



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

## **ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**Θέμα: Εργοδιάβρωση τεχνολογικών υλικών  
(Περίπτωση του ΡΜΜΑ)**

**ΣΑΠΟΥΝΑ ΜΑΡΙΑ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : Δρ. Χρ. Ν. Παναγόπουλος**

**ΑΘΗΝΑ  
2012**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	Εισαγωγή	5
2.	Θεωρητικό μέρος	7
2.1	Βασικές αρχές πολυμερών	7
2.1.1	Διεθνείς ονομασίες και ανακυκλώσιμα πλαστικά	7
2.1.2.1	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών	8
2.1.2.2	Πυκνότητα	9
2.1.2.3	Θερμικές ιδιότητες πολυμερών	10
2.1.2.4	Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών	10
2.1.2.5	Οπτικές ιδιότητες πολυμερών	10
2.1.3	Χαρακτηριστικά πολυμερών κατά την επεξεργασία	11
2.1.3.1	Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από έκχυση	11
2.1.3.2	Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από εκβολή και διαξονική μορφοποίηση	12
2.1.3.3	Θερμομορφωμένα προϊόντα	12
2.1.4	Κατηγορίες πολυμερών	13
2.1.4.1	Θερμοπλαστικά	13
2.1.4.2	Θερμοσκληρυνόμενα	14
2.1.4.3	Ελαστομερή ή καουτσουκ	15
2.1.5	Δεσμοί στα πολυμερή	15
2.1.5.1	Ομοιοπολικοί δεσμοί	15

2.1.5.2	Δυνάμεις Van der Waals	16
2.1.5.3	Δεσμοί υδρογόνου	18
2.1.6	Δομή των πολυμερών	18
2.1.6.1	Άμορφα πολυμερή	18
2.1.6.2	Κρυσταλλικά πολυμερή	19
2.1.7	Μηχανική συμπεριφορά	20
2.2	Ημικρυσταλλικά πολυμερή και μέτρο ελαστικότητας των κρυστάλλων	20
2.3	Κρυσταλλική μορφή και βαθμός κρυσταλλικότητας	23
2.4	Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών	26
2.4.1	Μοριακοί μηχανισμοί της διαρροής	26
2.4.1.1	Άμορφα και σε υαλώδη κατάσταση πολυμερή	26
2.4.1.2	Ημικρυσταλλικά πολυμερή	29
2.4.2	Σχηματισμός λαιμού σε δοκιμή μηχανικής αντοχής	30
2.4.3	Θραύση πολυμερών	33
2.4.3.1	Τοπική τάση και αμυχές σε επιφάνειες	33
2.4.4	Σκληρότητα	34
2.4.5	Κόπωση των πολυμερών	35
2.4.6	Κρούση των πολυμερών	36
2.4.7	Τριβή των πολυμερών	36
2.5	Αποσύνθεση και οικολογικές συνέπειες	38
2.5.1	Φυσική αποσύνθεση	39
2.5.2	Θερμική αποσύνθεση και οξειδωση	40
2.5.3	Οξειδωση	41

2.5.4	Επίδραση της φωτιάς	42
2.5.5	Επίδραση των καιρικών συνθηκών	45
2.5.6	Επιδράσεις της αποσύνθεσης	46
2.6	Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (Polymethylmethacrylate, PMMA or Plexiglass)	47
3.	Σκοπός παρούσης μελέτης	48
4.	Προηγούμενες συναφείς μελέτες	49
5.	Πειραματική διαδικασία	51
5.1	Προετοιμασία των δοκιμίων (Κοπή των δοκιμίων)	51
5.2	Μεταλλογραφικό Μικροσκόπιο	52
5.3	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	53
5.4	Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD)	55
5.5	Μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων	58
6.	Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση	60
6.1	Υλικό αναφοράς Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (PMMA) όπως παρελήφθει από τη βιομηχανία	60
6.2	Δομικός χαρακτηρισμός και μηχανική απόκριση Πολυμεθακρυλικού Μεθυλεστέρα ύστερα από εμβάπτιση σε χημικό περιβάλλον αιθανόλης	69
6.2.1	Χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 1 min	69
6.2.2	Χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 2.5min	77
6.2.3	Χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη για χρονική	89

	διάρκεια 5 min	
6.2.4	Χημική εμφάνιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 15 min	99
7.	Συμπεράσματα	110
8.	Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	112
9.	Ευχαριστίες	113
10.	Βιβλιογραφία	114

## 1. Εισαγωγή

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

Χωρίς να θέλουμε να υποτιμήσουμε την συμβολή πολλών μελετητών, η επιστήμη των πολυμερών " γεννήθηκε" πραγματικά, τη δεκαετία του 1920, όταν ο γερμανός χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε για πρώτη φορά την έννοια του μακρομορίου. Η θεωρία άρχισε να αποκτά υποστηρικτές την δεκαετία του 1930 και ο ίδιος βραβεύτηκε με Nobel Χημείας το 1953.

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

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

Η εμπορική ταξινόμηση των πολυμερών γίνεται συνήθως σε τρεις κατηγορίες.

α) ευρείας χρήσης :LDPE, HDPE, PP, PS, PVC, πολυμερή με χαμηλή πυκνότητα

β) ειδικής τεχνολογίας : PC, NYLON, PPS  
γ) προχωρημένης τεχνολογίας : πολυμερή υγρών κρυστάλλων, PTFE, PRRK, PES,  
πολυμερή με ιδιαίτερα υψηλή απόδοση.

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

Η αποσύνθεση των πολυμερών υλικών είναι άμεσα συνδεδεμένη με το περιβάλλον και οι επιπτώσεις που έχει το τελευταίο στην δομή τους εξαρτάται από την χημική τους σύνθεση. Το οξυγόνο, η υψηλή θερμοκρασία, οι ακτίνες UV καθώς και άλλοι παράγοντες επιδρούν αρνητικά στην τεχνολογική συμπεριφορά των πολυμερών υλικών.

Οι εφαρμογές των πολυμερών εκτείνονται από τις απλές καθημερινές χρήσεις, όπως τα οικιακά, διακοσμητικά είδη συσκευασίας κλπ, μέχρι τις πιο προηγμένες, όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην μικροηλεκτρονική και αλλού.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάζεται η αντοχή σε κάμψη του πολυμερούς υλικού PMMA( Plexiglas).Πριν τα πειράματα κάμψης, τα δοκίμια του πολυμερούς εισήχθησαν σε αιθανόλη για διάφορα χρονικά διαστήματα.Για σύγκριση επίσης μελετήθηκαν δοκίμια χωρίς την εισαγωγή τους σε αιθανόλη.

## 2. Θεωρητικό Μέρος

### 2.1 Βασικές Αρχές πολυμερών

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

- χαρακτηρίζονται από μικρή μηχανική αντοχή και ακαμψία
- παρουσιάζουν θερμοκρασιακά όρια επεξεργασίας
- εμφανίζουν έντονα φαινόμενα μηχανικού ερπυσμού

#### 2.1.1 Διεθνείς ονομασίες και ανακυκλώσιμα πλαστικά

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



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

Πίνακας 1  
Πλαστικά και διεθνής ονομασίες

### 2.1.2.1 Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των πολυμερών

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

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

## Πίνακας 2

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, τήξης και πυκνότητας μερικών πολυμερών

### 2.1.2.2 Πυκνότητα

Ένα πυκνόμετρο μπορεί να μετρήσει την πυκνότητα ενός μικρού τεμαχίου (<10g) με την μέθοδο του Αρχιμήδη. Μετράμε την πυκνότητα και την υπολογίζουμε με την μέθοδο του Αρχιμήδη. Στον παραπάνω πίνακα δίνονται οι πυκνότητες και τα σημεία που τήκονται κάποια πολυμερή. Η πυκνότητα των ημικρυσταλλικών πλαστικών εξαρτάται από την κρυσταλλικότητα. Όταν φορτίζεται με μια συγκεκριμένη τιμή υπό κάμψη ή στρέψη τότε αλλάζει η πυκνότητα του υλικού και είναι πλέον δύσκολο να αναγνωρισθεί το πολυμερές. Η κάμψη των πολυμερών αλλά και η καταπόνηση σε στρέψη επηρεάζουν σημαντικά τους δεσμούς των πολυμερών προϊόντων. Η αλλαγή των δυνάμεων που συγκρατούν τους δεσμούς και κατ'επέκταση το κρυσταλλικό πλέγμα αυξομειώνουν την πυκνότητά τους και γι' αυτό είναι δύσκολο να αναγνωρισθούν. Τα πολυμερή υλικά είναι ελαφρά δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα. Οφείλεται στα μικρά ατομικά βάρη των στοιχείων H, C που συνθέτουν κυρίως τις μακρομοριακές αλυσίδες. Τα ελαφρύτερα πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά, και από αυτά την μικρότερη πυκνότητα έχει το P4MP.

### 2.1.2.3 Θερμικές ιδιότητες πολυμερών

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

### 2.1.2.4 Ηλεκτρικές ιδιότητες πολυμερών

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

### 2.1.2.5 Οπτικές ιδιότητες πολυμερών

Όταν το πάχος των πολυμερών ειδικής καθαρότητας είναι μερικά δέκατα του χιλιοστού, τότε αυτά είναι άχρωμα και ο συντελεστής διαπερατότητας του φωτός παραμένει σταθερός σε όλο το φάσμα του ορατού. Αντίθετα, τα άμορφα πολυμερή είναι διαφανή αφού δεν υπάρχουν κρύσταλλοι ώστε να γίνεται σκέδαση του φωτός. Τα κρυσταλλικά διαφανή είναι ημιδιαφανή αφού κάθε κρύσταλλος διαχέει το φως. Όταν όμως οι κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι παράλληλα μεταξύ τους τότε και τα κρυσταλλικά διαφανή είναι επίσης διαφανή. Τα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται συχνότερα σε οπτικές εφαρμογές είναι τα πολυακρυλικά και τα πολυανθρακικά πολυμερή. Οι πολυμεθυλακρυλικοί εστέρες έχουν μεγάλη ικανότητα χρωματισμού, διαφάνεια και ακαμψία. Γι' αυτά τους τα χαρακτηριστικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή υαλοπινάκων, οπτικών οργάνων και φακών επαφής. Ωστόσο, λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν στις χαράξεις αντικαθίστανται συχνά από πολυανθρακικά πολυμερή σε εφαρμογές χαμηλότερων απαιτήσεων, όπως οι φακοί για κιάλια, το διαφανές κάλυμμα κράνους και άλλα.

### 2.1.3 Χαρακτηριστικά πολυμερών κατά την επεξεργασία

Ο σκοπός είναι να συνδυάζουμε τα χαρακτηριστικά του προϊόντος με τον σχεδιασμό στην επεξεργασία. Ο συνδυασμός της επιφάνειας του προϊόντος με τη μορφή του δείχνουν την διαδικασία που πρέπει να ακολουθηθεί.

Οι πλέον συνήθεις μέθοδοι ή τεχνικές για την μορφοποίηση των πολυμερών είναι οι ακόλουθες :

#### 2.1.3.1 Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από έκχυση

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

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

### 2.1.3.2 Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από εκβολή και διαξονική μορφοποίηση

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

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

### 2.1.3.3 Θερμομορφωμένα προϊόντα

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



Σχήμα 1

Πλαστικά ποτήρια από θερμομορφωμένο υλικό PS(πολυστυρένιο)

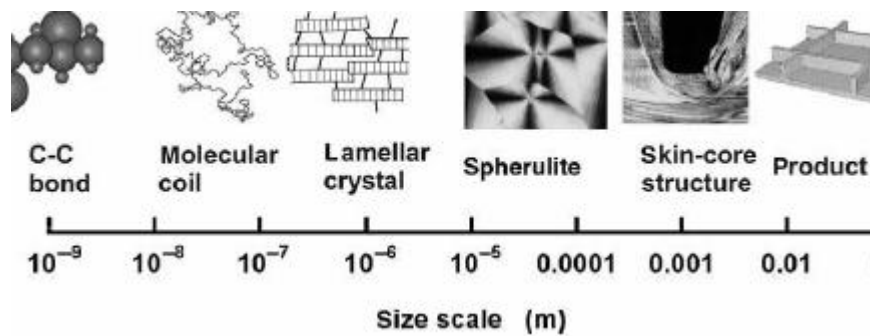
Αν χρησιμοποιήσουμε ένα ψαλίδι και κάνουμε μια τομή κάθετα σε ένα ποτήρι θα παρατηρήσουμε τα αυλάκια που δημιουργούνται και τα οποία αυξάνουν την τραχύτητα της επιφάνειας. Επίσης, εκπέμπουν μια θερμότητα πάνω στα χέρια μας όταν τα ακουμπήσουμε. Είναι εύκολο να παρατηρήσουμε την απόκλιση στο πάχος του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

#### 2.1.4 Κατηγορίες πολυμερών.

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

##### 2.1.4.1 Θερμοπλαστικά.

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



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

## Σχήμα 2

Χαρακτηριστικά μεγέθη πολυμερών και ενδεικτικές τιμές πώλησης.

Τα πρώτα έξι καλούνται με το ίδιο όνομα σε όλο τον κόσμο ως commodity thermoplastics. Οι τιμές που φαίνονται στον πίνακα όπως και για όλα τα προϊόντα αλλάζουν πολύ γρήγορα αλλά είναι μια καλή εκτίμηση για το κόστος κτήσης τους στο εμπόριο. Η χαμηλή τους πυκνότητα όπως φαίνεται από τον πίνακα είναι κάτι που είναι σε γενικές γραμμές χαρακτηριστικό όλων τους. Τα μηχανολογικά πολυμερή έχουν στην αγορά σχεδόν την διπλάσια τιμή από τα υπόλοιπα, δηλαδή το PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο) είναι περίπου δύο φορές πιο ακριβό από το PVC.

Τα θερμοπλαστικά αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μακρομόρια που με την θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν ψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή.

Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσης περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο, το χλωριούχο πολυβινύλιο, το πολυακρυλονιτρίλιο,

τα πολυαμίδια και άλλα πολλά με χαρακτηριστικά που ανήκουν στην οικογένεια των φθοροπολυμερών.

#### 2.1.4.2 Θερμοσκληρυνόμενα.

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

#### 2.1.4.3 Ελαστομερή ή καουτσουκ.

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

#### 2.1.5. Δεσμοί στα πολυμερή

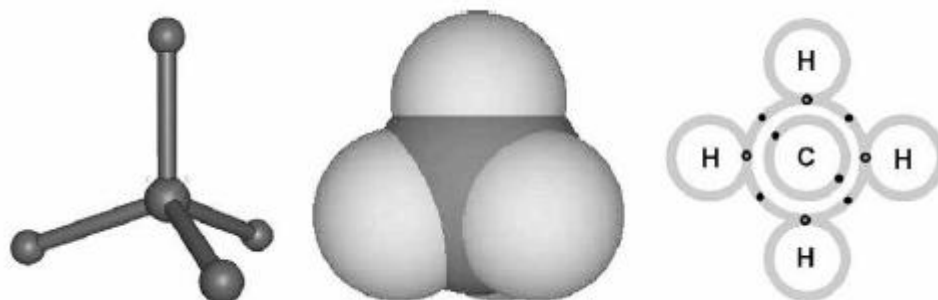
Οι κύριοι δεσμοί στα πολυμερή είναι οι ακόλουθοι:

##### 2.1.5.1 Ομοιοπολικοί δεσμοί.

Οι απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί αποτελούνται από ένα ηλεκτρόνιο το οποίο μοιράζεται σε δύο άτομα. Πραγματικά



υπάρχουν τρεις τρόποι σύνδεσης για ένα άτομο όπως πχ στο μεθάνιο.



Σχήμα 3 Μόριο μεθανίου

- 1) Ο κυκλικός τρόπος σύνδεσης παρουσιάζεται με ευθείες αποστάσεις από το κέντρο του ατόμου. Έχουν όμως μικρά άτομα.
- 2) Ο τρόπος σύνδεσης όπου το άτομο γεμίζει τον χώρο αλλά δεν επιτρέπει να διακρίνονται καθαρά οι αποστάσεις και οι τρόποι σύνδεσης.
- 3) Ηλεκτρικά μοντέλα που εμβαθύνουν στα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα. Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σε κάθε εξωτερική στοιβάδα (αριθμός κβάντων  $n=2$ ) άρα η στοιβάδα θα είναι γεμάτη με οκτώ ηλεκτρόνια. Άλλο παράδειγμα, το υδρογόνο έχει στην εξωτερική ένα ηλεκτρόνιο και θα είναι γεμάτη με δύο. Στο μεθάνιο τώρα το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τέσσερα άτομα υδρογόνου. Η σύνδεση των ατόμων γίνεται ουσιαστικά πάνω σε ένα τετράεδρο και οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων είναι πάντα ίσες μεταξύ τους. Οι συνδέσεις λοιπόν στα πολυμερή δε διευκολύνουν την μεγάλη κίνηση των ηλεκτρονίων, έχουν μέτρια ισχυρούς δεσμούς μεταξύ τους και ως συνέπεια είναι ηλεκτρικά μονωμένα και επιτρέπουν να εκπέμπει το φως.

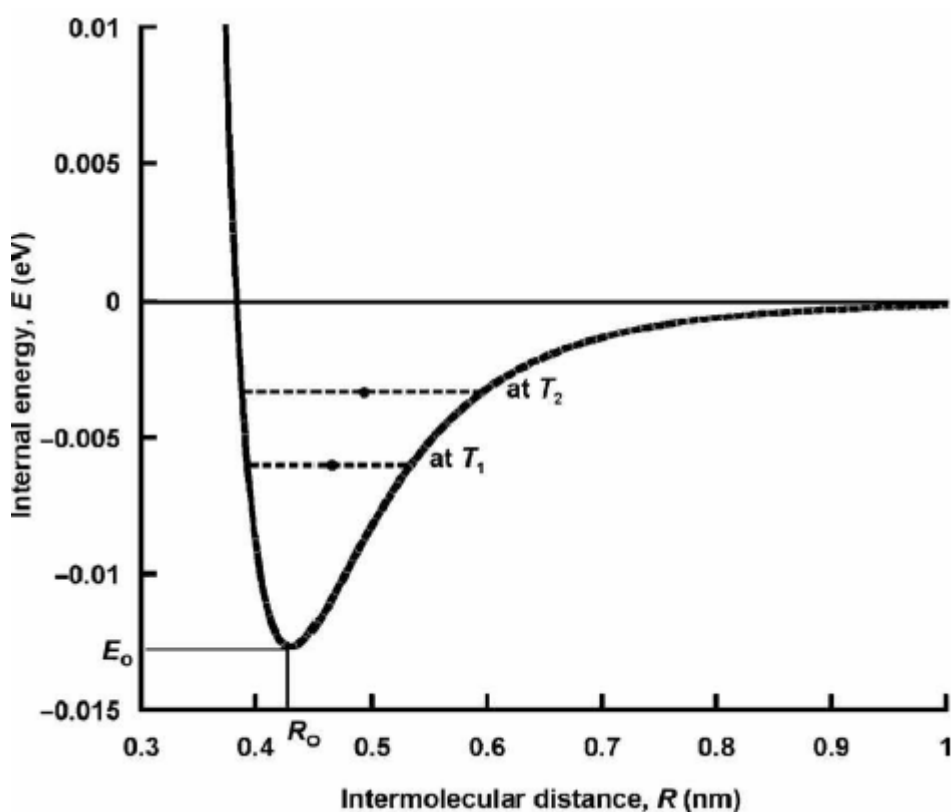
#### 2.1.5.2 Δυνάμεις Van der Waals

Ουδέτερα άτομα και μόρια τα οποία δεν έχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια σθένους προς δημιουργία ιοντικού, ομοιοπολικού ή μεταλλικού δεσμού δείχνουν μια ασθενή έλξη το ένα για το άλλο όταν βρεθούν πολύ κοντά. Η ασθενής αυτή ελκτική δύναμη ονομάζεται δεσμός Van der Waals και οφείλεται σε 'στιγμιαίες' μετατοπίσεις των ηλεκτρονίων και των πυρήνων σε αντίθετα άκρα

των ατόμων, που έχουν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό δίπολων. Η δυναμική ενέργεια για δύο μόρια μεθανίου με μια απόσταση  $R$  μεταξύ τους δίνεται από τον παρακάτω τύπο.

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

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



Σχήμα 4

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

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

Material	Covalent bonds in <i>n</i> dimensions	Density at 20 °C (kg m <sup>-3</sup> )	Melting point (°C)
Diamond	3	3510	3820
Graphite	2	2250	3800
Polyethylene	1	1000	137
Methane	0	543 (at -200 °C)	-180

### Πίνακας 3

Χαρακτηριστικές τιμές πυκνότητας και σημείου τήξης πολυμερών

#### 2.1.5.3 Δεσμοί υδρογόνου.

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



#### 2.1.6 Δομή των πολυμερών.

Ως προς την μικροδομή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε άμορφα, σε ημικρυσταλλικά και σε κρυσταλλικά.

##### 2.1.6.1 Α) Άμορφα πολυμερή.

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

Εν θερμώ οι μακριές αλυσίδες των γραμμικών πολυμερών μπορούν εύκολα να ολισθήσουν η μια πάνω στην άλλη. Με τον τρόπο αυτό το πολυμερές παίρνει την μορφή υγρού περισσότερο ή λιγότερο παχύρρευστου. Κατά την διάρκεια της ψύξης, η κινητικότητα αυτή μειώνεται και οι μακρομοριακές αλυσίδες δεν

μπορούν να ολισθήσουν μεταξύ τους. Το πολυμερές έτσι σταδιακά μεταβαίνει από την υγρή φάση στην στερεή. Η θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως  $T_g$  και αποτελεί την κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται ελαστικά. Κάτω από αυτήν την θερμοκρασία αντίθετα είναι πολύ εύθραυστο και η μηχανική του συμπεριφορά μοιάζει με αυτή του γυαλιού.

#### 2.1.6.2 Β) Κρυσταλλικά πολυμερή.

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

Συνοπτικά οι παράγοντες που επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών.

α) Ο ρυθμός απόψυξης.

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

β) Η αρχιτεκτονική των αλυσίδων.

Η συμμετρία των αλυσίδων ως προς τον άξονα τους και η κατά το δυνατόν απλούστερη μοριακή δομή, πχ. το πολυαιθυλένιο. Η

κανονικότητα της δομής της αλυσίδας του πολυμερούς και η έλλειψη συμμετρικών κλάδων και διασταυρώσεων.

γ) Ο βαθμός πολυμερισμού.

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

### 2.1.7 Μηχανική συμπεριφορά

Η μηχανική συμπεριφορά των των πολυμερών οφείλεται σε δυο μηχανισμούς:

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

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

### 2.2 Ημικρυσταλλικά πολυμερή και μέτρο ελαστικότητας των κρυστάλλων

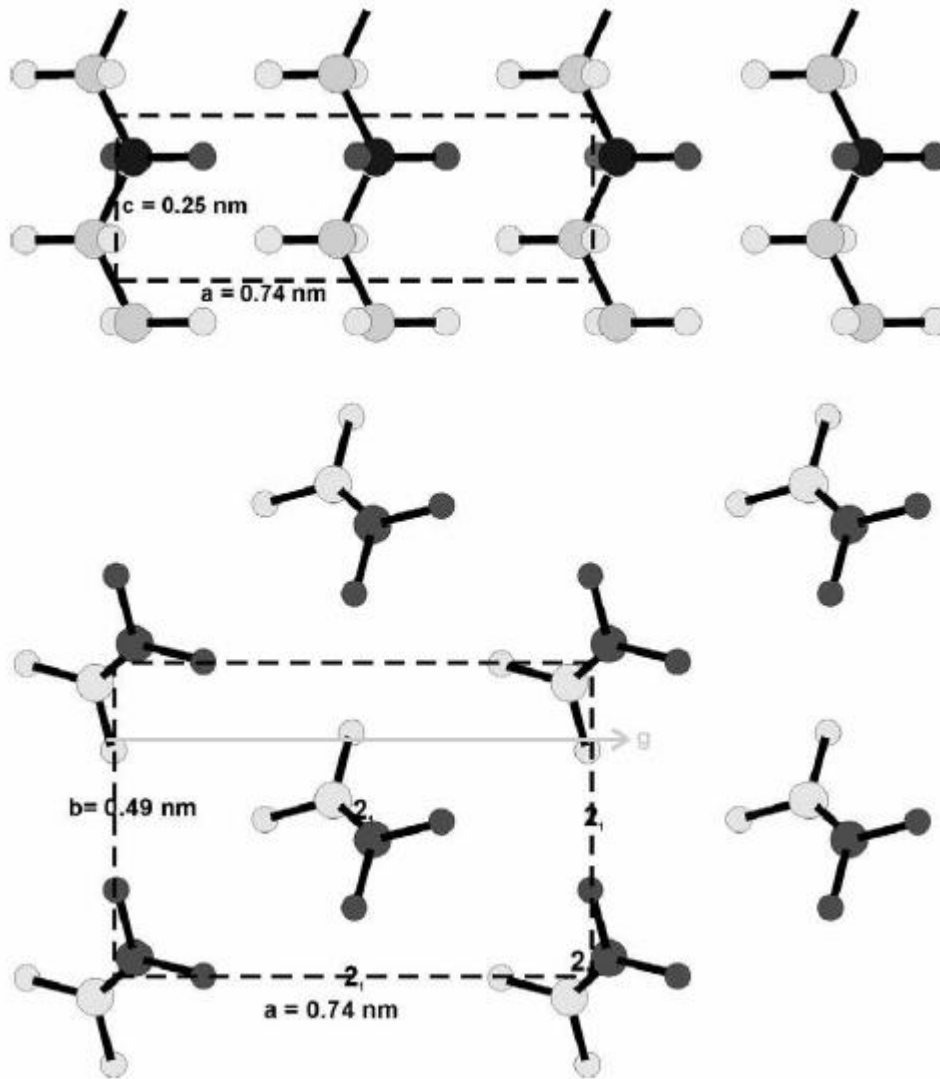
Παρά την ενδελεχή έρευνα πάνω στα ημικρυσταλλικά πολυμερή η γνώση για την μικροδομή τους παρουσιάζει κάποιες ελλείψεις. Η βιομηχανική ανάπτυξη των πολυμερών έγινε γρήγορα, ενώ η

μελέτη των μικροδομών τους αναπτύχθηκε πολύ αργότερα για να εξηγηθούν οι πολύ σημαντικές μηχανικές και φυσικές τους ιδιότητες.

Για να εξηγηθεί η κρυσταλλική δομή είναι απαραίτητο να δούμε τι είναι ένα κελί. Τα κελιά είναι αυτά που χρησιμεύουν για να χτιστεί το κρυσταλλικό πλέγμα. Σε ένα κρυσταλλογράφημα οι συντεταγμένες του κελιού δίνονται από τον τύπο  $ha+kb+lc$  όπου τα  $h,k,l$  παίρνουν μόνο θετικές τιμές ενώ τα  $a,b,c$  είναι τα διανύσματα του πλέγματος. Τα διανύσματα είναι μοναδικά αλλά τα μήκη τους δεν είναι ίδια. Το motif είναι μια ομάδα από άτομα που διέπονται από μια συμμετρία και φτιάχνουν ένα κελί. Στο σχήμα 10 φαίνεται ότι το motif του πολυαιθυλενίου είναι μια ομάδα από  $\text{CH}_2$  ενώ για το πολυπροπυλένιο αντίστοιχα είναι το  $-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_3)-$  από τα μονομερή. Στο πολυαιθυλένιο φαίνεται μια ομάδα από τρία μαύρα άτομα. Η συμμετρία αυτή μπορεί να δρα στο κάθε κελί ξεχωριστά ή και σε ολόκληρη την κρυσταλλική δομή.

Τρεις κύριες ιδιότητες εξηγούν την κατασκευή των πολυμερών κελιών.

- 1) Οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν ελικοειδή μορφή. Στο πολυαιθυλένιο το  $\text{CH}_2$  motif πραγματοποιεί μια ολίσθηση ή και 2 γύρω από τον άξονα  $c$  δημιουργώντας μια μορφή 'ζικ-ζακ'.
- 2) Η εσωτερική ενέργεια των μορίων είναι στο ελάχιστο. Η ενέργεια αυτή συνεισφέρεται από τους C-C δεσμούς των περιστρεφόμενων ισομερών και τις δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των ατόμων.
- 3) Οι αλυσίδες ενοποιούνται μεταξύ τους για να μεγιστοποιήσουν την πυκνότητα.



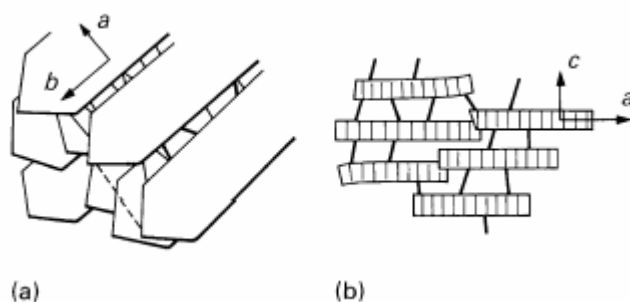
Σχήμα 5  
Πολυαιθυλένιο και τα κελιά του.

Τα κρυσταλλικά κελιά των πολυμερών έχουν ανισοτροπικούς δεσμούς σε αντίθεση με τα περισσότερα μέταλλα και κεραμικά. Οι ομοιοπολικοί συνεχίζονται μόνο κατά μήκος του άξονα  $c$  του κελιού ενώ οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals δρουν στις διευθύνσεις  $a$ - $b$ . Η προβολή  $a$ - $b$  ενός κελιού PET σε μια περιοχή  $0.49 \times 0.74 \text{ nm}$  (σχήμα 5) περιέχει ένα μέσο όρο από δύο αλυσίδες (η μια στο κέντρο και οι άλλες τέσσερις μοιράζονται στις γωνίες). Έτσι η πυκνότητα των αλυσίδων κατά μήκος της  $ab$  πλευράς είναι  $5.5$  αλυσίδες/ $\text{nm}^2$ . Το PP (πολυπροπυλένιο) κελί έχει ένα μέσο όρο από τέσσερις αλυσίδες οι δύο στο κέντρο και οι τέσσερις μοιρασμένες στις πλευρές. Τα κρυσταλλικό μοντέλο του Young κατά στην διεύθυνση του  $c$  εξαρτάται τόσο από την πυκνότητα

των αλυσίδων όσο και από τους μηχανισμούς παραμόρφωσης. Για παράδειγμα το PP μπορεί να εκταθεί μόνο αν ο δεσμός C-C τεντωθεί ή η γωνία του ξεπεράσει τις 109.5 μοίρες. Οι τιμές του μοντέλου  $E_c$  για παράδειγμα στο PE και στο PP είναι 250-350GPa και 80GPa στους 20°.

### 2.3 Κρυσταλλική μορφή και βαθμός κρυσταλλικότητας

Η γνώση της κρυσταλλικής μορφής ενός πολυμερούς είναι σημαντική διότι καθορίζει τις ιδιότητές του. Η συνήθης μορφή είναι η lamellar (φυλλωτή μορφή) ή μια ινώδης μορφή όπου σχηματίζεται όταν αρχίζει να τήκεται ο κρύσταλλος κάτω από υψηλή τάση εφελκυσμού. Η μορφή αυτή σχηματίζεται όταν αραιωμένα πολυμερή διαλύματα κρυσταλλώνονται αργά. Επίσης και τηκόμενα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μορφή αυτού του είδους. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους έχουν περίπου 10-20nm πάχος και πάνω από 1μm ύψος και πλάτος. Μπορεί επίσης να είναι επίπεδα αλλά και να έχουν προεξοχές στην επιφάνειά τους. Μια τυπική μορφή τους φαίνεται στο σχήμα



Σχήμα 6

Τυπική μορφή κρυστάλλων lamellar

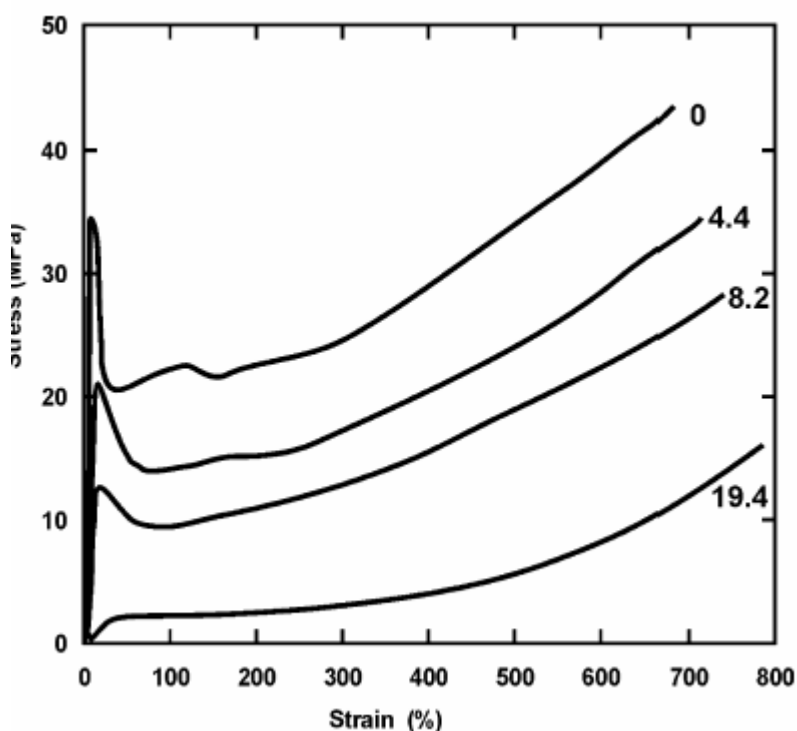
Το πλήρες μήκος ενός μορίου πολυαιθυλενίου  $M=10000$  είναι 90nm δηλαδή πολλές φορές μεγαλύτερο από το πάχος του lamellar. Ο άξονας του κρυστάλλου c βρίσκεται σε γωνία 40° με το πρόσωπο του lamellar άρα θα πρέπει να υπάρχουν κανονικές αλυσίδες στις ανώτερες και κατώτερες επιφάνειες του μονού κρυστάλλου που αναπτύσσεται στο διάλυμα. Ένας αριθμός από κοντινά παράλληλα lamellar αναπτύσσονται μαζί στην τήξη με στρώματα από άμορφο υλικό ανάμεσά τους. Ο χρόνος που χρειάζεται για να τυλιχθεί ένα τυχαίο μόριο και να ενωθεί με ένα lamellar είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν που απαιτείται για να



αναπτυχθεί ένας κρύσταλλος. Τελικά η διαδικασία κρυσταλλοποίησης απαιτεί μοριακό προσανατολισμό και κάποιες ομάδες από επιμήκη μόρια ενωμένα για την δημιουργία των κρυσταλλικών κρίκων.

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

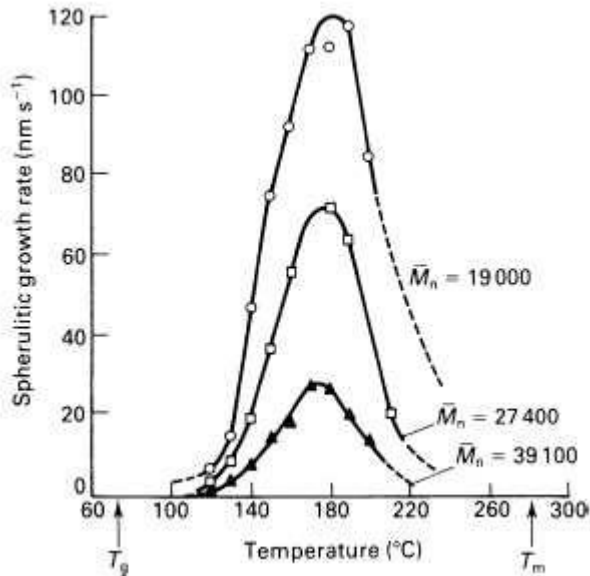
Η τάση εφελκυσμού που δέχονται οι τέσσερις τύποι μικροκατασκευών καλύπτουν το εύρος των ελαστομερή στα ημικρυσταλλικά θερμοπλαστικά(σχήμα7).



Σχήμα 7

Τάση εφελκυσμού για τέσσερις τύπους συμπολυμερών σε θερμοκρασία 25°

Το ποσοστό της κρυσταλλικότητας μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας ένα αντιπροσωπευτικό όγκο σε ένα διαστολόμετρο. Το ποσοστό αυξάνεται με την υπέρψυξη (το νούμερο που είναι κάτω από την θερμοκρασία  $T_m$ ) μέχρι ενός σημείου και στην συνέχεια μειώνεται στο μηδέν στο  $T_g$  όπως φαίνεται στο σχήμα 8 πχ για το PET.



Σχήμα 8

Διάγραμμα αύξησης ποσοστού σφαιρουλιτών συναρτήσει της θερμοκρασίας σε PET (πολυερεφθαλμικό αιθυλένιο) με διαφορετικά μοριακά βάρη

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

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

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

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

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

$\rho_a$  = πυκνότητα τελείως άμορφου πολυμερού

$\rho_c$  = πυκνότητα τελείως κρυσταλλικού πολυμερούς

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

## 2.4 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

### 2.4.1 Μοριακοί μηχανισμοί της διαρροής.

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

#### 2.4.1.1 Άμορφα και σε υαλώδη κατάσταση πολυμερή.

Η έλλειψη πλήρους κρυσταλλικού πλέγματος στα πολυμερή είναι η αιτία για τη μη χρήση της ιδέας των διαταραχών στην εξήγηση του φαινομένου της διαρροής. Σε μερικά άμορφα πολυμερή έχει παρατηρηθεί ότι τα αρχικά στάδια της διαρροής δείχνουν να αναπτύσσονται ανομοιογενώς με την παρουσία και την διάδοση ζωνών διάτμησης.

Για τον τρόπο αυτό της διάδοσης τίποτα δεν είναι με ακρίβεια γνωστό. Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι

α) μερικές πολυμερικές αλυσίδες σπάζουν κατά την διάρκεια της διαρροής

β) υπάρχουν συνεισφορές στο αληθινό όριο διαρροής από την σκλήρυνση των μορίων καθώς αυξάνει η παραμόρφωση.

Στο σχήμα 9 δίνεται μια μοναδική περιοχή διάτμησης που προσεγγίζει τα 10 μm πάχος. Στα περισσότερα πολυμερή σε υαλώδη μορφή πάντως το όριο διαρροής λαμβάνει χώρα εφόσον οι δυνάμεις έλξης δεν συναντιούνται σε μικρό χώρο.



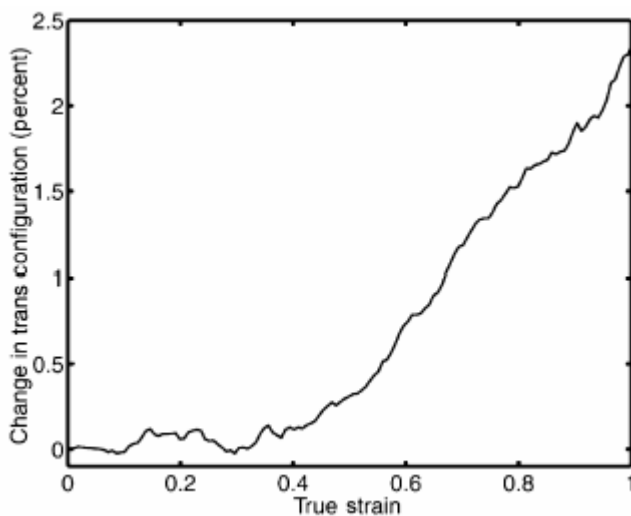
Σχήμα 9

Αποτέλεσμα διάτμησης σε πολυμερές με πάχος 10μm.

Κατά την διαρροή σε πολυμερή υαλώδους κατάστασης

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

β) Υπάρχουν αλλαγές στην διαμόρφωση των αλυσίδων. Το μοριακό μοντέλο μας λέει ότι ο αριθμός των trans(πρόθεμα για γεωμετρικά ισομερών ενώσεων που δηλώνουν την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων σε αντίθετες πλευρές των μορίων ή των ιόντων) των κυκλικών ισομερών αυξάνεται αργά όσο οι αλυσίδες επιμηκύνονται με τυχαίο τρόπο σε σπειρωτή μορφή. (σχήμα 10).



Σχήμα 10

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

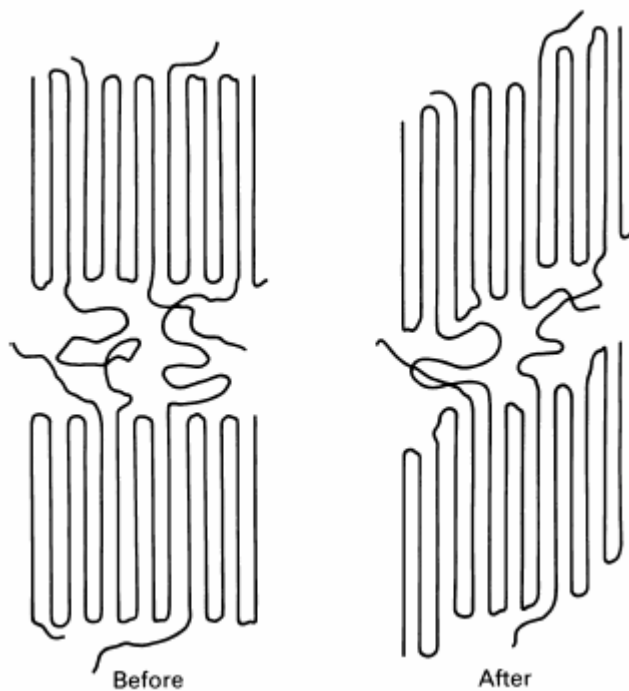
γ) Κάποιες αλυσίδες θραύονται δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες οι οποίες μπορούν να ανιχνευθούν χρησιμοποιώντας φασματομετρική μέθοδο.

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

#### 2.4.1.2 Ημικρυσταλλικά πολυμερή.

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή οι κρυσταλλικές αναδιπλώσεις παίζουν κάποιο ρόλο στο φαινόμενο της διαρροής. Αυτές αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της μικροδομής του υλικού και μπορούν να δράσουν σαν στέρεα εγκλείσματα στην παραμορφωμένη μήτρα του πολυμερούς.

Σαν αποτέλεσμα ο μηχανισμός της κρυσταλλικής παραμόρφωσης μπορεί να παρατηρηθεί από ένα ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης και τη περίθλαση των ακτινών X από τα εγκλείσματα. Τη μηχανική παραμόρφωση που μπορεί να παρατηρηθεί σε μεταλλικούς κρυστάλλους μπορούμε να την δούμε και σε κρυστάλλους πολυμερών. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η πλευρά ενός κρυσταλλικού πλέγματος και η ολίσθηση όχι πάνω σε επίπεδα αλλά πάνω στους ομοιοπολικούς δεσμούς καθώς και η παράλληλη διεύθυνση της ολίσθησης κατά την διεύθυνση του c.

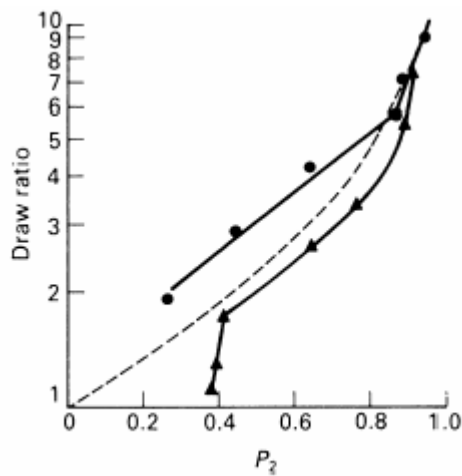


Σχήμα 11

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

Αν αυτή η διαδικασία αναφέρεται σε ένα αριθμό από παράλληλα αλλά ευρέως χωρισμένα επίπεδα ολίσθησης οι κρύσταλλοι lamellar θραύονται τελικά σε διάφορα μέρη χωρίς να συμβαίνει το

ίδιο στις αλυσίδες των πολυμερών . Αυτό συμβαίνει όταν ασκούνται τάσεις επιμήκυνσης στον εφελκυσμό 200-600% όπου το πολυμερές μεταπίπτει σε ινώδη μορφή.



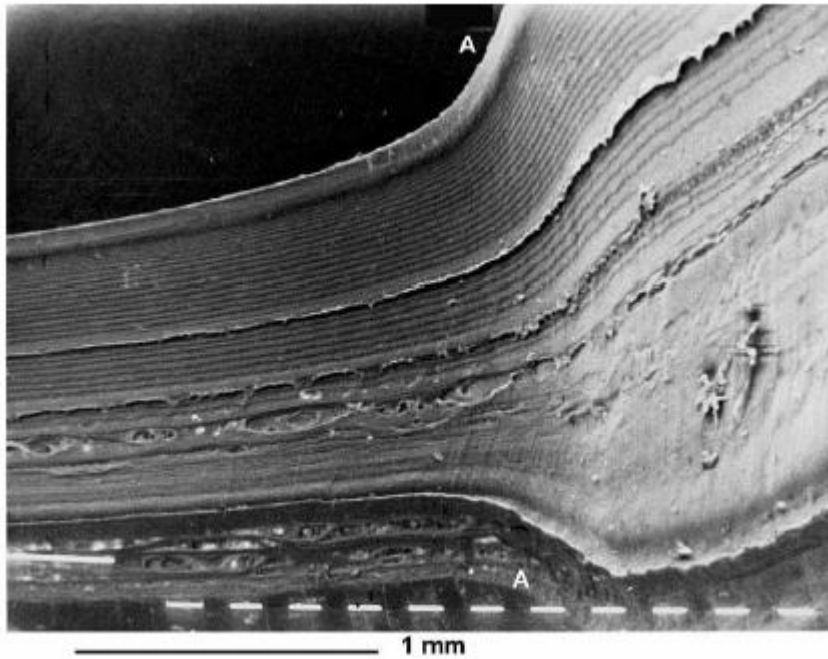
Σχήμα 12

Κρυσταλλικός προσανατολισμός προπυλενίου σε συνάρτηση της καταπόνησης και της διαδικασίας παραμόρφωσης στους  $135^{\circ}\text{C}$  και στους  $110^{\circ}\text{C}$ .

Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή τα οποία έχουν περάσει την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως το ποσοστό όγκου των κρυσταλλιτών σε αυτή τη θερμοκρασία παίζει το μεγαλύτερο ρόλο στην τιμή του ορίου διαρροής στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα σύνορα των μετάλλων είναι κύρια προβλήματα για τις κινήσεις παράλυσης αλλά στα πολυμερή το όριο διαρροής έρχεται σαν συνέπεια από την ίδια την μικροδομή.

#### 2.4.2 Σχηματισμός λαιμού σε δοκιμή μηχανικής αντοχής.

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

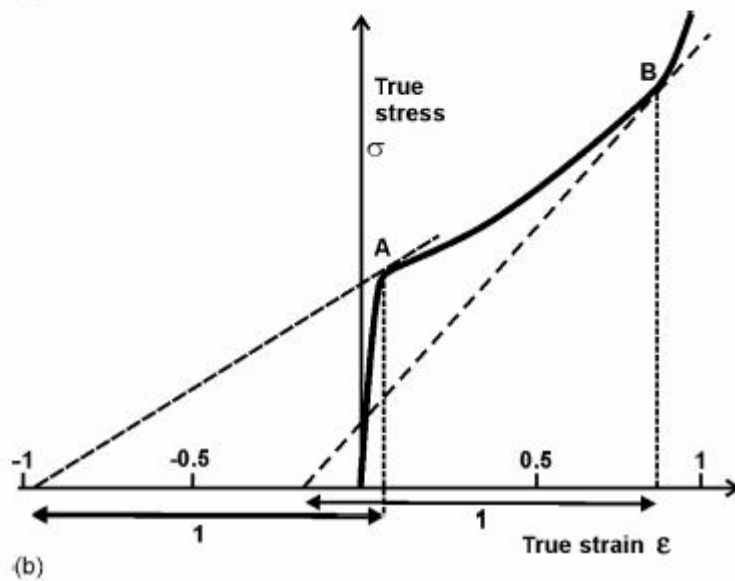
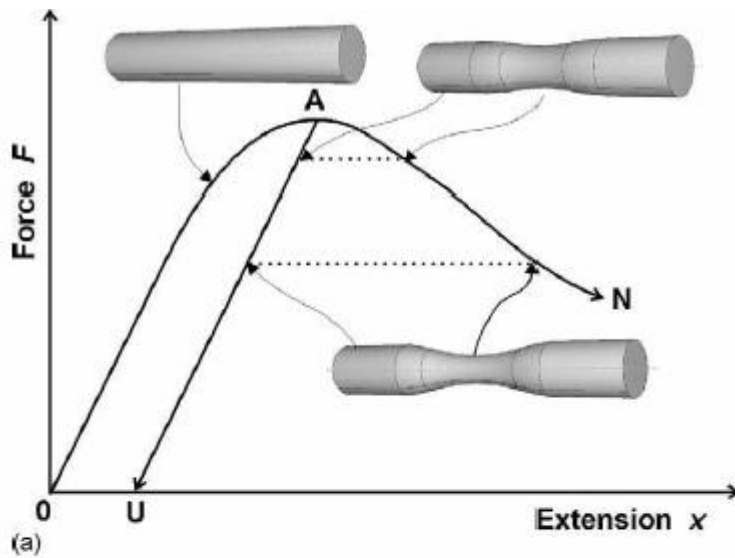


Σχήμα 13  
Σχηματισμός λαιμού σε πολυαιθυλένιο

Η ανάλυση αυτή θα ξεκινήσει με δύο δεδομένα

- α) Το όριο διαρροής δεν επηρεάζει την πυκνότητα.
- β) Η κλίση της τάσης  $\sigma$  έναντι της  $\epsilon$  (παραμόρφωσης) μειώνεται όσο η αληθινή παραμόρφωση αυξάνεται .





Σχήμα 14

α) Τάση και επιμήκυνση που εμφανίζονται σε δοκιμή μηχανικής αντοχής.

β) Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για πολυμερές σε διαδικασία ψύξης

Όσο ασκείται η μέγιστη δύναμη( θέση A στο σχήμα 14α ) υπάρχουν δύο πιθανότητες για τις επόμενες παραμορφωσιακές καταστάσεις . την ελαστική αποφόρτιση κατά την AU διαδρομή και την περαιτέρω πλαστική παραμόρφωση κατά την διαδρομή AN.

Έτσι αν μια μη ομοιόμορφη δύναμη παραμόρφωσης συνεχίζει να ασκείται θα έχουμε σαν αποτέλεσμα στο πλαστικό να εμφανιστεί λαιμός. Η πλαστική παραμόρφωση πραγματοποιείται με την

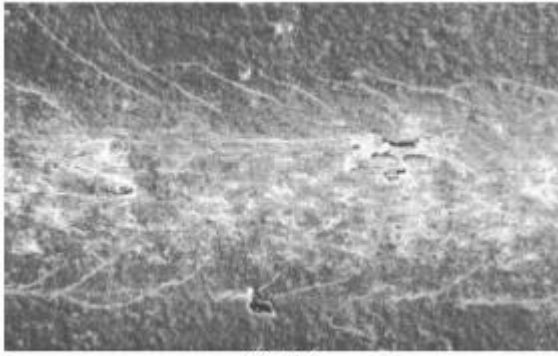
απελευθέρωση της ελαστικής ενέργειας από το υπόλοιπο μέρος του πλαστικού.

### 2.4.3 Θραύση πολυμερών.

Από την άποψη της θραύσης τα πολυμερή διακρίνονται συνήθως σε ψαθυρά και όλκιμα. Σύμφωνα με την θεωρία της θραυσιμότητας των υλικών που ανέπτυξε ο Griffith η αντοχή θραύσης των ψαθυρών υλικών, μετά από διάφορα πειράματα είναι μικρότερη από την θεωρητική αντοχή θραύσης των ίδιων υλικών. Αυτή την διαφορά την απέδωσε στο γεγονός ότι τα υλικά δεν είναι ομογενή. Ένα ψαθυρό υλικό περιέχει διάφορες δομικές ατέλειες, οι οποίες το εξασθενίζουν και δημιουργούν τοπικές διαταραχές. Αν μια ρωγμή είναι κάθετη προς την διεύθυνση της τάσης, τότε συγκεντρώσεις τάσεων  $\sigma_c$  αναπτύσσονται στα άκρα της ρωγμής. Ο συντελεστής της συγκέντρωσης τάσεων δίνεται από την ακόλουθη σχέση  $\sigma_c = 2(c/r)^{1/2}$ , όπου  $r$  η ακτίνα της ρωγμής. Αν ο συντελεστής αυτός είναι μεγάλος, τότε λαμβάνει χώρα τοπική θραύση στο υλικό, η ρωγμή διαδίδεται και το υλικό θραύεται με ψαθυρό τρόπο. Ο Griffith υποστήριξε ότι η ρωγμή διαδίδεται μόνο όταν η ελευθερούμενη ενέργεια, από την αύξηση του μεγέθους της ρωγμής, είναι ίση ή μεγαλύτερη της ενέργειας, η οποία απαιτείται για το σχηματισμό της νέας θραυσιγενούς επιφάνειας. Η παρουσία της ρωγμής μειώνει την ολική ενέργεια παραμόρφωσης κατά  $\frac{1}{2}$ . Το  $\frac{1}{2}$  μπορεί να υπολογισθεί από την κατανομή των μηχανικών τάσεων γύρω από την ρωγμή.

#### 2.4.3.1 Τοπική τάση και αμυχές σε επιφάνειες.

Οι φθορές στις επιφάνειες των πλαστικών γίνονται κυρίως από την μετακίνηση αντικειμένων. Αμυχές εμφανίζονται όταν σκληρά υλικά κυλίνονται στην επιφάνεια ενός πλαστικού. Στο σχήμα 15 φαίνονται χαρακτηριστικά τέτοιες φθορές



Σχήμα 15  
Φθορές από κύλιση σκληρών υλικών στην επιφάνεια ενός πολυμερούς.

#### 2.4.4 Σκληρότητα

Οι αθροιστικές δυνάμεις τάσης στα πλαστικά επηρεάζουν το όριο διαρροής. Ένα κομμάτι χαλκού που παραμορφώνεται και στην συνέχεια ευθυενίζεται είναι πολύ δύσκολο να υποστεί τάση κάμψης για δεύτερη φορά. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της εξάρθρωσης που αναπτύσσεται κατά την διάρκεια της πλαστικής παραμόρφωσης.

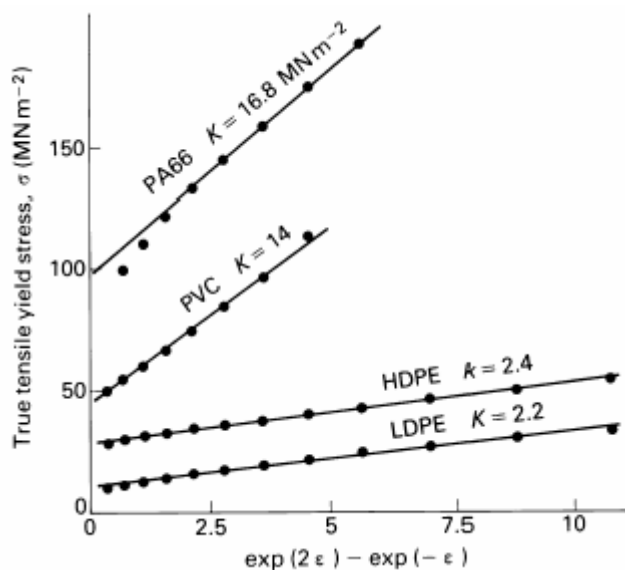
Τα πολυμερή όταν δέχονται δυνάμεις τάσης, έχουν την τάση να μαλακώνουν και σαν αποτέλεσμα της αύξηση της θερμότητας τους. Η αύξηση του αληθινού ορίου διαρροής στα πολυμερή ονομάζεται σκλήρυνση κατά προσανατολισμό επειδή έχει άμεση σχέση είτε με τον προσανατολισμό των αλυσίδων είτε με αυτό των κρυστάλλων.

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

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

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

Στη σχέση αυτή προστίθεται η σταθερά  $K$  υποθέτοντας ότι ένα πλέγμα από θερμοπλαστικό υλικό λειτουργεί όπως ένα πλέγμα από καουτσούκ.



Σχήμα 16

Σχέση μεταξύ αληθινής τάσης διαρροής και πραγματικής τάσης σε πολυμερές.

#### 2.4.5 Κόπωση των πολυμερών

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

#### 2.4.6 Κρούση των πολυμερών

Πολλές φορές διάφορα πολυμερή θραύονται κάτω από συνθήκες κρούσης τους με άλλα υλικά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, πρέπει να

λαμβάνουμε υπόψη την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών, καθώς και το γεγονός της αύξησης του ορίου διαρροής σε υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Επίσης μεγάλες δυνάμεις αναπτύσσονται κατά την κρούση των πολυμερών, αν και η κινητική τους ενέργεια μπορεί να είναι μικρή. Μια συσκευή Izod(ένα πολυμερές με συγκεκριμένες διαστάσεις κρούεται από ένα μεταλλικό εκκρεμές) μπορεί να μας βοηθήσει για να μελετήσουμε την κρούση. Θα πρέπει να επισημάνουμε ότι το πολυμερές της δοκιμής θα πρέπει να φέρει μια εγκοπή. Η απώλεια της κινητικής ενέργειας του εκκρεμούς μετά την κρούση, μετριέται σε J. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίνονται σε τιμές της απορροφούμενης ενέργειας από το πολυμερές δοκίμιο, δια το πάχος του δοκιμίου σε  $J/m^2$ . Ο έλεγχος της κρούσης των πολυμερών κατά Izod χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανία γιατί είναι ταχύς και εύκολος να πραγματοποιηθεί. Σύμφωνα με τα όσα προαναφέραμε για την διαρροή η εγκοπή του πολυμερούς θα είναι σημείο έντονης διαρροής και εμφάνισης ρωγμής. Άρα η ενέργεια, η οποία μετριέται είναι ο συνδυασμός των ενεργειών για την δημιουργία και την ανάπτυξη της ρωγμής. Οι συνθήκες κρούσης καθώς και η μικροδομή του πολυμερούς δοκιμίου παίζουν σημαντικό ρόλο, γιατί η παραμόρφωση του υλικού μεταβάλλεται γραμμικά με το πάχος του δοκιμίου. Ο έλεγχος αντοχής σε κρούση ενός πολυμερούς, όπως το δοκίμιο που προαναφέραμε, πραγματοποιείται με αρκετή ενέργεια, ώστε είναι δυνατόν να συμβεί: είτε το υλικό να υποστεί διαρροή τοπικά και να σταματήσει το προσπίπτον αντικείμενο, είτε να δημιουργηθεί μια ρωγή και να διαδοθεί ταχέως, με αποτέλεσμα το προσπίπτον αντικείμενο να διαπεράσει το πολυμερές δοκίμιο.

#### 2.4.7 Τριβή των πολυμερών

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

$$F=KLx \text{ ή } M=KLx^{-1}$$

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

Τα φαινόμενα διάτμησης στα πολυμερή καταναλίσκουν ενέργεια σε τέτοιο βαθμό, ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία και το βαθμό παραμόρφωσης. Ο συντελεστής τριβής μερικών κρυσταλλικών πολυμερών, πάνω από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης, εξαρτάται από την ταχύτητα ολίσθησης και διέρχεται από ένα μέγιστο.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η ταχύτητα ολίσθησης αυξάνεται και αυτή. Αν δύο υλικά με διαφορετική σκληρότητα ολισθαίνουν το ένα προς το άλλο, τότε το μοντέλο της τριβής πρόσφυσης δεν είναι ικανοποιητικό. Αυτή η κατάσταση συμβαίνει όταν ένα πολυμερές ολισθαίνει σε ένα μεταλλικό. Οι κορυφές των επιφανειακών ανωμαλιών του σκληρότερου υλικού εισέρχονται στις επιφανειακές στοιβάδες του μαλακότερου υλικού. Στην περίπτωση αυτή απορροφάται ενέργεια από την παραμορφούμενη επιφάνεια και απομακρύνεται μερικώς με ιξωδοελαστική απώλεια. Η φθορά των πολυμερών συνδέεται άμεσα με την τριβή τους. Κατά την διάρκεια της φθοράς, η οποία εμφανίζεται όταν δύο υλικά τρίβονται μεταξύ τους, παρατηρείται το φαινόμενο της κόπωσης. Οδηγεί στην απομάκρυνση υλικού από το ίδιο και έτσι το υλικό υφίσταται φθορά. Η ποσότητα του υλικού το οποίο απομακρύνεται λόγω φθοράς και κατά την διάρκεια της ολίσθησης του κινούμενου σώματος κατά  $D$ , αυξάνει με την αύξηση του εφαρμοζόμενου φορτίου  $L$ . Αν υπολογίσουμε την απώλεια του υλικού από ένα όγκο  $V$ , τότε μπορούμε να ορίσουμε το συντελεστή εκτριβής  $A'$  από την ακόλουθη σχέση

$$A' = V/DL$$

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

$$\text{εκτριβή} = \gamma = A'/\mu$$

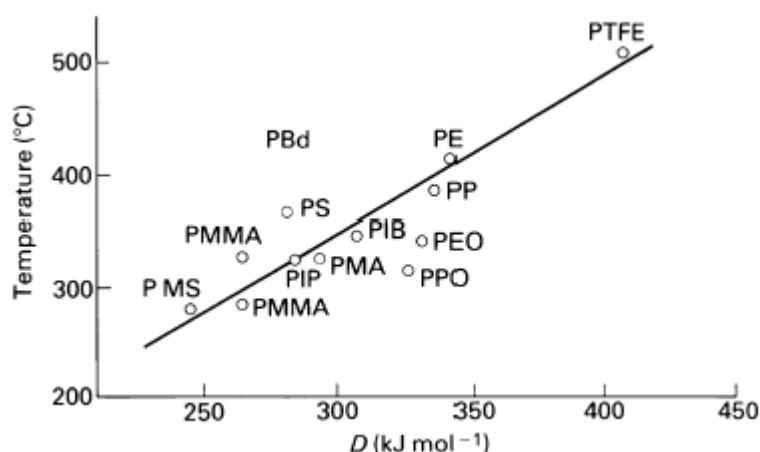
Τα παρατηρούμενα φαινόμενα φθοράς σε δύο υλικά τα οποία κινούνται το ένα ως προς το άλλο, μπορούν να εξηγηθούν από ένα πολύπλοκο συνδυασμό διαφόρων μηχανικών διαδικασιών. Αυτές οι διαδικασίες πραγματοποιούνται στην διεπιφάνεια των υλικών, τα οποία τρίβονται μεταξύ τους και εμφανίζεται έτσι το φαινόμενο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

είναι τοπικού χαρακτήρα και δημιουργούνται ή εξαφανίζονται με διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης. Αυτό συμβαίνει διότι τα γεγονότα, τα οποία πραγματοποιούνται κατά την εκτριβή έχουν πολλές φορές τυχαίο χαρακτήρα.

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

## 2.5 Αποσύνθεση και οικολογικές συνέπειες.

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



Σχήμα 17

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

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

### 2.5.1 Φυσική αποσύνθεση.

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

#### ● Μηχανισμός με μεταφορά μάζας

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

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

#### ● Μηχανισμός χωρίς μεταφορά μάζας.

Το σχήμα ενός αντικειμένου από πολυμερές υφίσταται διαστασιακές μεταβολές, ακόμη και μετά την ψύξη του υλικού η οποία ακολουθεί την μορφοποίηση του. Σε πολλές περιπτώσεις, οι μοριακές αλυσίδες του άμορφου πολυμερούς, λόγω αυξημένης



ενέργειας, αναδιευθετούνται σε στερεή κατάσταση, με άμεσες συνέπειες στις φυσικές και κυρίως στις μηχανικές ιδιότητες.

### 2.5.2 Θερμική αποσύνθεση και οξείδωση.

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

- τυχαία στάση των πολυμερικών αλυσίδων, πχ πυρόλυση PE (ακετυλένιο)
- αποπολυμερισμός, πχ πυρόλυση PMMA (πολυμεθακρυλικό μεθύλιο)
- αντιδράσεις που οδηγούν σε ανάπτυξη διακλαδώσεων ή σε μεταβολές ομάδων των μακρομορίων.

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

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

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

### 2.5.3 Οξείδωση

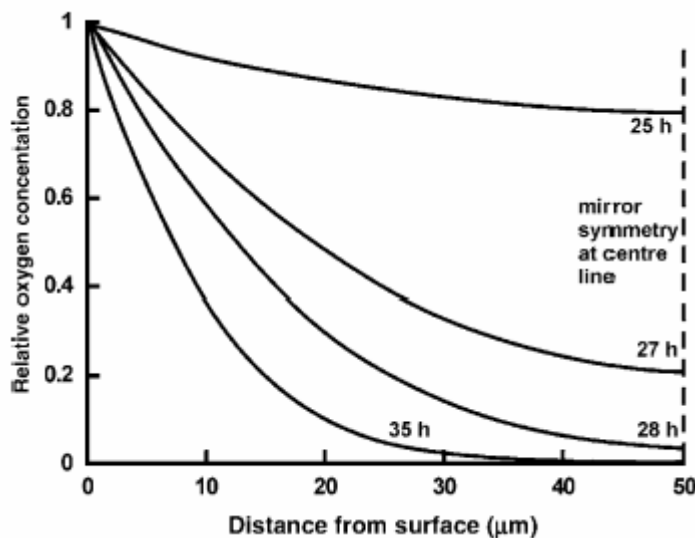
Τα πολυμερή αποσυντίθενται υπό την επίδραση ατμοσφαιρικού οξυγόνου και όζοντος. Η καταστροφή του υλικού είναι ταχύτερη στην περίπτωση ύπαρξης ακόρεστων δεσμών στην μοριακή αλυσίδα. Σε πρώτο στάδιο, στην αλυσίδα του πολυμερούς δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες R, λόγω φωτοαποσύνθεσης, υπό την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας. Εν συνεχεία οι ρίζες αυτές αντιδρούν με το οξυγόνο και οδηγούν σε επιταχυνόμενη οξείδωση.

Τα ανιόντα του οξυγόνου δημιουργούν δεσμούς μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, οδηγώντας σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως του πολυμερούς, το οποίο στην συνέχεια γίνεται εύθραυστο. Το όζον προσβάλλει απευθείας ορισμένα ειδικά πολυμερή, με αποτέλεσμα οι πολυμερικές αλυσίδες να σπάσουν ακαριαία, με ταυτόχρονη δημιουργία υπεροξειδίου και κετόνης.

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

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

Πολλές μελέτες της οξειδωσης χρησιμοποιούν λεπτές πλάκες με μικρό πάχος στις οποίες υπάρχει μια συγκέντρωση οξυγόνου. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η προβλεπόμενη συγκέντρωση οξυγόνου σε PP(πολυπροπυλένιο).



Σχήμα 18

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

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

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

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

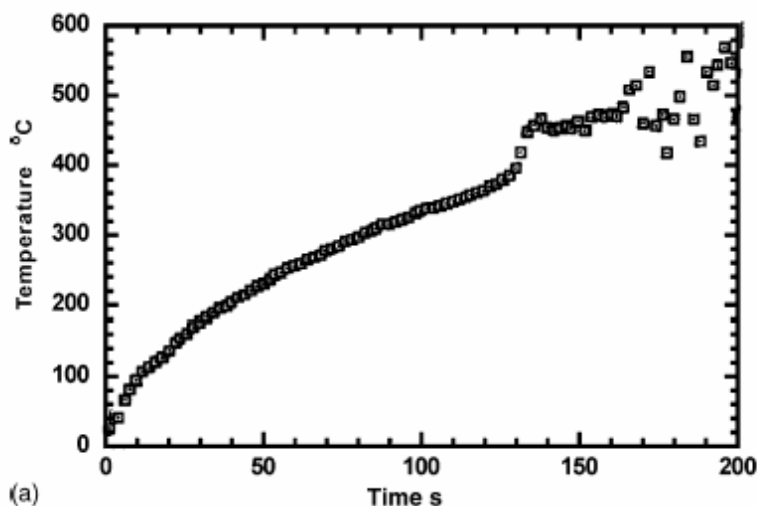
Αυτή η σχέση μας δίνει αποτελέσματα για λεπτά φύλλα με την συγκέντρωση του οξυγόνου να μεταβάλλεται με την απόσταση από την επιφάνεια.

#### 2.5.4 Επίδραση της φωτιάς.

Τα πλαστικά καθώς θερμαίνονται υπόκεινται σε θερμική αποσύνθεση.

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

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



Σχήμα 19

Διάγραμμα επιφανειακής θερμοκρασίας και χρόνου επίδρασης για το πολυαιθυλένιο.

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

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

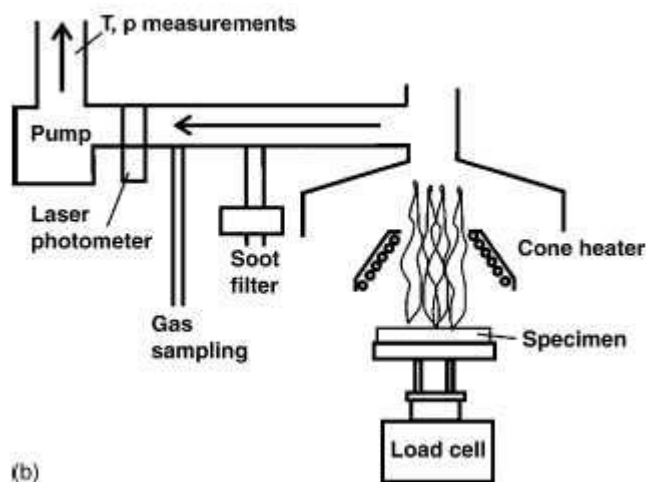
Material	LOI (%)	Char yield (%)	Average heat rate release ( $\text{kWm}^{-2}$ )	Smoke density rating
Polyethylene	17.4	0	650	15
Polypropylene	17.4	0	700	32
Polystyrene	17.8	0	625	94
PET	20	10	400	84
Polycarbonate	22–28	25	250	
PVC unplasticised	45–49	10	40	97
Polyimide	37	68	30	

#### Πίνακας 4

Στοιχεία για την επίδραση της φωτιάς στα πολυμερή.

Τα εργαστηριακά τεστ όπως αυτό που δείχνεται στο σχήμα μας δίνουν αρκετές πληροφορίες για την επίδραση της φωτιάς στα πλαστικά. Οι φλόγες από το καιόμενο πλαστικό βρίσκονται μέσα στον όρια του καζανιού και δεν επηρεάζουν το επίπεδο έκθεσης του πλαστικού. Η μάζα των πλαστικών παρακολουθείται από μια οθόνη και μετριέται η θερμότητα που εκλύεται. Με αυτόν τον τρόπο

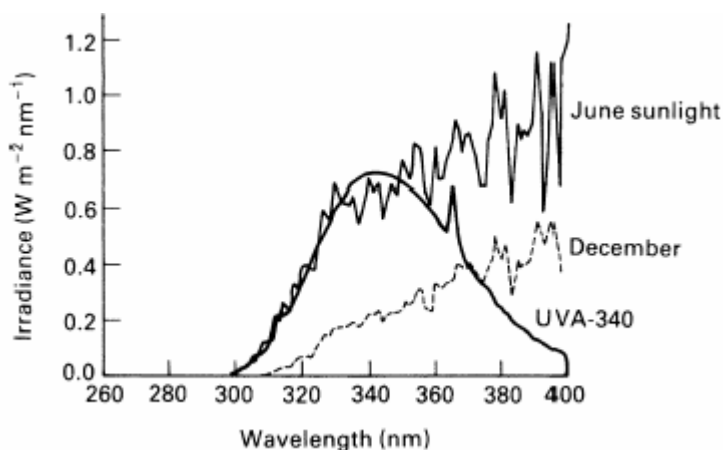
είναι εύκολο να μελετήσουμε τα αποτελέσματα από την καύση των πολυμερών. Αυτό βοηθάει ειδικότερα την βιομηχανία των πλαστικών διότι έτσι είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε ακριβώς τις επιπτώσεις αλλά και την επικινδυνότητα που υπάρχει στην παραγωγή.



Σχήμα 20  
Τεστ για την επίδραση τη φωτιάς στα πολυμερή.

### 2.5.5 Επίδραση των καιρικών συνθηκών.

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



Σχήμα 21

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

Ακόμα και ένα συγκεκριμένος κυματισμός και αν οδηγήσει ένα ομοιοπολικό δεσμό σε μια διεγερμένη θέση η απορροφημένη ακτινοβολία θερμαίνει το πολυμερές. Τελικά η UV της ηλιακής κλίμακας περιέχει τα πιο ενεργειακά φωτόνια. Κάθε ζημιά στα στρώματα του όζοντος στην στρατόσφαιρα επηρεάζει-αυξάνει την ακτινοβολία UV στα κατώτερα στρώματα. Ο πιο κάτω πίνακας μας δείχνει σε ποια επίπεδα η ακτινοβολία UV καταστρέφει τα πολυμερή.

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

Πίνακας 5

Πολυμερή και συσχέτιση με μήκη κύματος που προκαλούν φωτοαποσύνθεση.

Τα αναρροφούμενα φωτόνια αυξάνουν τα ηλεκτρόνια και προκαλούν παραμορφώσεις στους δεσμούς.

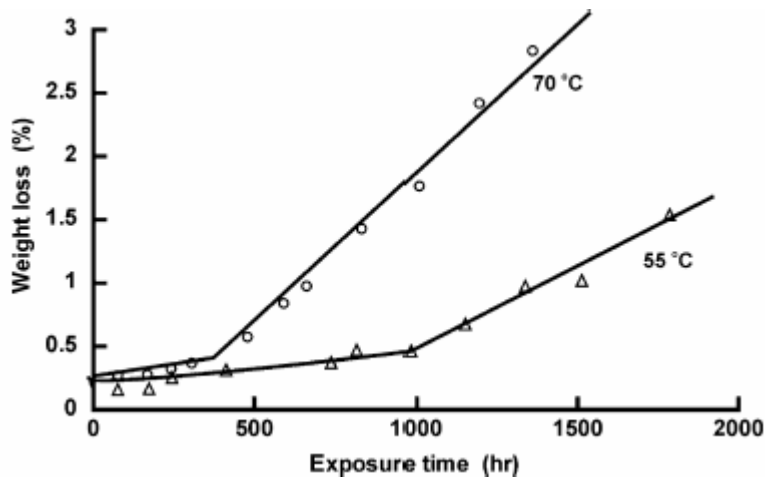
Για την προστασία των πολυμερών από την ηλιακή ακτινοβολία, προστίθενται σταθεροποιητές, οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Για παράδειγμα, τα ελαστικά των αυτοκινήτων περιέχουν έως και 30% άνθρακα, ο οποίος έχει τον ρόλο σταθεροποιητή.

Η μελέτη της επίδρασης ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας (ακτίνες Χ, ακτίνες γ, δέσμες ηλεκτρονίων) και υπερήχων στα πολυμερή, έδειξε ότι προκαλείται υποβιβασμός του μεγέθους του μακρομορίου (κατάτμηση πολυμερικής αλυσίδας) ή ανάπτυξη πλέγματος στο μακρομόριο.

#### 2.5.6 Επιδράσεις της αποσύνθεσης.

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

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



Σχήμα 22

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

## 2.6. Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (Polymethylmethacrylate, PMMA or Plexiglass)

Ο πολυμεθακρυλικός εστέρας, γνωστός με το βιομηχανικό όνομα Plexiglass, είναι ένα οργανικό γυαλί. Είναι διαφανές, πολύ ανθεκτικό πολυμερές. Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάπτωσης είναι 105°C. Το αρχικό υλικό για την παρασκευή του υλικού είναι η ακετόνη. Από την ακετόνη με προσθήκη υδροκυανίου σχηματίζεται υδροξυνιτρίλιο. Αυτό με την προσθήκη διαλύματος θειικού οξέος και θέρμανση υδρολύεται με σύγχρονη αφυδάτωση και δίνει το μεθακρυλικό οξύ. Στη συνέχεια οι εστέρες του οξέος σε κατάλληλες συνθήκες και με την παρουσία καταλυτών πολυμερίζονται και σχηματίζουν χρήσιμα πλαστικά, όπως το Plexiglas, το Perspex, το Diakon κ.α. που βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή άθραυστου γυαλιού, την κατασκευή φακών, οπτικών οργάνων, τεχνητών δοντιών, χειρουργικών εργαλείων κλπ.



### 3. Σκοπός Παρούσης Μελέτης

Το αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας ήταν η εξέταση του θερμοπλαστικού PMMA στην αντοχή του υπό κάμψη, πριν και μετά την εισδοχή του για διάφορα χρονικά διαστήματα σε αιθανόλη.

Αρχικά, μελετήθηκαν δοκίμια PMMA ως προς την αντοχή τους σε κάμψη διατηρώντας σταθερό τον ρυθμό. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, καθώς και της περίθλασης ακτίνων  $X$ , προσδιορίστηκε η δομή και η χημική σύσταση των δοκιμίων. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές τραχύτητας.

Επίσης μελετήθηκε η συμπεριφορά των δοκιμίων σε διαβρωτικές συνθήκες. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε κάμψη των δοκιμίων μετά την εισδοχή τους σε αιθανόλη μεταβάλλοντας τον χρόνο παραμόρφης τους στο υγρό.

Ο ρυθμός της κάμψης παρέμεινε ίδιος για όλες τις δοκιμές και επαναλήψεις με αυτόν στις δοκιμές πριν τη εισδοχή των δοκιμίων στο υγρό. Τέλος, μελετήθηκε η δομή και η μορφολογία καθώς και η τραχύτητα ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με αυτή που προαναφέρθηκε, πριν την εισδοχή των δοκιμίων στην αιθανόλη. Σε αυτή τη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια ίδιων διαστάσεων.

#### 4. Προηγούμενες Συναφείς Μελέτες

Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη συγκεκριμένων χημικομηχανικών ιδιοτήτων του Πολυμεθακρυλικού Μεθυλεστέρα. Βρέθηκαν οι ακόλουθες μελέτες που να πραγματεύονται κάποιο τμήμα του θέματος.

- Ο J.C.Arnold μελετάει την επίδραση της διάχυσης σε περιβάλλον μεθανόλης και αιθανόλης ως προς την έναρξη ρωγμάτωσης κατά την επιβολή πεδίου εφελκυστικών τάσεων με εξαιρετικά χαμηλό ρυθμό φόρτισης στο ημικρυσταλλικό πολυμερικό υλικό PMMA. Συμπεραίνεται ότι στο δεδομένο είδος καταπόνησης τα διαχυσιακά φαινόμενα έχουν κυρίαρχο ρόλο ως προς το σχηματισμό μικροζωνώδους απόσχισης μεταξύ των πυκνά διευθετημένων πολυμερικών αλυσίδων. Η εμφάνιση στα παραπάνω χημικά περιβάλλοντα προθύστερα της σταδιακής μηχανικής καταπόνησης χαμηλού ρυθμού φόρτισης, δημιουργεί τη βλάβη επιφανειακά ενός θλιπτικού πεδίου τάσεων που καθυστερεί την έναρξη της ανάπτυξης συστήματος μικρορωγματώσεων. Όταν εκπληρούνται όλα τα κριτήρια διαχυσιμότητας δύναται να παρατηρηθεί ολική μαλάκυνση (softening) αλλά και επαναδιαλυτοποίηση του αρχικού υλικού.

- Ο P.S.Leevers και ο L.E.Culver μελετούν την κινητική ανάπτυξης και διάδοσης ρωγμών κόπωσης υπό την επίδραση διαξονικού πεδίου τάσεων. Αρχικά προσδιορίζουν την ταχύτητα διάδοσης των ρωγμών από κόπωση συναρτήσει του κρίσιμου

παράγοντα έντασης τάσης του PMMA για ένα μεγάλο εύρος τιμών του λόγου διαξονικότητας της τάσης (stress by axility ratios). Η μείωση του ενεργού κρίσιμου παράγοντα έντασης τάσης θεωρείται ένας από τους κυρίαρχους παράγοντες που οδηγούν στο κλείσιμο των ρωγμών ενώ η ένταση της διαξονικότητας της τάσης καταλήγει σε μία προσωρινή μείωση του ρυθμού διεύρυνσης και διάδοσης του συστήματος των μικρορωγματώσεων.

- Ο M.Kitigawa ερευνά το μηχανισμό έναρξης και διάδοσης ρωγμών πλευρικά των μετώπων της κόπωσης (facets) στα άμορφα πολυμερή. Συμπεραίνει ότι η θερμοπλαστική διαμόρφωση για χαμηλές βαθμίδες μείωσης διατομής επιβελτιώνει τη συμπεριφορά ως προς την αντίσταση στο στάδιο στατικής ανάπτυξης ρωγμών από κόπωση (static crack grow). Επιπρόσθετα για χαμηλές τιμές μεταβολής του κρίσιμου παράγοντα έντασης τάσης κατά το διαμήκη άξονα της έλασης παρατηρείται αύξηση στην αντίσταση ανάπτυξης μετώπων διάδοσης κόπωσης. Η διεύθυνση της θερμοπλαστικής διαμόρφωσης διαμορφώνει το είδος ανάπτυξης και διάδοσης της θραύσης από κόπωση από τη μη συνεχή ζωνώδη ανάπτυξη (discontinuous growth band type) στη συνεχή ραβδοειδούς τύπου ανάπτυξη (continious striation type).

## 5. Πειραματική Διαδικασία

### Γενικά

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται όλες οι πειραματικές διαδικασίες, που ακολουθήθηκαν κατά τη διάρκεια εκτέλεσης της διπλωματικής εργασίας. Γίνεται εκτενής αναφορά στα στάδια προετοιμασίας και στη μελέτη των δοκιμών, καθώς και στις εργαστηριακές συσκευές, που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό.

### 5.1 Προετοιμασία Δοκιμών

#### 5.1.1 Κοπή των δοκιμών

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσης διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια του θερμοπλαστικού υλικού PMMA.

Από τη πλάκα του υλικού PMMA πραγματοποιήθηκε κοπή, με την βοήθεια ειδικού ψαλιδιού για πολυμερή δοκίμια με διαστάσεις 10mm x 120mm x 1,9mm. Τα δοκίμια αυτά χρησιμοποιήθηκαν, αρχικά για την μελέτη της δομής και της μορφολογίας του υλικού. Δοκίμια αντίστοιχου μεγέθους κόπηκαν προκειμένου να χρησιμοποιηθούν για τα πειράματα της κάμψης, της διάβρωσης και τις μετρήσεις τραχύτητας.

## 5.2 Μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Το μικροσκόπιο μας βοηθά να δούμε μικροσκοπικά αντικείμενα, μεγεθύνοντας τα είδωλά τους και φανερώνοντας τις λεπτομέρειες τους. Ένα απλό μικροσκόπιο είναι ένας φακός ή σύστημα φακών που προκαλεί τη σύγκλιση των φωτεινών ακτίνων υπό μια μικρή εστιακή απόσταση. Τα σύνθετα μικροσκόπια περιλαμβάνουν τον αντικειμενικό φακό και τον προσοφθάλμιο, που αποτελούν διπλό σύστημα για τη μεγέθυνση της εικόνας. Η μεγεθυντική ικανότητα του μικροσκοπίου είναι το γινόμενο της μεγεθυντικής ικανότητας των δύο φακών.

Βασικό γνώρισμα του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου είναι ο ανακλαστήρας. Το φως που προέρχεται από την πηγή, περνά μέσα από αυτόν και οδηγείται μέσω του αντικειμενικού φακού στο αντικείμενο που βρίσκεται πάνω στη τράπεζα του μικροσκοπίου. Έτσι, το φως ανακλάται και περνώντας πάλι μέσα από τον αντικειμενικό φακό φθάνει στον προσοφθάλμιο φακό για την παρατήρηση. Το φως που χρησιμοποιείται είναι πολωμένο γι' αυτό το σύστημα συμπληρώνεται από έναν πολωτή.

Τα εξεταζόμενα δοκίμια τοποθετήθηκαν στην τράπεζα του μικροσκοπίου και με μετακίνηση της τράπεζας με ειδικούς μοχλούς μπορέσαμε να δούμε διάφορες περιοχές του αντικειμένου μας. Οι αντικειμενικοί φακοί είναι προσαρμοσμένοι σε ειδική περιστρεφόμενη διάταξη (revolver) για να μπορούν να παρεμβάλλονται εύκολα στην πορεία των ακτίνων και έχουν διάφορες μεγεθύνσεις για να προσφέρουν καλύτερη παρατήρηση. Έτσι με απλή περιστροφή του revolver μπορούμε να παρεμβάλλουμε στην πορεία των ακτίνων τον αντικειμενικό φακό με την επιθυμητή μεγέθυνση. Επίσης, υπάρχουν ειδικά φίλτρα που προσαρμόζονται στην πορεία του φωτός και βοηθούν την παρατήρηση.

Στο μικροσκόπιο μπορεί να προσαρμοστεί φωτογραφική μηχανή για την αποτύπωση της εικόνας που φαίνεται στο μικροσκόπιο. Έτσι

λοιπόν μας δίνεται η δυνατότητα να βγάλουμε φωτογραφίες που δείχνουν την εικόνα που βλέπει ο παρατηρητής στο μικροσκόπιο. Στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο λοιπόν μπορούμε να παρατηρήσουμε τα δοκίμια και να βγάλουμε συμπεράσματα για το είδος των μεταβολών που έλαβαν χώρα στη δομή τους.

Το οπτικό μικροσκόπιο που υπάρχει στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας και στο οποίο έγινε η παρατήρηση των δοκιμίων είναι του τύπου Karl FRANK GMBH και ονομάζεται ορθής παρατήρησης διότι η παρατηρούμενη πλευρά είναι προσανατολισμένη προς τα πάνω. Αποτελείται από την πηγή φωτός, το διάφραγμα, τους φακούς που κατευθύνουν την δέσμη, τον αντικειμενικό και προσοφθάλμιο φακό, το ημιανακλαστικό κάτοπτρο και την τράπεζα του μικροσκοπίου.

### 5.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιεί φακούς για την εστίαση των φωτεινών ακτίνων σε κάποιο δείγμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κάνει χρήση ηλεκτρομαγνητών για την καθοδήγηση μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία παράγει την εικόνα του δοκιμίου σε μια οθόνη. Με την χρήση των ηλεκτρομαγνητών και της δέσμης ηλεκτρονίων ο χρήστης μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερη ακρίβεια στο μέγεθος εστίασης και μεγαλύτερη καθαρότητα στην παραγόμενη εικόνα. Ο τρόπος δημιουργίας του ειδώλου του δείγματος παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την αρχή λειτουργίας μιας τηλεόρασης. Η μεγέθυνση που μπορεί να επιτύχει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι πάρα πολύ μεγαλύτερη από εκείνη ενός οπτικού.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων

που σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου ενώ τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται δημιουργούν ένα οπτικό σήμα μετά τη συλλογή και την ενίσχυσή τους. Η διάταξη αποτελείται από πηγή ηλεκτρονίων που δημιουργεί την αρχική δέσμη που εστιάζεται και οδεύει προς την επιφάνεια του υλικού. Η στήλη της παραγωγής των ηλεκτρονίων λειτουργεί σε συνθήκες κενού ( $<10^{-3}$  Pa) τόσο για τη σωστή καθοδήγηση της πρωτογενούς ακτινοβολίας και την αποφυγή συγκρούσεων με τα μόρια του αέρα, όσο και για την ικανοποιητική ποιότητα του εμφανιζόμενου στην οθόνη ειδώλου.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται στο ανώτερο μέρος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ύστερα από τη θέρμανση (φαινόμενο Joule) λεπτού νήματος βολφραμίου. Στη συνέχεια ακολουθεί μια κατακόρυφη πορεία, διαμέσου της οπτικής στήλης του μικροσκοπίου και εστιάζεται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών στο παρατηρούμενο δείγμα. Μετά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δοκίμιο, παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται από ειδικούς ανιχνευτές και μετατρέπονται σε σήμα που μπορεί να ληφθεί από το σύστημα.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εξέταση ενός αντικειμένου στο SEM είναι η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Εάν το προς εξέταση δείγμα έχει μονωτικό χαρακτήρα συνήθως επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού (π.χ. χρυσού επιστρώματος). Στην περίπτωση του αλουμινίου που έχει υποστεί οξείδωση, η σχηματιζόμενη αλουμίνα δρα σα μονωτικό υλικό και απαιτείται η επικάλυψη της επιφάνειας των δειγμάτων με γραφίτη. Η προσθήκη γραφίτη πραγματοποιείται σε ειδική συσκευή και διαρκεί μερικά λεπτά.

Η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φτάνει μέχρι και τις 300000 φορές μεγέθυνση και τα δοκίμια δεν απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία για την παρατήρησή τους. Η εκπεμπόμενη - δευτερογενής ακτινοβολία μπορεί να είναι:

- Ηλεκτρόνια Auger

Προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων, μέχρι βάθος 1nm και το φάσμα που προκύπτει χρησιμοποιείται για την ανάλυση των επιφανειών.

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια

Προκύπτουν από την σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφανειακής στοιβάδας και δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας.

- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Από τις ελαστικές συγκρούσεις ανάμεσα στα επιφανειακά άτομα και τα πρωτογενή ηλεκτρόνια μπορούν να παραχθούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, με ενέργειες ανάμεσα στα 5 και 50 eV. Αυτά δίνουν πληροφορίες για την σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της επιφάνειας.

- Ακτίνες-X

Παράγονται από το στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου μέχρι το βάθος του 1μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια.

#### 5.4 Περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X είναι μία χρήσιμη μέθοδος για τη δομική ανάλυση των διαφόρων υλικών. Πρόκειται για μέθοδο που στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη και πραγματοποιείται με την εκπομπή δέσμης ακτίνων-X και την ανάκλαση αυτών των ακτίνων. Στα κρυσταλλικά υλικά η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος



κύματος της ακτινοβολίας, οπότε κατά την πρόσπτωση δέσμης ακτίνων-Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος  $\lambda$  σε ένα κρυσταλλικό στερεό μπορούν να συμβούν δύο πράγματα. Είναι δυνατόν να έχουμε ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας στην περίπτωση που οι ανακλώμενες δέσμες δεν είναι ομοφασικές ή να παρατηρείται ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας αν οι ανακλώμενες δέσμες συμβάλλουν, για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , που λέγεται γωνία Bragg. Η γωνία  $\theta$  συνδέεται με το μήκος κύματος  $\lambda$  και την διαπλεγματική απόσταση  $d$  με την παρακάτω εξίσωση Bragg:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta$$

όπου  $n$  είναι η τάξη της περίθλασης (συνήθως  $n=1$ ).

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων-Χ, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων. Ακολουθεί στη συνέχεια ο προσδιορισμός των διαστημάτων  $d$  (σταθερά πλέγματος) των επιπέδων.

Όταν μια δέσμη ακτίνων-Χ προσπίπτει υπό κάποια γωνία  $\theta$  σε ένα κρυσταλλικό σώμα, τότε η δέσμη αυτή σκεδάζεται από τα κρυσταλλικά επίπεδα του σώματος κατά γωνία  $\theta$ . Επειδή ένα κρυσταλλικό σώμα αποτελείται από περισσότερα από ένα κρυσταλλικά επίπεδα, θεωρείται ότι το πρώτο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται από το πρώτο κρυσταλλικό επίπεδο, το δεύτερο τμήμα σκεδάζεται από το δεύτερο και τα υπόλοιπα κατά όμοιο τρόπο. Κατά τη μελέτη των προσπίπτουσών ακτινοβολιών, έχει παρατηρηθεί ότι το δεύτερο τμήμα της ακτινοβολίας που προσκρούει στο δεύτερο κρυσταλλικό

επίπεδο διανύει μεγαλύτερη απόσταση από αυτή που έχει διανύσει το πρώτο ανακλώμενο τμήμα της δέσμης. Η διαφορά της διαδρομής των δύο αυτών τμημάτων ακτινοβολίας ισούται με  $2d\sin\theta$ . Όταν η διαφορά της διαδρομής των δύο διαδοχικών τμημάτων της ακτινοβολίας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος  $\lambda$  της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο είναι δυνατός ο προσδιορισμός της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων του σώματος. Το μήκος κύματος  $\lambda$  των ακτίνων-Χ είναι γνωστό και έτσι η μόνη άγνωστη παράμετρος στην εξίσωση Bragg είναι η ζητούμενη πλεγματική απόσταση  $d$ .

Μια τυπική διάταξη περίθλασης ακτίνων-Χ αποτελείται από πηγή ακτίνων-Χ με συγκεκριμένο μήκος κύματος, γωνιόμετρο και ανιχνευτή των ακτίνων (απαριθμητής). Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνίας  $2\theta$ , οπότε από την προηγούμενη εξίσωση υπολογίζονται οι πλεγματικές αποστάσεις ( $hkl$ ). Συνήθως, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πρότυπα ακτινοδιαγράμματα ορυκτο-διαγνωστικής και μεταλλογνωσίας και έτσι προσδιορίζεται το είδος των φάσεων του εκάστοτε υλικού.

Τα προσδιορισθέντα  $d$  είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση).

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των δοκιμίων αποτελεί βασικό στοιχείο για το δομικό χαρακτηρισμό τους. Η σημασία της μελέτης αυτής έγκειται στο γεγονός ότι, η κρυσταλλική δομή των δοκιμίων επηρεάζει τις ιδιότητές τους.

Για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης ελήφθησαν

ακτινοδιαγράμματα για τα δοκίμια πριν την κάμψη ,μετά τον έλεγχο της αντοχής τους σε κάμψη καθώς και μετά την εισδοχή τους σε οργανικό διάλυμα για χρονικά διαστήματα των 1 min.,2,5 min.,5 min. Και 15 min.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των δοκιμίων με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων-Χ ήταν το D5000 της εταιρίας SIEMENS.

### 5.5 Μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων

Η τραχύτητα μιας επιφάνειας οφείλεται σε ανωμαλίες που μπορεί να έχει η επιφάνεια από τη προέλευσή της ή λόγω διάφορων διεργασιών που έχει υποστεί. Ένα υλικό που δεν έχει υποστεί λείανση παρουσιάζει μεγαλύτερη τραχύτητα από ένα λειασμένο, ενώ αν το υλικό έχει σπλιβωθεί η τραχύτητα του είναι αμελητέα και η ποιότητα της επιφάνειας εξαιρετικά καλή.

Η επιφανειακή τραχύτητα μιας επικάλυψης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την εμφάνισή της, την καταλληλότητα της χρήσης της σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές. Για τους πιο πάνω λόγους η τραχύτητα λαμβάνεται σοβαρά υπόψη για την επιλογή των επικαλύψεων σε πληθώρα εφαρμογών.

Η τραχύτητα των δοκιμίων του θερμοπλαστικού PMMA και των επικαλύψεων μετρήθηκε με ειδικό όργανο, ένα προφιλόμετρο τύπου TIME TR230 της VDH TECHNOLOGY. Συγκεκριμένα καταγράφηκαν οι τιμές της μέσης επιφανειακής τραχύτητας ( $R_a$ ), η οποία δίνεται από τη σχέση (I). Αυτή εκφράζει τη μέση αριθμητική απόκλιση του προφίλ της επιφάνειας του υλικού από μία γραμμή αναφοράς, για το μήκος στο οποίο έγινε η μέτρηση.

$$R_a = \frac{1}{l_t} \int_0^{l_t} |y(x)| dx$$

όπου  $l_t$  είναι το μήκος στο οποίο έγινε η μέτρηση και  $y(x)$  η απόκλιση ενός σημείου  $x$  από τη γραμμή αναφοράς.

Το τραχύμετρο διαθέτει ακίδα που ακουμπά στην επιφάνεια και δίνει την τραχύτητά της σε  $\mu\text{m}$ .

Οι μετρήσεις τραχύτητας πραγματοποιήθηκαν σε τυχαίες διευθύνσεις στην επιφάνεια των δοκιμίων.

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

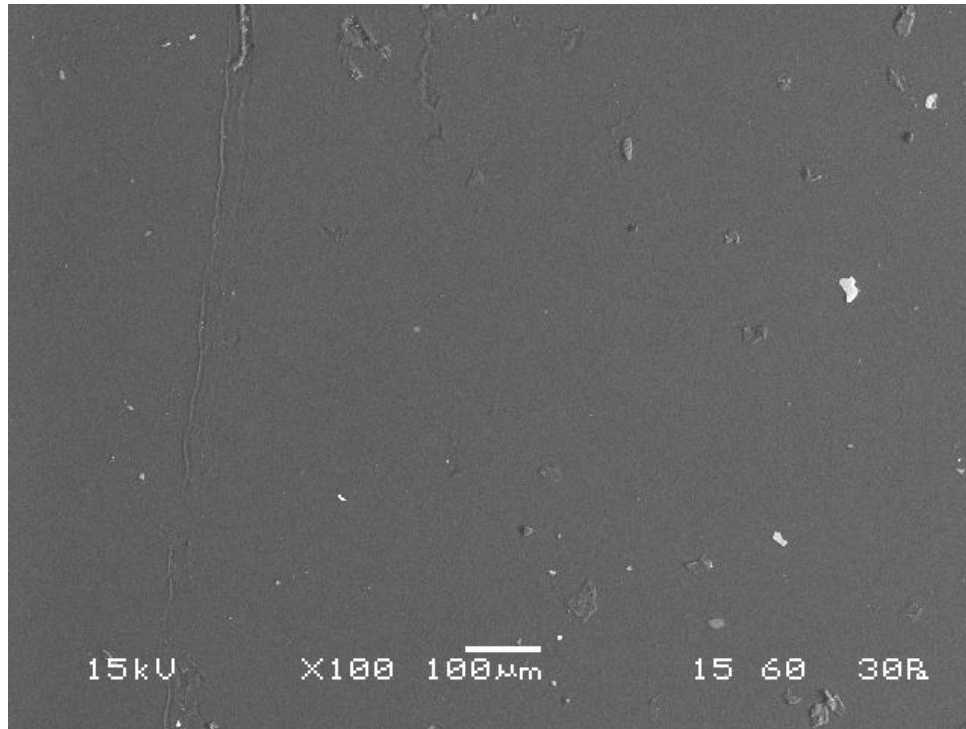
### Γενικά

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται και αναλύονται διεξοδικά τα πειραματικά αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας, με τη βοήθεια φωτογραφιών, διαγραμμάτων και πινάκων, τα οποία παρουσιάζονται στο παράρτημα.

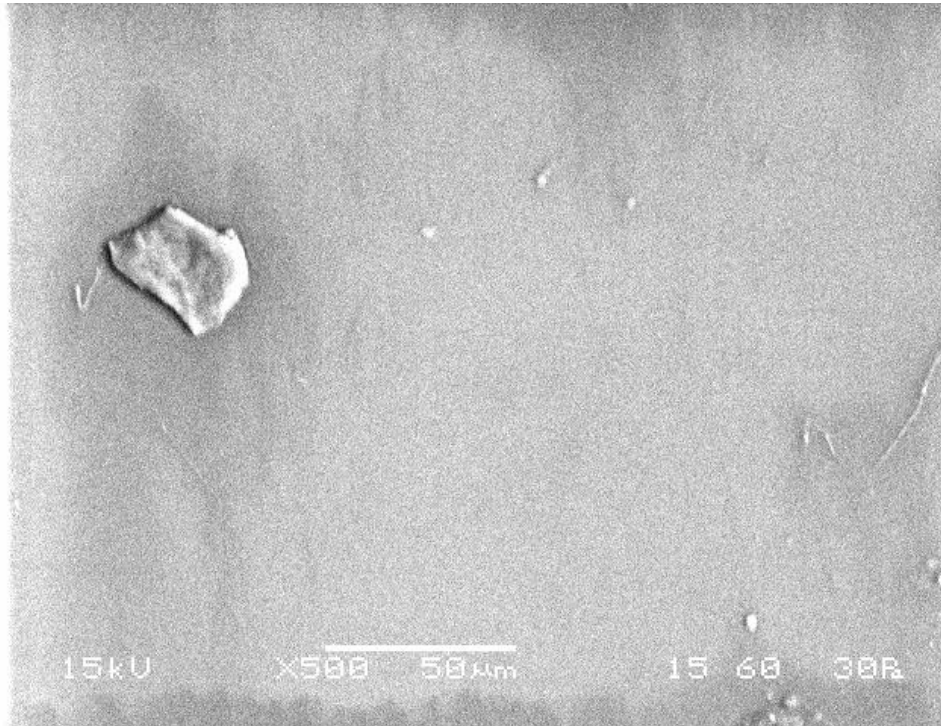
### 6.1 Υλικό αναφοράς Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (PMMA) (όπως παρελήφθη από τη βιομηχανία πολυμερών)

Μέσω των τεχνικών Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ταυτοποιήθηκε η δομή του αρχικού υλικού PMMA όπως παρελήφθη. Μικρογραφικά αποδεικνύεται να αποτελείται από μία άμορφη μήτρα με αραιά και ετερότροπα διατεταγμένες τις πολυμερικές αλυσίδες, η οποία όμως χαρακτηρίζεται και από την ετερογενή διασπορά υπομικροσκοπικών περιοχών κρυσταλλικής φύσης. Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από περιοδικότητα μικρής κλίμακας, δηλαδή η διασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων επαναδιευθετείται ισότροπα και απόλυτα προσανατολισμένα με αποτέλεσμα η ποσοστιαία συμμετοχή τους στην άμορφη μήτρα να επιδρά με συγκεκριμένο και επαναλήψιμο τρόπο στην απόκριση της ολότητας του υλικού στις χημικομηχανικές καταπονήσεις. Από τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε εικόνα πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και διαρκώς αυξανόμενη

μεγέθυνση επιβεβαιώνεται η συνεισφορά μικρού κλάσματος όγκου μικροκρυσταλλικών περιοχών με ετερογενή διασπορά και ετερότροπο προσανατολισμό μέσα στην αμορφοποιημένη και μη ισότροπα διευθετημένη πολυμερική μήτρα.



Εικόνα 1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) αρχικού υλικού αναφοράς.

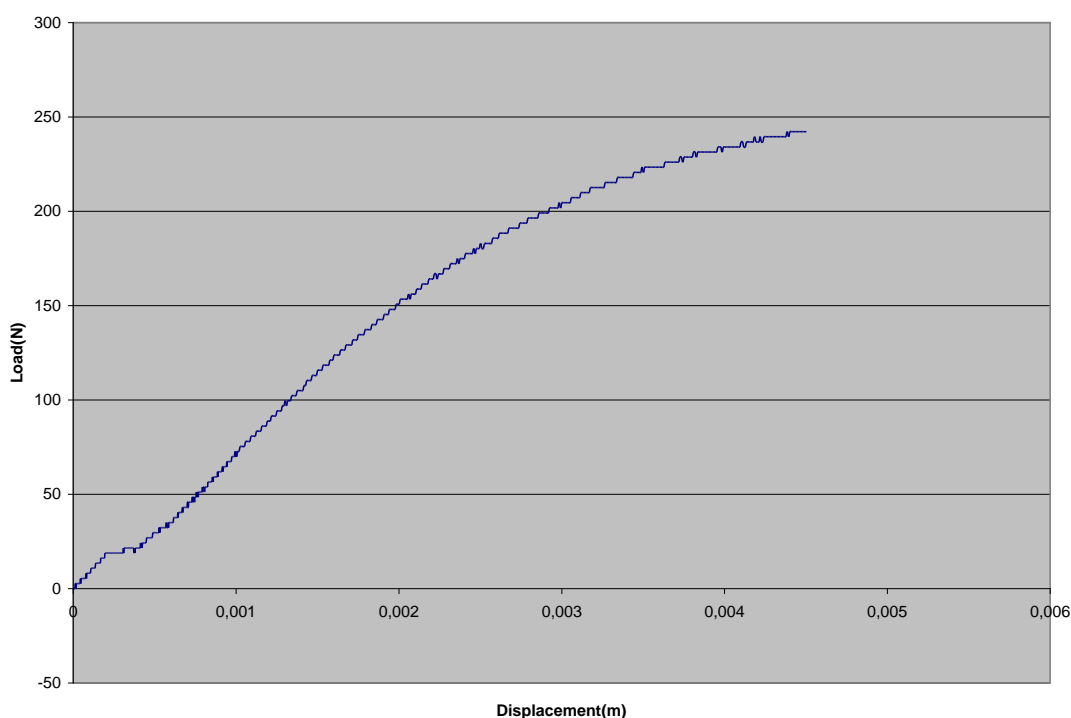


Εικόνα 2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) αρχικού υλικού αναφοράς.

Η περιθλασιμετρία ακτίνων X επειβεβαιώνει την παραπάνω παρατήρηση μέσω της ταυτοποίησης κυρίαρχα μιας πολυμερικής αμορφοποιημένης μητρικής φάσης με μία ισχυρά διευρυμένη κορυφή ταυτοποίησης στο ακτινοδιάγραμμα, μέσα στην οποία μέσω αργότερων ρυθμών σάρωσης φαίνεται να εσωκλείονται κορυφές ταυτοποίησης ίδιας φάσης με μικρότερο εύρος διακύμανσης γωνιών (overlapping) και οι οποίες αντιστοιχούν στο μικρό κλάσμα όγκου αραιά διευθετημένων κρυσταλλικών περιοχών.

Σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισιμότητα στην καμπτική καταπόνηση του αρχικού υλικού, αυτό φαίνεται για σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min να παρουσιάζει επαναλήψιμα μέγιστη

φόρτιση 240N και μετατόπιση τη στιγμή της θραύσης 0,0045 m.

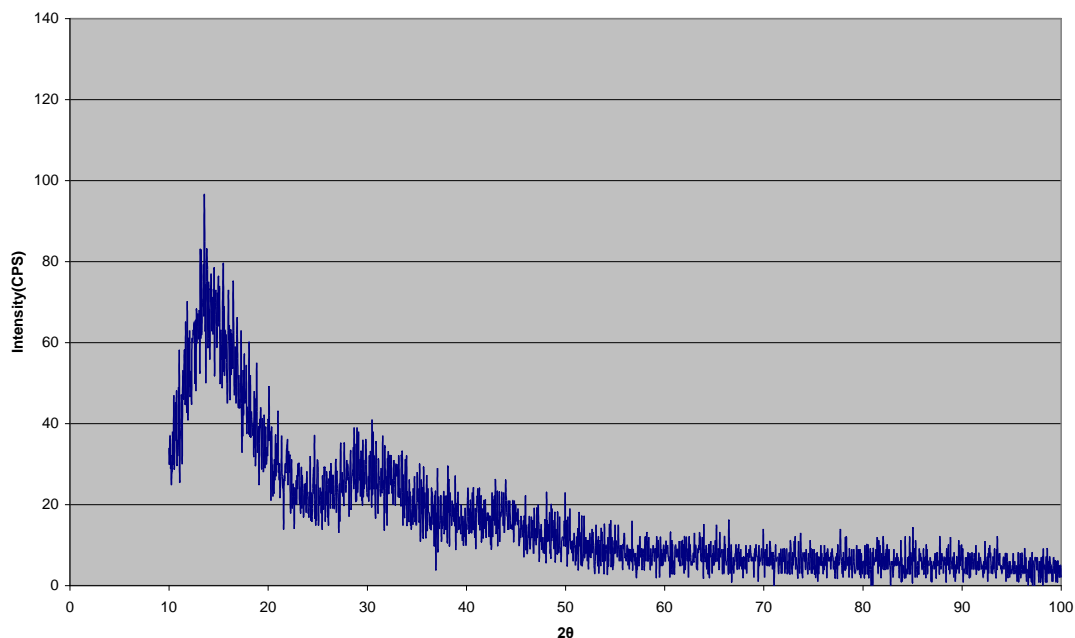


Διαγραμματική απεικόνιση μέγιστης φόρτισης συναρτήσει της μετατόπισης πριν τη θραύση σε καμπτική καταπόνηση του αρχικού υλικού αναφοράς PMMA.

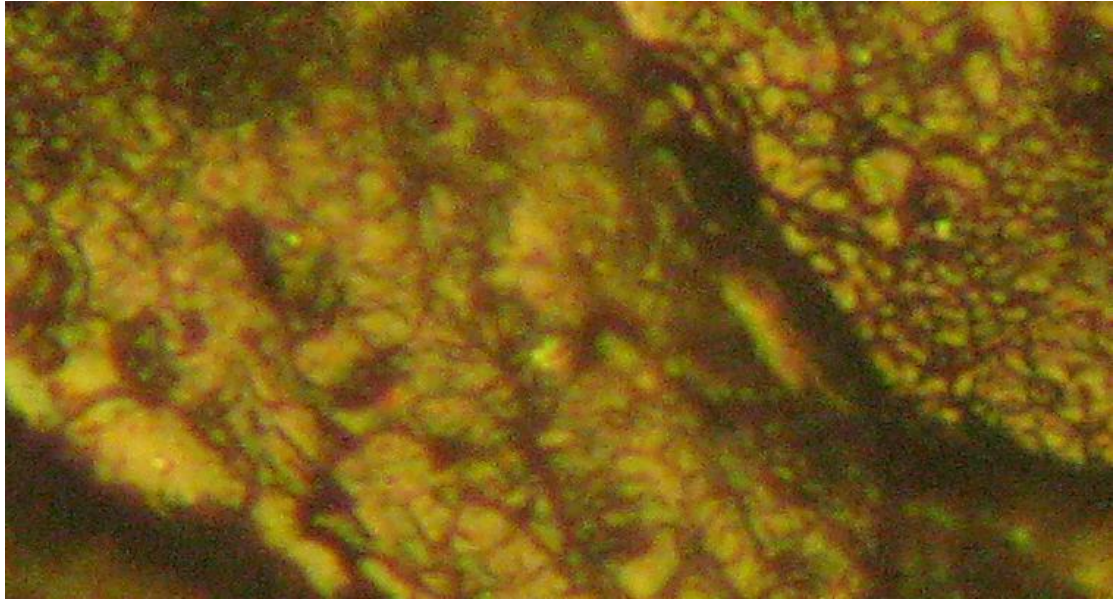
Το ημικρυσταλλικό αυτό πολυμερικό υλικό αναφοράς κατά τη διαδικασία της υποβολής του σε κάμψη παρουσιάζει διαφορετικό ρυθμό παραμορφωσιμότητας (διακυμαινόμενο συντελεστή ενδοτράχυνσης) μεταξύ εφελκόμενης και θλιβόμενης ίνας. Η επιβολή τόσο θλιπτικού όσο και εφελκυστικού πεδίου τάσεων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της μήτρας και στην επαναδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων σε προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης. Το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών μειώνεται μέσω της αύξησης της τάσης φόρτισης με αποτέλεσμα να καταλήγουμε στην εμφάνιση κρυσταλλικής πολυμερικής μάζας τόσο στην εφελκόμενη όσο και



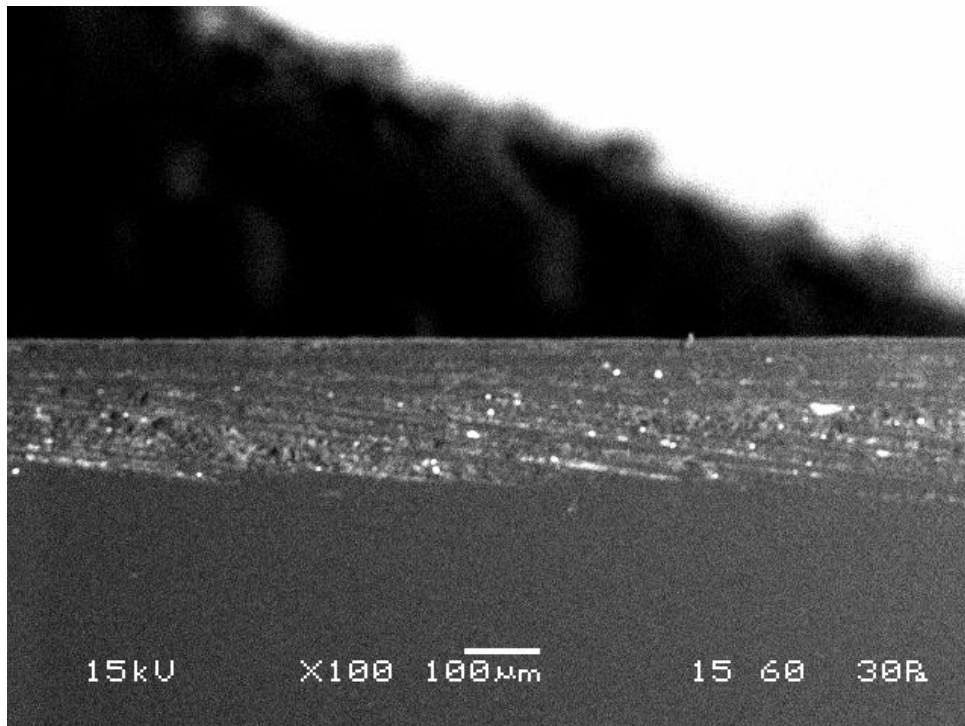
στη θλιβόμενη περιοχή με διαφορετικό όμως βαθμό κρυστάλλωσης.



Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου θλιπτικών και εφελκυστικών τάσεων κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού αναφοράς.

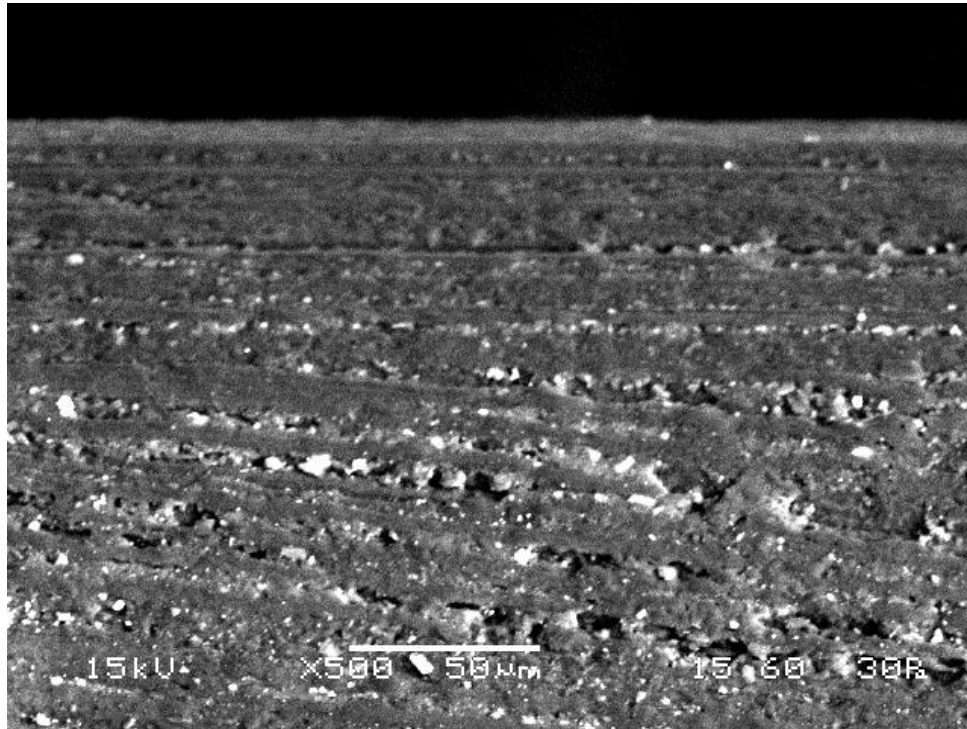


Οπτική Μικροσκοπία υλικού αναφοράς PMMA που έχει υποστεί καμπτική καταπόνηση και παρουσιάζει αύξηση της κρυσταλλικότητας αλλά και πολλαπλά εναρκτήρια σημεία μικρορωγματώσεων μεταξύ ζωνών διατμητικής ολίσθησης σε θλιβόμενη και εφελκυσμένη περιοχή.

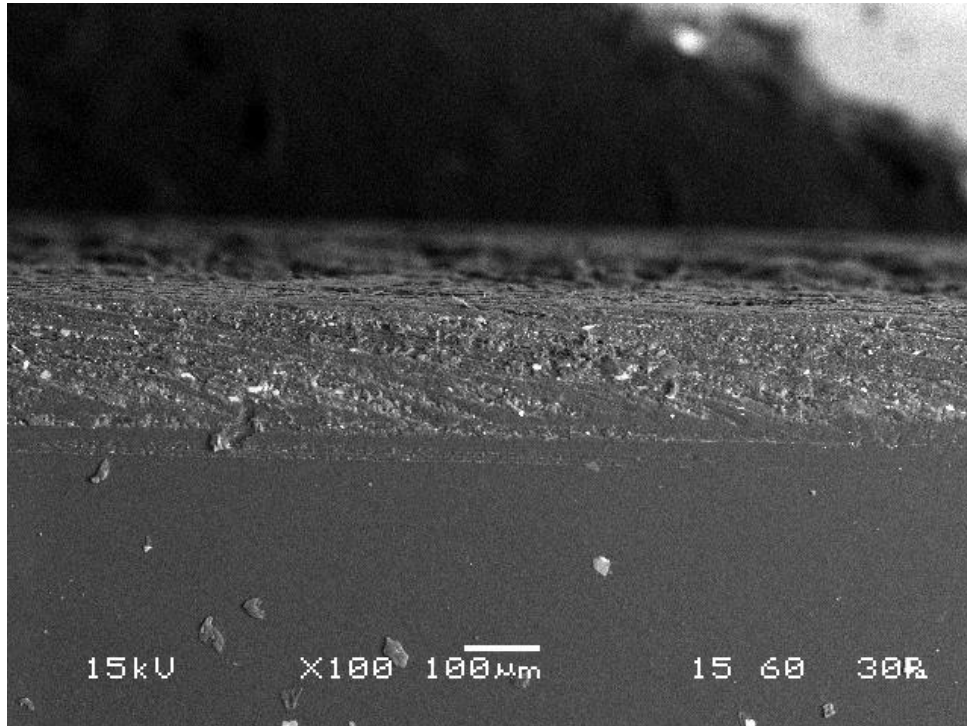


Εικόνα 3. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πιεσοκεδαζόμενων

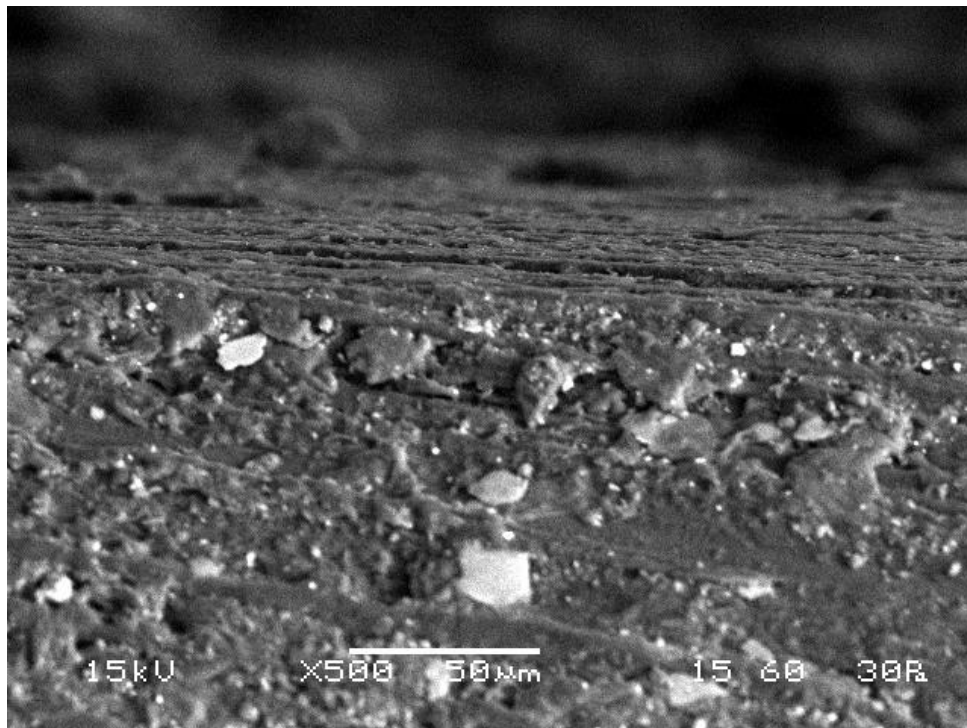
ηλεκτρονίων (X100) εφελκυσμένης περιοχής υλικού αναφοράς ύστερα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .



Εικόνα 4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυσμένης ίνας υλικού αναφοράς ύστερα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .



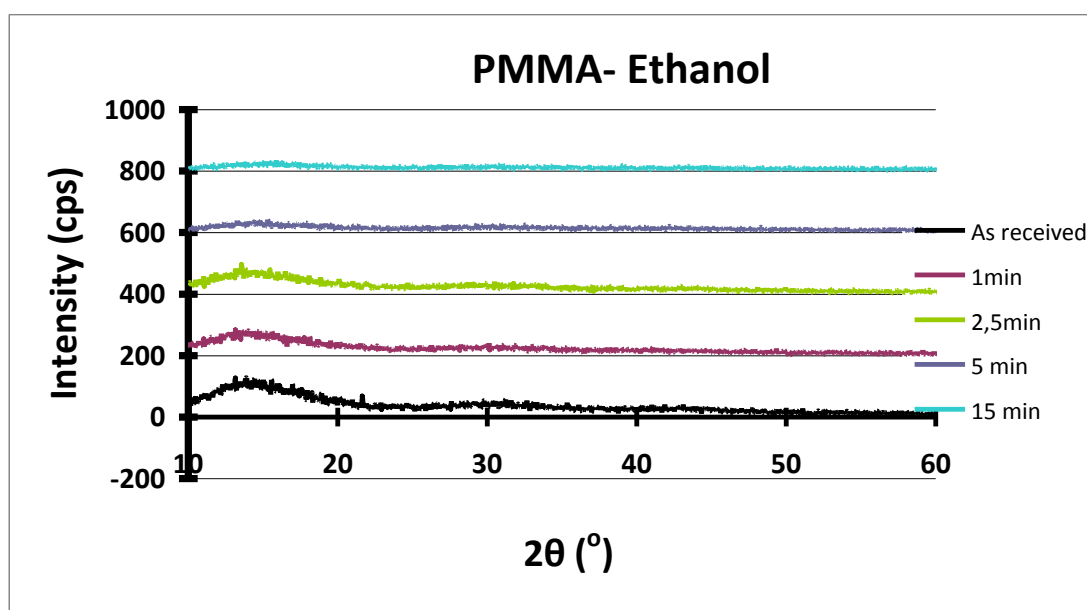
Εικόνα 5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) θλιβόμενης ίνας υλικού αναφοράς ύστερα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .



Εικόνα 6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων

ηλεκτρονίων (X500) θλιβόμενης περιοχής υλικού αναφοράς ύστερα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min.

Σε ότι αφορά την επίδραση της αιθανόλης στην ημικρυσταλλική πολυμερική μήτρα έχουμε να αναφέρουμε ότι επιδίδει επιμερισμό και ετεροτροπία στη μηχανική και χημική διασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων που οδηγεί σε αποσυμπολυμερισμό και καταστροφή της διευθέτησης αυτών. Μικροδομικά επιβεβαιώνεται μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X η επαύξηση της αμορφοποίησης και η συνεπαγόμενη μείωση ως και μηδενισμός της συνεισφοράς των κρυσταλλικών περιοχών. Δηλαδή η παραμονή σε αιθανόλη ακόμη και για αμελητέα χρονικά διαστήματα της τάξης του 1 min οδηγεί αποδεδειγμένα στην καταστροφή των αραιά διατεταγμένων περιοχών που χαρακτηρίζονται από σχετική περιεκτικότητα και οδηγεί σταδιακά στην πλήρη αμορφοποίηση και ομοιογένεια της μήτρας.



Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας X (XRD) όπου ταυτοποιείται η

μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην πλήρως άμορφη πολυμερική μητρική φάση μέσω της αύξησης του χρόνου εμβάπτισης του υλικού αναφοράς σε αιθανόλη.

Επιπρόσθετα σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισσιμότητα σε κάμψη του PMMA, όταν αυτό έχει υποστεί εμβάπτιση σε αιθανόλη, αποδεικνύεται να μειώνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο χημικό περιβάλλον. Αυτή η μείωση της αντοχής σε κάμψη όπως θα δειχτεί αργότερα οφείλεται στη χημική και μηχανική μερική αποσύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων και στην ετεροτροπία του προσανατολισμού κατά την αναδιευθέτησή τους.

## 6.2 Δομικός χαρακτηρισμός και μηχανική απόκριση Πολυμεθακρυλικού Μεθυλεστέρα ύστερα από εμβάπτιση σε χημικό περιβάλλον αιθανόλης.

### 6.2.1 Χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 1min.

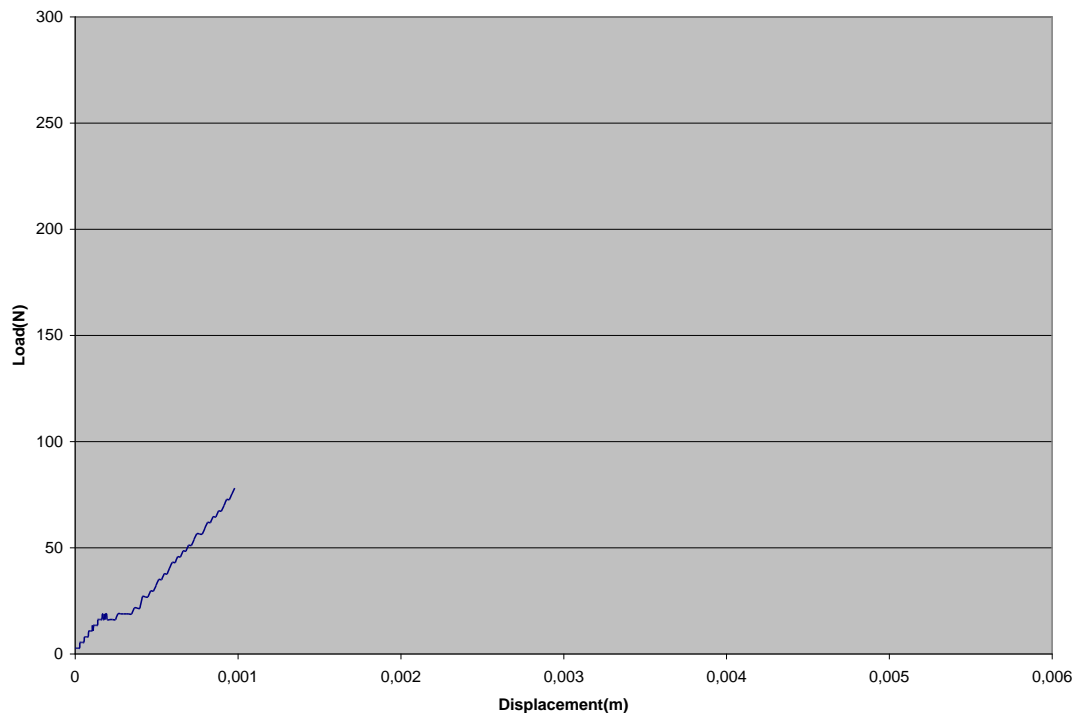
Μέσω των τεχνικών Οπτικής Μικροσκοπίας, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ταυτοποιήθηκε η δομή του PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση αυτού σε αιθανόλη και χρόνο παραμονής για 1 min.

Μικρογραφικά αποδεικνύεται ότι στο PMMA που έχει υποστεί χημική επίδραση από διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 1 min το κλάσμα όγκου της αμορφοποιημένης

πολυμερικής μήτρας είναι αυξημένο συγκριτικά με το αρχικό υλικό. Αντίστοιχα η ποσοστιαία συμμετοχή των κρυσταλλικών περιοχών μειώνεται και αυξάνεται η ετερογένεια της διασποράς τους. Συνολικά το πολυμερικό υλικό αποτελείται από μία άμορφη μήτρα με αραιά και ετερότροπα διατεταγμένες τις πολυμερικές αλυσίδες, η οποία συνεχίζει να χαρακτηρίζεται από την ετερογενή διασπορά εξαιρετικά περιορισμένου κλάσματος όγκου υπομικροσκοπικών περιοχών κρυσταλλικής φύσης. Από τη μέθοδο της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης σε εικόνα πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και διαρκώς αυξανόμενη μεγέθυνση επιβεβαιώνεται η συνεισφορά πολύ περιορισμένου ποσοστού μικροκρυσταλλικών περιοχών με ετερογενή διασπορά και ετερότροπο προσανατολισμό μέσα στην εκτεταμένα αμορφοποιημένη και μη ισότροπα διευθετημένη πολυμερική μήτρα.

Σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισιμότητα στην καμπτική καταπόνηση, του αρχικού υλικού ύστερα από την εμφάνισή του σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 1 min, υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min χαρακτηρίζεται επαναλήψιμα από μέγιστη φόρτιση 80N και μετατόπιση τη στιγμή της θραύσης 0,00098 m.



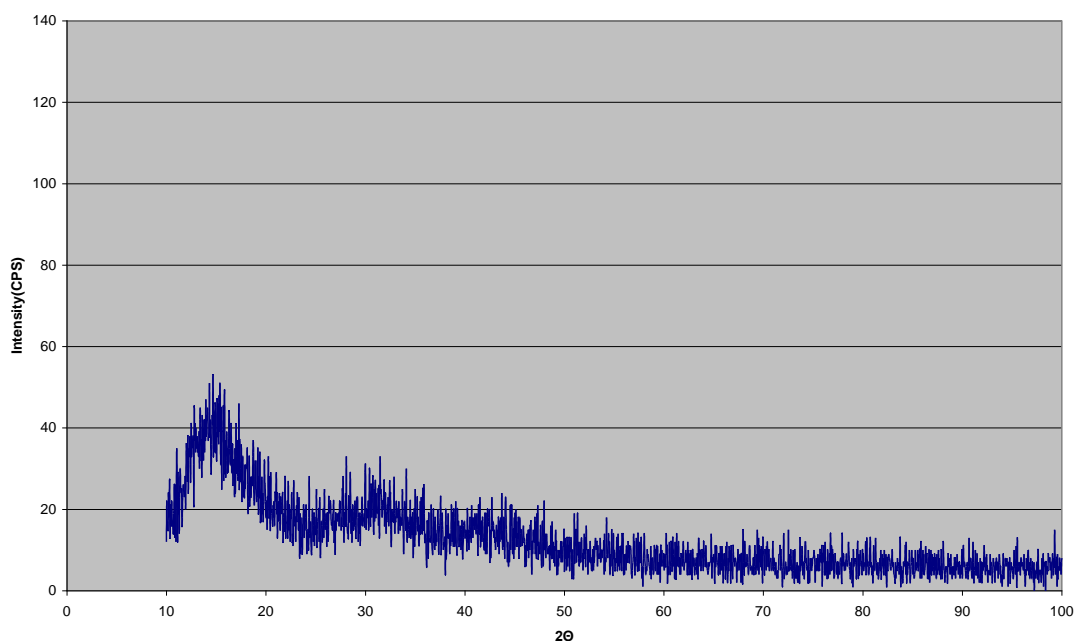


Διαγραμματική απεικόνιση μέγιστης φόρτισης συναρτήσει της μετατόπισης πριν τη θραύση σε καμπτική καταπόνηση του πολυμερικού υλικού PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 1 min.

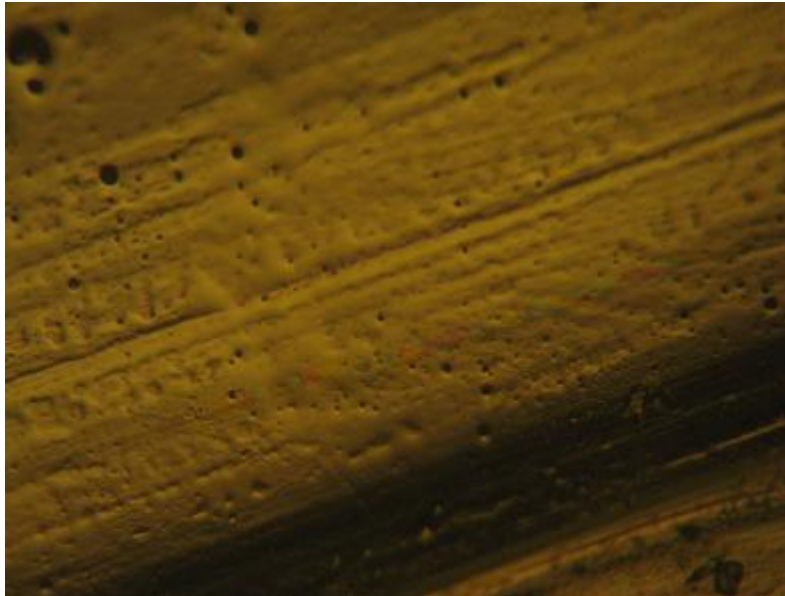
Το ημικρυσταλλικό αυτό πολυμερικό υλικό που έχει υποστεί εμβάπτιση και χημική επιρροή σε διάλυμα αιθανόλης για 1 min, παρουσιάζει και πάλι κατά τη διαδικασία της υποβολής του σε κάμψη διαφορετικό ρυθμό παραμορφωσιμότητας (διακυμαινόμενο συντελεστή ενδοτράχυνσης) μεταξύ εφελκυστικής και θλιβόμενης περιοχής. Η επιβολή τόσο θλιπτικού όσο και εφελκυστικού πεδίου τάσεων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της μήτρας και στην επαναδιθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων σε προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης. Όμως το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών είναι προσαυξημένο λόγω της επίδρασης της αιθανόλης στη χημικομηχανική αποσύνδεση και αποδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι μέσω της



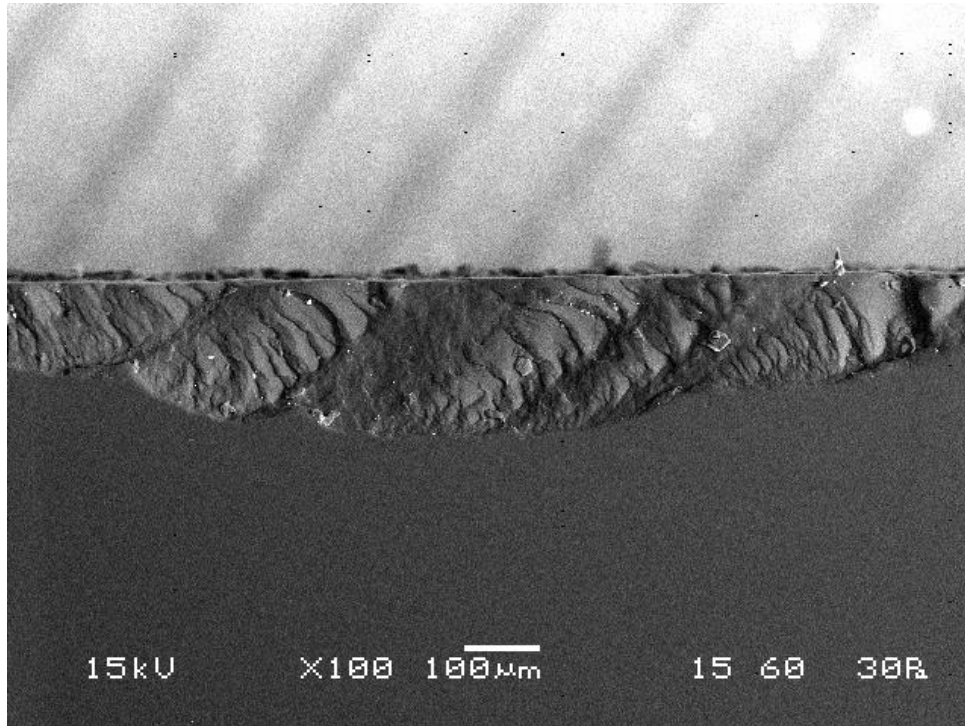
αύξησης της τάσης φόρτισης κατά τη διάρκεια της καμπτικής καταπόνησης και της ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης μεταξύ των ζωνών παραμόρφωσης καταλήγουμε στην εμφάνιση κρυσταλλικής πολυμερικής μάζας τόσο στην εφελκυσόμενη όσο και στη θλιβόμενη περιοχή με διαφορετική όμως ένταση κρυστάλλωσης. Είναι κατανοητό πως ο βαθμός κρυσταλλικότητας της πολυμερικής μήτρας που έχει υποστεί καμπτική καταπόνηση ύστερα από χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη είναι μικρότερος από αυτόν του αρχικού υλικού αναφοράς ύστερα από την επιβολή αντίστοιχου πεδίου τάσεων χωρίς όμως την επίδραση χημικού μέσου.



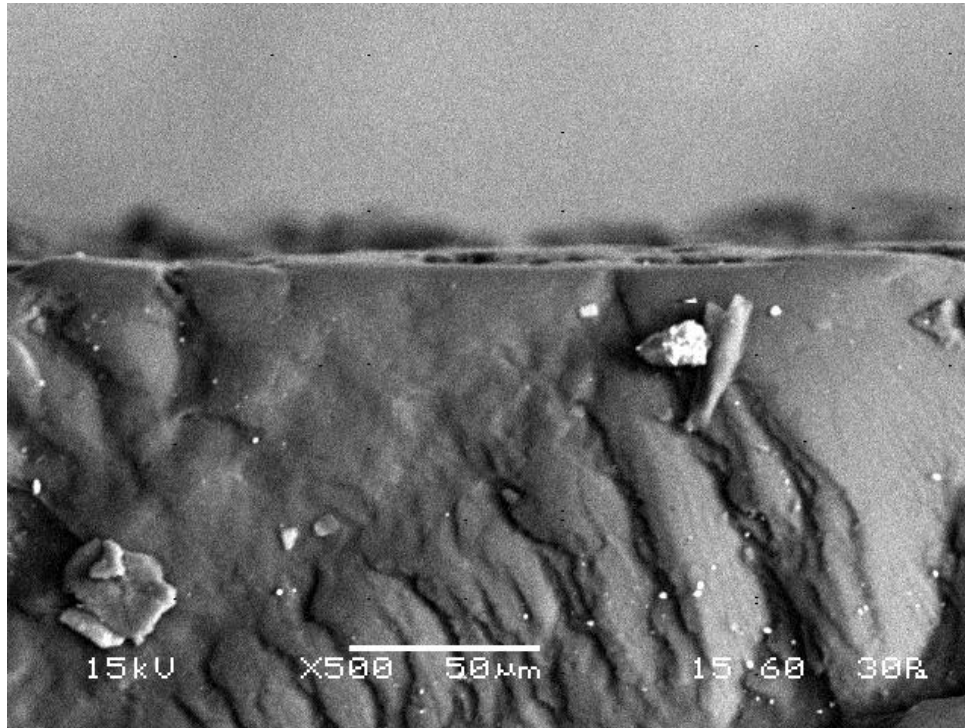
Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου θλιπτικών και εφελκυστικών τάσεων κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 1 min.



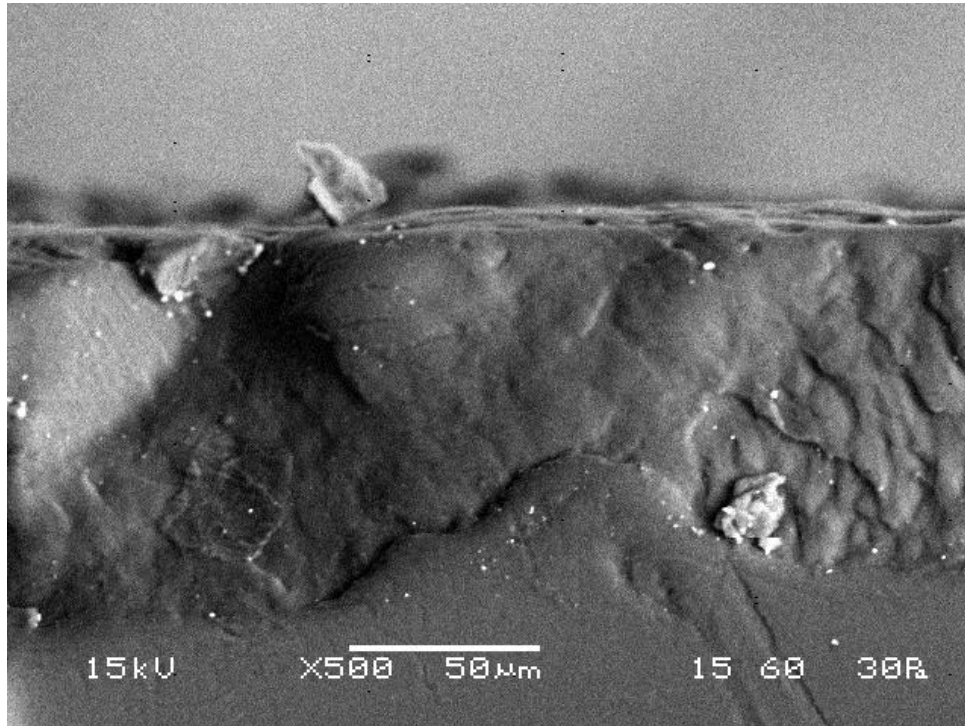
Οπτική Μικροσκοπία υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 1 min που έχει υποστεί καμπτική καταπόνηση και παρουσιάζει αύξηση της κρυσταλλικότητας αλλά και πολλαπλά εναρκτήρια σημεία μικρορωγματώσεων μεταξύ ζωνών διατμητικής ολίσθησης σε θλιβόμενη και εφελκυσμένη περιοχή.



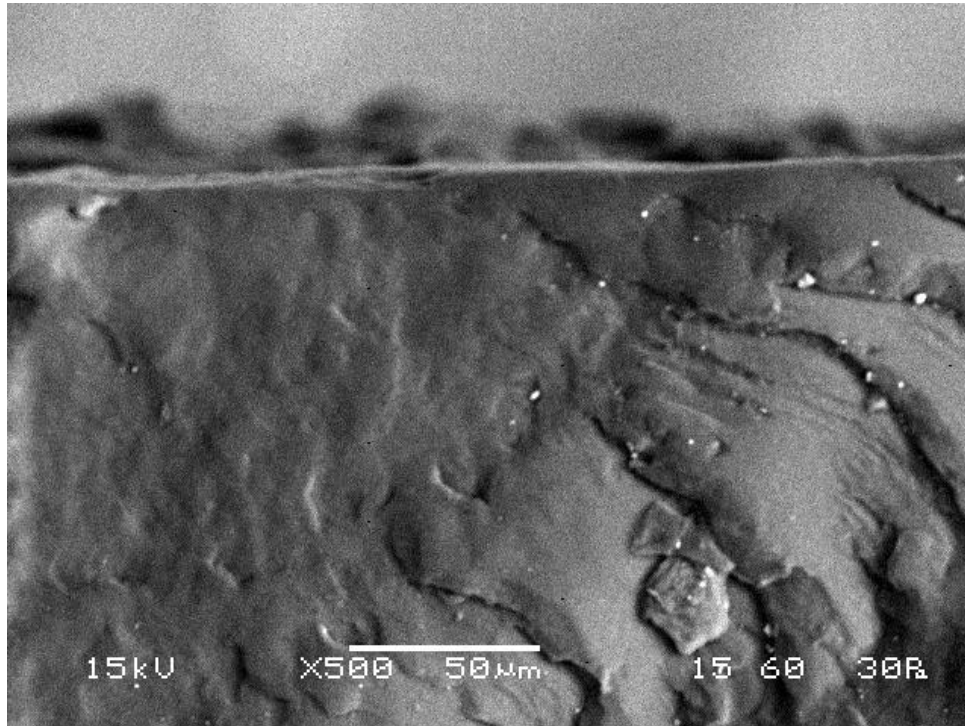
Εικόνα 7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πρισσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) εφελκυσμένης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 1 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min.



Εικόνα 8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πρισσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 1 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι ευδιάκριτες οι ζώνες διατμητικής ολίσθησης που χαρακτηρίζονται από έναρξη και διάδοση ρωγματώσεων (river patterns) κατά 45° ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.



Εικόνα 9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πλισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυσμένης ίνας υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 1 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .



Εικόνα 10. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πλισκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 1 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .

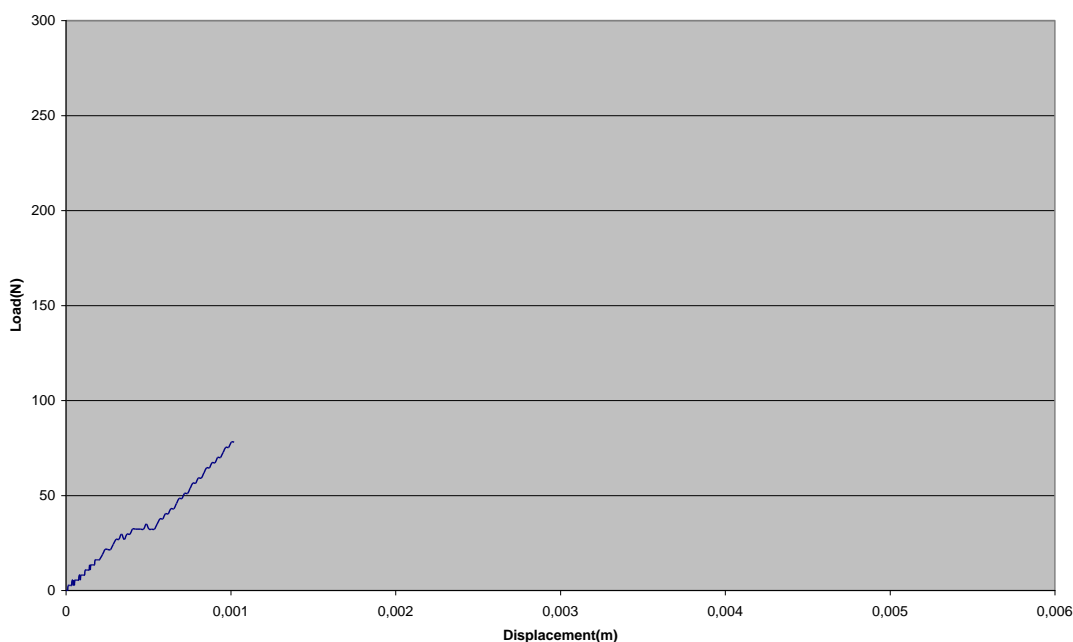
#### 6.2.2 Χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 2.5min.

Μέσω των τεχνικών Οπτικής Μικροσκοπίας, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ταυτοποιήθηκε η δομή του PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση αυτού σε αιθανόλη και χρόνο παραμονής για 2.5 min.

Μικρογραφικά αποδεικνύεται ότι στο PMMA που έχει υποστεί χημική επίδραση από διάλυμα αιθανόλης για χρονική

διάρκεια 2.5 min η ποσοστιαία συμμετοχή της αμορφοποιημένης πολυμερικής μήτρας είναι σχεδόν ολοκληρωτική συγκριτικά με το αρχικό υλικό. Αντίθετα το κλάσμα όγκου των κρυσταλλικών περιοχών είναι εξαιρετικά μειωμένο με εντελώς ετερογενή διασπορά. Συμπερασματικά το πολυμερικό υλικό αποτελείται κυρίως από άμορφη μήτρα με αραιά και ετερότροπα διευθετημένες τις πολυμερικές αλυσίδες κλάσματος με αμελητέα ποσοστιαία συμμετοχή υπομικροσκοπικών περιοχών κρυσταλλικής φύσης.

Σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισσιμότητα στην καμπτική καταπόνηση, του αρχικού υλικού ύστερα από την εμφάνισή του σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 2.5 min, υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min χαρακτηρίζεται επαναλήψιμα από μέγιστη φόρτιση 75N και μετατόπιση τη στιγμή της θραύσης 0,00097m.

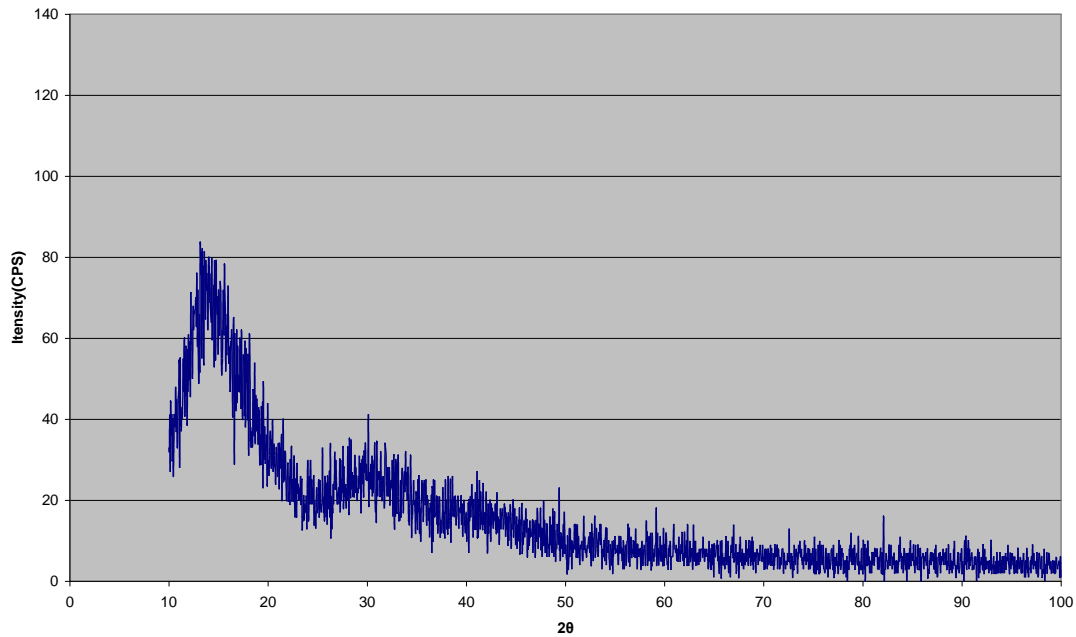


Διαγραμματική απεικόνιση μέγιστης φόρτισης συναρτήσει της μετατόπισης πριν τη θραύση σε καμπτική καταπόνηση του

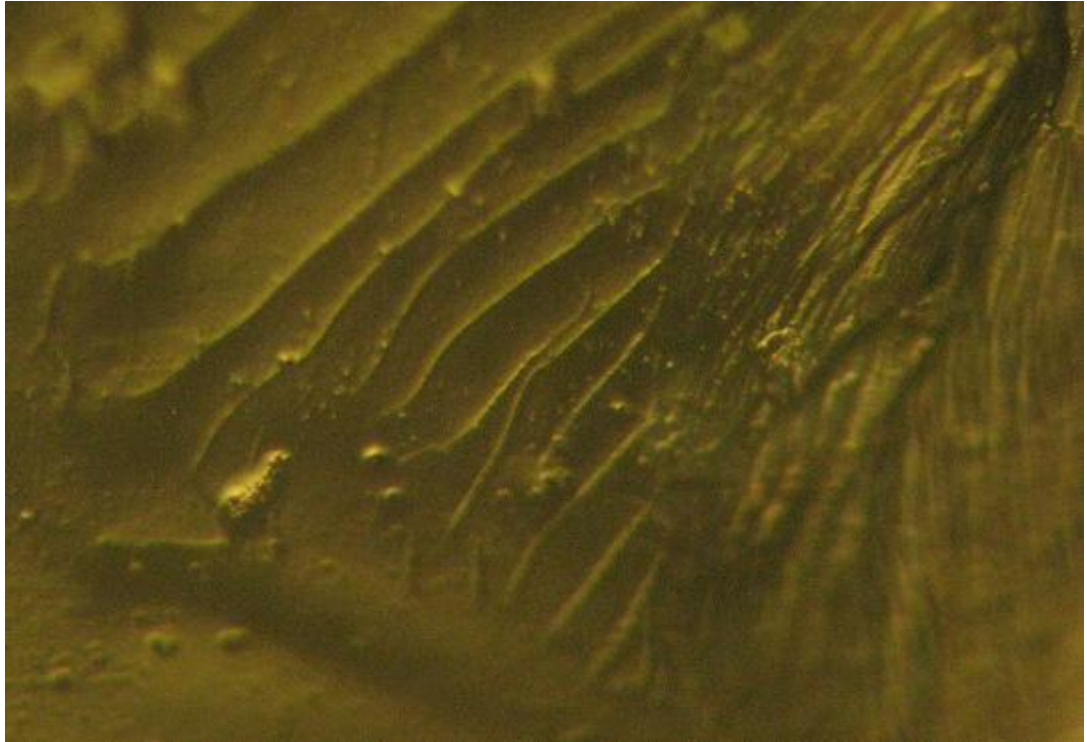
πολυμερικού υλικού PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 2.5 min.

Το ημικρυσταλλικό αυτό πολυμερικό υλικό που έχει υποστεί εμβάπτιση και χημική επιρροή σε διάλυμα αιθανόλης για 2.5 min, παρουσιάζει και πάλι κατά τη διαδικασία της υποβολής του σε κάμψη διαφορετικό ρυθμό παραμορφωσιμότητας (διακυμαινόμενο συντελεστή ενδοτράχυνσης) μεταξύ εφελκυστικής και θλιβόμενης περιοχής. Η επιβολή τόσο θλιπτικού όσο και εφελκυστικού πεδίου τάσεων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της μήτρας και στην επαναδιεθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων σε προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης. Όμως το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών είναι εμφανώς προσαυξημένο λόγω της επίδρασης της αιθανόλης στη χημικομηχανική αποσύνδεση και αποδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι μέσω της αύξησης της τάσης φόρτισης κατά τη διάρκεια της καμπτικής καταπόνησης και της ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης μεταξύ των ζωνών παραμόρφωσης καταλήγουμε στην εμφάνιση κρυσταλλικής πολυμερικής μάζας τόσο στην εφελκυστική όσο και στη θλιβόμενη ίνα με διαφορετική όμως ένταση κρυστάλλωσης.

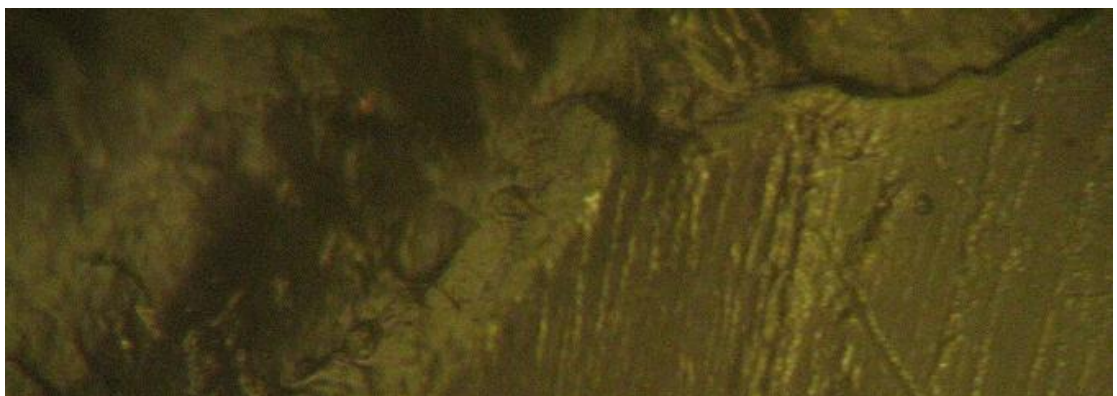




Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου θλιπτικών και εφελκυστικών τάσεων κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min.

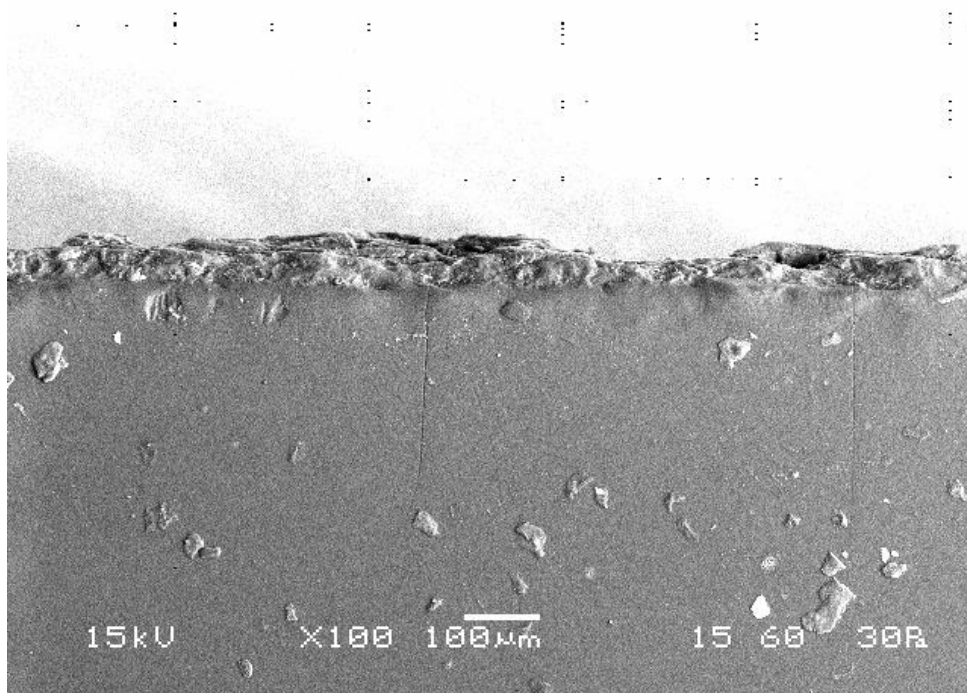


Οπτική Μικροσκοπία σε κάθετη τομή υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min που έχει υποστεί καμπτική καταπόνηση και παρουσιάζει αύξηση της κρυσταλλικότητας αλλά και πολλαπλά εναρκτήρια σημεία και μονοπάτια διάδοσης μικρορωγματώσεων (river patterns) μεταξύ σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης.

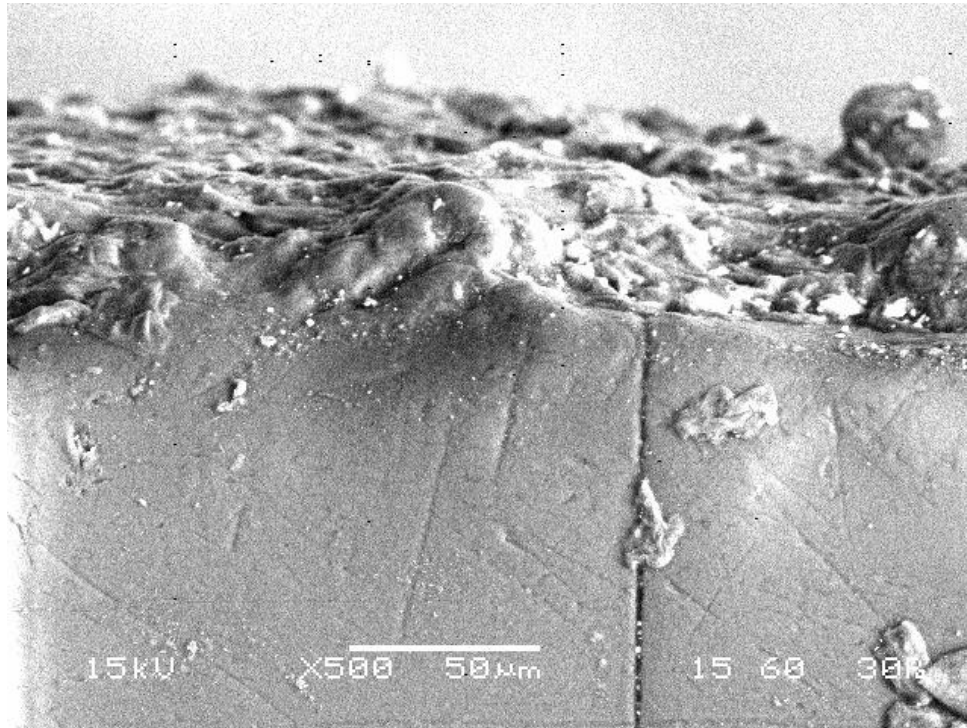


Οπτική Μικροσκοπία σε θλιβόμενη ίνα υλικού PMMA ύστερα από

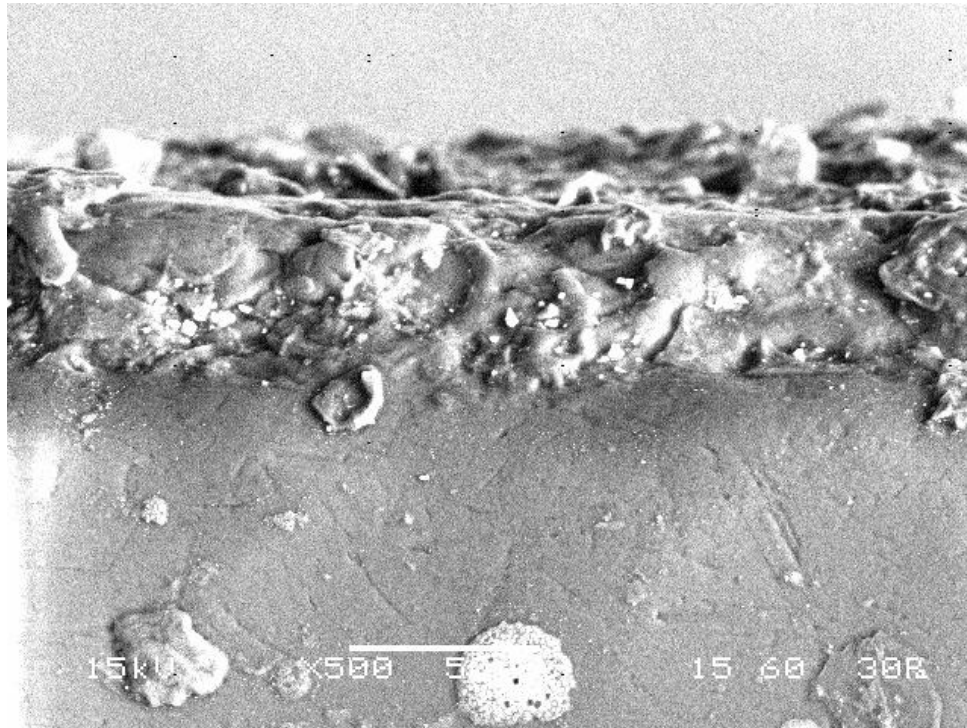
χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min όπου διακρίνονται τα σκαλοπάτια μικροδιατμητικής ολίσθησης αναπτυσσόμενες κατά 45° γωνία και το δίκτυο των εγκάρσιων μικρορωγματώσεων πλευρικά των κυρτώσεων.



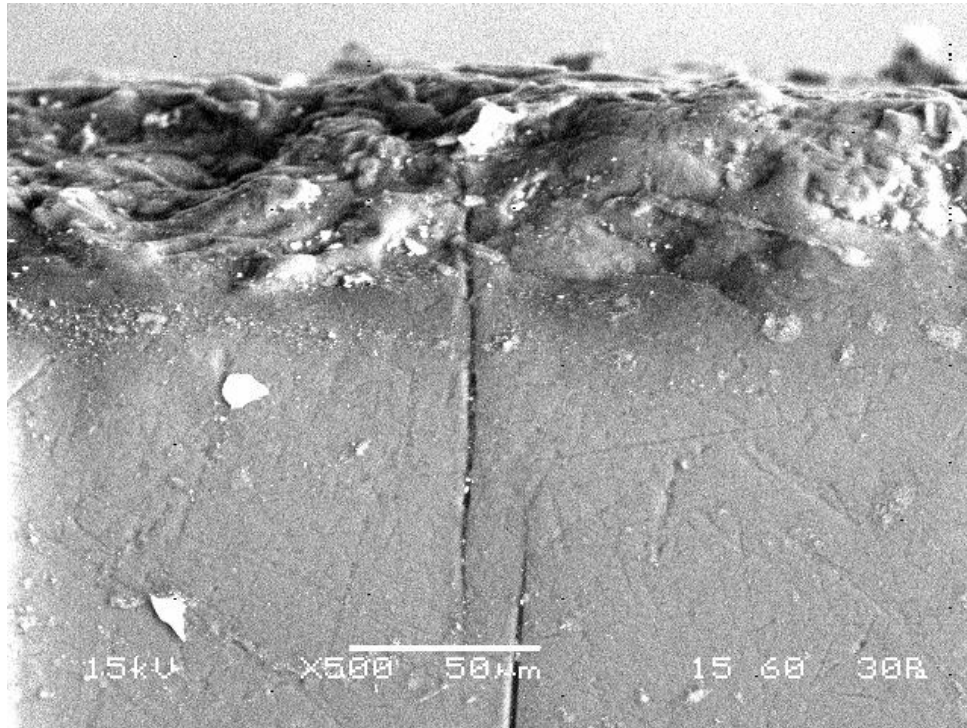
Εικόνα 11. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) εφελκυσόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .



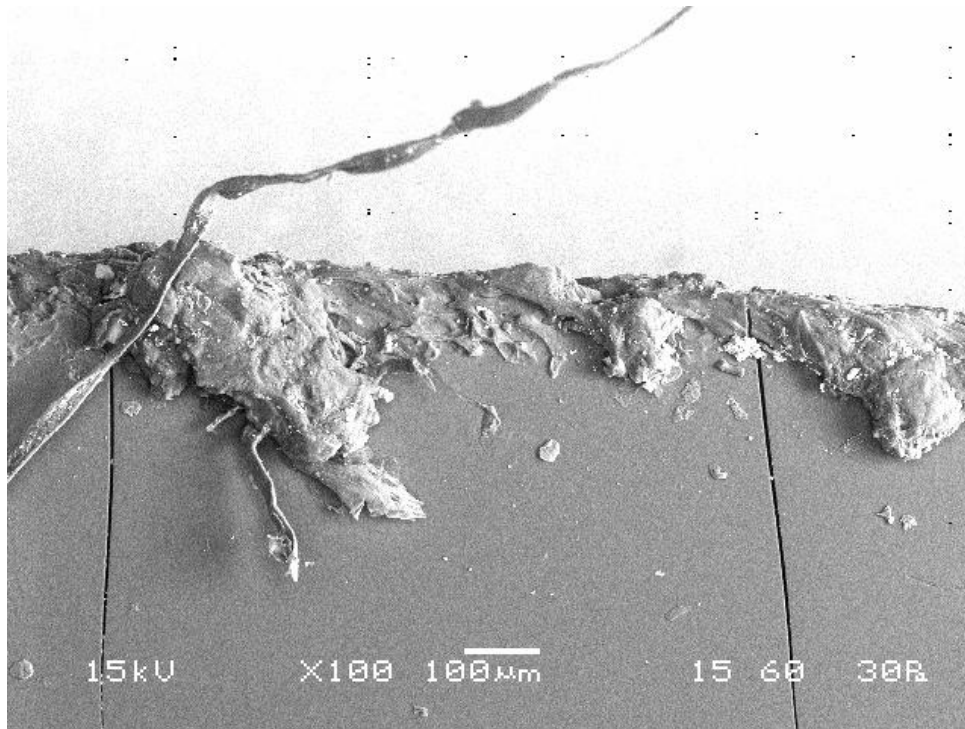
Εικόνα 12. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρψης πρισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων κυρτώσεων που οδηγεί σε αποκόλληση υλικού (delamination) και στην ανάπτυξη κάθετου συστήματος μικρορωγματώσεων ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.



Εικόνα 13. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρψης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκούμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων κυρτώσεων που οδηγεί σε σταδιακή αποκόλληση υλικού (delamination) προκαλούμενο από το επιφανειακά αναπτυσσόμενο βαθμωτό πεδίο σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης κατά 45° ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.

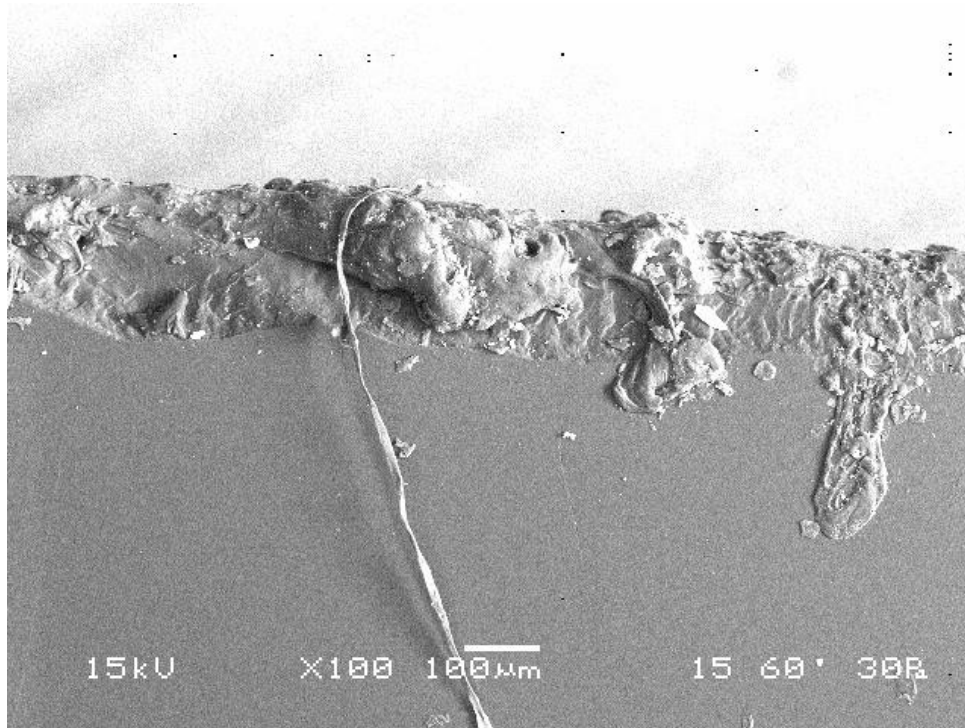


Εικόνα 14. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πλισοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων διατμητικών κυρτώσεων που οδηγεί σε σταδιακή αποκόλληση υλικού (delamination) και το έντονο επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο.



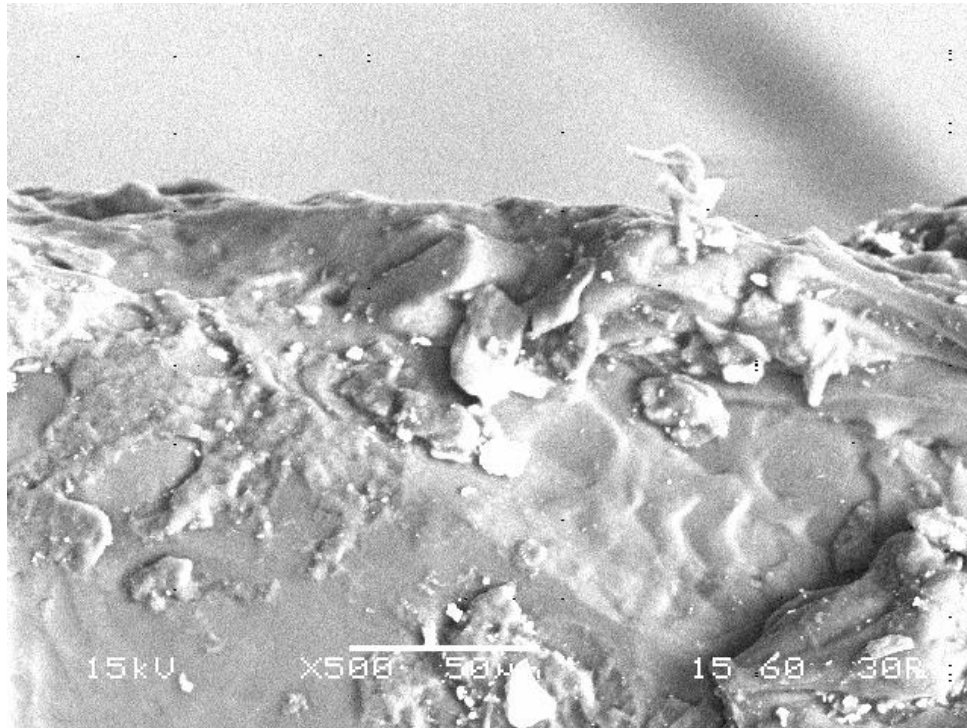
Εικόνα 15. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Παρατηρείται ισχυρή αποκόλληση υλικού κατά τη διεύθυνση των σκαλοπατιών διατμητικής ολίσθησης.



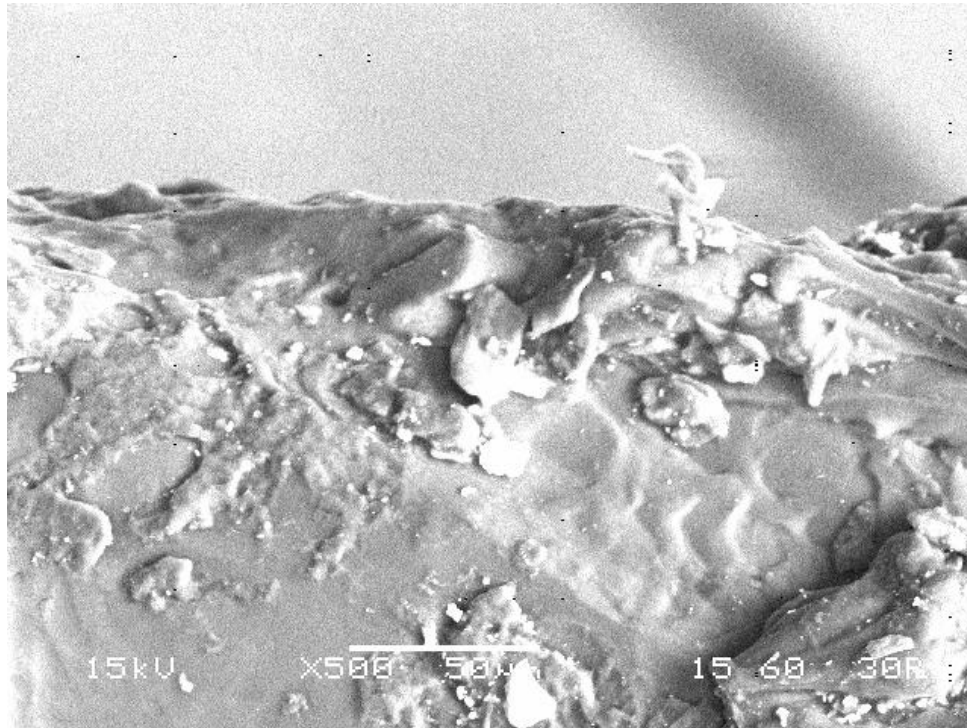


Εικόνα 16. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι εμφανής η συνεισφορά μικροζωνώδους ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης στα επιφανειακά στρώματα σε διεύθυνση 45 °.





Εικόνα 17. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρψης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min . Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων κυρτώσεων που οδηγεί σε σταδιακή αποκόλληση υλικού (delamination) προκαλούμενο από το επιφανειακά αναπτυσσόμενο βαθμωτό πεδίο σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης κατά 45° ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.



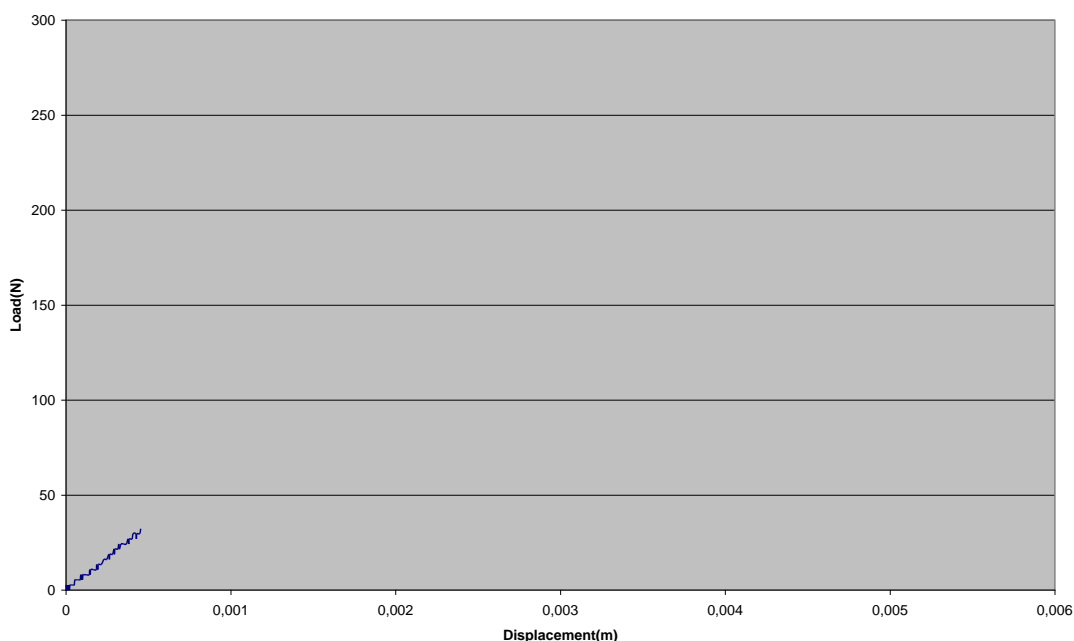
Εικόνα 18. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πλισκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι εμφανής η συνεισφορά μικροζωνώδους ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης στα επιφανειακά στρώματα.

### 6.2.3 Χημική εμβάπτιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 5min.

Μέσω των τεχνικών Οπτικής Μικροσκοπίας, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ ταυτοποιήθηκε η δομή του PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση

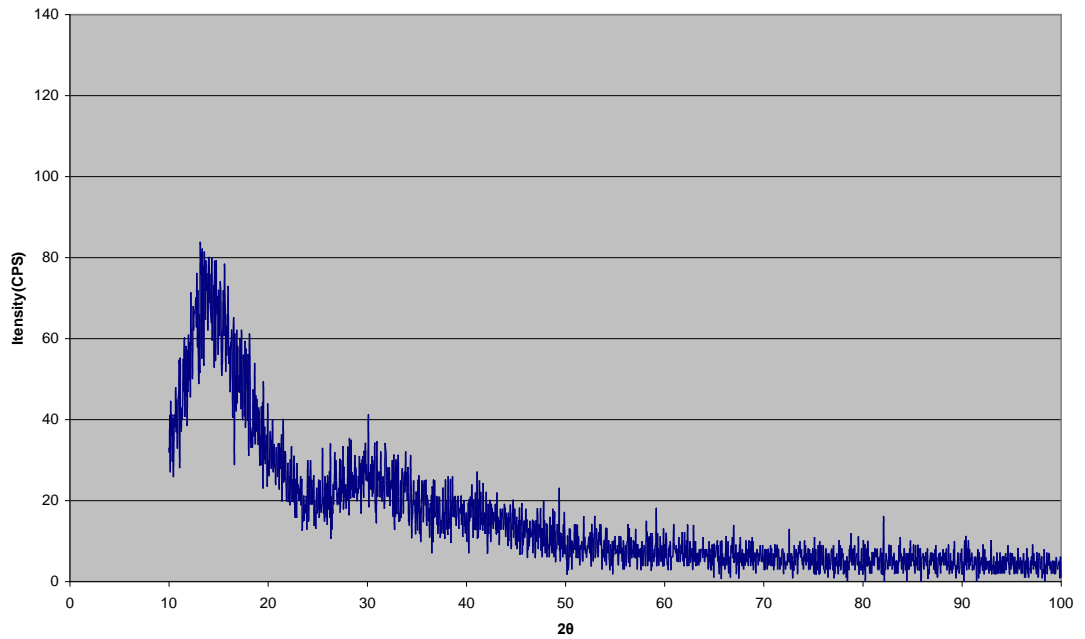
αυτού σε αιθανόλη και χρόνο παραμονής για 5 min.

Μικρογραφικά αποδεικνύεται ότι στο PMMA που έχει υποστεί χημική επίδραση από διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 5 min η ποσοστιαία αναλογία της αμορφοποιημένης πολυμερικής μήτρας είναι ολοκληρωτική συγκριτικά με το αρχικό υλικό και απουσιάζει πλήρως η συμμετοχή υπομικροσκοπικών κρυσταλλικών περιοχών. Σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισσιμότητα στην καμπτική καταπόνηση του αρχικού υλικού ύστερα από την εμβάπτιση του σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 5 min, υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min χαρακτηρίζεται επαναλήψιμα από μέγιστη φόρτιση 32N και μετατόπιση τη στιγμή της θραύσης 0,00045m.

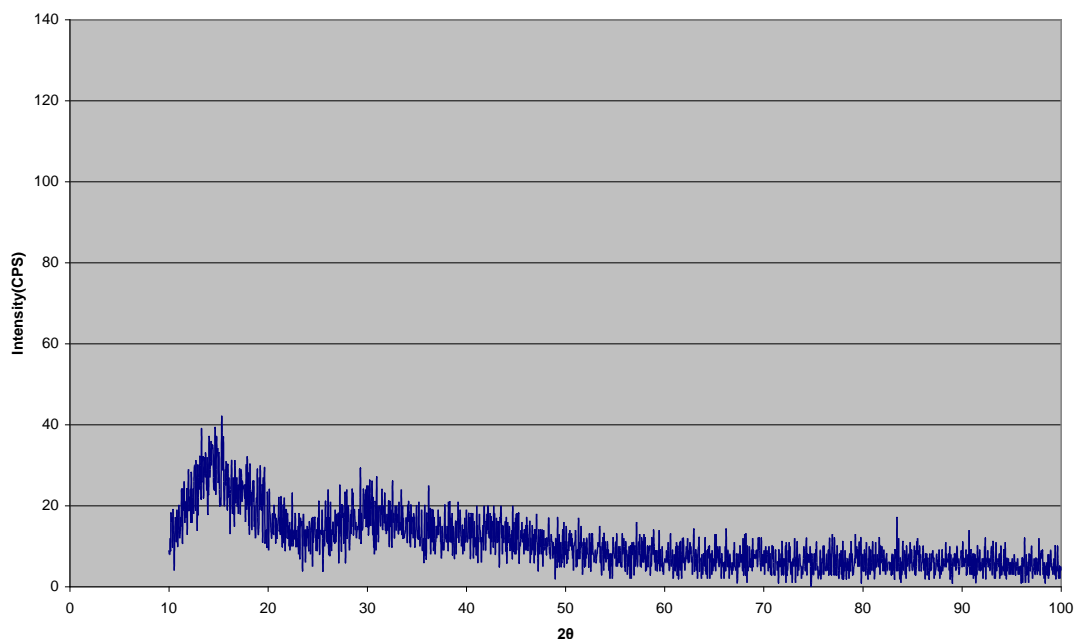


Διαγραμματική απεικόνιση μέγιστης φόρτισης συναρτήσεως της μετατόπισης πριν τη θραύση σε καμπτική καταπόνηση του πολυμερικού υλικού PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 5 min.

Το ημικρυσταλλικό αυτό πολυμερικό υλικό που έχει υποστεί εμβάπτιση και χημική επιρροή σε διάλυμα αιθανόλης για 5 min, παρουσιάζει και πάλι κατά τη διαδικασία της υποβολής του σε κάμψη διαφορετικό ρυθμό παραμορφωσιμότητας (διακυμαινόμενο συντελεστή ενδοτράχυνσης) μεταξύ εφελκυστικής και θλιβόμενης περιοχής. Η επιβολή τόσο θλιπτικού όσο και εφελκυστικού πεδίου τάσεων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της μήτρας και στην επαναδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων σε προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης. Όμως το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών είναι εμφανώς προσαυξημένο λόγω της επίδρασης της αιθανόλης στη χημικομηχανική αποσύνδεση και αποδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων για περισσότερο χρόνο εν συγκρίσει με το δοκίμιο PMMA που υπέστη χημική επίδραση αιθανόλης για 2.5min. Έτσι μέσω της αύξησης της τάσης φόρτισης κατά τη διάρκεια της καμπτικής καταπόνησης και της ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης μεταξύ των ζωνών παραμόρφωσης καταλήγουμε στην εμφάνιση κρυσταλλικής πολυμερικής μάζας τόσο στην εφελκυστική όσο και στη θλιβόμενη περιοχή με διαφορετική όμως ένταση κρυστάλλωσης.

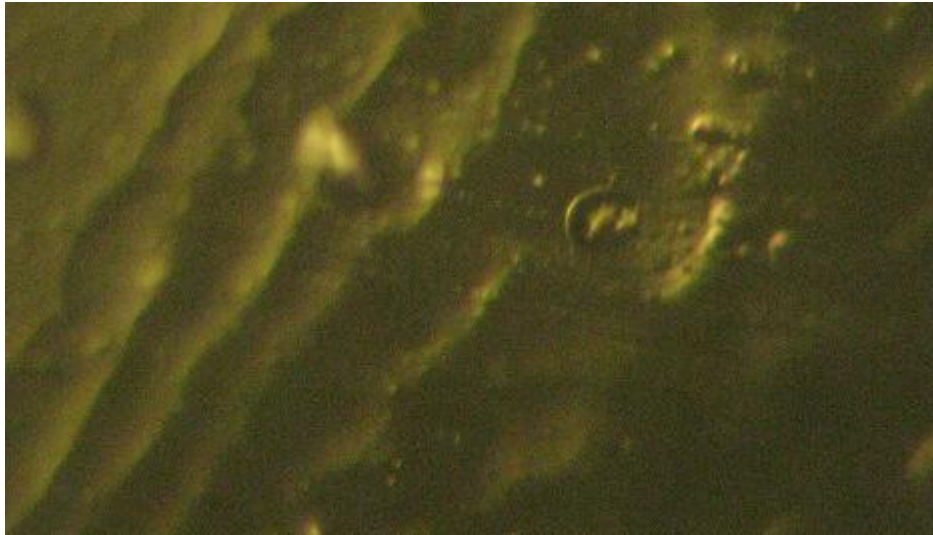


Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου εφελκυστικών τάσεων στην εφελκυσόμενη περιοχή κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min.

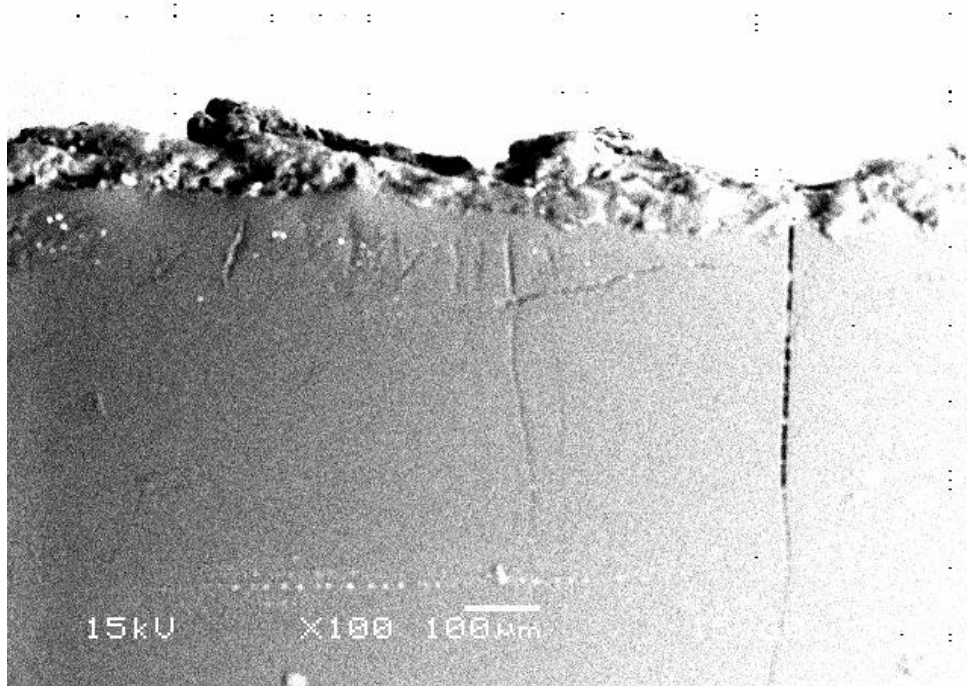


Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η

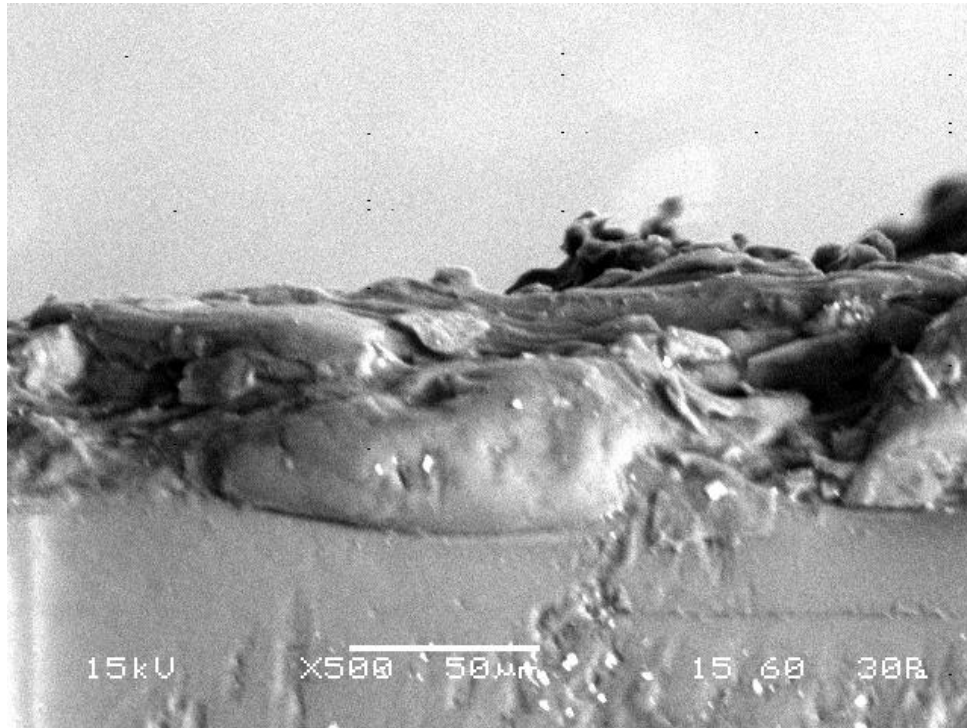
μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου θλιπτικών τάσεων στη θλιβόμενη ίνα κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min.



Οπτική Μικροσκοπία σε κάθετη τομή υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min που έχει υποστεί καμπτική καταπόνηση και παρουσιάζει αύξηση της κρυσταλλικότητας αλλά και πολλαπλά εναρκτήρια σημεία και μονοπάτια διάδοσης μικρορωγματώσεων πλευρικά του συστήματος σκαλοπατιών διατμητικής ολίσθησης.

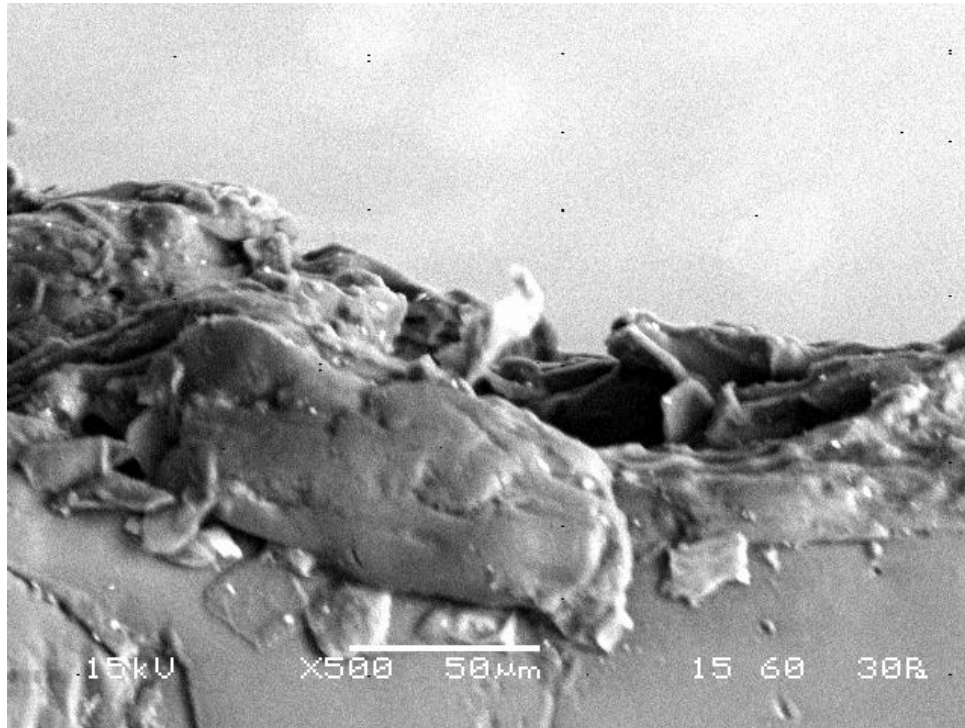


Εικόνα 19. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) εφελκυσμένης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min και καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .

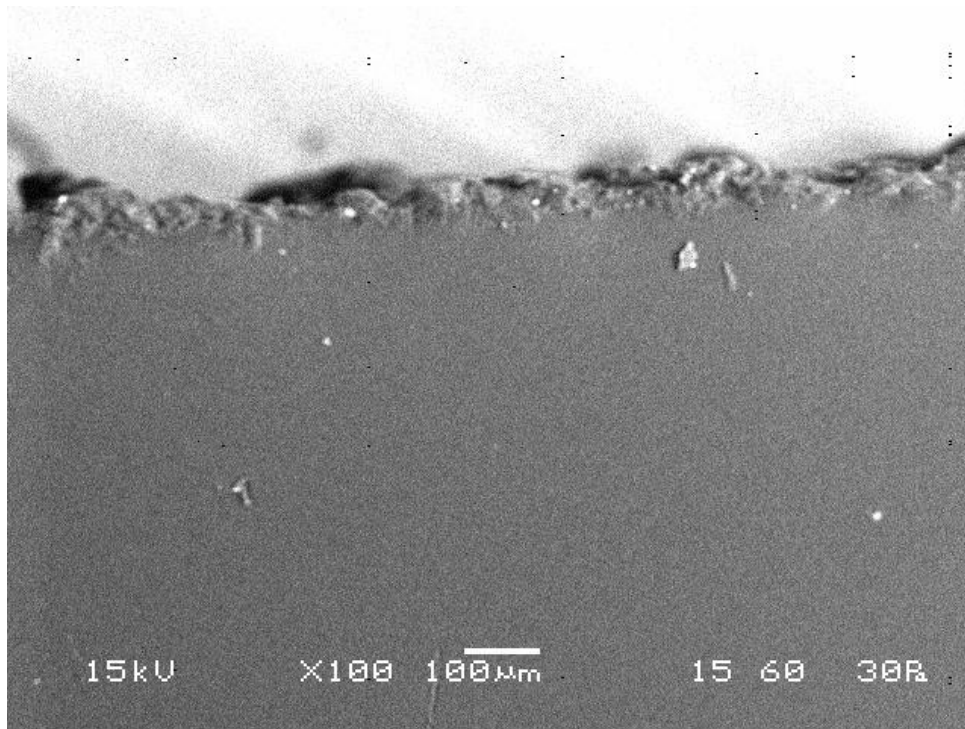


Εικόνα 20. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσηςπισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων διατμητικών κυρτώσεων που οδηγεί σε σταδιακή αποκόλληση υλικού (delamination), έντονο επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο και σύστημα μικρορωγματώσεων τύπου river pattern.

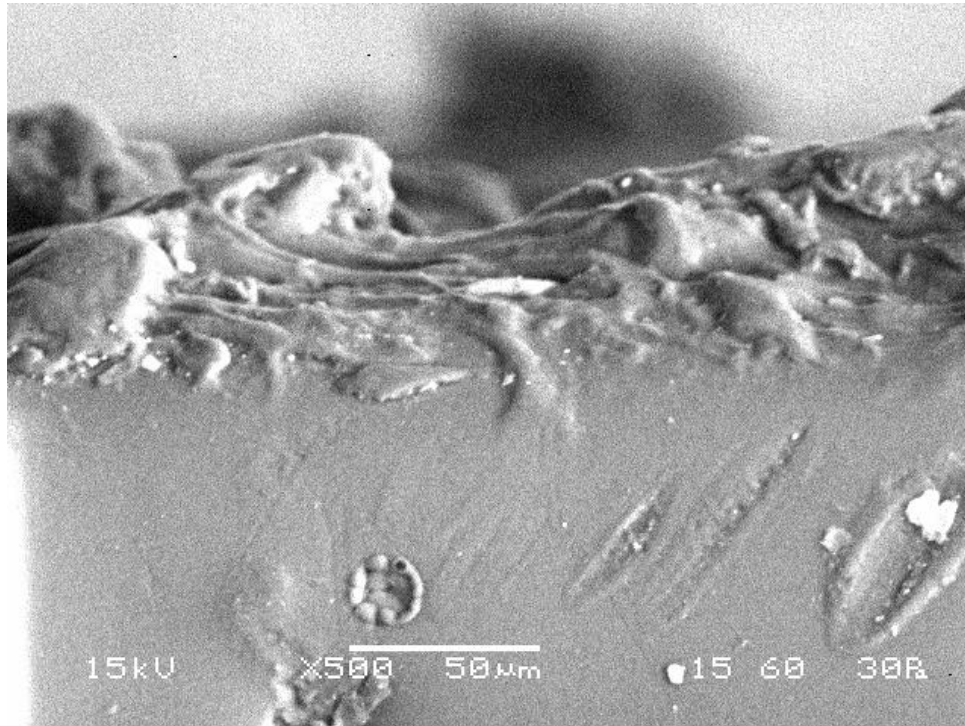




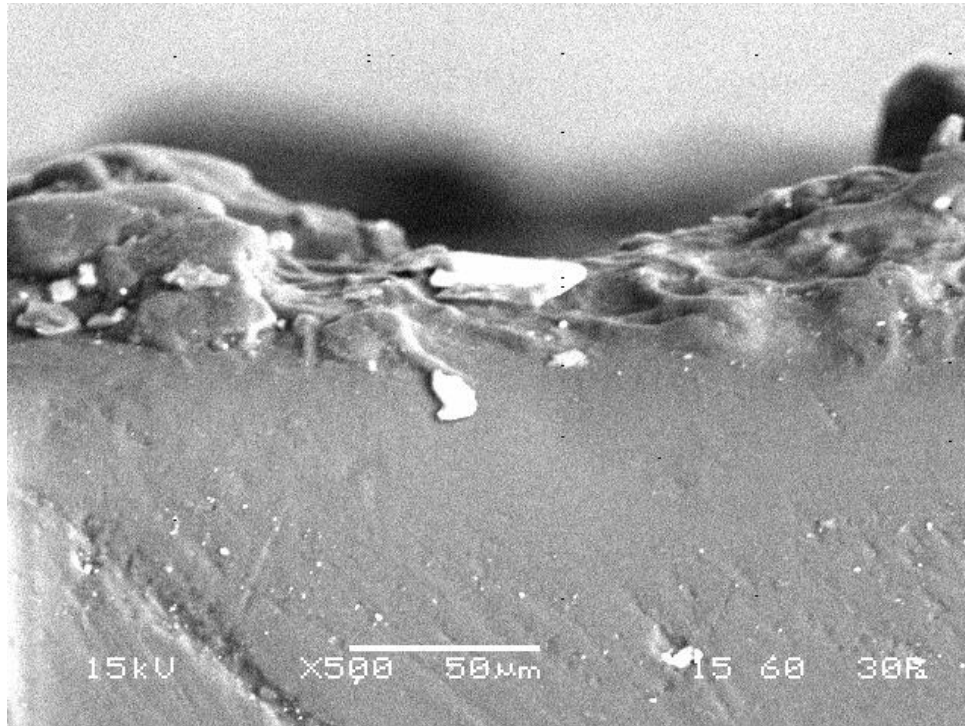
Εικόνα 21. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρψηςπισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min και έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων κυρτώσεων που οδηγεί σε αποκόλληση υλικού (delamination) και στην ανάπτυξη κάθετου συστήματος μικρορωγματώσεων ρωγματώσεων ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην ανάπτυξη συστήματος διατμητικών ζωνών μικροολίσθησης (microshear bands).



Εικόνα 22. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Παρατηρείται αποκόλληση υλικού κατά τη διεύθυνση των σκαλοπατιών διατμητικής ολίσθησης και έντονο επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο.



Εικόνα 23. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πρισκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Είναι εμφανής η συνεισφορά μικροζωνώδους ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης στα επιφανειακά στρώματα σε διεύθυνση 45°,η οποία οδηγεί στη πλευρική αποκόλληση υλικού (delamination)



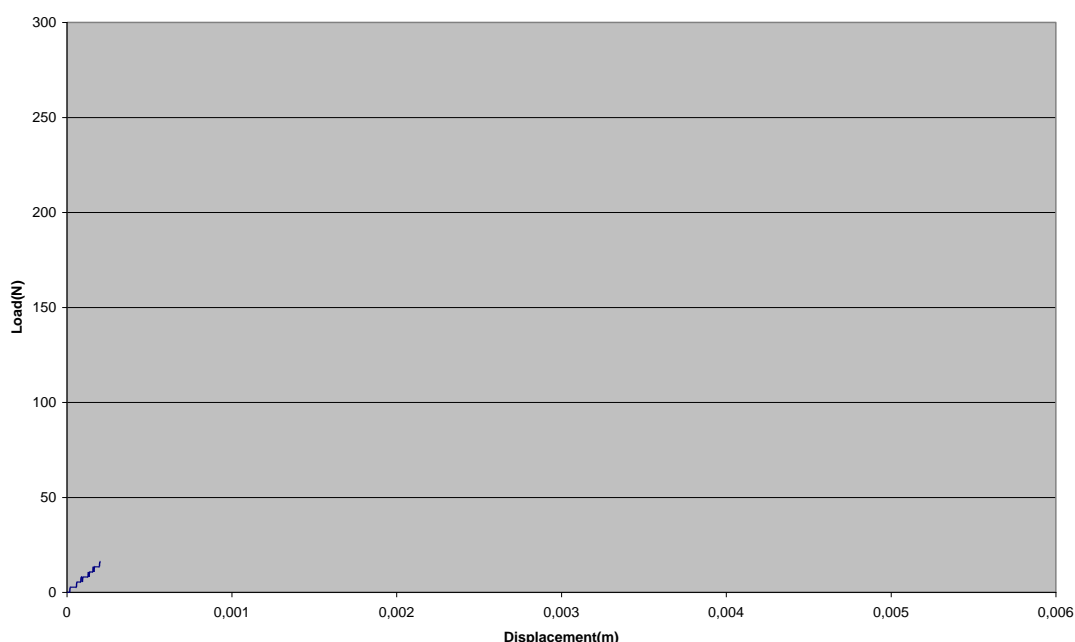
Εικόνα 24. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης πλισοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min έπειτα από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min . Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων κυρτώσεων που οδηγεί σε σταδιακή αποκόλληση υλικού προκαλούμενο από το επιφανειακά αναπτυσσόμενο βαθμωτό πεδίο σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης κατά 45° ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.

#### 6.2.4 Χημική εμφάπτιση σε αιθανόλη για χρονική διάρκεια 15min.

Μέσω των τεχνικών Οπτικής Μικροσκοπίας, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και Περιθλασιμετρίας ακτίνων X

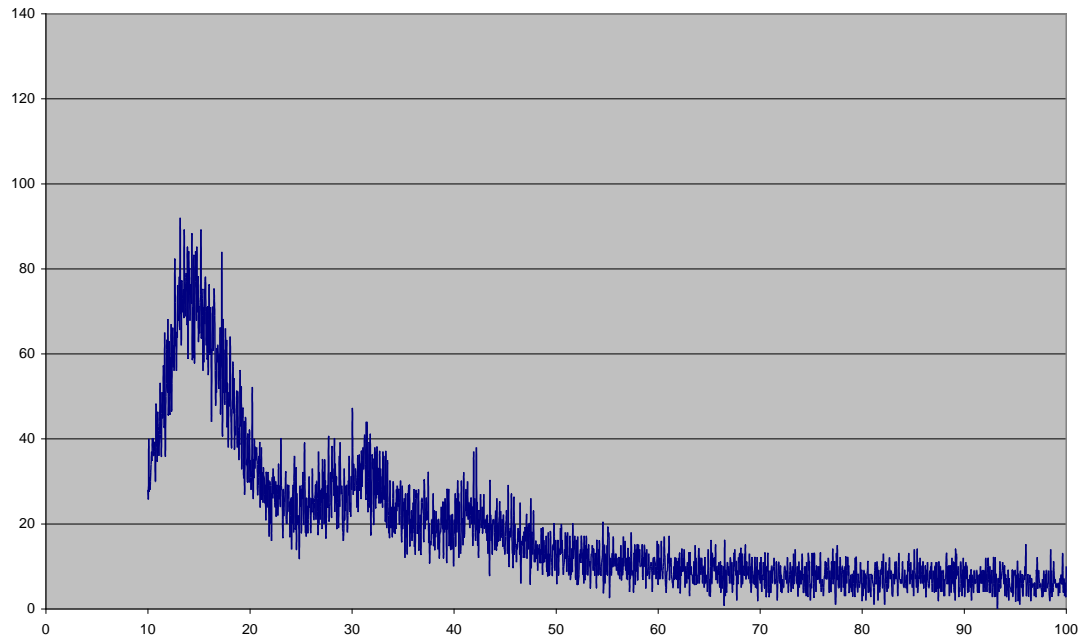
ταυτοποιήθηκε η δομή του PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση αυτού σε αιθανόλη και χρόνο παραμονής για 15 min.

Μικρογραφικά αποδεικνύεται ότι στο PMMA που έχει υποστεί χημική επίδραση από διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 15 min η ποσοστιαία αναλογία της αμορφοποιημένης πολυμερικής μήτρας είναι ολοκληρωτική συγκριτικά με το αρχικό υλικό και απουσιάζει πλήρως η συμμετοχή υπομικροσκοπικών κρυσταλλικών περιοχών. Σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισσιμότητα στην καμπτική καταπόνηση του αρχικού υλικού ύστερα από την εμβάπτισή του σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διάρκεια 5 min, υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min χαρακτηρίζεται επαναλήψιμα από μέγιστη φόρτιση 16N και μετατόπιση τη στιγμή της θραύσης 0,0002m.



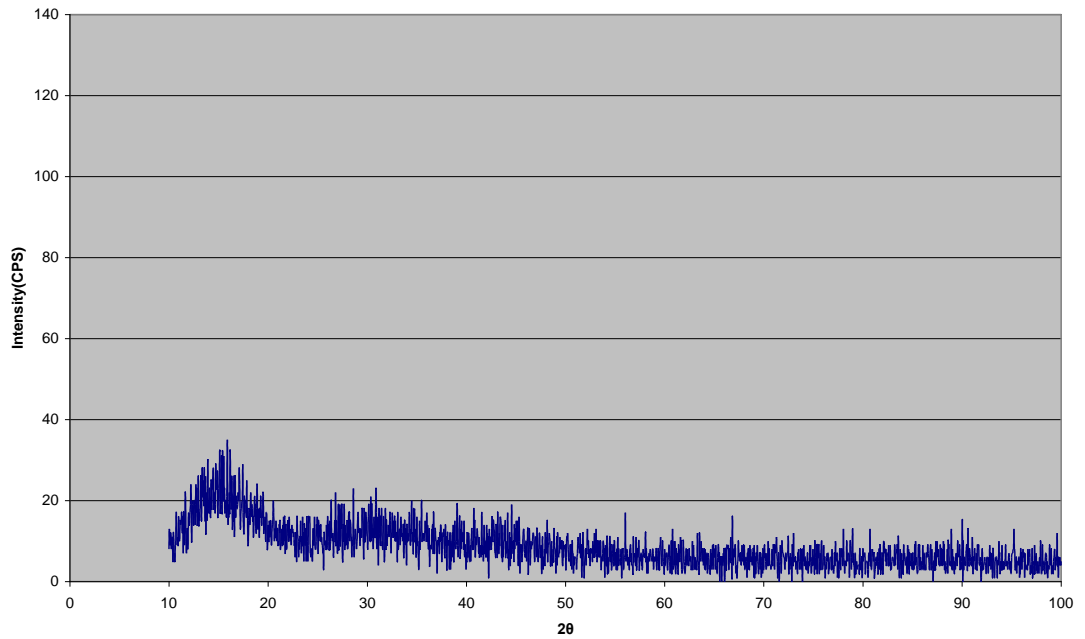
Διαγραμματική απεικόνιση μέγιστης φόρτισης συναρτήσει της μετατόπισης πριν τη θραύση σε καμπτική καταπόνηση του πολυμερικού υλικού PMMA ύστερα από χημική εμβάπτιση σε διάλυμα αιθανόλης για χρονική διαρκεια 15 min.

Το ημικρυσταλλικό αυτό πολυμερικό υλικό που έχει υποστεί εμβάπτιση και χημική επιρροή σε διάλυμα αιθανόλης για 15 min, παρουσιάζει και πάλι κατά τη διαδικασία της υποβολής του σε κάμψη διαφορετικό ρυθμό παραμορφωσιμότητας (διακυμαινόμενο συντελεστή ενδοτράχυνσης) μεταξύ εφελκυστικής και θλιβόμενης περιοχής. Η επιβολή τόσο θλιπτικού όσο και εφελκυστικού πεδίου τάσεων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της μήτρας και στην επαναδιεθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων σε προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης. Όμως το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών είναι εμφανώς προσαυξημένο λόγω της επίδρασης της αιθανόλης στη χημικομηχανική αποσύνδεση και αποδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων για περισσότερο χρόνο εν συγκρίσει με το δοκίμιο PMMA που υπέστη χημική επίδραση αιθανόλης για 5 min. Έτσι μέσω της αύξησης της τάσης φόρτισης κατά τη διάρκεια της καμπτικής καταπόνησης και της ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης μεταξύ των ζωνών παραμόρφωσης καταλήγουμε στην εμφάνιση κρυσταλλικής πολυμερικής μάζας με ισχυρά αυξημένη ένταση στην εφελκυστική συγκριτικά με την ένταση κρυστάλλωσης στη θλιβόμενη περιοχή.

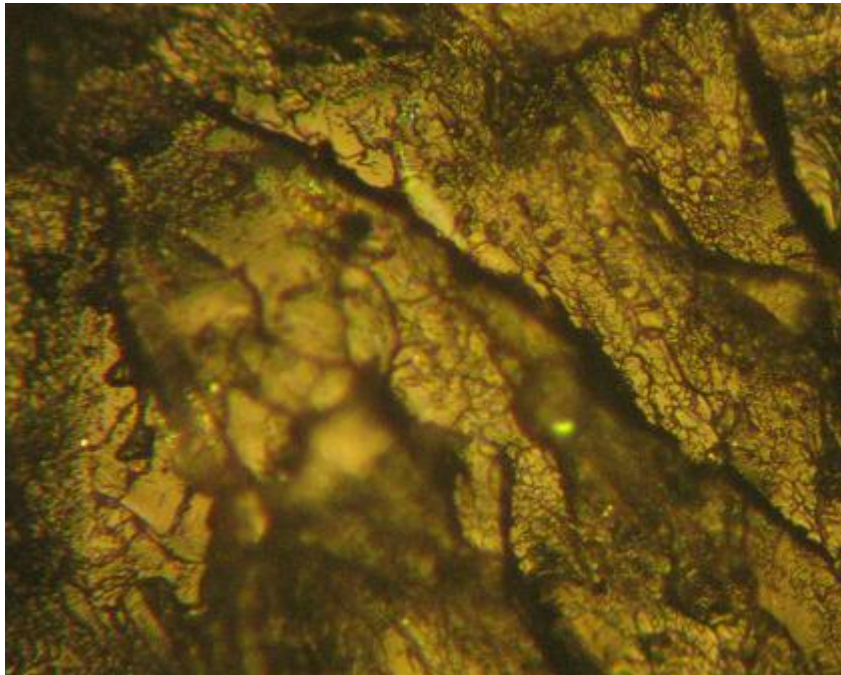


Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου εφελκυστικών τάσεων στην εφελκυσόμενη περιοχή κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min.





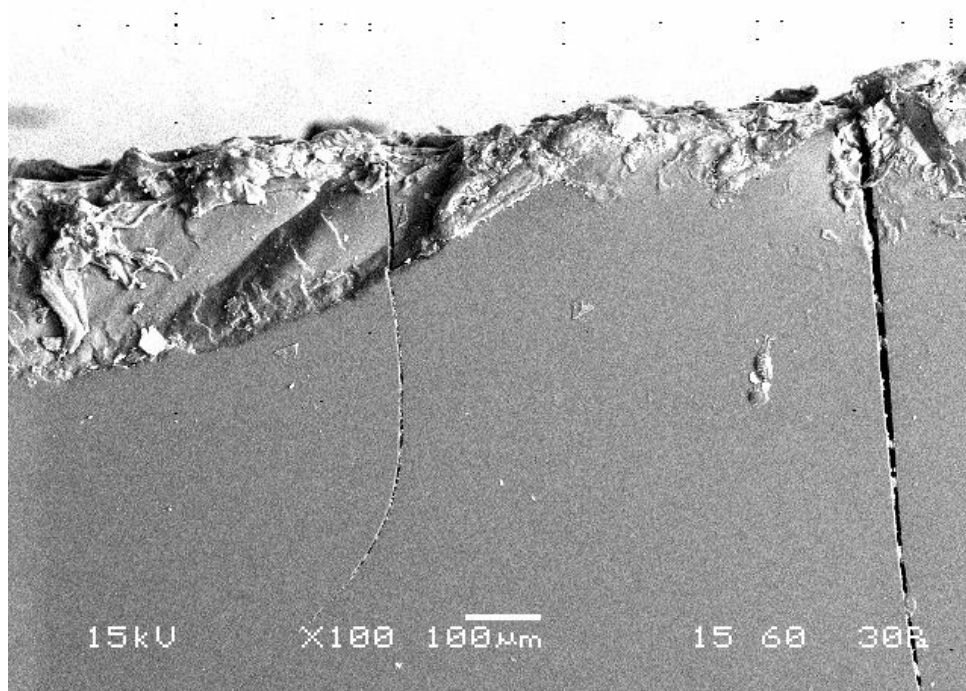
Ακτινοδιάγραμμα Περιθλασιμετρίας Χ (XRD) όπου ταυτοποιείται η μετάβαση από την ημικρυσταλλική στην κρυσταλλική πολυμερική μητρική φάση μέσω της επιβολής πεδίου θλιπτικών τάσεων στη θλιβόμενη περιοχή κατά τη διάρκεια καμπτικής καταπόνησης του υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min.



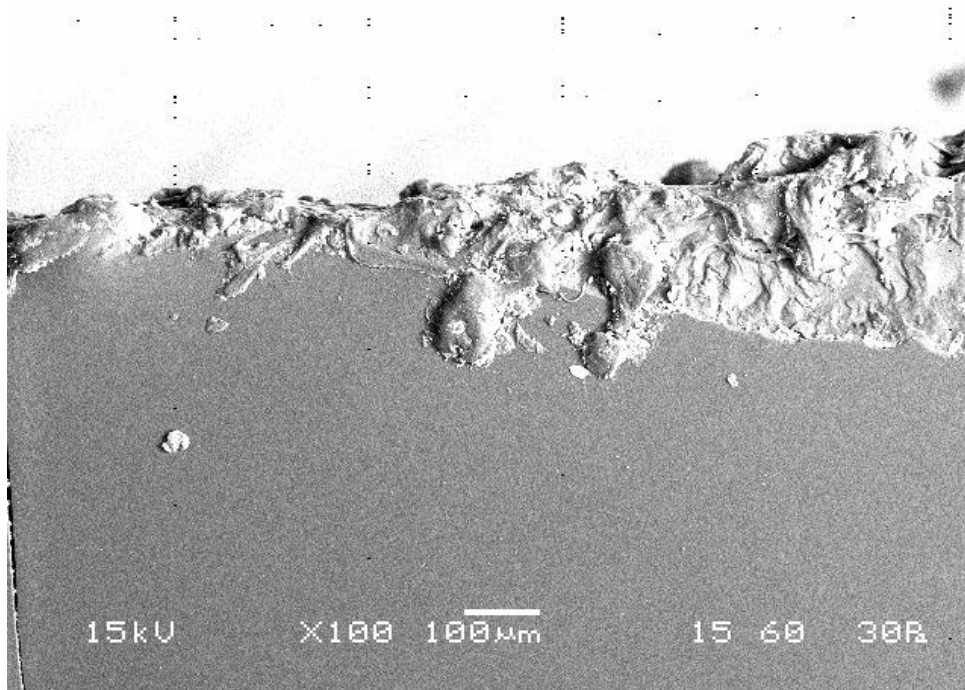
Οπτική Μικροσκοπία σε κάθετη τομή υλικού PMMA ύστερα από



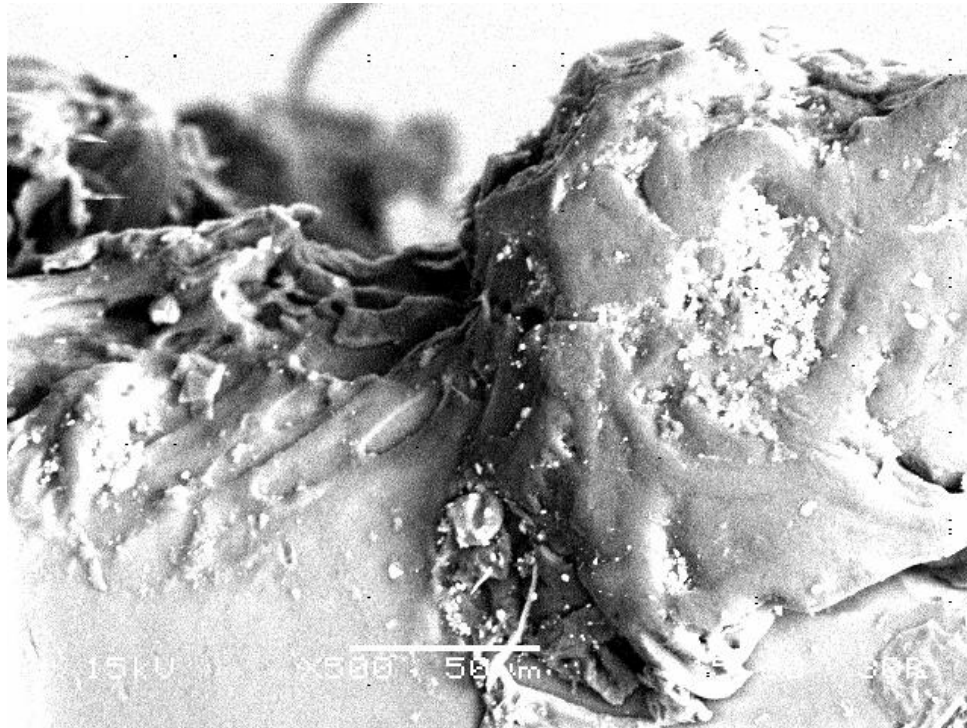
χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min που έχει υποστεί καμπτική καταπόνηση και παρουσιάζει αύξηση της κρυσταλλικότητας αλλά και πολλαπλά εναρκτήρια σημεία και μονοπάτια διάδοσης ρωγματώσεων τύπου river pattern, πλευρικά του συστήματος σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης.



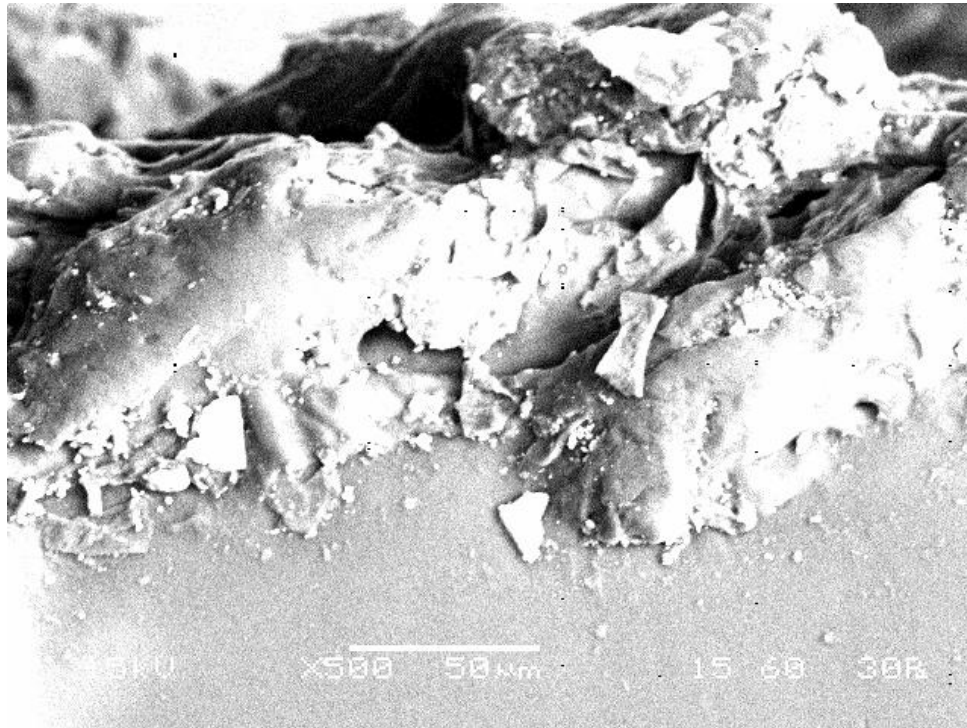
Εικόνα 25. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) εφελκυσμένης ίνας υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min και καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min. Παρατηρείται η επιφανειακή πλευρική ανάπτυξη ζωνών μικροδιατμητικής ολίσθησης (microshear bands) συνοδευόμενη από διάδοση εγκάρσιων ρωγματώσεων και αποκόλληση υλικού.



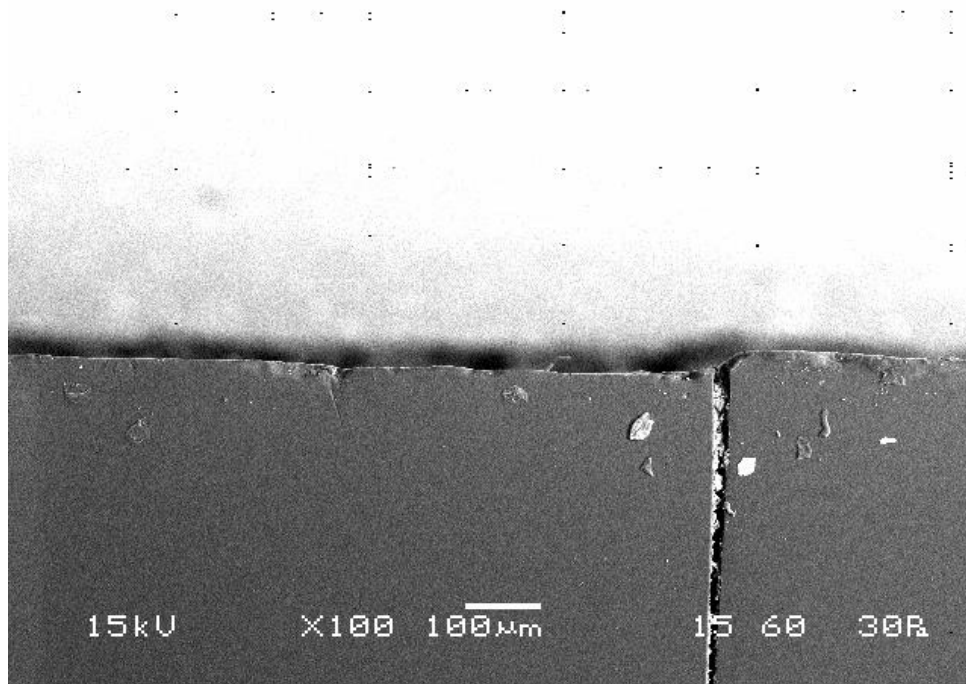
Εικόνα 26. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min και καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Γίνεται εμφανής η ανάπτυξη ομάδων ρωγματώσεων τύπου river pattern εντός των σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης που εκτείνονται επιφανειακά κατά 45° ως προς τον διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.



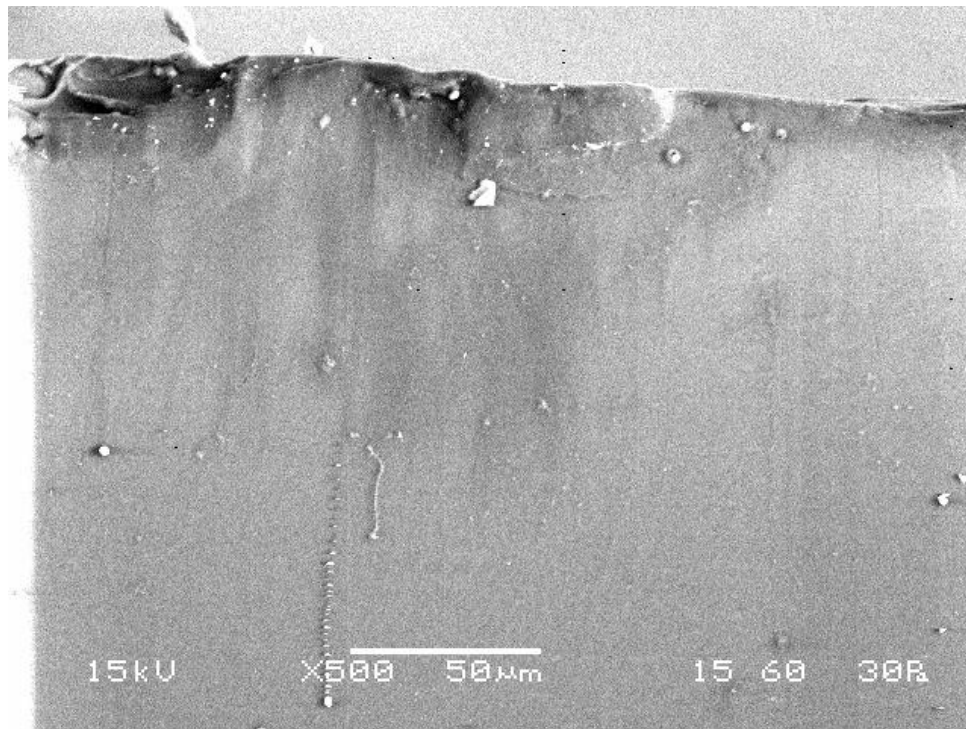
Εικόνα 27. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min και από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min .Παρατηρείται αποκόλληση υλικού κατά τη διεύθυνση των σκαλοπατιών διατμητικής ολίσθησης και έντονο επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο.



Εικόνα 28. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) εφελκυσμένης ίππεριοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min και από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1mm/min .Είναι εμφανής η συνεισφορά μικροζωνώδους ανάπτυξης διατμητικής ολίσθησης στα επιφανειακά στρώματα σε διεύθυνση 45°(microshear bands),η οποία οδηγεί στη πλευρική αποκόλληση υλικού (delamination).



Εικόνα 29. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X100) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min και από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min . Είναι ευδιάκριτη η έναρξη και η διάδοση εγκάρσιου συστήματος ρωγματώσεων λόγω της βάθμωσης του πεδίου θλιπτικών τάσεων και διατμητικών παραμορφώσεων. Εμφανής είναι και η αποκόλληση υλικού σε περιορισμένη όμως κλίμακα.



Εικόνα 30. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σαρωσης πλισκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (X500) θλιβόμενης περιοχής υλικού PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης για 15 min και από καμπτική καταπόνηση σε ρυθμό παραμόρφωσης 0,1 mm/min . Είναι ευδιάκριτη η ανάπτυξη έντονου τοπογραφικού αναγλυφου επιφανειακά(αποτελούμενου από διαδοχικές πλευρικές κυρτώσεις) και η συνεπαγόμενη αποκόλληση υλικού.

## 7. Συμπεράσματα

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα, τα οποία προέκυψαν από την εργασία αυτή συνοψίζονται στη συνέχεια:

- Σε ότι αφορά την επίδραση της αιθανόλης στην ημικρυσταλλική πολυμερική μήτρα έχουμε να αναφέρουμε ότι επιδίδει επιμερισμό και ετεροτροπία στη μηχανική και χημική διασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων που οδηγεί σε αποσυμπολυμερισμό και καταστροφή της διευθέτησης αυτών. Μικροδομικά επιβεβαιώνεται μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων Χ η επαύξηση της αμορφοποίησης και η συνεπαγόμενη μείωση ως και μηδενισμός της συνεισφοράς των κρυσταλλικών περιοχών.
- Το ημικρυσταλλικό αυτό πολυμερικό υλικό αναφοράς κατά τη διαδικασία της υποβολής του σε κάμψη παρουσιάζει διαφορετικό ρυθμό παραμορφωσιμότητας (διακυμαινόμενο συντελεστή ενδοτράχυνσης) μεταξύ εφελκυστικής και θλιβόμενης περιοχής. Η επιβολή τόσο θλιπτικού όσο και εφελκυστικού πεδίου τάσεων οδηγεί στην αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης της μήτρας και στην επαναδιευθέτηση των πολυμερικών αλυσίδων σε προτιμητέους προσανατολισμούς ανάπτυξης. Το κλάσμα όγκου των άμορφων περιοχών μειώνεται μέσω της αύξησης της τάσης φόρτισης με αποτέλεσμα να καταλήγουμε στην εμφάνιση κρυσταλλικής πολυμερικής μάζας τόσο στην εφελκυστική όσο και στη θλιβόμενη περιοχή με διαφορετικό όμως βαθμό κρυστάλλωσης.
- Επιπρόσθετα σε ότι αφορά τη μηχανική αποκρισσιμότητα σε κάμψη του PMMA, όταν αυτό έχει υποστεί εμβάπτιση σε αιθανόλη, αποδεικνύεται να μειώνεται σχεδόν γραμμικά (ως προς τη μέγιστη φόρτιση και τη μετατόπιση πριν τη θραύση) με την

αύξηση του χρόνου παραμονής στο χημικό περιβάλλον. Αυτή η μείωση της αντοχής σε κάμψη όπως θα δείχτεί αργότερα οφείλεται στη χημική και μηχανική μερική αποσύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων και στην ετεροτροπία του προσανατολισμού κατά την αναδιευθέτηση τους.

- Μεταλλογραφικά το PMMA ύστερα από χημική επίδραση αιθανόλης και έχοντας υποστεί καμπτική καταπόνηση παρουσιάζει αύξηση της κρυσταλλικότητας αλλά και πολλαπλά εναρκτήρια σημεία και μονοπάτια διάδοσης μικρορωγματώσεων (river patterns) μεταξύ σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης. Είναι ευδιάκριτο το σύστημα διαδοχικών παράπλευρα αναπτυσσόμενων κυρτώσεων που οδηγεί σε σταδιακή αποκόλληση υλικού (delamination) προκαλούμενο από το επιφανειακά αναπτυσσόμενο βαθμωτό πεδίο σκαλοπατιών μικροδιατμητικής ολίσθησης κατά  $45^\circ$  ως προς το διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.



## 8. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν δοκίμια PMMA με σκοπό τη σύγκριση της αντοχής των δοκιμίων αυτών στη κάμψη και στη διάβρωση .

Βέβαια στον χρόνο που αναλογούσε για την εκπόνηση της διπλωματικής αυτής εργασίας, δεν ήταν δυνατόν να εξεταστούν όλες οι επιστημονικές πτυχές του θέματος. Για το λόγο αυτό προτείνονται ορισμένα θέματα, που θα μπορούσαν να αποτελέσουν έναυσμα για νέους ερευνητές.

➤ Στην παρούσα διπλωματική εργασία το μόνο παράγοντα που μεταβάλαμε κατά τη μελέτη της αντοχής των δοκιμίων υπό κάμψη ήταν ο χρόνος παραμονής των δοκιμίων στο οργανικό διάλυμα. Θα ήταν ενδιαφέρον λοιπόν να εξεταστούν τα αποτελέσματα και σε αντίστοιχες δοκιμές στην περίπτωση που μεταβάλαμε το ρυθμό παραμόρφωσης ή αλλάζαμε το οργανικό διάλυμα που χρησιμοποιήσαμε.

➤ Έλεγχος της αντοχής των δοκιμίων για άλλες μηχανικές ιδιότητες όπως για αντοχή σε κρούση ,αντοχή σε τριβή( πριν και μετά την εισδοχή των δοκιμίων σε οργανικό διάλυμα).

➤ Θερμική καταπόνηση των δοκιμίων και μελέτη της επίδρασης των μηχανικών ιδιοτήτων στη μορφολογία και δομή του υλικού.

## 9. Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής αυτής Εργασίας, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον Καθηγητή μου Δρα Χρήστο Παναγόπουλο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και κυρίως για την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε σε όλα τα στάδια της μελέτης. Όλο αυτό το διάστημα, δεν στάθηκε δίπλα μου μόνο ως δάσκαλος αλλά κυρίως ως άνθρωπος και τον ευχαριστώ πολύ για όλες τις συμβουλές και τις πολύτιμες ώρες που μου διέθεσε.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Υποψήφιους Διδάκτορες Α.Τσοπάνη,Π.Ορφανός,Ε.Κυριακοπούλου για την όλη τους την συμπαράσταση και ενθάρρυνση κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της διπλωματικής μου εργασίας, που υπήρξε για μένα κάτι παραπάνω από πολύτιμη.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το τεχνικό προσωπικό του Εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για τη δική τους συμβολή, καθώς και για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Ευχαριστίες θα ήθελα ακόμα να εκφράσω προς όλα τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κο Χριστοφόρου και καΧαλκιά.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πολύτιμη ηθική και υλική υποστήριξη που μου παρείχαν.

## 10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Χρ.Ν. Παναγόπουλος, Τεχνολογία Επιφανειών, Αθήνα
2. Bassett, D. C., Principles of Polymer Morphology, Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
3. Campbell, D. and White, J. R., Polymer Characterisation: Physical Techniques, Chapman & Hall, London, 1989.
4. Hemsley, D.A., Ed., Applied Polymer Light Microscopy, Elsevier Applied Science, Barking, 1989.
5. Παντελής, Ι. ,., Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά, Παπασωτηρίου , Αθήνα, 1996
6. Schultz, J. M., Polymer Crystallization, Oxford University Press, Oxford, 2001.
7. Sawyer, L. C. and Grubb, D., T., Polymer Microscopy, 2nd Ed., Chapman and Hall, London, 1995.
8. Morton-Jones, D. H. and Ellis, J. W., Polymer Products: Design, Materials and Manufacturing, Chapman & Hall, London, 1986.
9. Rosato, D. V., Di Mattia, D. P., and Rosato, D. V., Designing with Plastics and Composites: A Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
10. Kausch, H. H., Ed., Crazing in Plomers: 2, in Vol. 91 of Advances in Polymer Science, Springer, Berling, 1990.
11. Kinloch, A., J., Ed., Fracture Behaviour in Polymers, Applied Science, 1983. Injection Moulds, VDI, Dusseldorf, 1980.

12. Malloy, R. A., *Plastics Part Design for Injection Moulding: An Introduction*, Hanser, 1998.

13. Allen, N. S., and Edge, M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*, Kluwer, 1992.