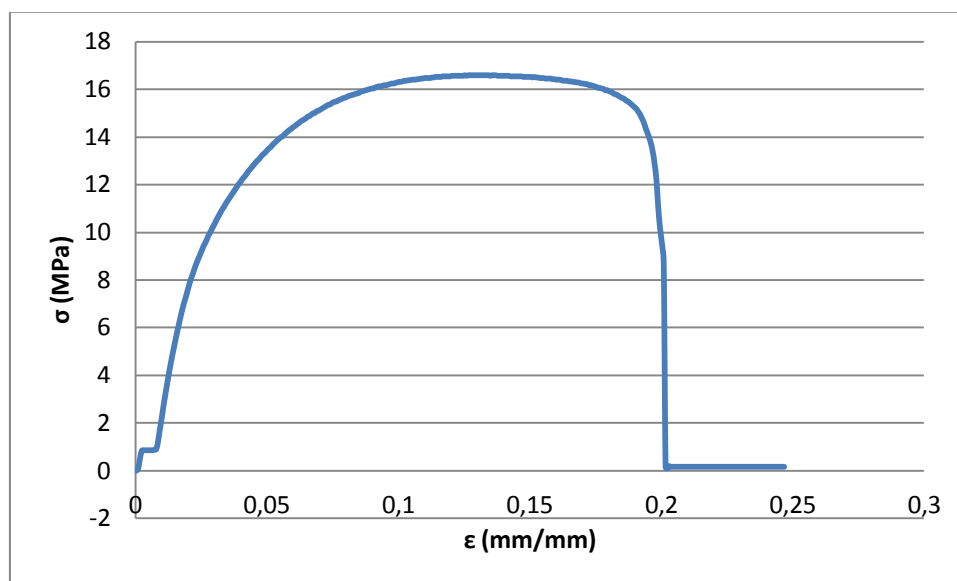
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 573,964 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 16,593 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 0,200 mm/mm



Σχήμα 13-13: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 3%

Πίνακας 13-4: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hδpe 3% σε εφελκυσμό

| Αριθμός δοκιμίου | Μέτρο ελαστικότητας (MPa) | Δύναμη εφελκυσμού (MPa) | Παραμόρφωση θραύσης(mm/mm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|
| 1 | 626,181 | 17,495 | 0,219 |
| 2 | 610,395 | 18,120 | 0,190 |
| 3 | 573,964 | 16,593 | 0,200 |
| Μέση τιμή | 603,513 | 17,403 | 0,203 |
| Τυπική απόκλιση | 26,780 | 0,767 | 0,014 |

Τα δείγματα παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 4%

1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

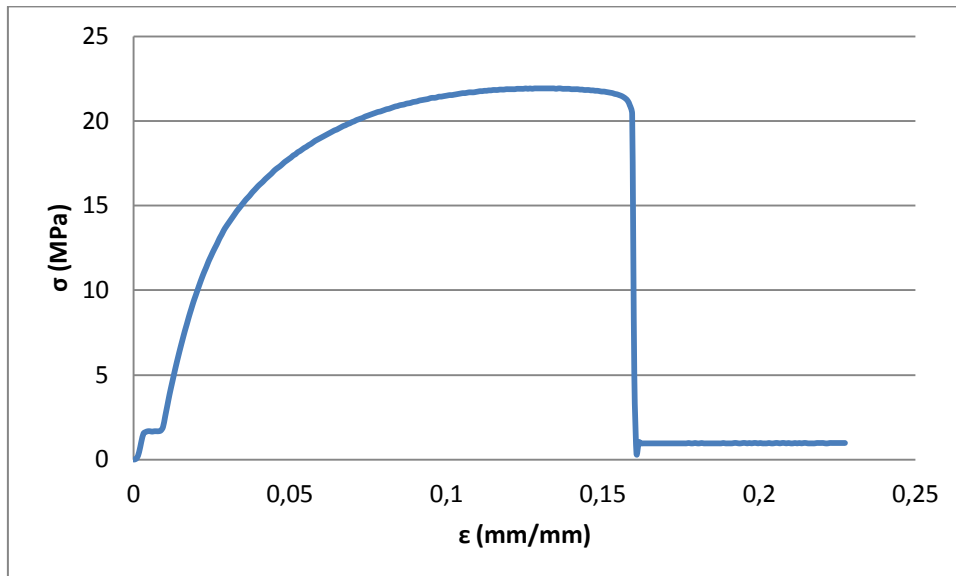
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 766,556 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 21,939 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 4,84 mm/mm



Σχήμα 13-14: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 4%

2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

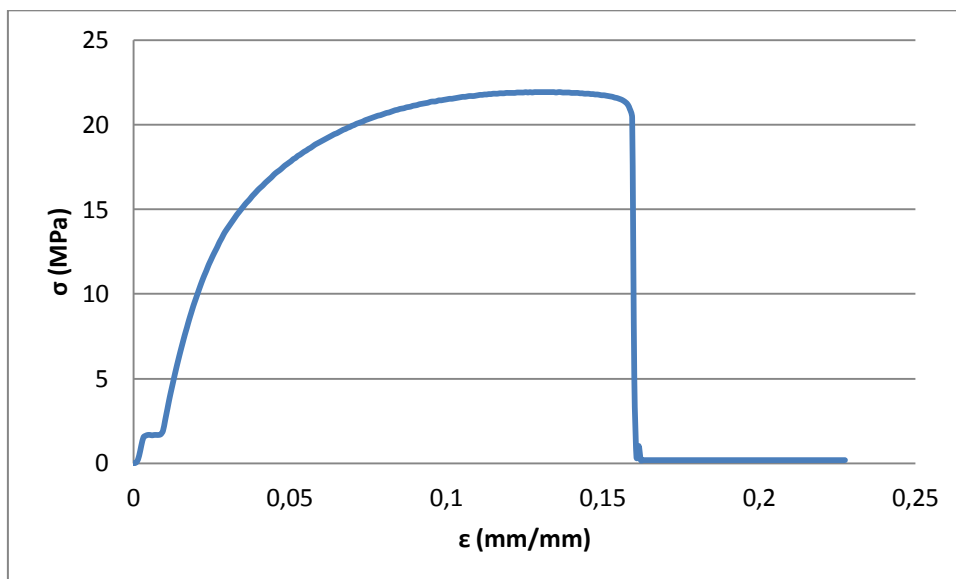
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 745,976 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 21,800 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 4,84 mm/mm



Σχήμα 13-15: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 4%

3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 23,2 mm

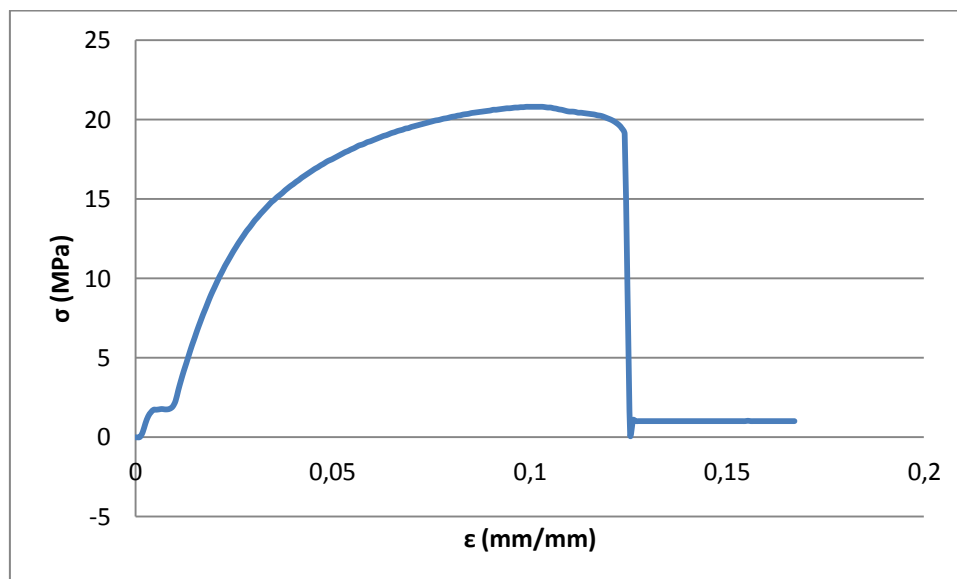
Ύψος: 5 mm

Μήκος: 60 mm

Μέτρο ελαστικότητας : 730,019 MPa

Δύναμη εφελκυσμού : 20,782 MPa

Παραμόρφωση θραύσης : 4,84 mm/mm



Σχήμα 13-16: Διάγραμμα εφελκυσμού τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 4%

Πίνακας 13-5: Δύναμη εφελκυσμού και μέτρο ελαστικότητας για hδpe 4% σε εφελκυσμό

| Αριθμός δοκιμίου | Μέτρο ελαστικότητας (MPa) | Δύναμη εφελκυσμού (MPa) | Παραμόρφωση θραύσης (mm/mm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 1 | 766,556 | 21,939 | 0,160 |
| 2 | 745,976 | 21,800 | 0,162 |
| 3 | 730,019 | 20,782 | 0,126 |
| Μέση τιμή | 747,517 | 21,507 | 0,149 |
| Τυπική απόκλιση | 18,317 | 0,631 | 0,020 |

Τα δείγματα παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων.

13.2 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Εφελκυσμού

Πίνακας 13-6: Μέση τιμή μέτρου ελαστικότητας, δύναμης εφελκυσμού και παραμόρφωσης θραύσης για κάθε συγκέντρωση

| Συγκέντρωση δοκιμίων (%) | Μέση τιμή μέτρου ελαστικότητας (MPa) | Μέση τιμή δύναμης εφελκυσμού (MPa) | Μέση τιμή παραμόρφωσης θραύσης(mm/mm) |
|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 495,494 | 21,918 | 4,763 |
| 1 | 307,949 | 21,592 | 3,120 |
| 2 | 821,068 | 25,078 | 1,565 |
| 3 | 603,513 | 17,403 | 0,203 |
| 4 | 747,517 | 21,507 | 0,149 |

Το πρώτο που γίνεται φανερό από τα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης, είναι ότι από τη συγκέντρωση 3% και μετά, το υλικό καθίσταται σκληρό και άκαμπτο και η συμπεριφορά του αρχίζει και προσιδιάζει αυτή των ψαθυρών. Αυτό αποδεικνύεται από τη μικρή τιμή της παραμόρφωσης κατά τη θραύση και τη μικρή διαφορά της δύναμης εφελκυσμού από τη δύναμη θραύσης. Σε όλες τις μετρήσεις, το όριο διαρροής ταυτίζεται με τη δύναμη εφελκυσμού.

Στις τιμές της δύναμης εφελκυσμού, με την αύξηση της συγκέντρωσης του πρόσθετου υλικού παρατηρούνται αυξομειώσεις. Αρχικά, ανάμεσα στο 0% και το 1%, η διαφορά που παρατηρείται είναι ανεπαίσθητη, παρά το γεγονός ότι η κρυσταλλικότητα αυξάνεται. Η μικρή μείωση που παρατηρείται, πιθανόν να οφείλεται σε μικρότερο πάχος των φυλλιδίων των κρυστάλλων. Προφανώς, το πρόσθετο δεν ήταν σε επαρκή ποσότητα ώστε να επηρεάσει τη δομή του hδpe και κατ' επέκταση τη δύναμη εφελκυσμού. Στο δοκίμιο συγκέντρωσης 2%, η δύναμη εφελκυσμού αυξάνεται στα 25 MPa, αν και η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, σε σχέση με το 1% μειώνεται. Δεν πρέπει ωστόσο να λησμονείται, ότι αυξάνεται η ποσότητα του πρόσθετου υλικού, το οποίο αυξάνει την ακαμψότητα του πολυμερούς. Από ότι φαίνεται, οι δεσμοί μεταξύ των φάσεων HDPE – Corian, δεν είναι αμελητέοι. Στο 3% δύναμη εφελκυσμού μειώνεται, σε αντιστοιχία με την κρυσταλλικότητα. Τέλος, στο 4%, τα εγκλείσματα του πρόσθετου υλικού συσσωρεύονται σε ορισμένα σημεία σχηματίζοντας συσσωματώματα, επιτρέποντας έτσι την αύξηση της κρυσταλλικότητας, άρα και της δύναμης εφελκυσμού.

Όσον αφορά το μέτρο ελαστικότητας, με την αύξηση της συγκέντρωσης σε 1% παρατηρείται μείωσή του. Για να γίνει κατανοητό αυτό, πρέπει να θυμηθούμε ότι το μέτρο ελαστικότητας αναφέρεται στην αρχή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης, δηλαδή στα πρώτα στάδια άσκησης της πίεσης. Εκεί, η πίεση ασκείται στα άμορφα τμήματα του πολυμερούς. Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας, υποδηλώνει αύξηση της ελαστικότητας του πολυμερούς. Ίσως να οφείλεται σε πιθανή διαπλοκή ή συμπίεση των αλυσίδων των μακρομορίων, που οδηγούν σε λιγότερο διευθετημένα πλέγματα. Στο 2% η κρυσταλλικότητα

του πολυμερούς μειώνεται, αλλά υπάρχει προσθήκη του Corian στο άμορφο κομμάτι, το οποίο αυξάνει την ακαμψία του υλικού, με αποτέλεσμα το μέτρο ελαστικότητας να εκτινάσσεται στα 821 MPa. Στο 3% το υλικό προσιδιάζει την ψαθυρότητα. Αν και η τιμή του μέτρου ελαστικότητας μειώνεται λόγω της μείωσης της κρυσταλλικότητας (άρα αύξηση του άμορφου τμήματος), εντούτοις παραμένει σε υψηλά επίπεδα, γιατί λόγω σκληρότητας δεν υφίσταται ελαστική παραμόρφωση ούτε καν στις αρχικές τιμές. Τέλος, στο 4% που σχηματίζονται τα συσσωματώματα, η κρυσταλλικότητα και η συνεκτικότητα της δομής αυξάνονται, ενώ παράλληλα η ακαμψότητα παραμένει, επομένως το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται ξανά.

Συνολικά, η μεγαλύτερη τάση και μέτρο ελαστικότητας εμφανίζονται στη συγκέντρωση 2%, η οποία είναι και η μέγιστη συγκέντρωση στην οποία μπορεί να απορροφηθεί το Corian χωρίς να χάσει την ελαστικότητα που χαρακτηρίζει τα πολυμερή.

Αξίζει ωστόσο να τονιστεί ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι αρκετά ευμετάβλητο μέγεθος και εξαρτώμενο από τις εξωτερικές συνθήκες του πειράματος, με συνέπεια να μην αποτελεί εξίσου αντιπροσωπευτικό μέγεθος για την εξέταση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς, όπως π.χ. η δύναμη εφελκυσμού (η οποία επίσης επηρεάζεται, αλλά όχι τόσο).

13.3 Κάμψη Τριών Σημείων

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 0%

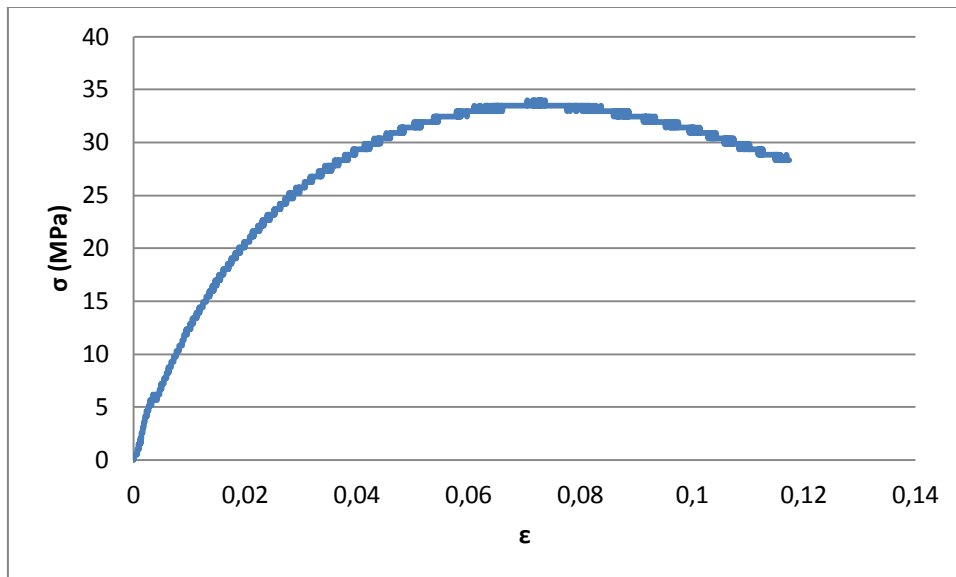
1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 34,02 MPa



Σχήμα 13-17: Διάγραμμα κάμψης τάσης- παραμόρφωσης για hδpe 0%

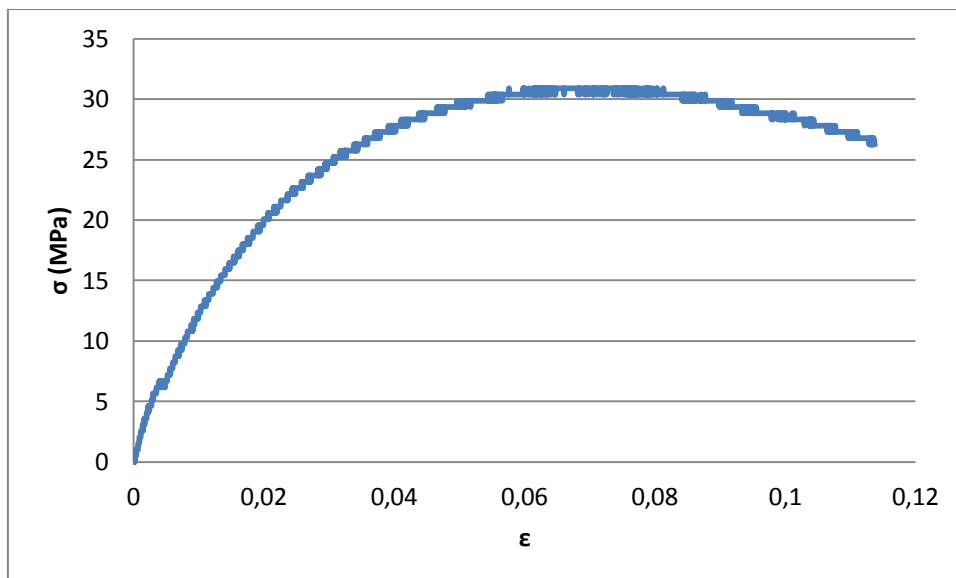
2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 30,92 MPa



Σχήμα 13-18: Διάγραμμα κάμψης τάσης- παραμόρφωσης για hδpe 0%

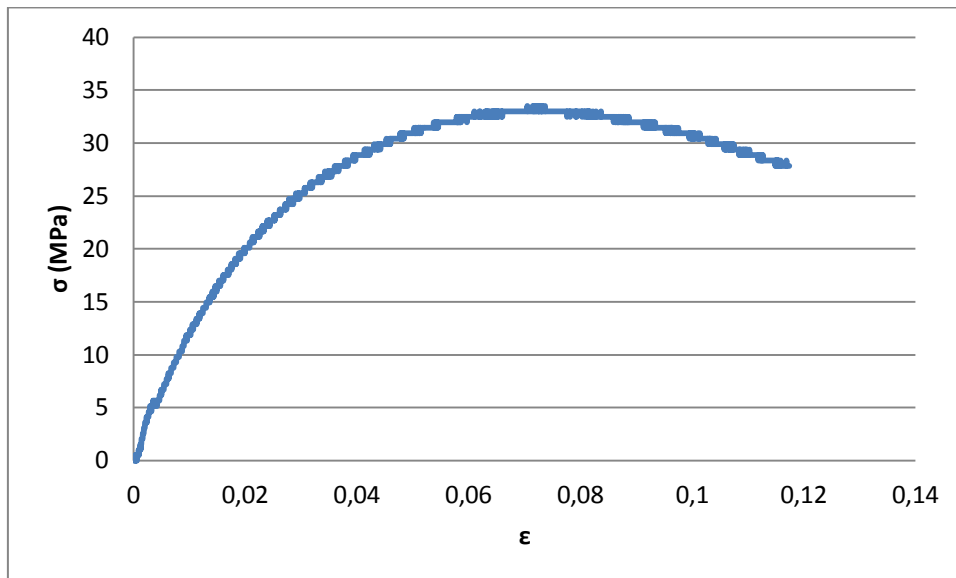
3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 33,5 MPa



Σχήμα 13-19: Διάγραμμα κάμψης τάσης-παραμόρφωσης για hbre 0%

Μέση τιμή δύναμης κάμψης: 32,815 MPa

Γυπική απόκλιση: 1,657 MPa

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 1%

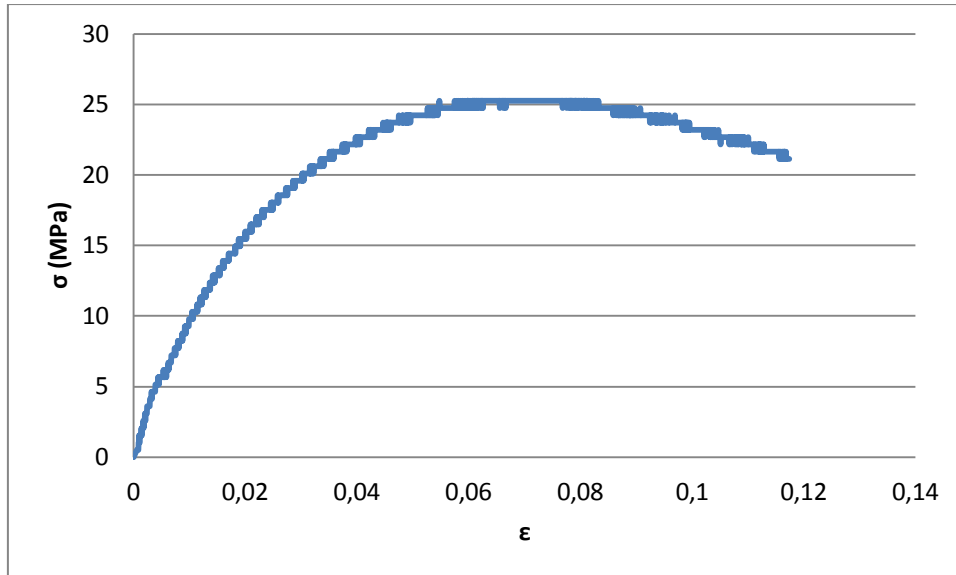
1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,25 MPa



Σχήμα 13-20: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 1%

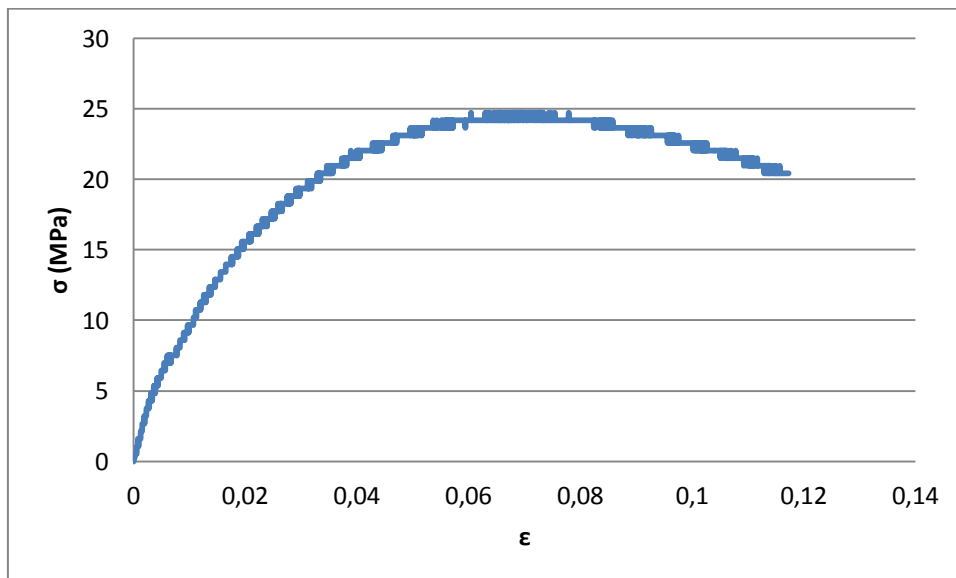
2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 24 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 24,67 MPa



Σχήμα 13-21: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 1%

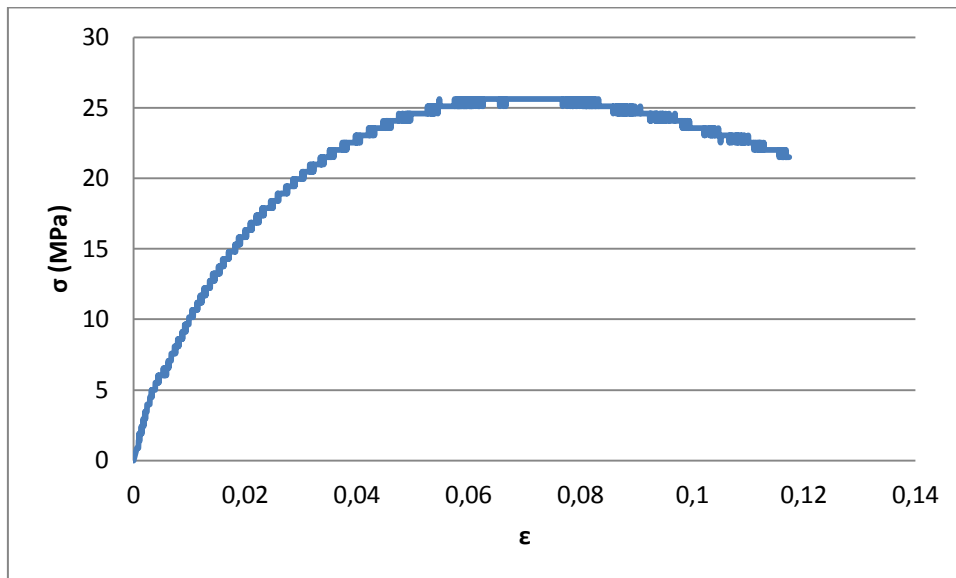
3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,63 MPa



Σχήμα 13-22: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 1%

Μέση τιμή δύναμης κάμψης: 25,194 MPa

Γυπική απόκλιση: 0,468 MPa

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 2%

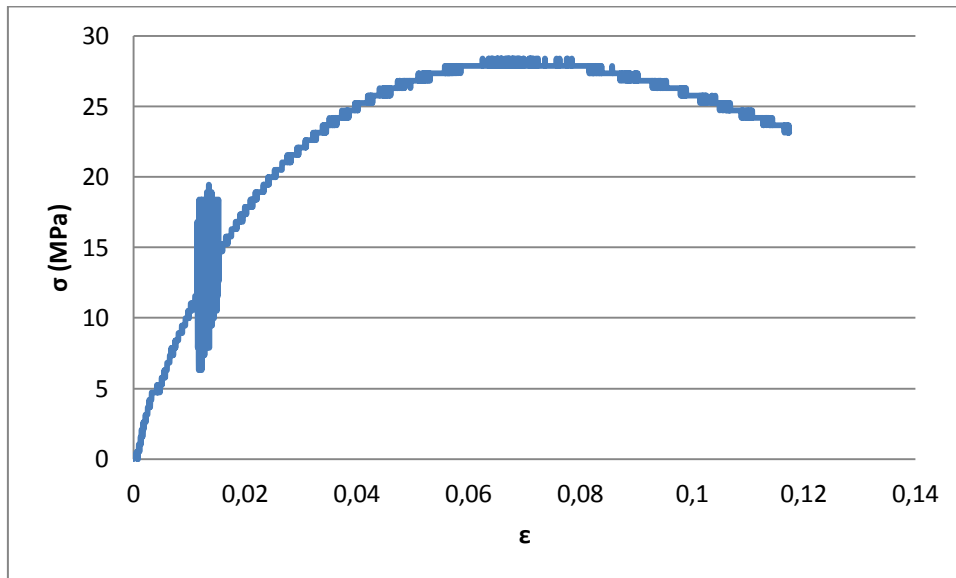
1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 24,5 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 28,4 MPa



Σχήμα 13-23: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 2%

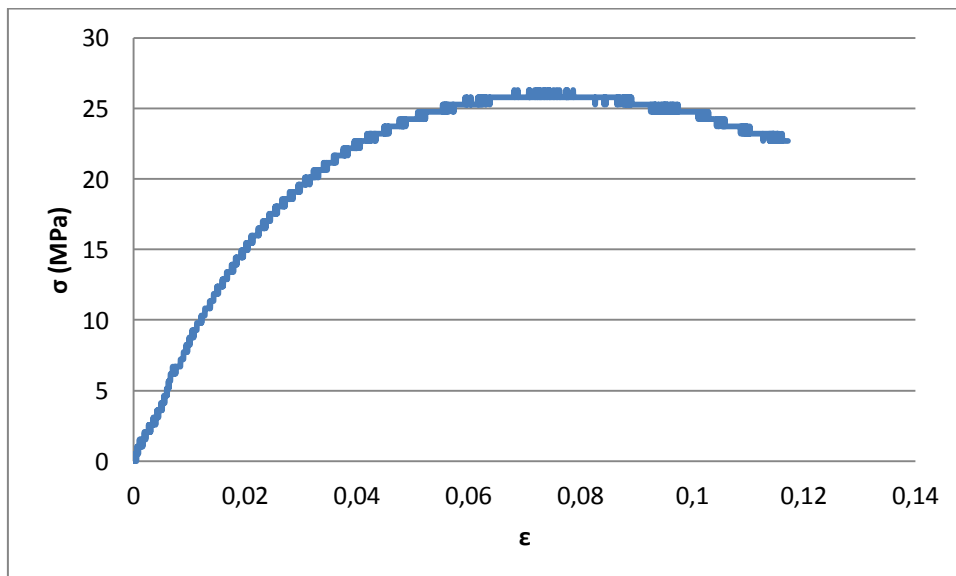
2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 26,28 MPa



Σχήμα 13-24: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 2%

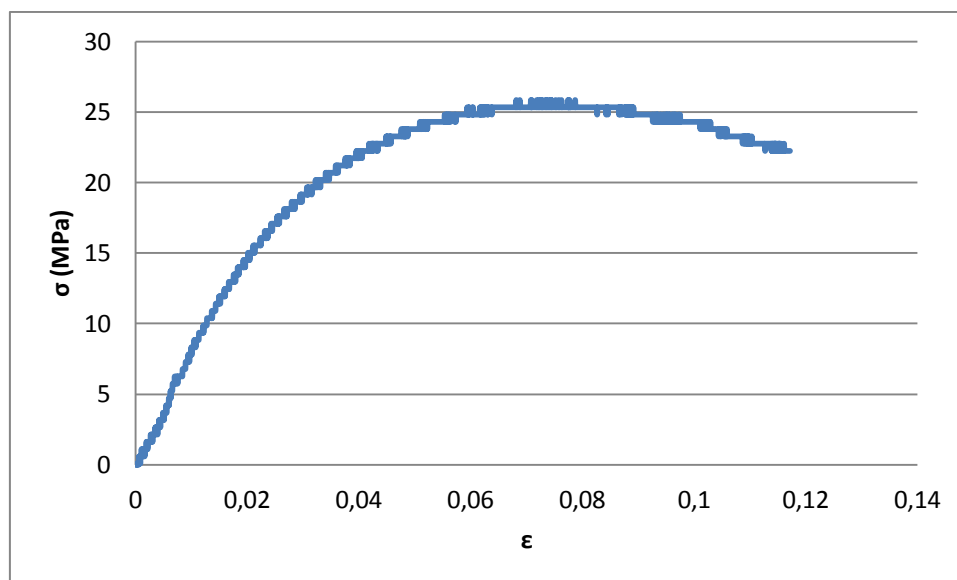
3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 25 mm

Ύψος: 5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,85 MPa



Σχήμα 13-25: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpε 2%

Μέση τιμή δύναμης κάμψης: 26,849 MPa

Γυπτική απόκλιση: 1,360 MPa

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 3%

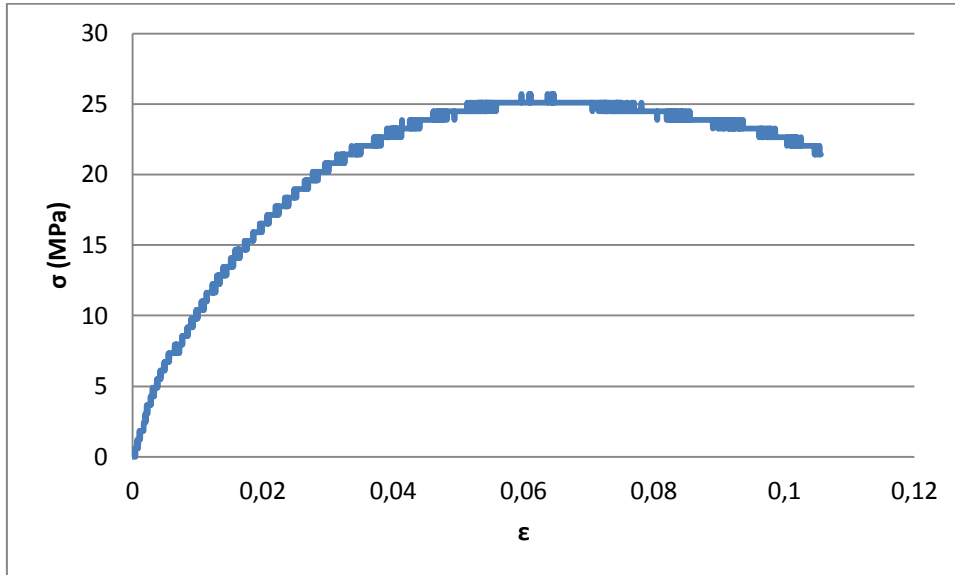
1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 26 mm

Ύψος: 4,5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,7 MPa



Σχήμα 13-26: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 3%

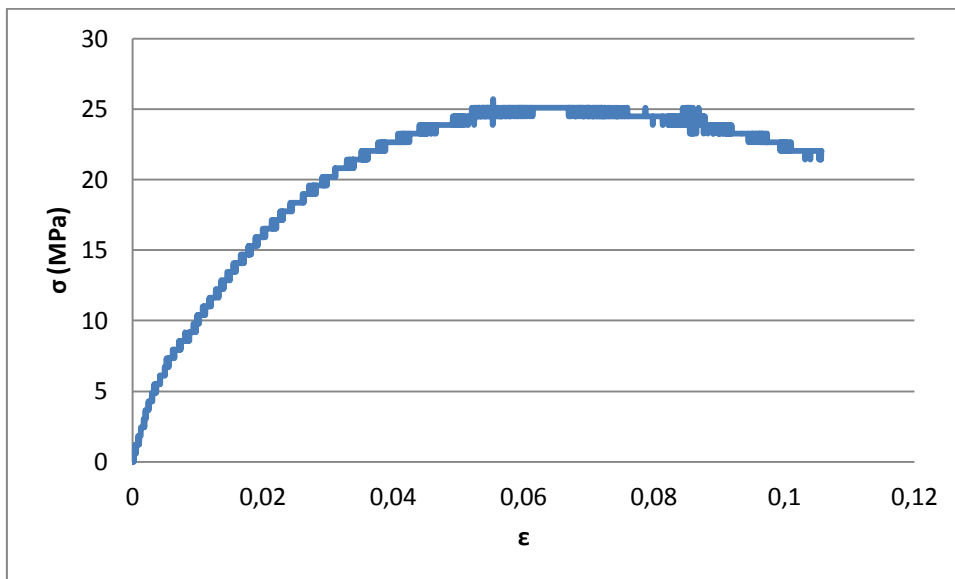
2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 26 mm

Ύψος: 4,5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,7 MPa



Σχήμα 13-27: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 3%

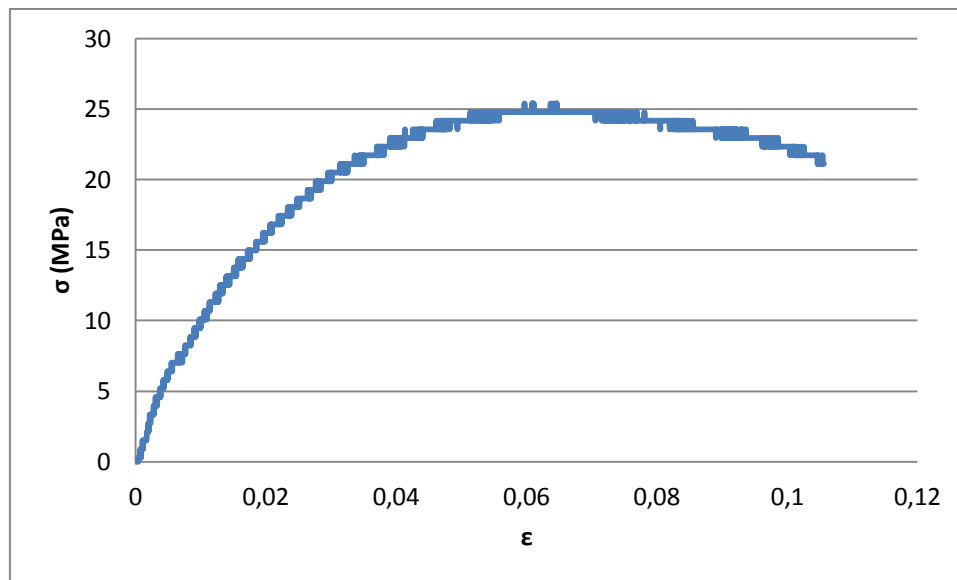
3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 26 mm

Ύψος: 4,5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,38 MPa



Σχήμα 13-28: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hδpe 3%

Μέση τιμή δύναμης κάμψης: 25,593 MPa

Τυπική απόκλιση: 0,184 MPa

ΔΟΚΙΜΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ 4%

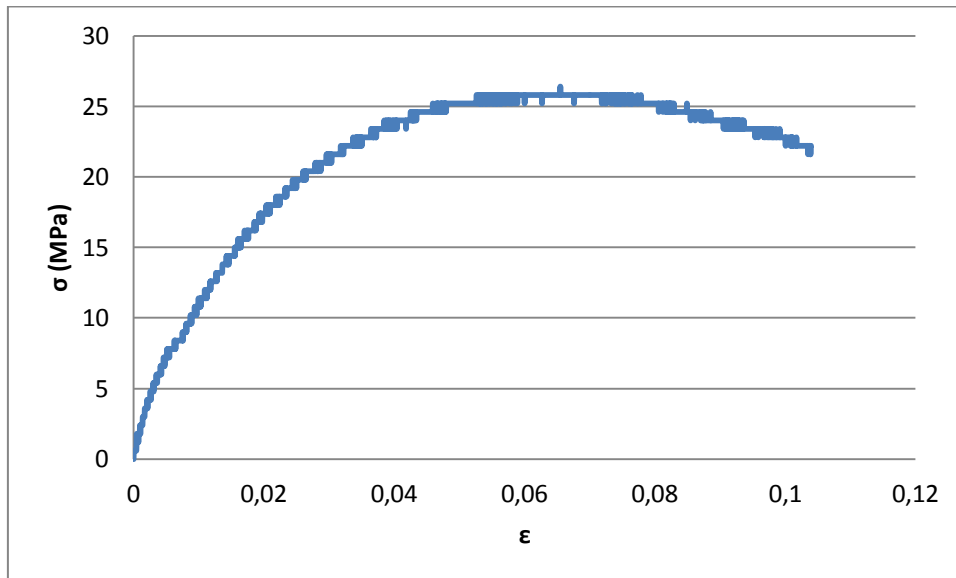
1^ο δοκίμιο

Πλάτος: 26,5 mm

Ύψος: 4,5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 26,10 MPa



Σχήμα 13-29: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 4%

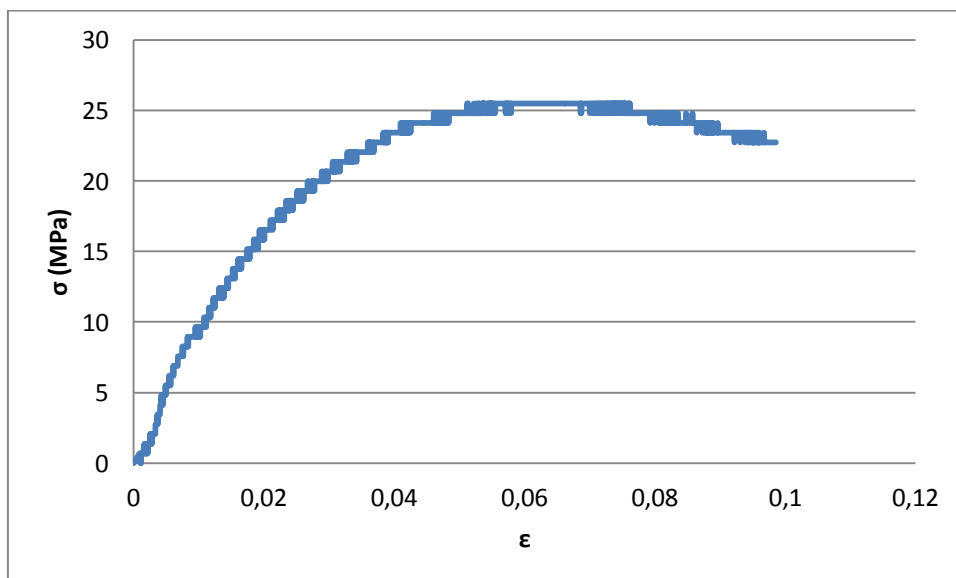
2^ο δοκίμιο

Πλάτος: 26,5 mm

Ύψος: 4,2 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 25,498 MPa



Σχήμα 13-30: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 4%

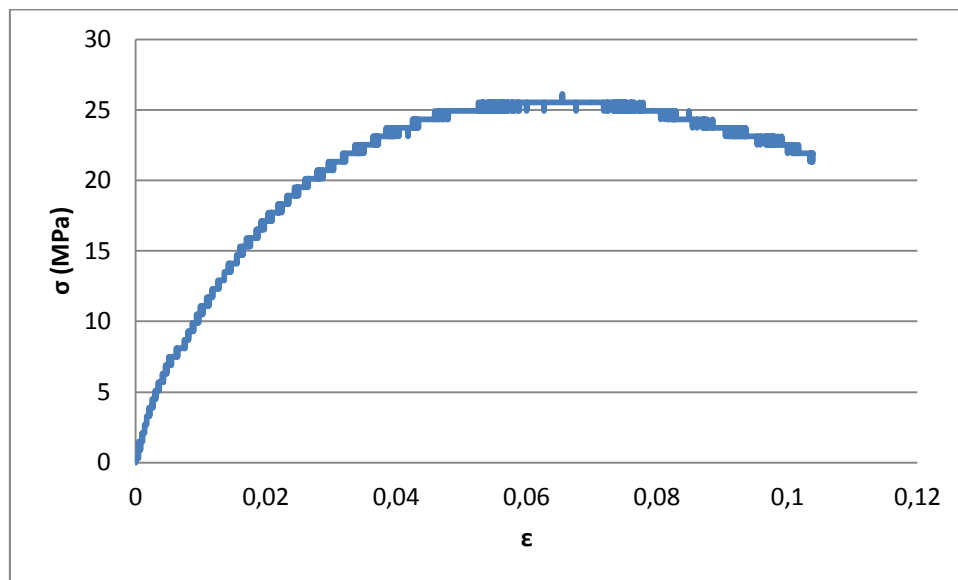
3^ο δοκίμιο

Πλάτος: 26,5 mm

Ύψος: 4,5 mm

Μήκος: 100 mm

Δύναμη κάμψης: 26,108 MPa



Σχήμα 13-31: Διάγραμμα κάμψης τάσης - παραμόρφωσης για hdpe 4%

Μέση τιμή δύναμης κάμψης: 26,007 MPa

Τυπική απόκλιση: 0,215 MPa

13.4 Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Κάμψης Τριών Σημείων

Πίνακας 13-7: Μέση τιμή δύναμης κάμψης για κάθε συγκέντρωση

| Συγκέντρωση δοκιμίων (%) | Μέση τιμή δύναμης κάμψης (MPa) |
|--------------------------|--------------------------------|
| 0 | 32,815 |
| 1 | 25,194 |
| 2 | 26,849 |
| 3 | 25,593 |
| 4 | 26,007 |

Παρατηρούμε ότι η τιμή της δύναμης κάμψης μειώνεται από τη στιγμή που η σύσταση του καθαρού πολυαιθυλενίου αλλοιώνεται με την εισαγωγή Corian. Για τις συγκεντρώσεις 1%-4% η μέγιστη εφαρμοζόμενη τάση είναι πάνω κάτω η ίδια και μάλιστα εμφανίζεται στο ίδιο σημείο παραμόρφωσης (~0,07) για όλα τα δοκίμια. Η τάση που εφαρμόζεται σε κάθε συγκέντρωση είναι, είτε λιγότερο είτε περισσότερο, μεγαλύτερη της αντίστοιχης του εφελκυσμού, ενώ παράλληλα δεν παρατηρείται θραύση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά την κάμψη, οι ρωγμές και οι ατέλειες του δείγματος παραμένουν κλειστές και δε διογκώνονται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η αντοχή του υλικού στην υφιστάμενη πίεση. Σε όλες τις συγκεντρώσεις, τα δοκίμια παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα.

Η μικρότερη μείωση (στο διάστημα 1% - 4%) σε σχέση με το καθαρό HDPE εμφανίζεται και εδώ για τη συγκέντρωση 2%. Επομένως καταλήγουμε ότι αυτή είναι η ιδεατή τιμή για τη βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς ανεξαρτήτως του είδους της πίεσης που ασκείται, αν είναι κάτω από 25 MPa, δεν υπάρχει πρόβλημα. Αντίθετα, το καθαρό HDPE παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην κάμψη (32,8 MPa), αλλά η αντοχή του στον εφελκυσμό είναι μικρότερη (21,9 MPa). Σε κάθε περίπτωση, η επιλογή μπορεί να γίνεται ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο επιλέγεται το υλικό.

14 Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία

Η εργασία έχει ως αντικείμενο τη μελέτη της επίδρασης πρόσθετου υλικού (Corian) σε καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Αρχικά παράγεται στον εκβολέα καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας σε συγκεντρώσεις 0%, 1%, 2%, 3%, 4% και 5%. Από την αρχική εξέταση είναι φανερό ότι τουλάχιστον το δείγμα συγκέντρωσης 5% έχει απολέσει τις ελαστικές ιδιότητες του πολυμερούς, επομένως στη συνέχεια εξετάζονται τα δείγματα από τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις.

Σε αυτά, ο έλεγχος των ιδιοτήτων γίνεται μέσω μηχανικών δοκιμών εφελκυσμού και κάμψης, περίθλασης ακτίνων X (XRD), αντοχής σε θερμική διάσπαση (TG), διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και οπτικής εξέτασης με μικροσκόπιο.

14.1 Συμπεράσματα

Αρχικά, μέσω του μικροσκοπίου, επιβεβαιώνεται ότι δεν έχει γίνει κάποιο λάθος κατά την παραγωγική διαδικασία του σύνθετου υλικού στον εκβολέα, καθώς αυξανόμενης της συγκέντρωσης, η ποσότητα του πρόσθετου υλικού αυξάνεται. Επιπλέον, διαπιστώνεται ότι τα εγκλείσματα του πρόσθετου υλικού σχηματίζουν ξεχωριστή φάση από το υπόλοιπο πολυμερές, ενώ στη συγκέντρωση 4%, αρχίζουν και σχηματίζουν συσσωματώματα. Φαίνεται να υπάρχει καλή διασπορά του πρόσθετου υλικού, αν και παρατηρείται διακύμανση όσο αφορά το μέγεθος των σωματιδίων. Τα φαινόμενα αυτά βοηθούν στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων των άλλων τεχνικών.

Κατά τη μέτρηση της θερμικής διάσπασης (TG), αποδείχθηκε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του Corian, αυξάνεται και το μη διασπώμενο ποσοστό στο τέλος της διεργασίας. Επιπλέον, δεδομένου ότι το HDPE χρησιμοποιείται κυρίως για την κατασκευή μπουκαλιών και άλλων προστατευτικών και αποθηκευτικών ειδών, ενδιαφέρει η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησής του. Εδώ σημειώνεται σημαντική βελτίωση, καθώς από τους 50°C για το καθαρό πολυαιθυλένιο, εκτοξεύεται στους 230°C για το HDPE συγκέντρωσης 2% σε Corian.

Κατά τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του πολυαιθυλενίου δεν επηρεάζονται. Μεταβάλλεται όμως η κρυσταλλικότητα του υλικού, η οποία αρχικά στη συγκέντρωση 1% αυξάνεται, στη συνέχεια μειώνεται στις συγκεντρώσεις 2% και 3%, και τέλος, αυξάνεται και πάλι στο 4%. Πιθανότατα, σε μικρές συγκεντρώσεις, το Corian δρα σαν ετερογενής πυρήνας κρυστάλλωσης. Η μείωση που ακολουθεί, απορρέει από το γεγονός ότι στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, το πρόσθετο υλικό αυξάνεται και εμποδίζει την ανάπτυξη των κρυστάλλων του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας. Τελικά, στο 4%, η

κρυσταλλικότητα αυξάνεται και πάλι, καθώς τα εγκλείσματα σχηματίζουν συσσωματώματα, αφήνοντας περισσότερο χώρο προκειμένου να αναπτυχθούν οι κρύσταλλοι του HDPE.

Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD), επιβεβαιώνονται τα ευρήματα της DSC σχετικά με την κρυσταλλικότητα. Επιπλέον, γίνεται και ποιοτικός προσδιορισμός του Corian, από τη στιγμή που οι χαρακτηριστικές κορυφές του εμφανίζονται στο διάγραμμα. Οι διαφορές που προκύπτουν με τη DSC, πιθανότατα οφείλονται στη θερμική αντίσταση που επιδεικνύει το υλικό, μετά την προσθήκη Corian.

Τέλος, γίνονται τα πειράματα εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων. Στα πειράματα εφελκυσμού, αρχικά επιβεβαιώνεται ότι από τη συγκέντρωση 3% και έπειτα το υλικό καθίσταται σκληρό και άκαμπτο. Πέραν τούτου η βέλτιστη δύναμη εφελκυσμού παρουσιάζεται στη συγκέντρωση 2%, παρουσιάζοντας βελτίωση σε σχέση με το καθαρό πολυαιθυλένιο κατά περίπου 13,5%. Συγκεκριμένα, από 21,9 MPa, αυξάνεται σε 25 MPa.

Κατά την κάμψη, η μέγιστη τάση του σύνθετου υλικού στις διάφορες συγκεντρώσεις, μειώνεται σε σχέση με το καθαρό πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Η πιο μικρή μείωση παρουσιάζεται για τη συγκέντρωση 2%, και είναι της τάξης του 18,3%. Συγκεκριμένα, από 32,8 MPa που είναι για το καθαρό HDPE, μειώνεται σε 26,8 MPa για τη συγκέντρωση 2%.

Συμπερασματικά, μπορούμε να πούμε πως η προσθήκη Corian σε συγκέντρωση 2%, σε γενικές γραμμές βελτιώνει τις ιδιότητες του υλικού. Πρώτα απ' όλα, αυξάνεται η θερμοκρασία έναρξης της θερμικής του διάσπασης, από τους 50°C στους 230°C. Αν και η αντοχή στην κάμψη (26,8 MPa) μειώνεται σε σχέση με το καθαρό πολυαιθυλένιο, εν τούτοις παραμένει υψηλότερη από την αντίστοιχη τάση εφελκυσμού (25 MPa). Επομένως, το σύνθετο υλικό συγκέντρωσης 2% παρουσιάζει καλύτερη ισορροπία από το καθαρό πολυαιθυλένιο, το οποίο έχει υψηλή αντοχή στην κάμψη, αλλά μικρή στον εφελκυσμό. Τέλος, πέρα από τη βελτίωση των ιδιοτήτων, από τη στιγμή που χρησιμοποιούνται απορρίμματα άλλων διεργασιών, εξοικονομείται υλικό και μειώνεται το κόστος.

14.2 Μελλοντική Εργασία

Σε πιθανή μελλοντική εργασία, το πρώτο που θα πρέπει να διερευνηθεί είναι το εάν η συγκέντρωση 2% όντως αποτελεί τον καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων για το σύνθετο υλικό, εξετάζοντας τις ιδιότητες των δειγμάτων που θα προκύψουν, από την προσθήκη Corian σε πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας στις συγκεντρώσεις 1,5% και 2,5%. Πάνω από 2,5% το υλικό λογικά καθίσταται σκληρό και άκαμπτο, ενώ κάτω από το διάστημα 1%-1,5%, χάνεται σε μεγάλο βαθμό η αντίσταση στη θερμική διάσπαση.

Επιπλέον, από τη στιγμή που το HDPE χρησιμοποιείται για την κατασκευή υλικών συσκευασίας και αποθήκευσης (π.χ. μπουκάλια), απαιτείται να πραγματοποιηθεί έλεγχος τεχνικής γήρανσης για να διαπιστωθεί σε ποιο βαθμό διασπάται με την πάροδο του χρόνου.

Για τον ίδιο λόγο, χρήσιμος θα ήταν και ο έλεγχος αντιβακτηριδιακών ιδιοτήτων, καθώς το Corian, λόγω της μη πορώδους επιφάνειάς του^[64], παρουσιάζει αντίσταση στην ανάπτυξη μικροοργανισμών. Ωστόσο, κάτι τέτοιο είναι πιο πιθανό να εμφανιστεί σε υψηλές συγκεντρώσεις, όπου το υλικό έχει καταστεί ψαθυρό.

Επιπροσθέτως, θα ήταν χρήσιμο να πιστοποιηθεί και η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία δύναται να χρησιμοποιηθεί μόνιμα το HDPE συγκέντρωσης 2% σε Corian.

Τέλος, θα μπορούσε να γίνει συνδυασμός του Corian, με κάποιο άλλο πρόσθετο το οποίο βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του HDPE (π.χ. ίνες γυαλιού), προκειμένου να εξεταστεί το ενδεχόμενο περαιτέρω βελτίωσης των ιδιοτήτων του.

Βιβλιογραφία

- [1] Alexander, L. E., 'X-ray diffraction methods in polymer science'. New York, Wiley-Interscience (1969).
- [2] AlMaadeed M.A., Ouederni Mabrouk , Khanam P. Noorunnisa, 'Effect of chain structure on the properties of Glass fibre/polyethylene composites', *Materials and Design*, 47, 725–730, (2013)
- [3] American Institute of Chemical Engineers Staff. 'Twenty-Five Years of Chemical Engineering Progress'. Ayer Publishing (1977).
- [4] Andruzzi, F., Lupinacci, D., Magagnini, P.L., *Macromolecules*, 13, 15–18, (1980).
- [5] Beach, D. L. |Kissin, Y. V., 'Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering', Vol. 6, (1986).
- [6] Birley A.W., Haworth B. and Batchelor J., "Physics of Plastics", Hanser, New York (1992).
- [7] Bish, D.L., Chipera, S. J, 'Accuracy in quantitative x-ray powder diffraction analyses', *Advances in X-ray Analysis* v. 38, Barrett, C., et al., eds., Plenum Pub. Co. (1995).
- [8] Burton, H., Lazonby, T., 'Chemical Storylines', Heinemann Educational Publishers, (2000).
- [9] Carlisle, R., 'Scientific American Inventions and Discoveries', John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2004).
- [10] Charlsley, L.E., Warrington, B.S., 'Thermal Analysis-Techniques and Applications', The Royal Society of Chemistry, London, (1992).
- [11] Cowie, J.M.G. 'Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Chapman and Hall, 2nd edition (1991).
- [12] Crissman, J.M., Zapas, L.J., *Pol. Eng. Sci.*, 19, 99–103, (1979).
- [13] Doi, M., Edwards, S.F. 'The Theory of Polymer Dynamics', Clarendon Press, Oxford, (1986).
- [14] Eldada, L., Blomquist, R., Maxfield, M., Pant, D., 'IEEE Photonics', 38, 482-500, (1999).
- [15] Flory, P.J. and Vrij, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 85. 3548-3553, (1963).
- [16] Gotham, K.V. *Plast. Polym.*, 40, 59–64, (1972).
- [17] Hermes, M. 'Enough for One Lifetime, Wallace Carothers the Inventor of Nylon', Chemical Heritage Foundation, (1996).
- [18] Hill, A.F. 'Organotransition Metal Chemistry' Wiley-InterScience: New York, (2002).
- [19] Hohne G., Hemminger W., and Flammersheim, J.H., 'Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners', Springer-Verlag, Berlin, (1996).

- [20] Hosler, D., Burkett, S. L., and Tarkanian, M. J., *Science*, 284(5422), 1988, (1999).
- [21] Huang Runzhou, Xinwu Xu, Sunyoung Lee, Yang Zhang, Birm-June Kim and Qinglin Wu, 'High Density Polyethylene Composites Reinforced with Hybrid Inorganic Fillers: Morphology, Mechanical and Thermal Expansion Performance', *Materials* 2013, 6, 4122-4138
- [22] Hyatt, J. W., Hyatt I. J., U.S. Pat. 105,338 (1870).
- [23] Kakroodi Ramezani, Kazemi Y, Rodrigue D. 'Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/ hemp composites: Effect of ground tire rubber addition'. *Composites Part B*. 51, 337–344 (2013).
- [24] Kausch, H.H. 'Polymer Fracture'. Springer-Verlag, Berlin, (1978).
- [25] Kelly, J.M., *Polymer Reviews*, 42, 355 – 371, (2002).
- [26] Kinloch, A.J., Young, R.J., 'Fracture Behaviour of Polymers'. Elsevier Applied Science Publishers, London (2002).
- [27] Kobori Y., Yasumitsu R., Akiyama S., Akibab I., Sano H. 'Orientation of crystalline lamellae in the vicinity of interface of immiscible polyethylene/poly(methyl methacrylate) blends containing polyethyleneblock-poly (methyl methacrylate)'. *Pol.* 2002;43(22):6065–7.
- [28] Kord Behzad, 'Studies on Mechanical Characterization and Water Resistance of Glass Fiber/Thermoplastic Polymer Bionanocomposites'. New York, Wiley-Interscience (2011).
- [29] Leonard, J., Malhotra, S.L., *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12, 2391 – 2401, (1990).
- [30] Likhtman, A.E., McLeish, T.C.B., *Macromolecules* 35 6332–6343, (2002).
- [31] Meredith, G.R., VanDusen, J., Williams, D.J. *Macromolecules*, 15, 1385–1389, (1982).
- [32] Moerner, W.E., Silence, S.M., *Chem. Rev.*, 94 , 127-137, (1994).
- [33] Molefi J. A. , Luyt A. S., Krupa I., 'Comparison of the influence of copper micro- and nano particles on the mechanical properties of polyethylene/copper composites'. *J. material science* 45 (1), 82–88 (2010).
- [34] Na Lua, and Shubhashini Oza. 'Thermal stability and thermo-mechanical properties of hemp-high density polyethylene composites: Effect of two different chemical modifications' *Composites Part B*. 44 (1), 484–490 (2013)
- [35] Novak, I., Krupa, I.,Luyt, A.S., *J Appl. Polym. Sci.*, 95, 1164-1168, (2005).
- [36] Odian, G., 'Principles of Polymerization' (4th ed.). New York: Wiley-Interscience, (2004).
- [37] Oesper E., Ralph E., *Journal of Chemical Education* 6: 432 – 440 (1929).
- [38] Osswald T.A., Menges G., 'Materials Science of Polymers for Engineers', Hanser Publisher, New York. 2003.

- [39] Reiss, H., Heller, A., *J. Phys. Chem.*, 89, 4207-4211, (1985).
- [40] Rubinstein, M. and Colby, R., ‘*Polymer Physics*’, Oxford University Press, (2006).
- [41] Shamiri Ahmad, Chakrabarti Mohammed H., Jahan Shah, Mohd Azlan Hussain, Kaminsky, Walter, Aravind Purushothaman V. and Yehye Wageeh A. , ‘The Influence of Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts on Polyolefin Structure, Properties, and Processing Ability’, *Materials* 2014, 7(7), 5069-5108
- [42] Shuying Yang, Jaime Taha-Tijerina, Veronica Serrato-Diaz, Krystal Hernandez, and Karen Lozano. ‘Dynamic mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene’. *Composites: Part B* 38, 228–235 (2007)
- [43] Sperling L. H., ‘*Introduction to Physical Polymer Science*’, Wiley & Sons, (2006).
- [44] Staudinger, H., *Trans. Faraday Soc.* 32, 323–335, (1936).
- [45] Staudinger, H., *Trans. Faraday Soc.* 29, 18–32 (1933).
- [46] Stockmayer, W. H., Fixman, A., *Annals of the New York Academy of Sciences*, 57, issue 4 Branched Mole, pp. 334-352 (1988).
- [47] Teoh, S.H., Cherry, B.W., *Polymer*, 25, 727–734, (1984).
- [48] Todd Alexander D., Bielawski Christopher W. ‘Thermally reduced graphite oxide reinforced polyethylene composites: A mild synthetic approach’. *Polymer*. 54 (17), 4427–4430 (2013).
- [49] Vincent, P.I. *Polymer*, 15, 111-116, (1974).
- [50] Visakh P. M. and María José Martínez Morlanes, *Polyethylene-Based Blends, Composites and Nanocomposites*, Wiley & Sons, (2015).
- [51] Wunderlich, B., ‘*Thermal Analysis*’, Academic Press, (1990).
- [52] Young, R.J., ‘*Introduction to Polymers*’ Chapman & Hall, (1987).
- [53] Zsoldos Gabriella, Kollar Mariann, ‘Structural analysis of polyolefin-poly(methyl methacrylate) blends’, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 63-72 (2015)
- [54] Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., ‘*Χημεία των Πολυμερών*’, Β’ Έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2006).
- [55] Μάμαλης Α.Γ. ‘*Τεχνολογία των κατεργασιών των υλικών: Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά*’, Εκδόσεις Φοίβος (1997).
- [56] Μανωλάκος Δ., ‘*Σημειώσεις διαλέξεων στα πλαίσια του μαθήματος Προηγμένα Υλικά*’ Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π. (2003).
- [57] Μητσούλης Ε., ‘*Βασικές Αρχές Μορφοποίησης Πολυμερών*’, Ε.Μ.Π, (1999).
- [58] Μοροπούλου Α., Υφαντής Δ., Σιμιτζής Ι., Ζουμπουλάκης Λ. ‘*Επιστήμη και τεχνική υλικών*’, Ε.Μ.Π., (2009)
- [59] Όξενκιουν Μ., *Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης: Φασματομετρικές μέθοδοι*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (2008)

- [60] Παππά Α., ‘Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης’, Ε.Μ.Π., (2004)
- [61] Παπαϊωάννου, Ι., ‘Σημειώσεις Χημείας Στερεάς Κατάστασης’, Αθήνα (1999).
- [62] Ταραντίλη, Π.Α, ‘Τεχνολογία Πολυμερών’, Ε.Μ.Π, (2012).
- [63] Χαϊδεμενόπουλος Γ. Ν. ‘Σημειώσεις Εργαστηρίου Φυσικής Μεταλλουργίας’ Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. (2005)
- [64] Dupont Corian Product overview (2013), <http://www.hillmark.com/downloads/corianproductoverview.pdf> (τελευταία πρόσβαση στις 12/05/2016)