



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ.**  
**Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών.**  
**Τομέας Τεχνολογίας των Κατεργασιών.**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΨΥΞΗΣ  
ΠΛΑΣΤΙΚΟΥ ΣΩΛΗΝΑ**

**ΚΟΥΤΣΟΥΡΑΚΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, στον Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρως τον επιβλέποντα την εργασία καθηγητή κ. Δημήτριο Μανωλάκο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου αναθέτοντάς μου τη μελέτη και τη διεκπεραίωση της διπλωματικής αυτής εργασίας, αλλά και για την πολύτιμες και ουσιαστικές συμβουλές του και τον διδάκτορα κ. Γεώργιο Κούζιλο για την εποικοδομητική συνεργασία κατά την εκπόνηση της. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση και στήριξη που μου έχει προσφέρει καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου

Αθήνα, Μάρτιος 2012

**Κουτσουράκης Αθανάσιος**

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται αριθμητική προσομοίωση της ψύξης πλαστικού σωλήνα, με τη βοήθεια του υπολογιστικού πακέτου Comsol Multiphysics 3.5. Στόχος είναι η μελέτη της επίδρασης της ταχύτητας εκβολής του πολυμερικού τήγματος από το κυρίως καλούπι και η μελέτη της επίδρασης της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του πολυμερούς στην ψύξη του (κατανομή θερμοκρασίας) και τελικά στην επαρκή κρυσταλλοποίησή του εντός του συστήματος ψύξης – καλιμπραρίσματος.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια γενική αναφορά στα πολυμερή, τα είδη τους, τις μεθόδους κατεργασίας τους και τις ιδιότητες τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στη ρεολογία των πολυμερικών τηγμάτων, παρόλο που το πολυμερικό τήγμα που μελετάται είναι ιξωδοελαστικό, τελικά λόγω της κατεργασίας που υφίσταται συμπεριφέρεται σαν μη νευτώνικό ρευστό ανεξάρτητο του χρόνου.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μια περιληπτική αναφορά στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, η οποία χρησιμοποιείται για την αριθμητική επίλυση του προβλήματος. Αναφέρονται θέματα που αφορούν στο σχηματισμό των σταθμισμένων υπολοίπων Galerkin και στον ορισμό οριακών συνθηκών και στον μετασχηματισμό των διαφορικών εξισώσεων που διέπουν το πρόβλημα σε αλγεβρικές εξισώσεις.

Στο τέταρτο κεφάλαιο δίνονται περιγραφικές λεπτομέρειες σχετικά με τους τρόπους που επιτυγχάνεται η ψύξη και το καλιμπράρισμα των πλαστικών σωλήνων κατά την εκβολή τους (καλιμπράρισμα μέσω τριβής, εξωτερικό καλιμπράρισμα με χρήση κενού ή πεπιεσμένου αέρα, ψύξη σε λουτρό νερού, εσωτερικό καλιμπράρισμα κλπ.). Επίσης αναφέρονται και αναλύονται οι τρόποι προσδιορισμού του απαραίτητου μήκους του συστήματος ψύξης – καλιμπραρίσματος, ώστε να ολοκληρωθεί η κρυσταλλοποίηση – στερεοποίηση του πολυμερούς πριν την έξοδο του από το σύστημα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο αναλύονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή του αριθμητικού μοντέλου προσομοίωσης στο Comsol. Η επίλυση του προβλήματος, λόγω της αξονικής του συμμετρίας, έγινε στο  $\frac{1}{4}$  του σωλήνα (2D πρόβλημα). Επίσης ορίστηκαν οι σχέσεις που προσεγγίζουν τη συμπεριφορά του πολυμερούς για το ρυθμό ψύξης του, το βαθμό κρυσταλλοποίησης και τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης του. Τέλος έγιναν 4 δοκιμές, 2 για  $v=144\text{mm/min}$  θεωρώντας και αγνοώντας την λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερικού τήγματος ως πηγή θερμότητας και αντίστοιχα άλλες 2 για  $v=288\text{mm/min}$ .

Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήξαμε από τις ανωτέρω, δοκιμές ήταν ότι η λανθάνουσα θερμότητα τήξης ως πηγή θερμότητας προξενούσε ελάχιστες μεταβολές στα αποτελέσματα. Επίσης με το διπλασιασμό της ταχύτητας από  $v=144\text{mm/min}$  σε  $v=288\text{mm/min}$  το μήκος του συστήματος ψύξης – καλιμπραρίσματος ήταν ανεπαρκές για την ολοκλήρωση της ψύξης και κρυσταλλοποίησης – στερεοποίησης του πολυμερούς εντός του.

Τέλος στην παρούσα διπλωματική επιλύθηκε και εξετάσθηκε το πρόβλημα στη μόνιμη κατάσταση. Προτείνεται η μελέτη και του μεταβατικού προβλήματος ώστε να μπορεί να δοθεί όλη η πορεία της κρυσταλλοποίησης του πολυμερούς με τη μεταβολή του χρόνου.

**Λέξεις κλειδιά:** Κρυσταλλοποίηση, Πολυμερές, Ψύξη πλαστικού σωλήνα, Τμήμα καλιμπραρίσματος.

# Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Πολυμερή Υλικά.....	13
1.1 Εισαγωγή.....	13
1.2 Δομή Πολυμερών.....	15
1.3 Παράγοντες που επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών...	16
1.4 Ταξινόμηση πολυμερών.....	18
1.5 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών.....	24
1.5.1 Ελαστική συμπεριφορά πολυμερών.....	24
1.5.2 Αντοχή σε θραύση των πολυμερών.....	28
1.5.3 Ιξωδοελαστικότητα θερμοπλαστικών (viscoelasticity).....	31
1.5.4 Ερπυσμός και αντοχή σε κρούση πολυμερών.....	33
1.5.5 Τριβή - Φθορά (Friction, abrasion-wear).....	33
1.5.6 Χαλάρωση τάσεων (stress relaxation).....	34
1.6 Μορφοποίηση πολυμερών (processing of polymers).....	35
1.6.1 Εισαγωγή.....	35
1.6.2 Μορφοποίηση θερμοπλαστικών πολυμερών.....	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ρεολογία πολυμερών.....	46
2.1 Νευτωνικά ρευστά.....	46
2.2 Μη νευτωνικά ρευστά.....	47
2.2.1 Ψευδοπλαστικά ρευστά.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων.....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Καλιμπράρισμα και ψύξη σωλήνων και προφίλ.....	54
4.1 Τύποι και εφαρμογές.....	57
4.1.1 Καλιμπράρισμα μέσω τριβής.....	57
4.1.2 Εξωτερικό καλιμπράρισμα με πεπιεσμένο αέρα.....	58
4.1.3 Εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό.....	59
4.1.4 Εσωτερικό καλιμπράρισμα.....	63
4.2 Θερμικός σχεδιασμός του τμήματος καλιμπραρίσματος.....	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αριθμητική προσομοίωση ψύξης σωλήνα .....	69
5.1 Με ταχύτητα 144mm/min .....	71
5.2 Με ταχύτητα 288mm/min .....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα .....	106
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Βιβλιογραφία .....	108

## Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1-1: Σχηματική παράσταση χαρακτηριστικών δομών: άμορφο (Α), κρυσταλλικό (Β και Γ) και πολυμερές μικτής δομής (Δ). .....	15
Εικόνα 1-2: (α) Ανάπτυξη μεμονωμένου σφαιρουλίτη. Περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο την ανάπτυξη σφαιρουλιτών πολυστυρενίου. (β) Μικρογραφία σφαιρουλιτών πολυαιθυλενίου. ....	16
Εικόνα 1-3: Μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία άμορφου, μερικώς κρυσταλλικού και κρυσταλλικού πολυμερούς. ....	17
Εικόνα 1-4: Ταξινόμηση των πολυμερών ως προς την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας. ....	18
Εικόνα 1-5: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τρία θερμοπλαστικά πολυμερή, με διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας.....	26
Εικόνα 1-6: Μέτρο ελαστικότητας ελαστομερών συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	26
Εικόνα 1-7: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για ελαστομερές υλικό. ....	27
Εικόνα 1-8: Τυπική καμπύλη σ-ε δοκιμής εφελκυσμού ενός τυπικού πολυμερούς: Nylon 6.6. ....	28
Εικόνα 1-9: Επιφάνειες θραύσεως (παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως) τριών χαρακτηριστικών τεχνικών πολυμερών: (α) Ψαθυρή θραύση εποξυδικής ρητίνης (x90). (β) Ψαθυρή θραύση ελαστομερούς (x1800). (γ) Επιφάνεια θραύσης κατά τον εφελκυσμό πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE), (x500). ....	29
Εικόνα 1-10: Ψαθυρή θραύση πολυμερών. ....	30
Εικόνα 1-11: Φαινόμενο crazing σε γραμμικό πολυμερές: (α) Καμπύλη εφελκυσμού σ-ε του άμορφου PS. (β) Σχηματική παράσταση της θραύσης. ..	31
Εικόνα 1-12: Δημιουργία ταινιών διάτμησης κατά τη δοκιμή θλίψης.....	31
Εικόνα 1-13: Σχηματική παράσταση της ολίσθησης αλυσίδων με ιξώδη ροή. ....	32
Εικόνα 1-14: Ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς των θερμοπλαστικών εξαρτάται από την επιφανειακή τραχύτητα του ανταγωνιστικού υλικού.....	34
Εικόνα 1-15: Σχηματική παράσταση της εκβολής. ....	37
Εικόνα 1-16: (α) Κοχλίας εκβολής, (β) Χαρακτηριστικά μεγέθη τμήματος του κοχλίας εκβολής: D: διάμετρος, φ: γωνία ελίκωσης, t: βήμα ελίκωσης, δ: βάθος	

αύλακος, $\theta$ : πλάτος πέλματος, $w$ : πλάτος αύλακος και $h$ : διάκενο αύλακος-σώματος. ....	38
Εικόνα 1-17: Κατασκευή πολυμερούς φύλλου. Το φύλλο μετά την εκβολή του διαχωρίζεται με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και οδηγείται σε σύστημα τυμπάνων, όπου και ελάσσεται. ....	38
Εικόνα 1-18: Σχηματική παράσταση των τριών σταδίων μορφοποίησης με τη μέθοδο της χύτευσης με έγχυση: (α) Τροφοδοσία του τήγματος στη διάταξη μορφοποίησης, (β) Έγχυση του τήγματος στη διαιρετή μήτρα με τη χρήση εμβόλου. (γ) Απόψυξη του μορφοποιημένου θερμοπλαστικού. ....	39
Εικόνα 1-19: (α) Έγχυση με χρήση παλλινδρομικού εμβόλου, (β) Έγχυση με χρήση περιστρεφόμενου κοχλία. ....	40
Εικόνα 1-20: Σχηματική παράσταση της μεθόδου χύτευσης με αντίδραση και έγχυση. ....	40
Εικόνα 1-21: Στάδια μορφοποίησης με εμφύσηση μετά από εκβολή: (α) Εκβολή πλαστικού σωλήνα, (β) Συγκράτηση του σωλήνα στη μήτρα εμφύσησης, (γ) Εμφύσηση και διόγκωση του πλαστικού σωλήνα. ....	41
Εικόνα 1-22: Θερμομόρφωση θερμοπλαστικών υπό κενό (α) και υπό πίεση (β). ....	42
Εικόνα 1-23: Μεταβολή του πάχους του αντικειμένου κατά τη διάρκεια κατεργασίας θερμομορφώσεώς του. ....	43
Εικόνα 1-24: (α) Σύστημα κυλίνδρων μορφοποίησης πολυμερούς. (β) Διατάξεις 3, 4 και 5 κυλίνδρων μορφοποίησης πολυμερούς. ....	44
Εικόνα 1-25: (α) Παραγωγή ινών πολυμερούς. (β) Περιτύλιξη νήματος πολυμερούς με σκοπό την κατασκευή ενισχυμένων σωλήνων. ....	45
Εικόνα 2-1: Καμπύλη ροής νευτωνικού ρευστού : (α) σε απλό διάγραμμα και (β) σε λογαριθμικό διάγραμμα. ....	47
Εικόνα 2-2: (α) Καμπύλη ροής και (β) εξάρτηση του φαινόμενου ιξώδους ψευδοπλαστικού ρευστού από το ρυθμό διάτμησης του. ....	50
Εικόνα 4-1: Προφίλ θερμοκρασίας στο τοίχωμα πλαστικού σωλήνα κατά τη διάρκεια της εκβολής, 1 κοπτικό εργαλείο, 2 έξοδος, 3 λουτρό ψύξης, 4 σύστημα καλιμπραρίσματος, 5 αντλία κενού, 6 καλούπι, 7 εκβολέας, $T_E$ (θερμοκρασία τήξης). ....	55
Εικόνα 4-2: Αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στο σύστημα καλιμπραρίσματος. ....	56



Εικόνα 4-3: Καλιμπράρισμα μέσο τριβής, 1 είσοδος νερού ψύξης, 2 έξοδος νερού ψύξης. ....	58
Εικόνα 4-4: Εξωτερικό καλιμπράρισμα με πεπιεσμένο αέρα ( καλιμπράρισμα υγροποίησης), 1 παροχή πεπιεσμένου αέρα, 2 άξονας, 3 είσοδος νερού, 4 είσοδος νερού, 5 έξοδος νερού, 6 πλωτήρας, 7 αλυσίδα, 8 πλαστικός σωλήνας, 9 έξοδος νερού, 10 νερό ψύξης, 11 σύστημα καλιμπραρίσματος, 12 μονωτής, 13 μήτρα εκβολής. ....	59
Εικόνα 4-5: Εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό (κλειστό σύστημα κενού με αγωγό ψυχόμενου αέρα). 1 αγωγός ψυχόμενου αέρα, 2 έξοδος νερού, 3 κενό, 4 σύστημα καλιμπραρίσματος κενού, 5 είσοδος νερού, 6 προφίλ μήτρας, 7 είσοδος νερού, 8 κενό , 9 έξοδος νερού, 10 ψυχόμενος αέρας.....	59
Εικόνα 4-6: Εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό με την βοήθεια πλακών, σύστημα Gatto, 1 είσοδος ψυκτικού νερού, 2 αντλία νερού, 3 κενό, 4 έξοδος ψυκτικού νερού. ....	60
Εικόνα 4-7: Προφίλ παραθύρου και καλιμπράρισμα, a) παρέκκλιση του περιγράμματος του καλουπιού από το περίγραμμα του εκβαλλόμενου προφίλ, b) διατομές των τριών συνεχών συστημάτων καλιμπραρίσματος.....	60
Εικόνα 4-8: Τομή του εξοπλισμού διαστασιολόγησης των προφίλ παραθύρων, 1 σύνδεση με το κενό (κάτω τμήμα) , 2 αγωγοί κενού, 3 σύνδεση με το κενό (άνω τμήμα), 4 αγωγή ψύξης, 5 σχισμές κενού.....	61
Εικόνα 4-9: Καλιμπράρισμα με ψυκτικό μέσο, a) κατασκευή της διατομής της εξόδου του καλουπιού, b) καλιμπράρισμα με ψυκτικό μέσο, 1 άνω τμήμα, 2 κάτω τμήμα του συστήματος καλιμπραρίσματος, 3 ψυκτικό μέσο.....	61
Εικόνα 4-10: Σύστημα καλιμπραρίσματος κενού.....	62
Εικόνα 4-11: Μικρό σύστημα καλιμπραρίσματος με λουτρό νερού, 1 έξοδος νερού, 2 είσοδος νερού, 3 μικρό σύστημα καλιμπραρίσματος, 4 λουτρό νερού, 5 κενό, 6 καλούπι. ....	62
Εικόνα 4-12: Εσωτερικό καλιμπράρισμα .....	63
Εικόνα 4-13: Συντελεστές τριβής για διάφορους συνδυασμούς υλικών, 1 πολυαιθυλένιο, 2 PVC μεσαίας σκληρότητας. ....	65
Εικόνα 4-14: Μοντέλο ψύξης ενός εκβαλλόμενου προφίλ, 1 πάχος του στερεοποιημένου στρώματος την χρονική στιγμή $t_1$ , 2 αντίσταση στην μεταφορά θερμότητας, $T$ θερμοκρασία, $T_m$ θερμοκρασία του τήγματος την χρονική στιγμή $t_0=0$ , $T_F$ θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου, $T_O$ θερμοκρασία επιφάνειας, $T_E$ θερμοκρασία στερεοποίησης, $\rho$ πυκνότητα, $C_p$ ειδική	

θερμοχωρητικότητα, $\lambda$ θερμική αγωγιμότητα, $\alpha$ συντελεστής μετάδοσης θερμότητας, $q''$ ροή θερμότητας ανά μονάδα επιφανείας.....	66
Εικόνα 4-15: Εκτιμώντας το μήκος του συστήματος καλιμπραρίσματος, 1 θερμό/ ψυχρό μέσο, 2 τμήμα καλιμπραρίσματος, 3 προφίλ, 4 στερεοποιημένο στρώμα.....	67
Εικόνα 5-1: Γεωμετρία του προς επίλυση μοντέλου.....	70
Εικόνα 5-2: Επιλογή εξισώσεων που διέπουν το μοντέλο.....	71
Εικόνα 5-3: Σταθερές του προβλήματος.....	71
Εικόνα 5-4: Scalar Expressions.....	72
Εικόνα 5-5: Σχέση θερμοκρασίας με βαθμό κρυσταλλοποίησης για διάφορους ρυθμούς ψύξης.....	73
Εικόνα 5-6: Σχέση ρυθμού ψύξης με θερμοκρασία κρυσταλλικότητας.....	74
Εικόνα 5-7: subdomains settings 1(τμήμα εκβολής).....	75
Εικόνα 5-8: subdomain 1(τμήμα εκβολής).....	75
Εικόνα 5-9: subdomain settings 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος).....	76
Εικόνα 5-10: subdomain 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος).....	76
Εικόνα 5-11: subdomain settings 3 (τμήμα εξόδου).....	77
Εικόνα 5-12: subdomain 3 (τμήμα εξόδου).....	77
Εικόνα 5-13: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 1.....	78
Εικόνα 5-14: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 2.....	79
Εικόνα 5-15: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 3.....	79
Εικόνα 5-16: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 4.....	80
Εικόνα 5-17: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 5.....	80
Εικόνα 5-18: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 6.....	81
Εικόνα 5-19: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 7.....	81
Εικόνα 5-20: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 8.....	82
Εικόνα 5-21: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 9.....	82
Εικόνα 5-22: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 10.....	83
Εικόνα 5-23: Χαρακτηριστικά πλέγματος.....	83
Εικόνα 5-24: Χαρακτηριστικά πλέγματος στο subdomain 1.....	84
Εικόνα 5-25: Χαρακτηριστικά πλέγματος στο subdomain 2.....	84

Εικόνα 5-26: Χαρακτηριστικά πλέγματος στο subdomain 3.....	85
Εικόνα 5-27: Επίλυση προβλήματος .....	86
Εικόνα 5-28: Χαρακτηριστικά επίλυσης προβλήματος.....	86
Εικόνα 5-29: Κατανομή θερμοκρασίας .....	87
Εικόνα 5-30: Κατανομή θερμοκρασίας .....	88
Εικόνα 5-31: Κατανομή ροής θερμότητας.....	88
Εικόνα 5-32: Κατανομή ροής θερμότητας.....	89
Εικόνα 5-33: Κατανομή κρυσταλλικότητας .....	89
Εικόνα 5-34: Κατανομή κρυσταλλικότητας.....	90
Εικόνα 5-35: Ρυθμός ψύξης.....	90
Εικόνα 5-36: Διαφορά σημείου πήξης από θερμοκρασία πολυμερούς.....	91
Εικόνα 5-37: Πηγή θερμότητας .....	91
Εικόνα 5-38: Απαιτούμενος χρόνος κρυσταλλοποίησης ανά περιοχή .....	92
Εικόνα 5-39: subdomain settings 1(τμήμα εκβολής) χωρίς πηγή θερμότητας..	92
Εικόνα 5-40: subdomain 1(τμήμα εκβολής).....	93
Εικόνα 5-41: subdomain settings 2(τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος) χωρίς πηγή θερμότητας.....	93
Εικόνα 5-42: subdomain 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος) .....	94
Εικόνα 5-43: subdomain settings 3 (τμήμα εξόδου) χωρίς πηγή θερμότητας..	94
Εικόνα 5-44: subdomain 3(τμήμα εξόδου) .....	95
Εικόνα 5-45: Μηδενική πηγή θερμότητας.....	95
Εικόνα 5-46: Κατανομή θερμοκρασίας χωρίς πηγή θερμότητας .....	96
Εικόνα 5-47: Ροή θερμότητας χωρίς πηγή θερμότητας.....	96
Εικόνα 5-48: Κατανομή κρυσταλλικότητας χωρίς πηγή θερμότητας .....	97
Εικόνα 5-49: Σταθερές του προβλήματος.....	97
Εικόνα 5-50: Κατανομή θερμοκρασίας για ταχύτητα 288 mm/min.....	98
Εικόνα 5-51: Κατανομή θερμοκρασίας για ταχύτητα 288 mm/min.....	98
Εικόνα 5-52: Κατανομή ροής θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min .....	99
Εικόνα 5-53: Κατανομή ροής θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min .....	99
Εικόνα 5-54: Κατανομή κρυσταλλικότητας για ταχύτητα 288 mm/min.....	100

Εικόνα 5-55: Κατανομή κρυσταλλικότητας για ταχύτητα 288 mm/min.....	101
Εικόνα 5-56: Διαφορά σημείου πήξης από θερμοκρασία πολυμερούς για ταχύτητα 288 mm/min .....	101
Εικόνα 5-57: Απαιτούμενος χρόνος κρυσταλλοποίησης ανά περιοχή για ταχύτητα 288 mm/min .....	102
Εικόνα 5-58: Πηγή θερμότητας για ταχύτητα πολυμερούς 288 mm/min .....	103
Εικόνα 5-59: Ρυθμός ψύξης για ταχύτητα 288 mm/min .....	104
Εικόνα 5-60: Μηδενική πηγή θερμότητας.....	104
Εικόνα 5-61: Κατανομή θερμοκρασίας χωρίς να ληφθεί υπόψη η πηγή θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min .....	104
Εικόνα 5-62: Ροή θερμότητας χωρίς πηγή θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min .....	105
Εικόνα 5-63: Κατανομή κρυσταλλικότητας χωρίς πηγή θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min .....	105

## **Ευρετήριο Πινάκων**

Πίνακας 1-1: Τα κυριότερα θερμοπλαστικά πολυμερή και χρήσεις τους. ....	21
Πίνακας 1-2: Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα και οι χρήσεις τους. ....	22
Πίνακας 1-3: Τα κυριότερα ελαστομερή και οι χρήσεις τους. ....	23
Πίνακας 1-4: Κατεργασίες μορφοποίησης για τα κυριότερα θερμοπλαστικά .	45

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Πολυμερή Υλικά

## 1.1 Εισαγωγή

Η λέξη πολυμερές είναι σύνθετη: πολύς + μέρος. Και πραγματικά, μπορούμε να ορίσουμε τα πολυμερή (polymers) ως φυσικές ή τεχνητά παρασκευασμένες ύλες, αποτελούμενες από μόρια μεγάλων διαστάσεων (μεγάλου μοριακού βάρους), τα μακρομόρια. Δομικοί λίθοι των μακρομορίων είναι χημικές ενώσεις - μονάδες, μικρού μοριακού βάρους, που καλούνται μονομερή, που καλούνται μονομερή, και ο αριθμός τους ποικίλει από 100 έως 100.000 ανά αλυσίδα.

Τα μεγάλα μόρια των πολυμερών δημιουργούνται από απλά μόρια, τα μονομερή (monomers), τα οποία ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς, στην πλειοψηφία τους, δεσμούς και σχηματίζουν τις χαρακτηριστικές μακριές αλυσίδες του πολυμερούς.

Το μονομερές που επαναλαμβάνεται σε όλη τη δομή του πολυμερούς ονομάζεται επαναλαμβανόμενη μονάδα (repeating unit) ή δομική μονάδα (structural unit).

Αν  $\text{—A—}$  είναι η δομική μονάδα και  $n$  ο αριθμός επανάληψης της στο μόριο του πολυμερούς, αυτό παίρνει τη μορφή:



Ο αριθμός επανάληψης του μονομερούς στην αλυσίδα του πολυμερούς ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού DP (degree of polymerization) και σχετίζεται με το μήκος της μοριακής αλυσίδας και το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

Επειδή στην πράξη, η μάζα του πολυμερούς αποτελείται από αλυσίδες ποικίλων μηκών, χρησιμοποιείται ο ορθότερος όρος μέσος βαθμός πολυμερισμού DP (average degree of polymerization).

Ο ανταγωνισμός των πολυμερών με τα μεταλλικά, κυρίως, υλικά είναι σκληρός. Τα πολυμερή μορφοποιούνται εύκολα και παρασκευάζονται “στα μέτρα μας”, έτσι ώστε να συνδυάζουν ταυτόχρονα πολλά πλεονεκτήματα, όπως: τη δυνατότητα δημιουργίας προϊόντων πολύπλοκης γεωμετρίας, τη διαφάνεια, μπορούν έτσι να αντικαταστήσουν το γυαλί που έχει χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά συχνά, χαμηλό κόστος.

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. Επίσης,

η χρήση τους επιφυλάσσει μεγάλους κινδύνους ρύπανσης του περιβάλλοντος (προβλήματα ανακύκλωσης).

Τέλος, ένας μεγάλος αριθμός πολυμερών προϊόντων, που παράγονται με πρώτη ύλη το πετρέλαιο, βρίσκεται σε άμεση εξάρτηση από την τιμή και την πολιτική του πετρελαίου στις διάφορες χώρες (OPEC), χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι δεν ισχύει το ίδιο και με τη παραγωγή άλλων υλικών.

Οι εφαρμογές των πολυμερών εκτείνονται από τις απλές καθημερινές χρήσεις, όπως π.χ. οικιακά σκεύη, διακοσμητικά είδη συσκευασίας, αυτοκόλλητες ταινίες, είδη σπόρ, μουσικής, ταξιδιού κλπ, μέχρι τις πιο προηγμένες όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία (δομικά στοιχεία, καθίσματα, τζαμαρία, ντεπόζιτο βενζίνης, ζάντες), στη μικροηλεκτρονική (μικροεξαρτήματα, τυπωμένα κυκλώματα) και αλλού.

Τα πολυμερή λαμβάνονται μέσω χημικών διαμοριακών αντιδράσεων μεταξύ των μορίων των μονομερών. Ανάλογα με το είδος των αντιδρώντων μονομερών, το παραγόμενο μπορεί να είναι ομοπολυμερές ή συμπολυμερές και η χημική αντίδραση καλείται πολυμερισμός ή συμπολυμερισμός, αντίστοιχα.

Κατά τον **πολυμερισμό** λαμβάνουν χώρα είτε αντιδράσεις συμπτυκνώσεως, είτε αντιδράσεις προσθήκης. Με βάση την κινητική των αντιδράσεων ο πολυμερισμός διακρίνεται σε:

**(α) Σταδιακό**, όταν όλες οι αντιδράσεις οδεύουν κατά βαθμίδες. Πρόκειται για ένα είδος αντιδράσεων συμπτυκνώσεως.

**(β) Αλυσιδωτό**, όταν οι αντιδράσεις οδεύουν με διαδοχικές προσθήκες ενός μονομερούς κάθε φορά και πρόκειται για ταχύτατες αντιδράσεις προσθήκης.

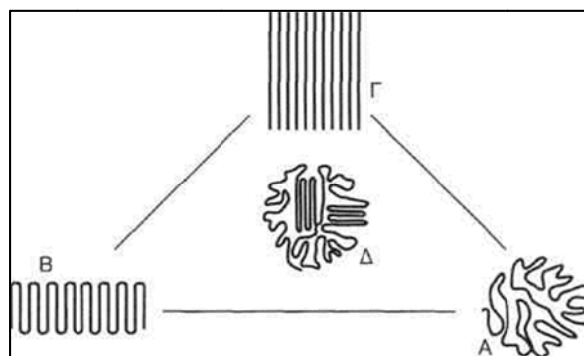
Κατά τον συμπολυμερισμό (copolymerization) δύο ή και περισσότερα μονομερή πολυμερίζονται ταυτόχρονα και σχηματίζουν συμπολυμερή των οποίων η μοριακή αλυσίδα αποτελείται από όλα τα χρησιμοποιηθέντα είδη μονομερών. Συμπολυμερή λαμβάνονται τόσο με αντιδράσεις συμπολυμερισμού, όσο και με χημικές αντιδράσεις μεταξύ ομοπολυμερών. Οι συνηθέστερες αντιδράσεις συμπολυμερισμού είναι αλυσιδωτές.

Η παραγωγή πολυμερικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις:

- Παραγωγή πολυμερούς σε αντιδραστήρες από τα αντίστοιχα μονομερή, χρησιμοποιώντας μία από τις ανωτέρω τεχνικές πολυμερισμού.
- Ανάμιξη του πολυμερούς με διάφορα πρόσθετα για βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων του (φυσικών, ρεολογικών, κλπ).
- Μορφοποίηση του τελικού προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα. [1]

## 1.2 Δομή Πολυμερών

Ως προς τη μικροδομή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε άμορφα και σε κρυσταλλικά. Καθοριστικής σημασίας για την παραλαμβανόμενη δομή είναι ο ρυθμός ψύξης τήγματος πολυμερούς. Στην εικόνα 1-1 φαίνονται οι χαρακτηριστικές μορφολογίες δομής των πολυμερών υλικών.



**Εικόνα 1-1:** Σχηματική παράσταση χαρακτηριστικών δομών: άμορφο (A), κρυσταλλικό (B και Γ) και πολυμερές μικτής δομής (Δ).

**Κρυσταλλικά πολυμερή:** Όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μικρός, οι αλυσίδες έχουν το χρόνο να διευθετηθούν σε διατάξεις παράλληλες μεταξύ τους, και με τη 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 να επιτρέπει τη διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων σε διατάξεις περιοδικά επαναλαμβανόμενες.

Οι δομές (B) και (Γ) της εικόνας 1-1 είναι ανισότροπες και συχνά καλούνται παρακρυσταλλικές. Εξάλλου έχει παρατηρηθεί ότι κρύσταλλοι PE, παραγόμενοι με βραδεία ψύξη από αραιό διάλυμα, εμφανίζουν τη δομή διπλωμένων αλυσίδων (B). Συνήθως, ένα κρυσταλλικό πολυμερές έχει μικτή δομή (Δ), από κρυσταλλίτες, τους οποίους περιβάλλουν τυχαία διευθετημένα μακρομόρια (άμορφο μέρος).

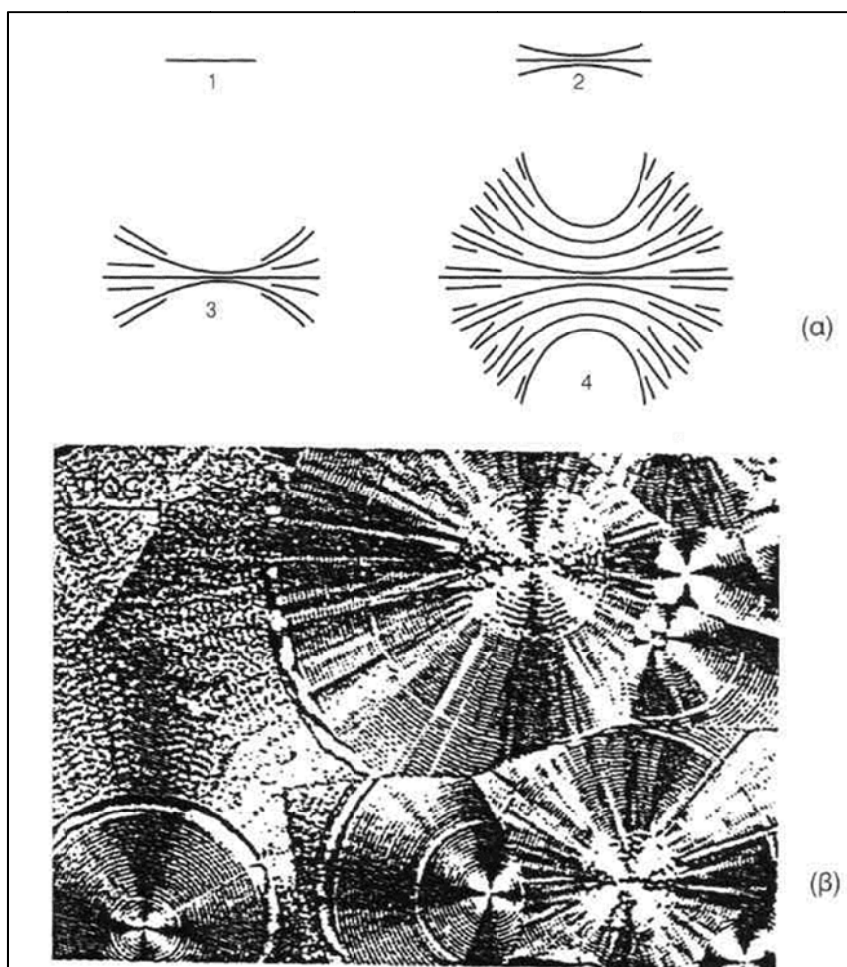
Πολυμερή υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, κατά την ελεύθερη στερεοποίησή τους δίνουν κρυσταλλίτες υπό τη μορφή σφαιρών που ονομάζονται σφαιρουλίτες (spherulites). Το κλάσμα μάζας της κρυσταλλικής ύλης φτάνει μέχρι και 90%. Η τελική δομή του πολυμερούς μοιάζει με αυτήν των κόκκων που παρατηρούνται στα μεταλλικά υλικά.

Στην εικόνα 1-2 (α), φαίνεται η ανάπτυξη μεμονωμένου σφαιρουλίτη από αρχικό επίμηκες "φύτρο" (1), του οποίου η μεγέθυνση γίνεται μέσω ενδια-



μέσων δομών που θυμίζουν δεμάτι (2 και 3). Οι "κλώνοι" αυτού του σχηματισμού καμπλώνονται και διανέμονται ακτινικά προς όλες τις κατευθύνσεις (4). Φυσικά ο σφαιρουλίτης που περιγράφηκε είναι ιδανικός. Στην πραγματικότητα, η στερεοποίηση τήγματος πολυμερούς οδηγεί σε παρεμποδιζόμενη ανάπτυξη ατελών σφαιρουλιτών.

Στην εικόνα 1-2 (β), φαίνονται, σε μικρογραφία, σφαιρουλίτες PE. Οι μεταξύ τους περιοχές είναι άμορφες. [2]



**Εικόνα 1-2:** (α) Ανάπτυξη μεμονωμένου σφαιρουλίτη. Περιγράφει με ικανοποιητικό τρόπο την ανάπτυξη σφαιρουλιτών πολυστυρενίου. (β) Μικρογραφία σφαιρουλιτών πολυαιθυλενίου.

### 1.3 Παράγοντες που επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών

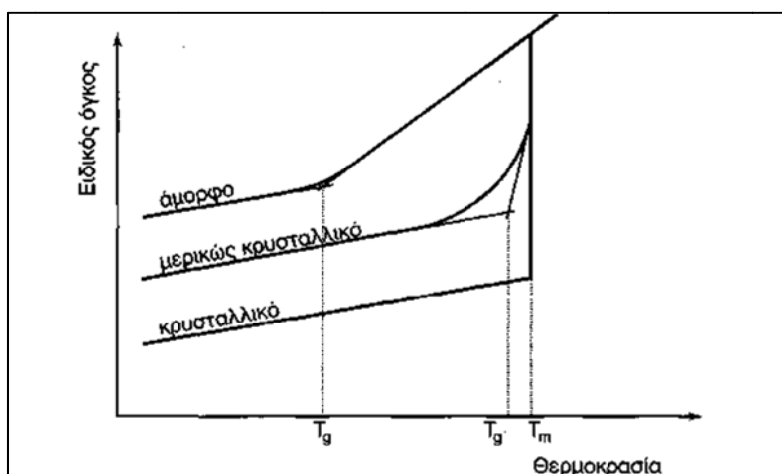
Οι παράγοντες που επιδρούν στην κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι:

(α) Ο ρυθμός απόψυξης

Στην εικόνα 1-3 παρουσιάζεται η μεταβολή του ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας, πολυμερούς υλικού το οποίο στερεοποιήθηκε κάτω από διαφορετικούς ρυθμούς απόψυξης:

- Για άμορφο πολυμερές παρατηρείται μεταβολή της κλίσεως της καμπύλης στη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως.
- Ο ειδικός όγκος κρυσταλλικού πολυμερούς μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία όπως αυτός των μετάλλων.

Τα μερικώς κρυσταλλικά πολυμερή, τέλος, εμφανίζουν ενδιάμεση συμπεριφορά. Ανάλογα με το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, η  $T_g$  μεταβάλλεται μεταξύ της  $T_g$  του 100% άμορφου και της  $T_m$  του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς.



**Εικόνα 1-3:** Μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία άμορφου, μερικώς κρυσταλλικού και κρυσταλλικού πολυμερούς.

Μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως ( $T_g$ ) και του σημείου τήξεως ( $T_m$ ) έχουν βρεθεί κάποιες εμπειρικές σχέσεις ανά κατηγορία πολυμερούς:

- $T_g = 0,50 T_m$ , για ομοπολυμερή συμμετρικών αλυσίδων, π.χ. PE,
- $T_g = 0,74 T_m$ , για μη συμμετρικά ομοπολυμερή, π.χ. PS
- $T_g > 0,74 T_m$ , για συμπολυμερή τυχαίας κατανομής,
- $T_g < 0,50 T_m$ , για εναλλασσόμενα συμπολυμερή

(β) Η αρχιτεκτονική των αλυσίδων

- Η συμμετρία των αλυσίδων ως προς τον άξονα τους και η κατά το δυνατόν απλούστερη μοριακή δομή, π.χ. το πολυαιθυλένιο.
- Η κανονικότητα της δομής της αλυσίδας του πολυμερούς και η έλλειψη συμμετρικών πλευρικών κλάδων ή διακλαδώσεων.
- Η παρουσία δευτερευόντων δεσμών μεταξύ των αλυσίδων, π.χ. Nylon.

(γ) Ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση του βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς.

(δ) Αν το πολυμερές θερμανθεί δευτερογενώς, δηλαδή μετά τη μορφοποίησή του, σε θερμοκρασία χαμηλότερη της  $T_m$ , η προσφερόμενη θερμική ενέργεια, ενεργοποιεί την πυρηνοποίηση των κρυστάλλων και, συνεπώς, ευνοεί την κρυστάλλωση.

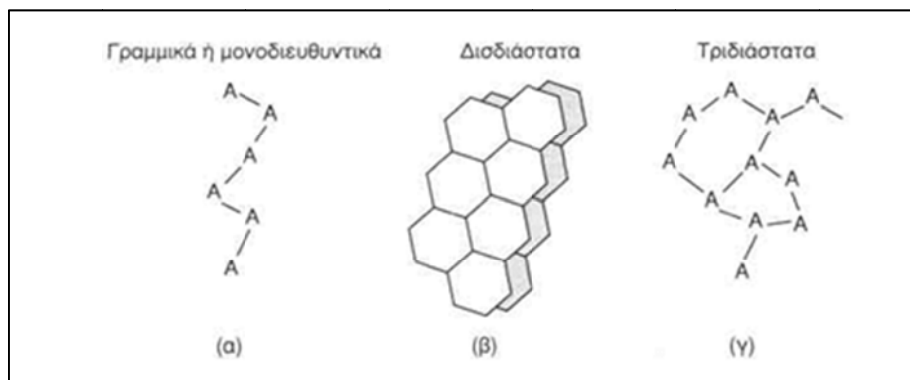
(ε) Η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, π.χ. εφελκυσμός, εν θερμώ, σε θερμοκρασίες μεταξύ  $T_g$  και  $T_m$ , προκαλεί την σχεδόν παράλληλη διεύθετη των αλυσίδων του πολυμερούς. Με τον τρόπο αυτό, οι αλυσίδες προσεγγίζουν η μία την άλλη και διευκολύνεται η κρυστάλλωση. [3]

## 1.4 Ταξινόμηση πολυμερών

Έχουν προταθεί διάφορα συστήματα ταξινόμησης των πολυμερών, τα οποία στηρίζονται σε κριτήρια προέλευσης, μηχανισμού πολυμερισμού, δομής, μηχανικών ιδιοτήτων, κλπ.

A. Ως προς την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας διακρίνονται σε:

- **Γραμμικά** πολυμερή (linear polymers) π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδιο, κλπ, (εικόνα 1-4 α).
- **Διακλαδισμένα** πολυμερή (linear polymers) π.χ. συμπολυμερές αιθυλένιου-εξένιου. Αυτά έχουν δυδιάστατη δομή (εικόνα 1-4 β).
- **Δικτυωτά** πολυμερή ή πολυμερή **διασταυρούμενων αλυσίδων** (network ή crosslinked polymers) π.χ. φορμοφαινόλη, πολυεστέρες, πολυεποξυδικές ενώσεις, πολυουρεθάνες. Τα γραμμικά πολυμερή μπορούν, με γεφύρωση, να αποκτήσουν δικτυωτή δομή που τις περισσότερες φορές εκτείνεται σε τρεις διαστάσεις (εικόνα 1-4 γ).



Εικόνα 1-4: Ταξινόμηση των πολυμερών ως προς την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας.

B. Ως προς τα επίπεδα οργάνωσης τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- **Ομοπολυμερή** (homopolymers): Αποτελούνται από ένα μόνο είδος μονομερούς, π.χ. PE, και είναι τύπου:

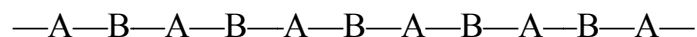


- **Συμπολυμερή** (copolymers): Αποτελούνται συνήθως από δυο είδη μονομερών A και B και ανάλογα με τη διαδοχή των A και B διακρίνονται σε:

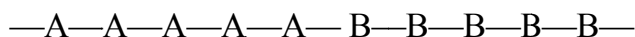
— **Τυχαία ή στατιστικά** συμπολυμερή (random ή statistic copolymers). Η κατανομή των A και B στην πολυμερική αλυσίδα είναι τυχαία, π.χ. συνθετικό καουτσούκ.



— **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή** (alternating copolymers). Έχουμε εναλλασσόμενη παρουσία των δύο τύπων μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα, π.χ. Nylon 6.6.



— **Τμηματικά συμπολυμερή** (block copolymers). Τα μονομερή A και B μετέχουν στην αλυσίδα του πολυμερούς, κατά τμήματα, σε τυχαία ή περιοδική διαδοχή:



— **Ενοφθαλμισμένα** συμπολυμερή (graft copolymers). Το ένα μονομερές (π.χ. το B) αποτελεί πλευρική διακλάδωση στην πολυμερική αλυσίδα, την οποία συνθέτει μόνο το μονομερές A:



Γ. Ως προς την προέλευσή τους τα πολυμερή διακρίνονται σε:

**Φυσικά** πολυμερή (natural polymers) π.χ. μαλλί, μετάξι.

**Ημισυνθετικά** πολυμερή (artificial polymers). Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών πρώτων υλών, π.χ. νιτροκυτταρίνη, εβονίτης, rayon, cellofan, κλπ.

**Συνθετικά** πολυμερή (synthetic polymers). Τα μόρια των μονομερών τα οποία τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση, π.χ. χλωριούχο πολυβινύλιο, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, Nylon 6, Nylon 6.6, κλπ.

Δ. Ως προς τη χρήση τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε πολυμερή ευρείας χρήσεως, σε τεχνικά και προηγμένα πολυμερή.

Ε. Ως προς τις ιδιότητες τους τα πολυμερή διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες τεράστιας σημασίας τους για την κατασκευαστική βιομηχανία:

**Θερμοπλαστικά** (thermorplastics). Αποτελούνται από κυρίως γραμμικά μακρομόρια που με τη θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν, λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών και αφού μορφοποιηθούν, αποψύχονται και στερεοποιούνται. Η διεργασία αυτή είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες. Στα θερμοπλαστικά ευρείας και βιομηχανικής χρήσεως περιλαμβάνονται το πολυαιθυλένιο (PE), το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυστυρένιο (PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), τα πολυαμίδια (Nylon), καθώς επίσης και η οικογένεια των φθοροπολυμερών (πίνακας 1-1).

**Θερμοσκληρυνόμενα** (thermosets ή thermosettings plastics). Πρόκειται για διδιάστατα 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 (ρητίνη με το αντίστοιχο σκληρυντικό), με ή χωρίς θέρμανση, το πολυμερές σκληραίνει και μορφοποιείται κατά αναντίστροφο τρόπο. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας διασπώνται οι δευτερεύοντες δεσμοί, αν και το πολυμερές δεν τήκεται λόγω της ιδιάζουσας δικτυωτής κατανομής των μακρομορίων του. Συνήθως είναι άμορφα. Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες), οι εποξιδικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες (ρητίνες ουρίας ή μελαμίνης με φορμαλδεϋδη), οι πολυεστέρες, κλπ (πίνακας 1-2).

**Ελαστομερή** (elastomers ή rubbers) Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Κατά τη φόρτισή τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις, και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την άρση του φορτίου, -ιδιότητα υπερελαστικό-τητας. Οι χαρακτηριστικότεροι αντιπρόσωποι των ελαστομερών είναι το ελαστικό κόμμι, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το συνθετικό πολυισοπρένιο, το ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, το πολυχλωροπρένιο και οι σιλικόνες (πίνακας 1-3). Το καουτσούκ βρίσκει την κυριότερη εφαρμογή του στα λάστιχα των αυτοκινήτων. Όταν το καουτσούκ θερμανθεί με θείο, υφίσταται βουλκανισμό. Δημιουργούνται, δηλαδή, διασταυρώσεις (cross-linkig) μεταξύ των μορίων, οι οποίες ενισχύουν πολύ τη δομή του ελαστικού. Με τον τρόπο αυτό, το ελαστομερές γίνεται σκληρότερο, ανθεκτικότερο και λιγότερο ευαίσθητο σε θερμοκρασιακές μεταβολές. Η σχέση αναλογίας που υπάρχει ανάμεσα στην περιεκτικότητα του καουτσούκ σε θείο και της βελτίωσης των μηχανικών του ιδιοτήτων, επιτρέπει την παραγωγή καουτσούκ με μεγάλο εύρος ιδιοτήτων.

Πίνακας 1-1: Τα κυριότερα θερμοπλαστικά πολυμερή και χρήσεις τους.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΧΡΗΣΕΙΣ
Πολυαιθυλένιο, PE Μερικώς κρυσταλλικό	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Σωλήνες, films, φιάλες, κύπελλα, ηλεκτρικές μονώσεις, συσκευασία.
Πολυπροπυλένιο, PP Μερικώς κρυσταλλικό	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Έχει τις ίδιες εφαρμογές με το PE, αλλά είναι ελαφρότερο, στιβαρότερο και ανθεκτικότερο στην ηλιακή ακτινοβολία.
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο, PTFE Μερικώς κρυσταλλικό	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Teflon: έχει καλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλό συντελεστή τριβής. Αντικολλητικές επενδύσεις τηγανιών, σφραγίδες, κλπ.
Πολυστυρένιο, PS Αμορφο	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Φθηνά προϊόντα χύτευσης. Μορφοποιείται και σε αφρώδες πολυμερές για υλικά συσκευασίας.
Χλωριούχο πολυβινύλιο, PVC Αμορφο	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Πλαίσια παραθύρων, Δίσκοι γραμμοφώνων. Απομμήσεις δέρματος για ενδύματα, κλπ.
Πολυμεθυλομεθυλακρυλικό, PMMA Αμορφο	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array}$	Διαφανή φύλλα και άλλα προϊόντα. Παράθυρα αεροσκαφών, οικιών, κλπ.
Nylon 6.6	$-\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2-$	Έχουν άριστη εγχυτότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες, διαστασιακή σταθερότητα, χαμηλή διαπερατότητα από αέρια και ατμούς, αργή καύση και αυτόσβεση. Χρησιμοποιούνται για κατασκευή αντικειμένων ηλεκτρολογικής χρήσεως (διακόπτες, μπρίζες, κλπ), ταπήτων, δικτυωτών ελαστικών, μελανοταινιών, χειρουργικών νημάτων, συνθετικών υφάνσιμων ινών με απεριόριστες εφαρμογές στην υφαντουργία.
Nylon 6	$-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}-$	
Nylon 610	$-\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2-$	
Nylon 11	$-\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}-$	
Μερικώς κρυσταλλικό, μετά από ινοποίηση		

Πίνακας 1-2: Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα και οι χρήσεις τους.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΧΡΗΣΕΙΣ
Εποξειδική ρητίνη Αμορφο	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{OH} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	Μήτρα συνθέτων υλικών. Συστατικό για κόλλες (Araldite). Είναι ακριβό υλικό.
Πολυεστέρας Αμορφο	$  \begin{array}{c}  \text{O} \qquad \qquad \text{O} \qquad \text{CH}_2\text{OH} \\     \qquad \qquad    \qquad   \\  -\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\    \\  \text{CH}_2\text{OH}  \end{array}  $	Μορφοποιείται εύκολα Σύνθετα υλικά, κόλλες. Μορφοποιείται εύκολα σε λεπτά φύλλα. Μπορούν να δώσουν αφρώδη πολυμερή (πολυουρεθάνη). Είναι φθηνότερο της εποξειδικής ρητίνης.
<p>Ο πολυμερισμός φαινολών και αλδεύδων δίνει φαινοπλάστες ή βακελίτες (resoles, novolacs κλπ). Πρόκειται για άμορφα πολυμερή.</p>		<p>Εχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες (200-300 °C), διαστασιακή σταθερότητα, κλπ. Χρησιμοποιούνται για κατασκευή δαπέδων αντοχής, για ηλεκτολογικές εφαρμογές, για την κατασκευή αφρωδών πολυμερών και του βασικού υποστρώματος διακοσμητικών φύλλων Formica.</p>
<p>Ο συμπολυμερισμός φορμαλδεύδης με ουρία ή με μελαμίνη δίνει πολυμερές ουρίας και πολυμερές μελαμίνης, αντίστοιχα. Τα παραγόμενα πολυμερή είναι άμορφα και ανήκουν στην οικογένεια των αμινοπλαστών.</p>		<p>Υστερούν σε μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τους φαινοπλάστες, όμως υπερτερούν σε διαφάνεια. Βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή στην κατασκευή επιτραπέζιων ειδών, την παραγωγή συγκολλητικών και υλικών προστατευτικών επικαλύψεων. Επικάλυψη φύλλων κόντρα-πλακέ και βακελίτη με φύλλο αμινοπλάστη ουρίας, παρέχει το διακοσμητικό υλικό Formica</p>

Πίνακας 1-3: Τα κυριότερα ελαστομερή και οι χρήσεις τους.

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ-ΧΡΗΣΕΙΣ
Πολυισοπρένιο Αμορφο, με τάση προσανατολισμού σε μεγάλες παραμορφώσεις	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$	Φυσικό ελαστικό.
Πολυβουταδιένιο Αμορφο, με τάση προσανατολισμού σε μεγάλες παραμορφώσεις	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Συνθετικό ελαστικό με εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία.
Πολυχλωροπρένιο Αμορφο, με τάση προσανατολισμού σε μεγάλες παραμορφώσεις	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad \quad   \\ -\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	Ελαστικό ανθεκτικό σε έλαια. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή σφραγίδων.
Πολυισοβουτυλένιο	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων, μονωτικών, επιστρωμάτων.
Πολυσιλοξάνια ή σιλικόνες	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Κατασκευή πωμάτων και δακτυλίων σε συστήματα κυκλοφορίας θερμού αέρα, στεγανό κλείσιμο θυρών και παραθύρων. Μόνωση ηλεκτρικών καλω- δίων σε πλοία, ως μονω- τικά θερμαντικών στοι- χείων, για την περιτύλι- ξη καλωδίων μεταφοράς ισχυρών ρευμάτων, κλπ.

Μέθοδοι βουλκανισμού χωρίς S, αναπτύχθηκαν για τη δημιουργία διασταυρωμένων αλυσίδων ελαστικών, τα οποία δεν έχουν στη δομή τους ακόρεστους δεσμούς, π.χ. πολύ (αιθυλένιο- προπυλένιο) και πολυσιλοξάνια ή σιλικόνες (silicones).

Η διασταύρωση των αλυσίδων πραγματοποιείται στις ίδιες θερμοκρασίες με εκείνες του βουλκανισμού με S, χρησιμοποιώντας διεγέρτες ελευθέρων ριζών (free radical initiators), και πιο συγκεκριμένα υπεροξειδίων (π.χ. βενζολικό υπεροξειδίο). Σε κορεσμένα ελαστικά, οι ελεύθερες ρίζες (R') που παράγονται από τους διεγέρτες, αφαιρούν άτομα υδρογόνου από τους δεσμούς C-H της δομής του ελαστικού, προκειμένου να παραχθούν πολυμερικές ρίζες οι οποίες δημιουργούν τις διασταυρώσεις.



Αυτή η μέθοδος βουλκανισμού είναι περισσότερο δαπανηρή και λιγότερο προσιτή σε σχέση με το βουλκανισμό με θείο και δε χρησιμοποιείται ευρέως σε ακόρεστα ελαστικά. [4]

## 1.5 Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον για δύο λόγους:

- Η κατασκευή εξαρτημάτων από πολυμερές υλικό προϋποθέτει εφαρμογή τεχνικών διαμόρφωσης, στηρίζεται, δηλαδή, στην πλαστική παραμόρφωση του πολυμερούς.
- Κατά τη λειτουργία τους, τα πολυμερή υφίστανται μηχανικές καταπονήσεις που μπορούν να οδηγήσουν στην καταστροφή τους.

Η εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών στηρίζεται στη μελέτη της **στιβαρότητας** τους (stiffness), την αντίσταση τους, δηλαδή, σε ελαστικές παραμορφώσεις και στη μελέτη της **αντοχής** τους (strength), δηλαδή, την αντίσταση τους σε θραύση μετά από πλαστική παραμόρφωση.

### 1.5.1 Ελαστική συμπεριφορά πολυμερών

Η ελαστική συμπεριφορά των πολυμερών οφείλεται σε δυο μηχανισμούς:

(α) Κατά τη 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  $\sigma_y$  (όριο διαρροής-yield stress), γίνεται όπως και στα μέταλλα, εφόσον και στην περίπτωση των πολυμερών η ελαστική συμπεριφορά διέπεται από τη γραμμική σχέση τάσης (stress) - παραμόρφωσης (strain) (γραμμική ελαστική συμπεριφορά).

(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 (ώρες ή μήνες). Αυτό το είδος της ελαστικής συμπεριφοράς ονομάζεται μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά.

Τα πολυμερή, λόγω της δομής τους, -δευτερεύοντες ασθενείς δεσμοί μεταξύ αλυσίδων,- είναι λιγότερο στιβαρά από τα μέταλλα. Έτσι το μέτρο ελαστικότητας (modulus of elasticity - E) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι 1-4 GPa για τα θερμοπλαστικά και 1 -22 GPa για τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Για λόγους σύγκρισης αναφέρουμε ότι το μέτρο ελαστικότητας για κράματα αλουμινίου είναι 70 GPa και για χάλυβες 200 GPa.

Εξάλλου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στα πολυμερή το  $E$  εξαρτάται από το χρόνο επιβολής φορτίου, σε αντίθεση με τα μέταλλα και τα κεραμικά που έχουν σταθερό μέτρο ελαστικότητας ( $E$ ). Έτσι, όταν π.χ. γράφεται  $E_{10s}$ , δείχνει την τιμή του  $E$  μετά από χρόνο επιβολής φορτίου δέκα δευτερολέπτων.

Σε θερμοκρασίες υψηλότερες αυτής του περιβάλλοντος, η μηχανική συμπεριφορά του πολυμερούς εξαρτάται από τη δομή του και, φυσικά, τη θερμοκρασία. Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

#### (α) Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

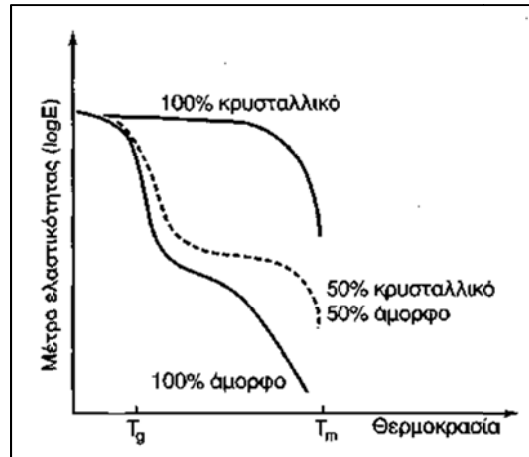
Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (εικόνα 1-5).

Πλήρως κρυσταλλικό πολυμερές συμπεριφέρεται σαν μέταλλο και παραμένει στιβαρό ως το σημείο τήξεως.

Για 100% άμορφο πολυμερές, η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας με τη θερμοκρασία παρουσιάζει τρεις περιοχές:

- Για ένα μικρό εύρος χαμηλών θερμοκρασιών (μέχρι την  $T_g$ ), το  $E$  παραμένει σταθερό και τα πολυμερή εμφανίζονται εύθραυστα, όπως τα γυαλιά (συμπεριφορά υαλώδους στερεού).
- Μόλις η θερμοκρασία υπερβεί τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), αρχίζει η ραγδαία μείωση της τιμής του μέτρου ελαστικότητας και κατά συνέπεια και της στιβαρότητας του πολυμερούς. Στη θερμοκρασιακή αυτή περιοχή τα πολυμερή εμφανίζουν συμπεριφορά ελαστομερούς.
- Στη θερμοκρασιακή περιοχή λίγο πριν από το σημείο τήξεως ( $T_m$ ), οι δευτερεύοντες δεσμοί χαλαρώνουν και οι διακλαδώσεις των αλυσίδων αποκόπτονται. Το πολυμερές συμπεριφέρεται ως παχύρευστο υγρό και γι'αυτό η μορφοποίησή του πραγματοποιείται, με χύτευση, σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή.

Τα πολυμερή με μικτή δομή παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά, η οποία εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητάς τους.

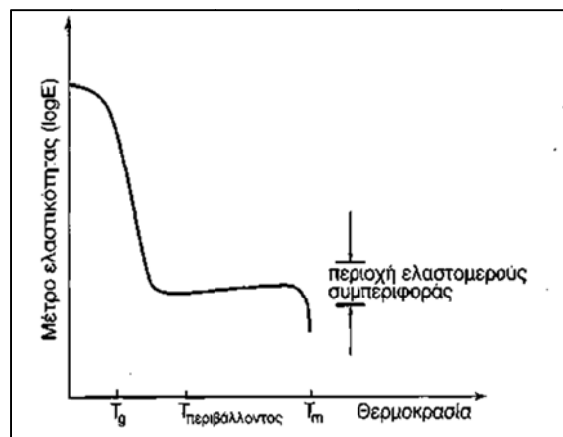


**Εικόνα 1-5:** Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τρία θερμοπλαστικά πολυμερή, με διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας.

Γενικά, αυξανόμενης της θερμοκρασίας από  $-20$  έως  $200$  °C, τα πολυμερή εμφανίζουν μια διαδοχή μηχανικής συμπεριφοράς: από εύθραυστα γίνονται πλαστικά και, τέλος, ιξωδοπλαστικά. Αντίθετα, τα μέταλλα και τα κεραμικά εμφανίζουν σταθερές μηχανικές ιδιότητες στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος.

### (β) Ελαστομερή

Τα ελαστομερή εμφανίζουν εκτεταμένη ελαστική περιοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τα πολυμερή αυτά, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) είναι χαμηλότερη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (εικόνα 1-6).

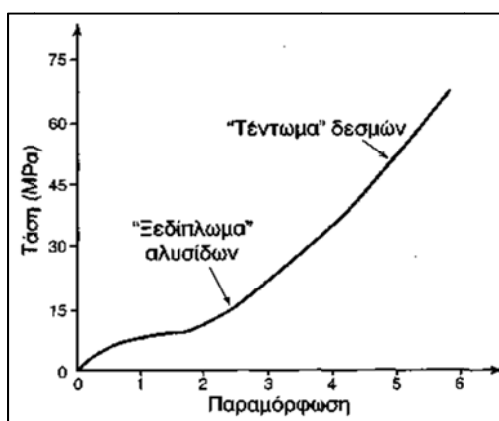


**Εικόνα 1-6:** Μέτρο ελαστικότητας ελαστομερών συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Το μέτρο ελαστικότητας είναι σχεδόν σταθερό από το  $T_g$  μέχρι και το σημείο  $T_m$ , διότι με την αύξηση της  $T$ , δεν "ξεμπλοκάρονται" οι κόμβοι των διακλαδώσεων στις αλυσίδες τους.

Η **ελαστικότητα των ελαστομερών** (rubber elasticity) είναι η ιδιότητα βάσει της οποίας το ελαστομερές μπορεί να υποστεί ελαστικές επιμηκύνσεις από 300

έως 700 %. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο ότι κάτω από το καθεστώς της φόρτισης, τα μόρια τείνουν να διευθετηθούν κανονικά μέσα στο υλικό. Στην αρχή "ξεδιπλώνονται" οι αλυσίδες των μακρομορίων, και στη συνέχεια, "τεντώνονται" οι μεταξύ τους δεσμοί (εικόνα 1-7). Η επιβολή της τάσεως τείνει να ευθυγραμμίσει τα μακρομόρια και να προσδώσει, έτσι, τάξη στο υλικό. Σταματώντας τη φόρτιση, το υλικό επανέρχεται στην αρχική διεύθετηση των μορίων του, τα οποία έχουν τη "μνήμη" της αρχικής φόρμας τους λόγω της αρχιτεκτονικής της δομής τους (πλέξιμο αλυσίδων και διακλαδώσεις με κόμβους). Αντίστοιχη συμπεριφορά  $E = f(T)$  με αυτή των ελαστομερών, παρουσιάζουν τα θερμοσκληρυνόμενα και μερικά θερμοπλαστικά, έντονα διακλαδισμένα και τυχαίας κατανομής.



Εικόνα 1-7: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για ελαστομερές υλικό.

Η εμφάνιση μη γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς για θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες της  $T_g$  έχει σαν αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας  $E$ .

Θεωρητικά, ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας  $E$  γίνεται με την υπόθεση ότι μια τάση προκαλεί παραμόρφωση που είναι το άθροισμα των παραμορφώσεων σε κάθε είδος δεσμού μέσω της σχέσεως 1.1 (κανόνας των μιγμάτων):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \sigma \left[ \frac{f}{E_1} + \frac{(1-f)}{E_2} \right] \Rightarrow E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{1}{\frac{f}{E_1} + \frac{(1-f)}{E_2}} \quad (1.1)$$

$f$  το ποσοστό των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών,

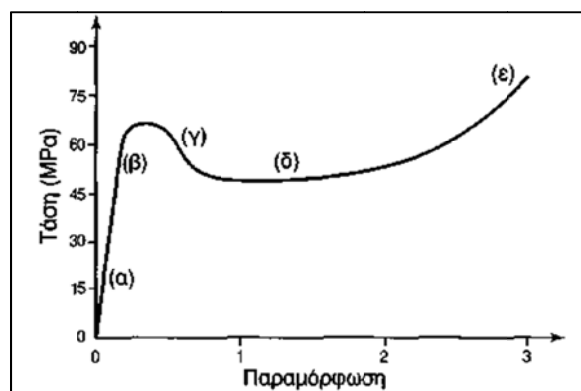
$1-f$  το ποσοστό των ασθενών δευτερευόντων δεσμών,

$E_1$  το μέτρο ελαστικότητας των ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών,

$E_2$  το μέτρο ελαστικότητας των ασθενών δευτερευόντων δεσμών

## 1.5.2 Αντοχή σε θραύση των πολυμερών

Η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης ενός πολυμερούς, π.χ. PE, Nylon 6.6, είναι της μορφής του σχήματος 1.17.

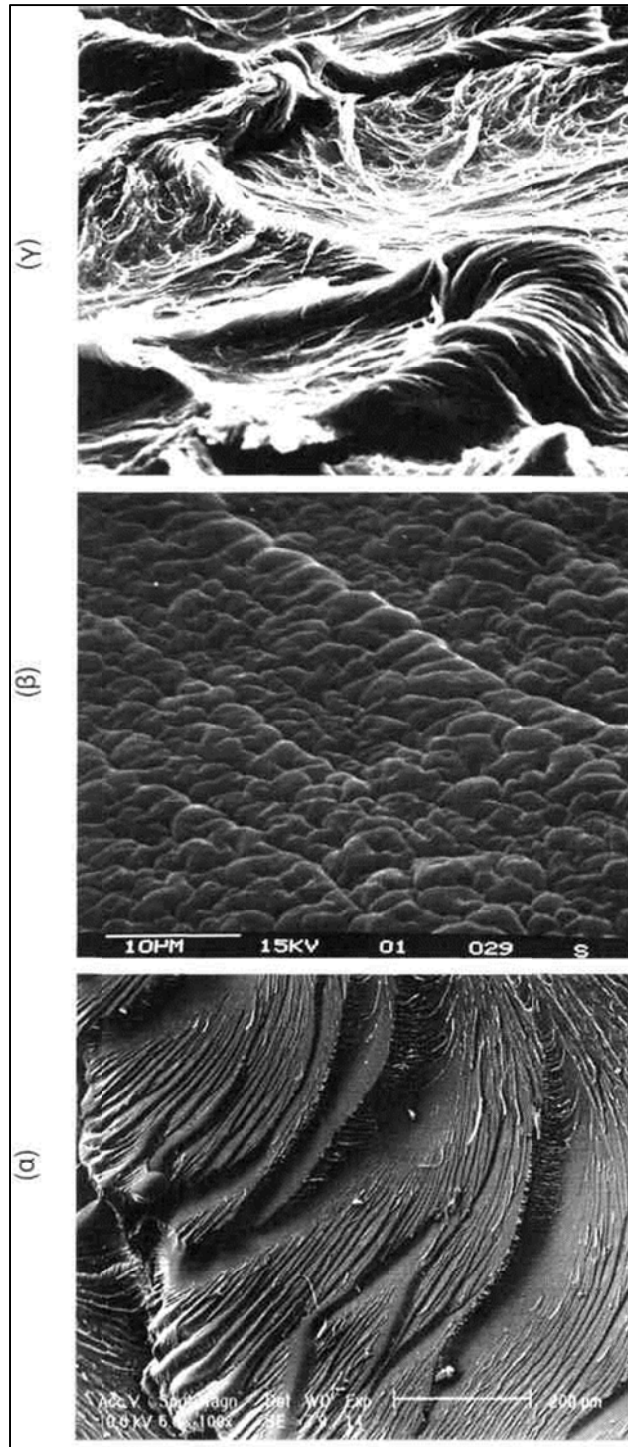


Εικόνα 1-8: Τυπική καμπύλη  $\sigma$ - $\epsilon$  δοκιμής εφελκυσμού ενός τυπικού πολυμερούς: Nylon 6.6.

Οι περιοχές κατά τη μηχανική καταπόνηση σε εφελκυσμό ενός πολυμερούς υλικού (εικόνα 1-8) είναι οι εξής:

- για μικρά φορτία, η περιοχή της γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς (α),
- για μεγαλύτερα φορτία, η περιοχή της μη γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς (β),
- για ακόμα μεγαλύτερα φορτία έχουμε σχηματισμό λαιμού (γ) και
- για πάρα πολύ μεγάλα φορτία, έχουμε την περιοχή της πλαστικής παραμορφώσεως (δ) που οδηγεί σε θραύση (ε) του υλικού (εικόνα 1-9).

Κατά τον εφελκυσμό του πολυμερούς στην περιοχή της πλαστικής παραμορφώσεως οι μακρομοριακές αλυσίδες ξεμπλέκονται και ευθυγραμμίζονται σταδιακά παράλληλα στη διεύθυνση εφελκυσμού, με αποτέλεσμα το υλικό να επιμηκύνεται και να ελαττώνεται η διατομή του. Μόλις εκταθεί όλο το υλικό, παρατηρείται μεγάλη αύξηση της τάσης που απαιτείται για τη θραύση του, λόγω του ότι ο πλήρης προσανατολισμός των μακρομορίων του φέρνει πιο κοντά τις μοριακές αλυσίδες μεταξύ των οποίων ισχυροποιούνται οι δεσμοί Van der Waals, με αποτέλεσμα την "ενδοτράχυνση" του πολυμερούς.

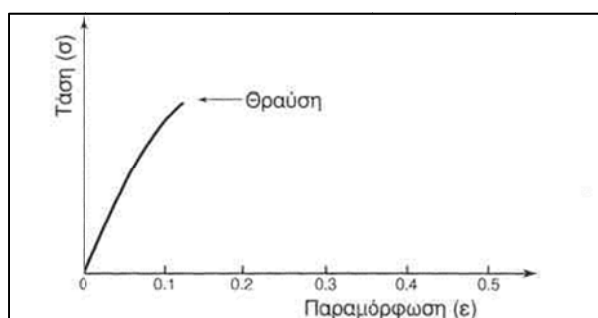


**Εικόνα 1-9:** Επιφάνειες θραύσεως (παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως) τριών χαρακτηριστικών τεχνικών πολυμερών: (α) Ψαθυρή θραύση εποξειδικής ρητίνης (x90). (β) Ψαθυρή θραύση ελαστομερούς (x1800). (γ) Επιφάνεια θραύσεως κατά τον εφελκυσμό πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (HDPE), (x500).

Θα μελετήσουμε, στη συνέχεια, τρεις χαρακτηριστικούς μηχανισμούς θραύσης πολυμερών υλικών:

### 1. ΨΑΘΥΡΗ ΘΡΑΥΣΗ (brittle fracture)

Για θερμοκρασίες μικρότερες του  $0.75 T_g$  (εικόνα 1-10), η θραύση ξεκινά από τις ήδη υπάρχουσες μικρορωγμές, οι οποίες δημιουργήθηκαν είτε κατά την κατεργασία μορφοποίησης, είτε κατά την προετοιμασία του δοκιμίου του πολυμερούς για εφελκυσμό. Έτσι, κάτω από το καθεστώς εφελκυστικής καταπόνησης, μια ρωγμή μεγέθους μεγαλύτερου του κρισίμου, θα διαδοθεί πολύ γρήγορα με αποτέλεσμα τη θραύση του υλικού με παρόμοιο μηχανισμό, όπως στην περίπτωση του γυαλιού.

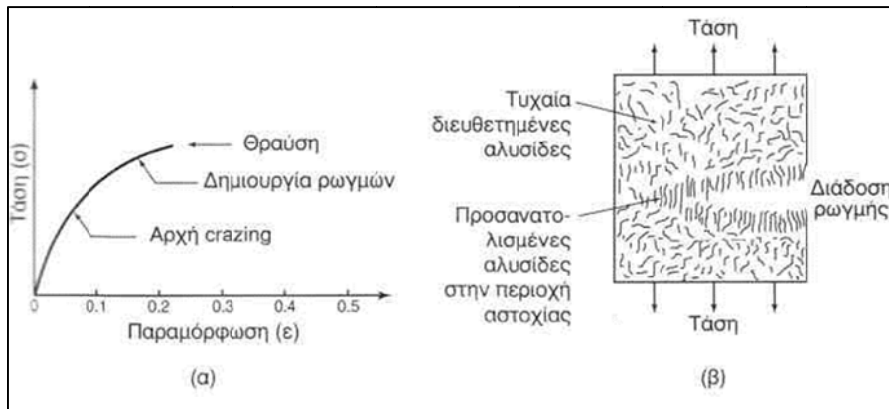


Εικόνα 1-10: Ψαθυρή θραύση πολυμερών.

### 2. ΘΡΑΥΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΠΙΚΑ ΔΙΑΣΤΡΕΒΛΩΜΕΝΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ (crazing)

Η ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση ενός άμορφου, εύθραυστου πολυμερούς, όπως είναι το πολυστυρένιο (PS) και το πολυμεθυλο-μεθυλα-κρύλιο (PMMA), είναι περίπου 1000 υψηλότερη εκείνης που θα απαιτείτο, εάν ο μηχανισμός θραύσεως περιοριζόταν σε ένα απλό "σπάσιμο" των δεσμών C-C, στο επίπεδο θραύσεως.

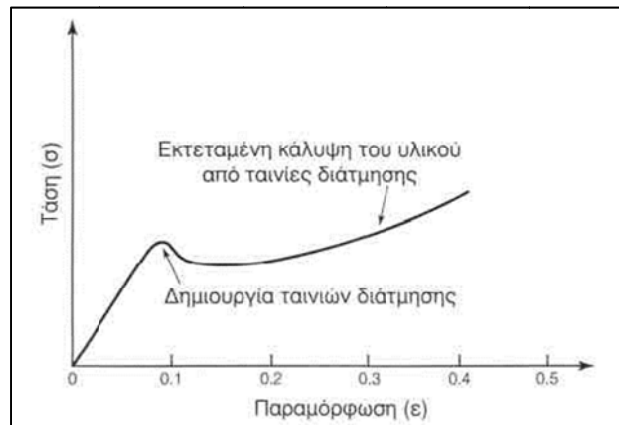
Η επιπλέον ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του πολυμερούς, οφείλεται στην εμφάνιση τοπικά διαστρεβλωμένων περιοχών, που ονομάζονται crazes και οι οποίες δημιουργούνται πριν την τελική θραύση. Οι περιοχές αυτές εμφανίζονται στο υλικό σε σημεία συγκεντρώσεως υψηλών τάσεων και συνιστούν μια ευθυγράμμιση των μοριακών αλυσίδων, συνδυασμένη με μεγάλη διασπορά διακένων υψηλής πυκνότητας. Η θραύση προχωρά με τη συνένωση των διακένων αυτών (εικόνα 1-11).



**Εικόνα 1-11:** Φαινόμενο crazing σε γραμμικό πολυμερές: (α) Καμπύλη εφελκυσμού σ-ε του άμορφου PS. (β) Σχηματική παράσταση της θραύσης.

### 3. ΘΡΑΥΣΗ ΜΕΣΩ ΤΑΙΝΙΩΝ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ (shear banding)

Κατά τη δοκιμή θλίψεως ενός πολυμερούς, μπορούν να λάβουν χώρα υψηλές παραμορφώσεις (εικόνα 1-12). Δημιουργούνται, λοιπόν, ταινίες διάτμησης μέσα στο πολυμερές, με τρόπο παρόμοιο με αυτόν που δημιουργούνται στα μέταλλα. Κάθε ταινία φανερώνει μία πεπερασμένη διάτμηση που έχει λάβει χώρα στο υλικό. Αύξηση του αριθμού των ταινιών αυτών, συνεπάγεται την αύξηση της παραμόρφωσης έως την τελική θραύση του πολυμερούς.



**Εικόνα 1-12:** Δημιουργία ταινιών διάτμησης κατά τη δοκιμή θλίψης.

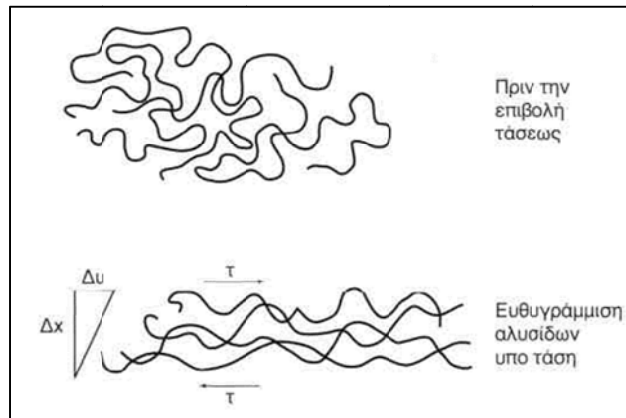
#### 1.5.3 Ιξωδοελαστικότητα θερμοπλαστικών (viscoelasticity)

Ιξωδοελαστικότητα ή ιξωδοελαστική συμπεριφορά ονομάζεται το φαινόμενο της χρονικής εξάρτησης της ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης των θερμοπλαστικών.

Μεγαλύτερες συνολικές παραμορφώσεις ( $\epsilon_{el.} + \epsilon_{pl.}$ ), απαιτούν υψηλότερες τάσεις (φορτία), διότι οι μακρομοριακές αλυσίδες ευθυγραμμίζονται. Επίσης, μεγαλύτεροι ρυθμοί παραμόρφωσης απαιτούν υψηλότερα φορτία, διότι λιγότερος χρόνος διατίθεται για την ολίσθηση των αλυσίδων.



Ένας τρόπος για να εκφραστεί η άνεση με την οποία, υπό την επίδραση εξωτερικού φορτίου, οι αλυσίδες του πολυμερούς κινούνται και προκαλούν τη μόνιμη παραμόρφωση του, είναι μέσω του ιξώδους (viscosity) (εικόνα 1-13).



Εικόνα 1-13: Σχηματική παράσταση της ολίσθησης αλυσίδων με ιξώδη ροή.

Το ιξώδες ( $\eta$ ) του πολυμερούς ορίζεται με τον ίδιο τρόπο με αυτόν ενός Νευτώνειου ρευστού:

$$\eta = \frac{\tau}{\left(\frac{\Delta u}{\Delta x}\right)} \quad (1.2)$$

όπου:

$\tau$  η εφαρμοζόμενη διατμητική τάση και

$\Delta u/\Delta x$  η βαθμίδα ταχύτητας

Όταν το  $\eta$  είναι μεγάλο, απαιτούνται μεγαλύτερες διατμητικές τάσεις, ενώ οι συνολικές παραμορφώσεις είναι μικρότερες.

Η συσχέτιση του ιξώδους ( $\eta$ ) με τη θερμοκρασία είναι εκθετικής μορφής:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.3)$$

όπου:

$\eta_0$  το ιξώδες σε θερμοκρασία 20 °C,

Q ενέργεια ενεργοποίησης,

R παγκόσμια σταθερά των αερίων και

T θερμοκρασία

Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία το  $\eta$  μειώνεται και επομένως το πολυμερές μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί.

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών υλικών είναι χρήσιμη για τη μορφοποίηση των θερμοπλαστικών, κυρίως, πολυμερών, αλλά αποτελεί βασικό αίτιο των χαμηλών ιδιοτήτων τους σε ερπυσμό.

#### **1.5.4 Ερπυσμός και αντοχή σε κρούση πολυμερών**

Ο ερπυσμός και η αντοχή σε κρούση των πολυμερών εξηγούνται από την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών, διότι οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από το χρόνο.

Όταν η φόρτιση εφαρμόζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα και μάλιστα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, συμβαίνει μια ιξώδης ροή του πολυμερούς. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως ερπυσμός (creep). Μεγαλύτερη θερμοκρασία ή τάση εντείνουν το ανωτέρω φαινόμενο.

Η θερμοκρασία θερμικής κάμψης (heat deflection temperature, HDT) είναι μια ιδιότητα των πολυμερών που εκφράζει τη θερμοκρασία υπό την οποία το πολυμερές καταπονούμενο με ένα συγκεκριμένο φορτίο υφίσταται μια δεδομένη παραμόρφωση. Υψηλές HDT έχουν σαν αποτέλεσμα την αυξημένη αντοχή του υλικού σε ερπυσμό.

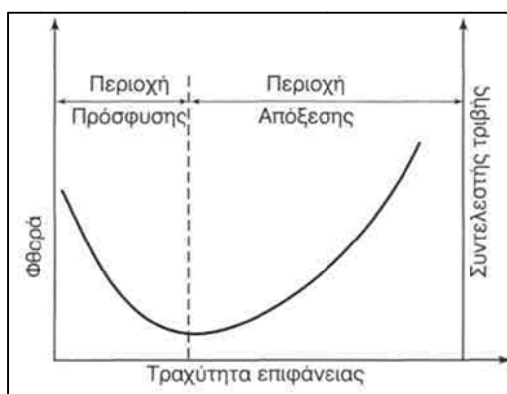
Όταν σε ένα πολυμερές επιβληθεί μια φόρτιση μεγάλης ταχύτητας (μεγάλου ρυθμού παραμόρφωσης), δεν υπάρχει χρόνος για να κινηθούν οι μακρομοριακές αλυσίδες, άρα να πραγματοποιηθεί πλαστική παραμόρφωση, με αποτέλεσμα να επακολουθήσει ψαθυρή θραύση του υλικού. Έτσι σε αυτή την περίπτωση, λέγεται ότι το πολυμερές παρουσιάζει μικρή αντοχή σε κρούση.

#### **1.5.5 Τριβή - Φθορά (Friction, abrasion-wear)**

Λόγω της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς τους, οι μηχανισμοί τριβής και φθοράς των πολυμερών συνδέονται άμεσα με ιδιότητες εξαρτώμενες ισχυρά από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Λόγω της ευαισθησίας των μακρομοριακών αλυσίδων σε μηχανικές φορτίσεις, αλλά και σε περιβαλλοντολογικούς παράγοντες, οι παράμετροι του τριβοσυστήματος έχουν μεγάλη επίδραση στο μηχανισμό τριβής.

Η μελέτη της φθοράς των πολυμερών κατά την τριβή βρίσκεται ακόμη υπό ερευνητική παρατήρηση, ωστόσο έχει εκτιμηθεί ότι η τραχύτητα της επιφάνειας του ανταγωνιστικού υλικού επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την τριβολογική συμπεριφορά του πολυμερούς (εικόνα 1-14). Με την αύξηση της τραχύτητας ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς των πολυμερών μειώνεται ως μία οριακή τιμή. Για υψηλότερες τιμές τραχύτητας, τα δύο μεγέθη αυξάνουν. Η ελάχιστη αυτή τιμή αποτελεί το όριο μεταξύ δύο

περιοχών, όπου κυριαρχούν διαφορετικοί μηχανισμοί τριβής. Ενώ, για χαμηλές τιμές της τραχύτητας (Ra) κυριαρχεί ο μηχανισμός της πρόσφυσης, για υψηλότερες τιμές κυριαρχεί ο μηχανισμός της απόξεσης.



**Εικόνα 1-14:** Ο συντελεστής τριβής και ο ρυθμός φθοράς των θερμοπλαστικών εξαρτάται από την επιφανειακή τραχύτητα του ανταγωνιστικού υλικού.

### 1.5.6 Χαλάρωση τάσεων (stress relaxation)

Η χαλάρωση τάσεων ενός πολυμερούς που βρίσκεται υπό σταθερή παραμόρφωση, είναι φαινόμενο κατά το οποίο προκαλείται μείωση της τιμής της αρχικής τάσεως με το χρόνο. Αιτία της χαλάρωσης των τάσεων αποτελεί η ιξώδης ροή μέσα στην αρχική δομή του πολυμερούς, η οποία προκαλείται από τη βραδεία ολίσθηση της μίας μοριακής αλυσίδας πάνω στην άλλη, από το σπάσιμο και την ανασύσταση των δευτερευόντων δεσμών μεταξύ των αλυσίδων και από το μηχανικό "ξεδίπλωμα" των αλυσίδων. Η χαλάρωση των τάσεων επιτρέπει στο υλικό να βρεθεί αυθόρμητα σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, εάν η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού είναι αρκετή. Έτσι, η χαλάρωση των τάσεων στα πολυμερή εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Ο ρυθμός με τον οποίο επιτυγχάνεται η χαλάρωση τάσεων εξαρτάται από τη χρονική σταθερά χαλάρωσης ( $\tau$ ) και είναι χαρακτηριστική του υλικού. Ως χρονική σταθερά χαλάρωσης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η τάση ( $\sigma$ ) στο 0.37 ( $1/e$ ) της αρχικής τιμής ( $\sigma_0$ ). Η εξάρτηση της τάσεως από το χρόνο δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.4)$$

Γενικά, η χαλάρωση τάσεων είναι φαινόμενο το οποίο εξελίσσεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad (1.5)$$

όπου

$\tau_0$  σταθερά χρόνου, χαρακτηριστική του πολυμερούς,

Q η ενέργεια ενεργοποίησης (ανά mol) ιξώδους ροής,

R η παγκόσμια σταθερά αερίων,

T η απόλυτη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω, αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μεγαλύτερη χαλάρωση τάσεων.

## 1.6 Μορφοποίηση πολυμερών (processing of polymers)

### 1.6.1 Εισαγωγή

Η χρησιμοποίηση των πολυμερών σε διάφορες εφαρμογές προϋποθέτει, σχεδόν πάντοτε, την προσθήκη διαφόρων ουσιών.

**Πρόσθετα** (additives) είναι οι ουσίες εκείνες οι οποίες διασπείρονται στη μάζα του πολυμερούς, χωρίς να επιφέρουν την αλλοίωση της χημικής του δομής, και στοχεύουν στη βελτίωση της συμπεριφοράς του κάτω από ορισμένες συνθήκες λειτουργίας.

Ανάλογα με τη λειτουργία που επιτελούν, τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται κατά τη μορφοποίηση των πολυμερών κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

(α) Πρόσθετα που διευκολύνουν την επεξεργασία

- Θερμικοί σταθεροποιητές
- Λιπαντικά
- Διευκολυντικά ροής
- Θιξοτροπικά μέσα

(β) Πρόσθετα που τροποποιούν τις μηχανικές ιδιότητες

- Πλαστικοποιητές
- Μέσα ενίσχυσης

(γ) Πρόσθετα που μειώνουν το κόστος

- Πληρωτικά υλικά
- Αραιωτικά

(δ) Μέσα τροποποίησης των οπτικών ιδιοτήτων

- Χρωστικές
- Μέσα πυρηνοποίησης

(ε) Πρόσθετα κατά της γήρανσης

- Αντιοξειδωτικά

- Σταθεροποιητές υπεριώδους ακτινοβολίας
- Μυκητοκτόνα

(στ) Πρόσθετα που τροποποιούν τις επιφανειακές ιδιότητες

- Αντιστατικά
- Ολισθητικά
- Αντικολλητικά
- Αντιτριβικά
- Μέσα αύξησης της πρόσφυσης

ζ) Διογκωτικά

η) Αντιπυρικά

Τέσσερις είναι οι κύριες μέθοδοι μορφοποίησης πολυμερών:

- Χύτευση (moulding)
- Εκβολή (extrusion)
- Κατασκευή λεπτών φύλλων (polymer foil manufacturing)
- Ινοποίηση (fiber manufacturing ή spinning)

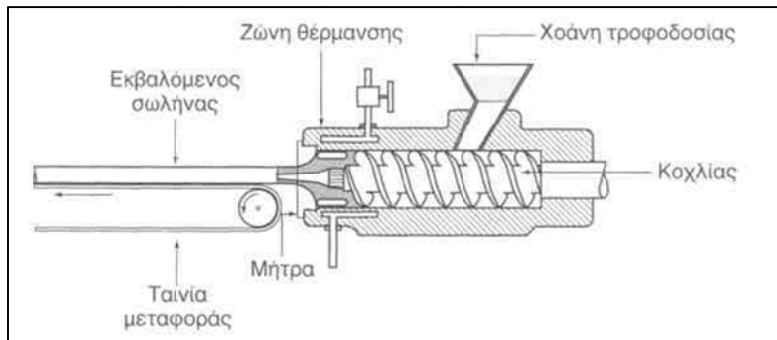
Οι παραλλαγές των μεθόδων αυτών οδηγούν σε πληθώρα διαφορετικών τεχνικών μορφοποίησης.

## **1.6.2 Μορφοποίηση θερμοπλαστικών πολυμερών**

Οι κύριες μέθοδοι μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση των θερμοπλαστικών πολυμερών αναλύονται στη συνέχεια:

### **1.6.2.1 Εκβολή (extrusion)**

Η μέθοδος της εκβολής εφαρμόζεται κυρίως για την κατασκευή κυλινδρικής γεωμετρίας και επιπέδων προϊόντων από θερμοπλαστικό πολυμερές. Σφαιρίδια του πολυμερούς τροφοδοτούνται μέσω μιας χοάνης, στο σύστημα εκβολής, όπου με θέρμανση, πραγματοποιείται ιξώδης ροή του πολυμερούς το οποίο, με χρήση δοσιμετρικού κοχλία, βγαίνει από τη μήτρα πλήρως διαμορφωμένο (εικόνα 1-15).



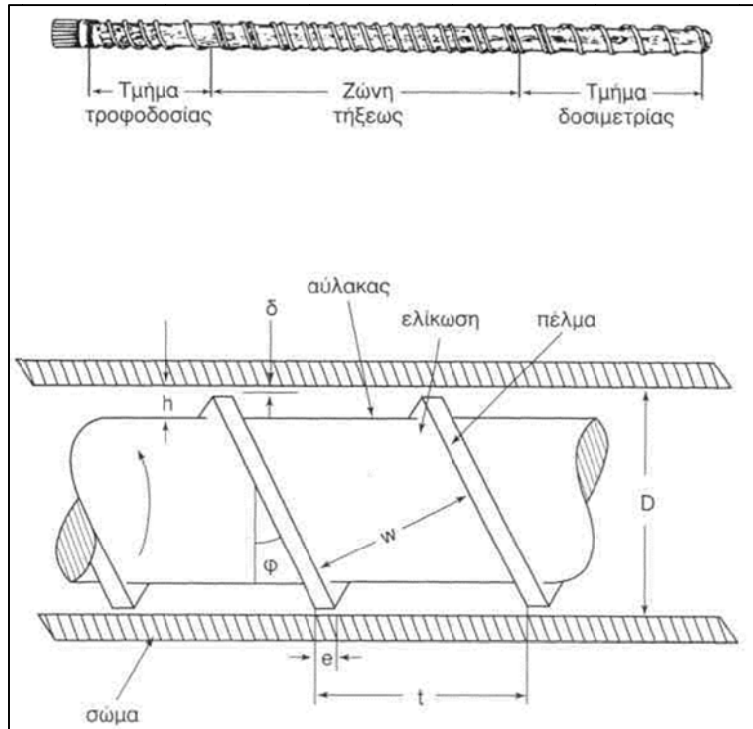
**Εικόνα 1-15:** Σχηματική παράσταση της εκβολής.

Ο δοσιμετρικός κοχλίας ενός συστήματος εκβολής είναι ένα εξάρτημα, του οποίου ο σχεδιασμός παίζει σπουδαίο ρόλο στην όλη διαδικασία. Τα βασικά τμήματα του κοχλίου είναι τρία: τμήμα τροφοδοσίας, ζώνη τήξεως και τμήμα δοσιμετρίας (εικόνα 1-16α).

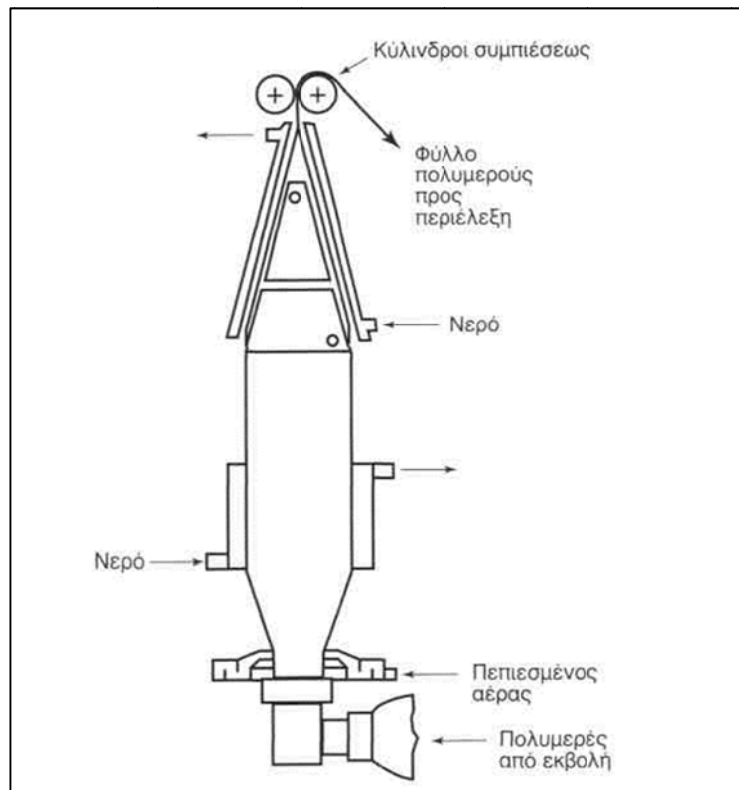
Η τροφοδοσία του καθαρού στερεού ρυθμίζεται μόνον από τις πρώτες ελικώσεις του κοχλίου. Μετά από κάποιο μήκος του κοχλίου, που αντιστοιχεί στο τμήμα τροφοδοσίας, αρχίζει η τήξη του υλικού. Στην εικόνα 1-16β φαίνεται λεπτομέρεια του κοχλίου εκβολής. Η τριβή ανάμεσα στον κοχλίο και στους κόκκους του πολυμερούς βοηθά την ταχεία προώθησή τους, ο δε συντελεστής τριβής μπορεί να ρυθμιστεί από τη γωνία ελίκωσης ( $\varphi$ ). Η βέλτιστη γωνία ελίκωσης κυμαίνεται μεταξύ 15-20°. Όταν το πολυμερές φθάνει στο τέλος του τμήματος τροφοδοσίας, η τήξη έχει ολοκληρωθεί και το πολυμερές είναι ένα ομοιογενές τήγμα. Στο τμήμα της δοσιμετρίας, το βάθος της αύλακος του κοχλίου ( $\delta$ ) είναι το μικρότερο από κάθε άλλο τμήμα. Για το λόγο αυτό το τμήμα δοσιμετρίας καθορίζει τη συμπεριφορά ολόκληρου του κοχλίου και ελέγχει το ρυθμό εξώθησης του υλικού.

Με αυτή τη μέθοδο παράγονται φύλλα και σωλήνες πολυμερούς με ιδιαίτερα έντονο προσανατολισμό δομής.

Μετά την εκβολή ακολουθούν κατεργασίες περαιτέρω μορφοποίησης όπως εξέλαση ή τανυσμός (drawing) ή/και έλαση (rolling) με αποτέλεσμα τη δημιουργία έντονου προσανατολισμού δομής και την κρυστάλλωση των άμορφων περιοχών των θερμοπλαστικών πολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, για την κατασκευή φύλλων χρησιμοποιείται η διάταξη της εικόνας 1-17.



**Εικόνα 1-16:** (α) Κοχλία εκβολής, (β) Χαρακτηριστικά μεγέθη τμήματος του κοχλία εκβολής:  $D$ : διάμετρος,  $\varphi$ : γωνία ελίκωσης,  $t$ : βήμα ελίκωσης,  $\delta$ : βάθος αύλακος,  $\theta$ : πλάτος πέλματος,  $w$ : πλάτος αύλακος και  $h$ : διάκενο αύλακος-σώματος.



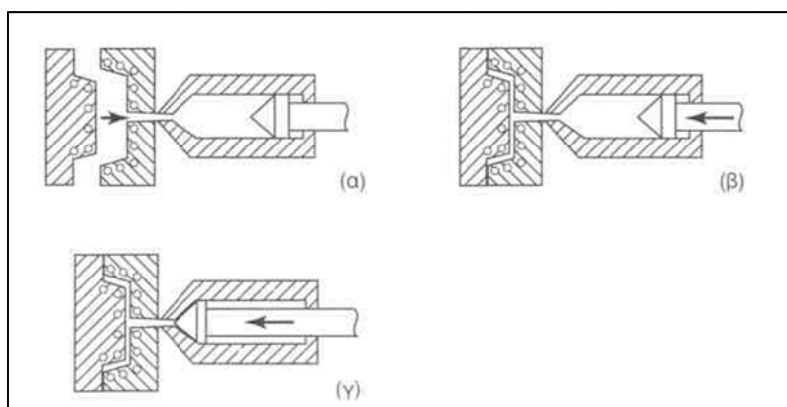
**Εικόνα 1-17:** Κατασκευή πολυμερούς φύλλου. Το φύλλο μετά την εκβολή του διαχωρίζεται με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα και οδηγείται σε σύστημα τυμπάνων, όπου και ελάσσεται.

Η αγορά των προϊόντων εκβολής είναι πολύ μεγάλη. Φύλλα πολυμερών με μεγάλο εύρος διατομών (προφίλ) χρησιμοποιούνται σε οικοδομικές εφαρμογές, αλλά και στην τεχνολογία οχημάτων και την κατασκευή μονωτικών επενδύσεων για σύρματα και καλώδια.

### 1.6.2.2 Χύτευση με έγχυση (injection moulding)

Η χύτευση με έγχυση είναι ίσως η πιο διαδεδομένη κατεργασία μορφοποίησης για τα θερμοπλαστικά πολυμερή και προσφάτως και για ορισμένα θερμοσκληρυνόμενα, όπως π.χ. ρητίνες.

Με τη μέθοδο αυτή, κόκκοι πολυμερούς που τροφοδοτούνται από μια χοάνη (hopper), συμπιέζονται από ένα έμβολο (ram) ή έναν κοχλία (screw) και θερμαίνονται μέχρι να καούν (εικόνα 1-18). Το τήγμα αυτό στη συνέχεια ψεκάζεται υπό πίεση (έγχυση) στα ψυχρά τοιχώματα ενός καλουπιού. Εκεί, το πολυμερές αποψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως ( $T_g$ ), η μήτρα ανοίγει και λαμβάνεται το προϊόν.

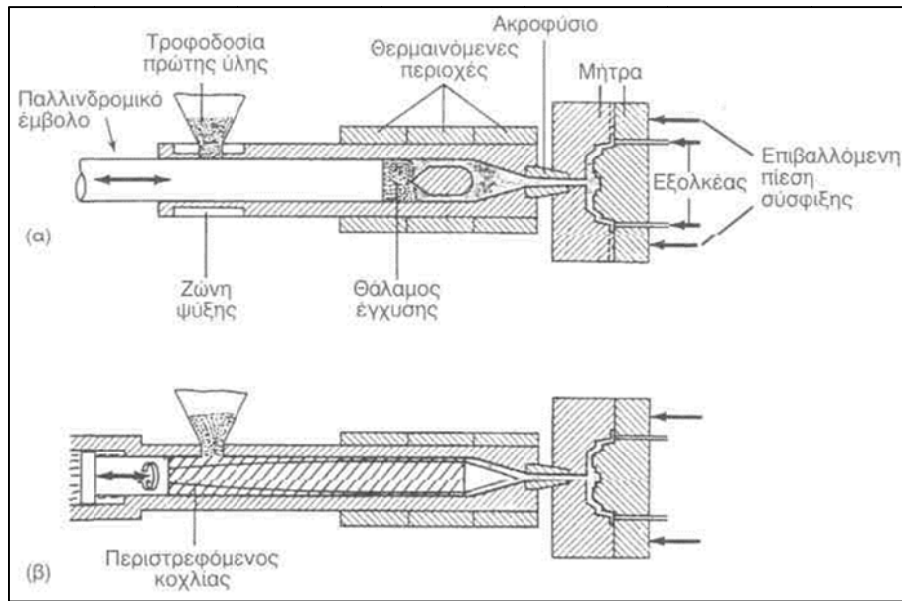


**Εικόνα 1-18:** Σχηματική παράσταση των τριών σταδίων μορφοποίησης με τη μέθοδο της χύτευσης με έγχυση: (α) Τροφοδοσία του τήγματος στη διάταξη μορφοποίησης, (β) Έγχυση του τήγματος στη διακερή μήτρα με τη χρήση εμβόλου. (γ) Απόψυξη του μορφοποιημένου θερμοπλαστικού.

Υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι μεταφοράς του πολυμερούς στη μήτρα:

- Με τη βοήθεια παλλινδρομικού εμβόλου (reciprocating plunger), μέσω του οποίου αναπτύσσονται πιέσεις 70-100 MPa (εικόνα 1-19α).
- Με τη βοήθεια περιστρεφόμενου κοχλία (rotating screw), εικόνα 1-19β.





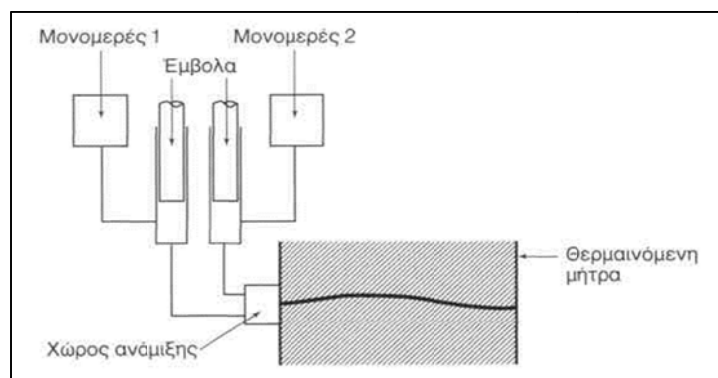
**Εικόνα 1-19:** (α) Έγχυση με χρήση παλλινδρομικού εμβόλου, (β) Έγχυση με χρήση περιστρεφόμενου κοχλίας.

Τα μακρομόρια προσανατολίζονται κατά τη διεύθυνση της ροής του υλικού, προσδίδοντας κατ'αυτήν τη διεύθυνση καλές μηχανικές ιδιότητες, αλλά γενικά, ανισοτροπία ιδιοτήτων. Η κατεργασία αυτή δίνει χυτά διαστασιακής ακρίβειας, διότι η πίεση εξακολουθεί να ασκείται στο πολυμερές ενόσω ψύχεται.

Βασικά μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ο σημαντικός χρόνος του κύκλου της κατεργασίας (1-5 λεπτά) και το υψηλό κόστος των καλουπιών. Οι τυπικές θερμοκρασίες χύτευσης για τα θερμοπλαστικά κυμαίνονται μεταξύ 150 και 350 °C (1,3-1,6  $T_g$ ), ενώ οι απαιτούμενες πιέσεις είναι υψηλές, της τάξεως των 120 MPa.

### 1.6.2.3 Χύτευση με αντίδραση & έγχυση (reaction injection moulding)

Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή της προηγούμενης μεθόδου. Κατά τη χύτευση με έγχυση και αντίδραση (RIM), ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται μίγμα δύο μονομερών, τα οποία θερμαίνονται, αναμιγνύονται και αντιδρούν καθώς εισέρχονται στη μήτρα, κάτω από μεγάλη πίεση (εικόνα 1-20).



**Εικόνα 1-20:** Σχηματική παράσταση της μεθόδου χύτευσης με αντίδραση και έγχυση.

Η κύρια εφαρμογή της μεθόδου αφορά στη μορφοποίηση πολυουρεθάνης, Nylon και ορισμένων εποξειδικών ρητινών. Μέσα στη μήτρα η πίεση είναι αρκετά χαμηλή (300-700 kPa), με αποτέλεσμα ο σχεδιασμός της μήτρας να είναι απλός και το κόστος κατασκευής χαμηλό.

Εφόσον η διεργασία του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα μέσα στη μήτρα, οι αναπτυσσόμενες εσωτερικές τάσεις ελαχιστοποιούνται και, συνεπώς, η κατεργασία αυτή είναι κατάλληλη για εξαρτήματα μεγάλου μεγέθους και πολύπλοκης γεωμετρίας.

#### 1.6.2.4 Μορφοποίηση με εμφύσηση (blow forming)

Με τη μέθοδο αυτή, τεμάχιο πολυμερούς σε σχήμα σωλήνα τοποθετείται θερμό σε διαιρετή μήτρα και, με τη βοήθεια θερμού πεπιεσμένου αέρα, διογκώνεται μέχρι να έρθει σε επαφή με τα τοιχώματα της μήτρας. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζονται πλαστικές φιάλες και άλλα προϊόντα με κοιλότητες.

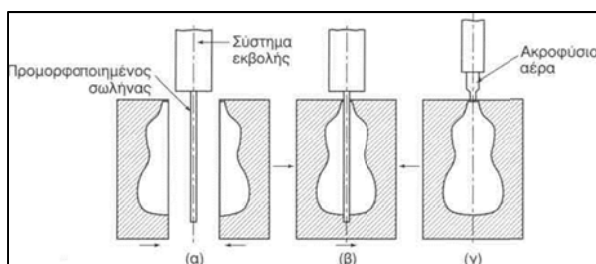
Η μέθοδος της μορφοποίησης με εμφύσηση εμφανίζεται σε τρεις βασικές παραλλαγές:

- Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από έγχυση (injection blow moulding)

Είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την κατασκευή γυάλινων φιαλών με λαιμό. Το προμορφοποιημένο με έγχυση πολυμερές (parison ή preform) μεταφέρεται στη μήτρα εμφύσησης, όπου γίνεται η τελική μορφοποίηση και εξαγωγή του αντικειμένου. Πολλά μπουκάλια από PVC, PET και PP διαφόρων μεγεθών και σχημάτων κατασκευάζονται με αυτήν τη μέθοδο.

- Μορφοποίηση με εμφύσηση μετά από εκβολή (extrusion blow moulding)

Είναι συνεχής διεργασία, κατά την οποία μετά την εκβολή του, ο πλαστικός σωλήνας εισάγεται στη μήτρα εμφύσησης, όπου διογκώνεται με τη βοήθεια θερμού πεπιεσμένου αέρα (εικόνα 1-21). Η μέθοδος εμφανίζει τη μεγαλύτερη παραγωγικότητα από τις υπόλοιπες.



**Εικόνα 1-21:** Στάδια μορφοποίησης με εμφύσηση μετά από εκβολή: (α) Εκβολή πλαστικού σωλήνα, (β) Συγκράτηση του σωλήνα στη μήτρα εμφύσησης, (γ) Εμφύσηση και διόγκωση του πλαστικού σωλήνα.

- Διαξονική μορφοποίηση με εμφύσηση (stretch blow moulding)

Ο όρος χρησιμοποιείται στην περίπτωση της ταυτόχρονης αξονικής, με τη χρήση μηχανικών μέσων, - και ακτινικής διόγκωσης, - λόγω του εμφυσούμενου αέρα, - πολυμερούς προμορφοποιημένου με εκβολή ή με έγχυση. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνεται προσανατολισμένο φιλμ πολυμερούς.

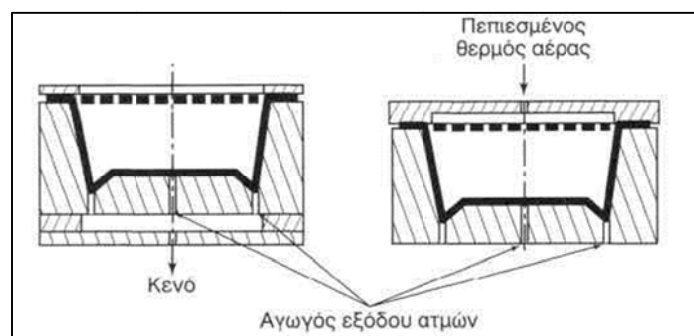
Με τη διαξονική μορφοποίηση με εμφύσηση, πολλές ιδιότητες του υλικού μεταβάλλονται ευνοϊκά: βελτιώνεται η αντοχή του σε κρούση και ερπυσμό, η διαύγεια του, καθώς και η διαπερατότητα του σε αέρια και υδρατμούς. Και αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για την κατασκευή φιαλών από PVC, PET, PP, κλπ.

### 1.6.2.5 Θερμομόρφωση (thermoforming)

Η θερμομόρφωση αποτελεί μέθοδο μορφοποίησης λεπτών πλαστικών φύλλων σε προϊόντα πολύπλοκων σχημάτων.

Η γενική διαδικασία θερμομόρφωσης περιλαμβάνει τη συγκράτηση του πολυμερούς στη μήτρα, με τη βοήθεια δακτυλίου σύσφιξης, και την εν συνεχεία θέρμανση του πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Ακολουθεί υποχώρηση του πολυμερούς μέσα στη μήτρα, τη τοιχώματα της οποίας ψύχονται, με αποτέλεσμα την επακόλουθη ψύξη και σκλήρυνση του πολυμερούς. Η υποχώρηση του πολυμερούς πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή κενού (εικόνα 1-22α), είτε με τη διοχέτευση θερμού αέρα υπό πίεση (εικόνα 1-22β). Αντίστοιχα, οι δύο βασικές παραλλαγές της μεθόδου είναι η **θερμομόρφωση υπό κενό** (vacuum forming) και η **θερμομόρφωση υπό πίεση** (hot air pressure forming).



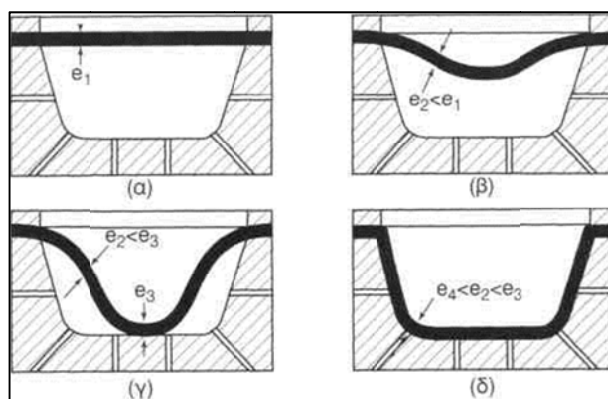
Εικόνα 1-22: Θερμομόρφωση θερμοπλαστικών υπό κενό (α) και υπό πίεση (β).

Κατά τη θερμομόρφωση, η επιφάνεια του αρχικού φύλλου πολυμερούς αυξάνεται με ταυτόχρονη μείωση του πάχους του (εικόνα 1-23). Το προϊόν παρουσιάζει διαφορετικό πάχος σε διάφορες χαρακτηριστικές περιοχές του:

(α) Τα ψυχρά μέρη του φύλλου στα σημεία συγκράτησής του, διατηρούν το αρχικό πάχος τους ( $e_1$ ).

- (β) Ο πυθμένας παρουσιάζει μέγιστο πάχος στο κέντρο του ( $e_3$ ).
- (γ) Στις γωνίες το πάχος των τοιχωμάτων του προϊόντος γίνεται ελάχιστο( $e_4$ ).
- (δ) Το πάχος των τοιχωμάτων ( $e_2$ ) παίρνει ενδιάμεσες τιμές ( $e_4 < e_2 < e_3$ ) και μεταβάλλεται καθ' ύψος.

Η σχέση μεταξύ του μέγιστου και του ελάχιστου εμφανιζόμενου πάχους εξαρτάται από την ακτίνα καμπυλότητας του αντικειμένου.

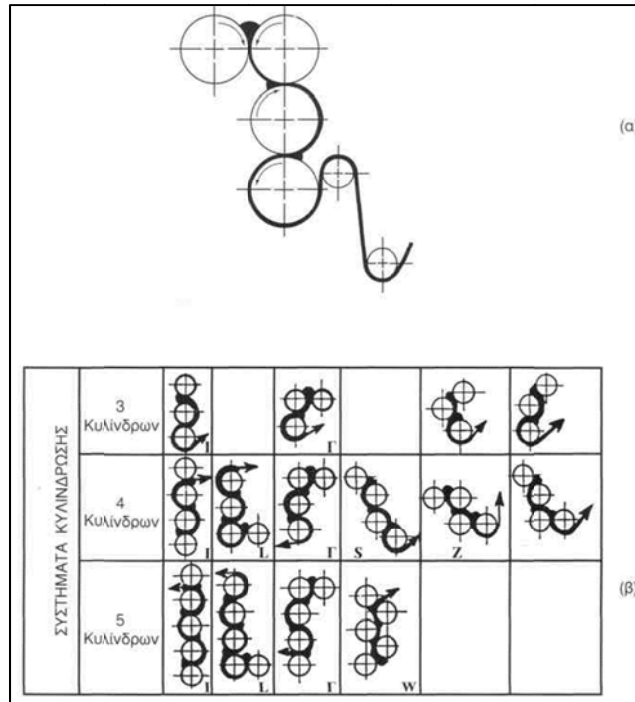


**Εικόνα 1-23:** Μεταβολή του πάχους του αντικειμένου κατά τη διάρκεια κατεργασίας θερμομόρφωσής του.

Με τη μέθοδο της θερμομόρφωσης κατασκευάζονται πολλά προϊόντα από θερμοπλαστικά πολυμερή (ABS, PP, PS, PVC, PMMA), όπως είναι τα πάνελ οικοδομών, οι σωλήνες μπάνιου και τα προϊόντα συσκευασίας.

#### 1.6.2.6 Κυλίνδρωση (calendering)

Κατά τη μορφοποίηση με τη μέθοδο της κυλίνδρωσης, μάζα τήγματος πολυμερούς περνά από ένα σύστημα κυλίνδρων μικρού ανοίγματος (εικόνα 1-24α), με αποτέλεσμα την παραγωγή λεπτών φύλλων, τα οποία συνήθως υποβάλλονται σε θερμομόρφωση. Η κυλίνδρωση μπορεί να γίνει με σύστημα 2, 3 ή και περισσότερων κυλίνδρων διαφόρων διατάξεων (εικόνα 1-24β)

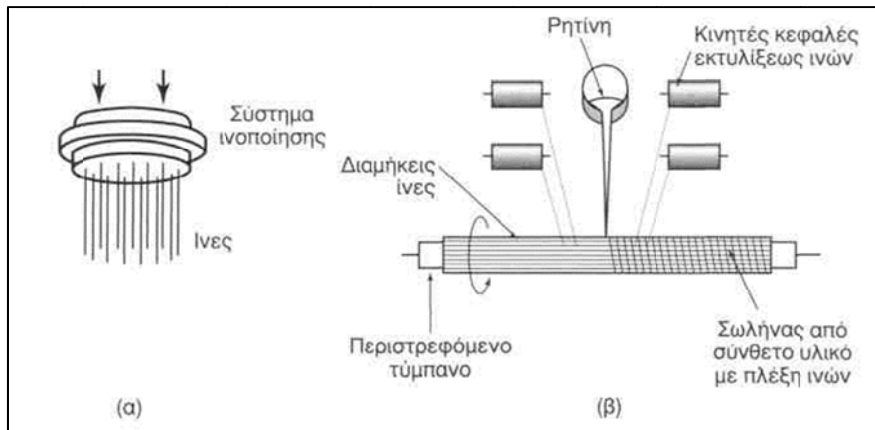


**Εικόνα 1-24:** (α) Σύστημα κυλίνδρων μορφοποίησης πολυμερούς. (β) Διατάξεις 3, 4 και 5 κυλίνδρων μορφοποίησης πολυμερούς.

Η κυλίνδρωση θεωρείται διεργασία υψηλού ρυθμού παραγωγής (100 m/min) και χρησιμοποιείται κυρίως για τη μορφοποίηση PVC και ABS. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται πλακίδια πατώματος, κουρτίνες μπάνιου, κλπ.

### 1.6.2.7 Ινοποίηση (fiber manufacturing ή spinning)

Ίνες παράγονται με την εξαναγκασμένη διέλευση τήγματος ή διαλύματος του πολυμερούς διαμέσου συστήματος το οποίο φέρει ακροφύσια μικρής διαμέτρου (εικόνα 1-25α). Οι ίνες μετά τη διαμόρφωσή τους, τυλίγονται σε καρούλια προκειμένου, εν συνεχεία, να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή ειδικών προϊόντων (εικόνα 1-25β). Για μερικά πολυμερή (π.χ. Nylon) η περιτύλιξη γίνεται υπό τάση, κατά τρόπο ώστε οι αλυσίδες να προσανατολίζονται κατά μήκος του άξονα της ίνας, με αποτέλεσμα την αύξηση της μηχανικής τους αντοχής. Η διάμετρος των παραγομένων ινών είναι πολύ μικρή και κυμαίνεται μεταξύ 2 και 40  $\mu\text{m}$  και, συνήθως, εκφράζεται σε μονάδες denier (βάρος, σε g, ίνας μήκους 9000 m) και σε μονάδες tex (βάρος, σε g, ίνας μήκους 1000 m). Η αντοχή των ινών σε εφελκυσμό ονομάζεται συνεκτικότητα και εκφράζεται σε N/tex.



Εικόνα 1-25: (α) Παραγωγή ινών πολυμερούς. (β) Περιτύλιξη νήματος πολυμερούς με σκοπό την κατασκευή ενισχυμένων σωλήνων.

### 1.6.2.8 Συμπύεση & πυροσυσσωμάτωση (compaction & sintering)

Σκόνες πολυμερών μπορούν να μορφοποιηθούν στη γεωμετρία του τελικού προϊόντος με συμπύεση, με ή χωρίς θέρμανση, όπως ακριβώς πολλές μεταλλικές και κεραμικές σκόνες. Για το σχηματισμό ράβδου, η σκόνη του πολυμερούς αρχικά συμπιέζεται εν ψυχρώ, με εφαρμογή πίεσεως της τάξης των 350 MPa. Εν συνεχεία, υφίσταται έψηση σε θερμοκρασία 360-380 °C, οπότε λαμβάνει χώρα επίτηξη στα όρια των κόκκων, ιξώδης ροή του πολυμερούς και, συνεπώς, εξάλειψη μεγάλου μέρους του πορώδους του. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τη μορφοποίηση Teflon (PTFE) και πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE). [5], [6]

Στον πίνακα 1.8 παρουσιάζονται οι μέθοδοι μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται για τα κυριότερα θερμοπλαστικά πολυμερή.

Πίνακας 1-4: Κατεργασίες μορφοποίησης για τα κυριότερα θερμοπλαστικά

	Εκβολή	Χύτευση με έγχυση	Χύτευση με εμφύσηση	Θερμομόρφωση	Χύτευση με συμπίεση	Χύτευση μεταφοράς
Ακρυλικά	X	X	X	X		
ABS	X	X	X	X		
Οξική						
κυτταρίνη	X	X		X	X	
Nylon	X	X	X			
Πολυανθρακικά	X	X	X	X		
Πολυαιθυλένιο	X	X	X	X		
Πολυπροπυλένιο	X	X	X	X		
Πολυστυρένιο	X	X	X	X		
Teflon (PTFE)	X					
Πολυουρεθάνη	X	X				
PVC	X	X	X	X	X	X

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Ρεολογία πολυμερών

Η ρεολογία είναι το πεδίο της επιστήμης που μελετά τη ροϊκή συμπεριφορά ενός υλικού και την επαγόμενη από τη ροή παραμόρφωση. Τα τήγματα των πολυμερών υπόκεινται σε διατμητική παραμόρφωση, είναι ελαστικά και κολλώδη και οι παράμετροι ροής τους είναι άμεσα εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία. Στην πλειοψηφία των διαδικασιών εκβολής πολυμερών κυριαρχεί η εμφάνιση διατμητικών τάσεων. Οι διατμητικές τάσεις συνδέονται άμεσα με το ιξώδες.

Το ιξώδες είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη παράμετρος κατά το προσδιορισμό της συμπεριφοράς των πολυμερών σε μια διαδικασία εκβολής. Το ιξώδες του τήγματος μετράται συνήθως με διατάξεις υπολογισμού διατμητικών παραμορφώσεων. Το ιξώδες αποτελεί την χαρακτηριστική ιδιότητα ενός ρευστού που αντιπροσωπεύει την αντίσταση του στη ροή.

Είναι γνωστό ότι τα ρευστά παραμορφώνονται συνεχώς όταν υφίστανται την επίδραση των διατμητικών τάσεων. Οι σχέσεις που συνδέουν τις ιξώδεις τάσεις με τους αντίστοιχους ρυθμούς παραμόρφωσης των ρευστών ονομάζονται υλικές σχέσεις. Γενικά οι υλικές σχέσεις των ρευστών είναι αρκετά πολύπλοκες αλλά για τα συνήθη ρευστά είναι σχετικά απλές. Με βάση τη μορφή της υλικής σχέσης, τα ρευστά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες:

- Νευτωνικά Ρευστά
- Μη Νευτωνικά Ρευστά.

### 2.1 Νευτωνικά ρευστά

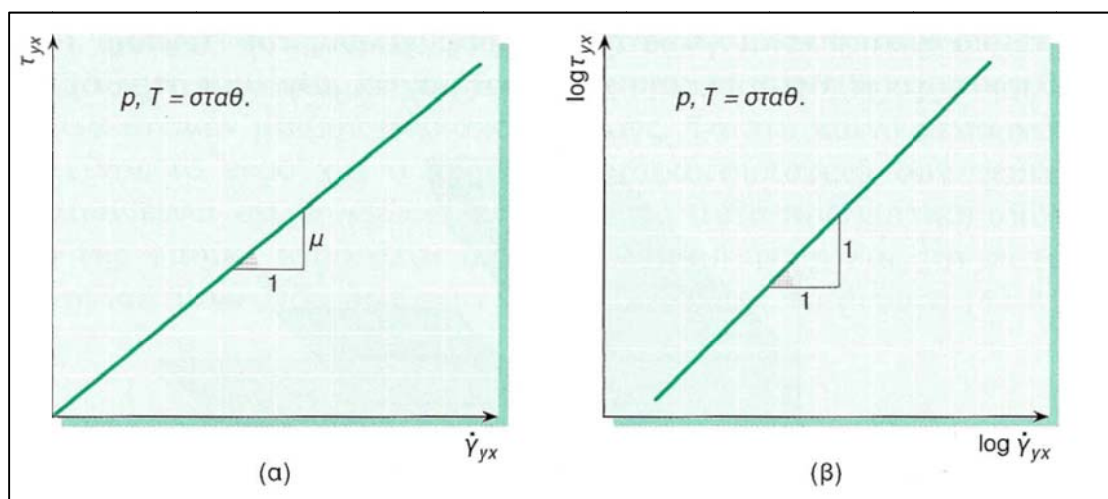
Νευτωνικά ονομάζονται τα ρευστά εκείνα στα οποία η εξάρτηση της ιξώδους τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού είναι γραμμική. Η απλούστερη μορφή υλικής σχέσης στην οποία υπακούουν τα νευτωνικά ρευστά είναι ο νόμος ιξώδους του Newton από όπου προέρχεται και η ονομασία τους. Γενικά νευτωνική συμπεριφορά εμφανίζουν τα αέρια, τα περισσότερα από τα συνήθη υγρά και τα διαλύματα ουσιών μικρού μοριακού βάρους. Τα πιο κοινά νευτωνικά ρευστά είναι το νερό και ο αέρας. Το χαρακτηριστικό των νευτωνικών ρευστών είναι ότι το ιξώδες αποτελεί για αυτά πραγματική ιδιότητα, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη μοριακή φύση και την κατάσταση, δηλαδή πίεση και θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το ρευστό.

Νόμος ιξώδους του Newton ονομάζεται η υλική σχέση η οποία περιγράφει τη ρεολογική συμπεριφορά των νευτωνικών ρευστών στην περίπτωση στρωτής μονοδιάστατης ροής, στην οποία και θα αναφερθούμε. Πειραματικά έχει

διαπιστωθεί ότι στην περίπτωση αυτή ο λόγος της ιξώδους διατμητικής τάσης που αναπτύσσεται σε ένα σημείο του πεδίου ροής προς τον αντίστοιχο ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης είναι ίσος με το δυναμικό ιξώδες του ρευστού:

$$\tau = \mu \cdot \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.1)$$

Η καμπύλη γραμμή που παριστάνει την εξάρτηση της διατμητικής τάσης από το ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης ονομάζεται καμπύλη ροής και το διάγραμμα “διατμητικής τάσης-ρυθμού γωνιακής παραμόρφωσης” βασικό ρεολογικό διάγραμμα. Η καμπύλη ροής ενός νευτωνικού ρευστού (σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση) είναι ευθεία γραμμή και διέρχεται από την αρχή των αξόνων  $\tau_{yx}$  και  $\partial u/\partial y$ . Η κλίση της γραμμής αυτής είναι ίση με το ιξώδες  $\mu$  του ρευστού (στις δεδομένες συνθήκες P και T). Ο Stokes επέκτεινε τα όρια της σχέσης 2.1 και σε τρισδιάστατη ροή.



Εικόνα 2-1: Καμπύλη ροής νευτωνικού ρευστού : (α) σε απλό διάγραμμα και (β) σε λογαριθμικό διάγραμμα

## 2.2 Μη νευτωνικά ρευστά

Μη νευτωνικά ρευστά ονομάζονται τα ρευστά εκείνα στα οποία η εξάρτηση της ιξώδους τάσης από το ρυθμό παραμόρφωσης του ρευστού είναι μη γραμμική. Συνεπώς η καμπύλη ροής των μη νευτωνικών ρευστών δεν είναι ευθεία γραμμή. Αυτό σημαίνει ότι η κλίση της (η οποία στα νευτωνικά ρευστά είναι σταθερή, ίση με το ιξώδες του ρευστού) εξαρτάται, εκτός από τη θερμοκρασία και την πίεση και από τον ρυθμό γωνιακής παραμόρφωσης (ή ρυθμό διάτμησης) του ρευστού. Σε ορισμένα μη νευτωνικά ρευστά η κλίση της καμπύλης ροής εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως για παράδειγμα το χρόνο διάτμησης του ρευστού ή ακόμη και την γεωμετρία του χώρου όπου βρίσκεται το διατεμνόμενο ρευστό. Έτσι το ιξώδες ως έννοια δεν έχει νόημα στην περίπτωση των μη νευτωνικών ρευστών, έχει νόημα μόνον όταν



συνδέεται με κάποιο συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης. Για τον λόγο αυτό εισάγεται η έννοια του φαινομένου ιξώδους  $\mu_\phi$ , το οποίο ορίζεται ως ο λόγος της διατμητικής τάσης,  $\tau_{yx}$ , προς τον αντίστοιχο ρυθμό διάτμησης  $\dot{\gamma}_{yx}$  του ρευστού:

$$\mu_\phi = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_{yx}} \quad (2.2)$$

Για λόγους απλούστευσης στις σχέσεις που ακολουθούν θα παραλείπονται οι δείκτες x και y και η σχέση παίρνει την απλοποιημένη μορφή [7], [8]:

$$\mu_\phi = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.3)$$

Μη νευτωνικά ρευστά συναντώνται σε πολλές τεχνικές εφαρμογές και σε μεγάλο αριθμό χημικών βιομηχανιών. Μπορούμε να αναφέρουμε ως παραδείγματα τις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και πλαστικών, όπου τα χρησιμοποιούμενα ρευστά είναι ως επί το πλείστον μη νευτωνικά. Η ρεολογική συμπεριφορά των μη νευτωνικών ρευστών εξετάζεται από ιδιαίτερο κλάδο της ρευστομηχανικής, ο οποίος ονομάζεται ρεολογία. Η ρεολογία ασχολείται με τη μελέτη των υλικών σχέσεων όλων των υλικών σωμάτων αρχίζοντας από τα ελαστικά κατά Hooke στερεά και φθάνοντας μέχρι τα νευτωνικά και μη νευτωνικά ρευστά.

Με βάση τη ρεολογική συμπεριφορά τους, τα μη νευτωνικά ρευστά ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου
- μη νευτωνικά ρευστά εξαρτώμενα από το χρόνο
- ιξωδοελαστικά ρευστά

Στα μη νευτωνικά ρευστά ανεξάρτητα του χρόνου ο ρυθμός διάτμησης του ρευστού εξαρτάται μόνον από το μέγεθος της διατμητικής τάσης. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των μη νευτωνικών ρευστών που εξαρτώνται από το χρόνο είναι ότι η ρεολογική συμπεριφορά τους, εκτός από τον ρυθμό διάτμησης, εξαρτάται και από την κατάστασή τους σε προηγούμενους χρόνους. Τέλος τα υλικά που ανήκουν στην κατηγορία των ιξωδοελαστικών ρευστών, εκτός από χαρακτηριστικά ρευστών, εμφανίζουν και χαρακτηριστικά στερεών. Η κατανομή της ταχύτητας ενός μη νευτωνικού ρευστού εξαρτάται από την “μη νευτωνική συμπεριφορά” του.

### 2.2.1 Ψευδοπλαστικά ρευστά

Στη συγκεκριμένη μελέτη μας απασχολεί η ρεολογική συμπεριφορά των **ψευδοπλαστικών ρευστών**. Ψευδοπλαστικά ρευστά ονομάζονται τα μη νευτωνικά ρευστά των οποίων το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η τάση ροής των ρευστών αυτών είναι μηδέν. Για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως ψευδοπλαστικά ρευστά προς διάκριση από τα πραγματικά πλαστικά ρευστά, η τάση διαρροής των οποίων είναι διάφορη του μηδενός. Τα ψευδοπλαστικά ρευστά αποτελούν τη μεγαλύτερη κατηγορία μη νευτωνικών ρευστών. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν το αίμα, οι χυμοί φρούτων, οι φυσικές κόλλες, ο χαρτοπολτός, **τα τήγματα πλαστικών**, τα κολλοειδή διαλύματα, τα γαλακτώματα κ.α.

Ο πρώτος ερευνητής που μελέτησε συστηματικά τη ρεολογική συμπεριφορά των ψευδοπλαστικών ρευστών ήταν ο Osstwald. Ο Osstwald διαπίστωσε ότι η καμπύλη ροής των ψευδοπλαστικών ρευστών αποτελείται από τρία επιμέρους τμήματα, δύο ευθύγραμμα και ένα καμπύλο. Τα δυο ευθύγραμμα τμήματα υποδηλώνουν νευτωνική συμπεριφορά του ρευστού. Το πρώτο εμφανίζεται σε πολύ χαμηλούς και το δεύτερο σε πολύ υψηλούς ρυθμούς διάτμησης. Στην κάτω νευτωνική περιοχή το ρευστό έχει ιξώδες  $\mu_0$  και στην επάνω  $\mu_\infty$ . Στην ενδιάμεση μη νευτωνική περιοχή, το φαινόμενο ιξώδες του ρευστού μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Η συμπεριφορά αυτή των ψευδοπλαστικών ρευστών βρίσκει σημαντικές πρακτικές εφαρμογές, για παράδειγμα, στα λιπαντικά.

Η μορφή της καμπύλης ροής των ψευδοπλαστικών ρευστών δυσκολεύει σημαντικά τη μαθηματική περιγραφή της. Για την περιγραφή της συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών ρευστών ο Osstwald πρότεινε την ακόλουθη εμπειρική σχέση:

$$\tau = m \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.4)$$

όπου τα μεγέθη  $m$  και  $n$  είναι σταθερές οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από τη φύση του ρευστού. Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως **εκθετικός νόμος (power law) των Osstwald – de Waele**. Ο νόμος αυτός δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περιοχή ρυθμών διάτμησης από  $1$  έως  $30 \text{ s}^{-1}$ . Στην πράξη ρυθμοί διάτμησης μικρότεροι από  $1 \text{ s}^{-1}$  σπάνια συναντώνται.

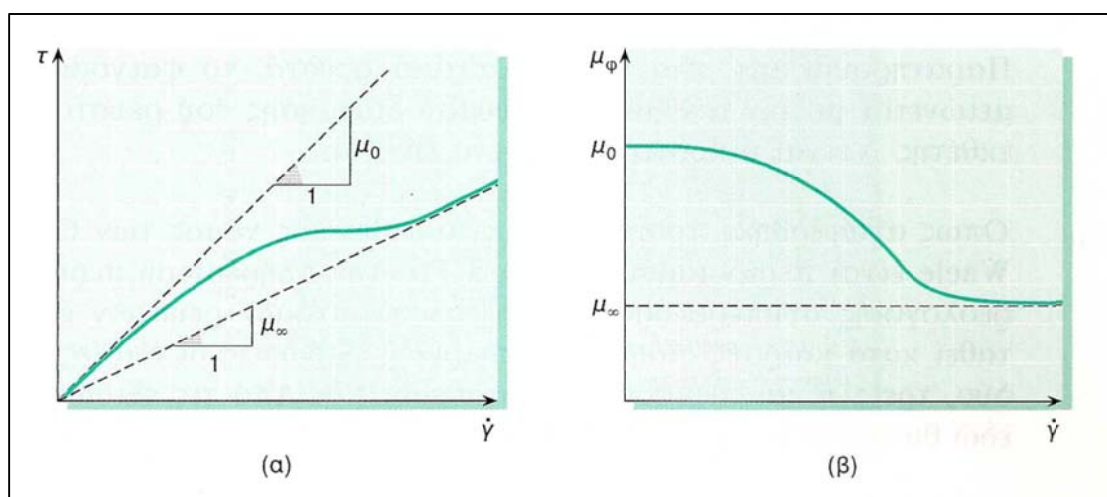
Ο συντελεστής  $m$  ονομάζεται δείκτης συνοχής ( ή ρεολογική σταθερά ) του ρευστού. Ο δείκτης συνοχής αποτελεί μέτρο ευστάθειας του ψευδοπλαστικού ρευστού. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του δείκτη  $m$  τόσο πιο ιξώδες είναι το ρευστό. Ο δείκτης συνοχής των νευτωνικών ρευστών είναι ίσος με το ιξώδες τους (  $m=\mu$  ).

Ο εκθέτης  $n$  είναι αδιάστατο μέγεθος και ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς του ρευστού. Ο δείκτης  $n$  λαμβάνει θετικές τιμές μικρότερες του ένα ( $0 < n < 1$ ). Για τα νευτωνικά ρευστά ισχύει  $n=1$ . Όσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση του δείκτη  $n$  από την μονάδα τόσο πιο έντονη είναι η μη νευτωνική συμπεριφορά του ρευστού. Θα πρέπει να έχουμε υπόψη μας πώς ο δείκτης  $n$  δεν έχει την ίδια τιμή σε όλες τις πιθανές περιοχές ρυθμού διάτμησης του ρευστού. Επομένως ο δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς δεν είναι πραγματική σταθερά, χαρακτηριστική του ρευστού. Ωστόσο στις διάφορες εφαρμογές ενδιαφέρει η μορφή της υλικής σχέσης που περιγράφει τη συμπεριφορά του ρευστού σε μια συγκεκριμένη περιοχή διάτμησης, η οποία απασχολεί τον μελετητή σε συγκεκριμένο πρόβλημα ροής. Σε μια τέτοια περιοχή, ο δείκτης  $n$  μπορεί να θεωρηθεί σαν σταθερά, η οποία χαρακτηρίζει την συμπεριφορά του ρευστού στην περιοχή αυτή.

Το φαινόμενο ιξώδες των ψευδοπλαστικών ρευστών τα οποία περιγράφονται από την υλική σχέση 1.4 υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\mu_{\phi} = m \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.5)$$

Παρατηρούμε ότι στα ψευδοπλαστικά ρευστά, το φαινόμενο ιξώδες μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης του ρευστού, αφού ο δείκτης  $n$  είναι μικρότερος της μονάδας ( $n < 1$ ). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ο εκθετικός νόμος των Ostwald – de Waele είναι περιορισμένης ισχύος. Για την πληρέστερη περιγραφή της ρεολογικής συμπεριφοράς των ψευδοπλαστικών ρευστών έχουν προταθεί κατά καιρούς διάφορες εμπειρικές εξισώσεις οι οποίες περιέχουν δύο, τρεις ή και περισσότερες σταθερές [7].



**Εικόνα 2-2:** (α) Καμπύλη ροής και (β) εξάρτηση του φαινομένου ιξώδους ψευδοπλαστικού ρευστού από το ρυθμό διάτμησης του.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων (Finite Element Method) είναι μια προσεγγιστική μέθοδος επίλυσης διαφορικών εξισώσεων. Αρχικά αναπτύχθηκε για επίλυση προβλημάτων κατασκευών, δηλαδή για υπολογισμό των δυνάμεων, των τάσεων και των παραμορφώσεων που εμφανίζονται σε στερεά σώματα. Τα τελευταία χρόνια το πεδίο εφαρμογής της μεθόδου έχει επεκταθεί και σήμερα είναι καθολικά αποδεκτή για μεγάλο εύρος πρακτικών προβλημάτων μηχανικού.

Στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων διακριτοποιείται το συνεχές μέσο  $\sigma'$  έναν πεπερασμένο αριθμό υποπεριοχών που ονομάζονται πεπερασμένα στοιχεία. Η διαφορική εξίσωση που περιγράφει το προς επίλυση πρόβλημα μετατρέπεται σε αλγεβρική, λύνεται σε κάθε πεπερασμένο στοιχείο και λαμβάνονται τιμές της προς επίλυση ποσότητας στους κόμβους του. Η προσέγγιση αυτής της λύσης γίνεται χρησιμοποιώντας συναρτήσεις παρεμβολής και τις παραγώγους τους. Αυτές οι συναρτήσεις παρεμβολής ονομάζονται συναρτήσεις μορφής. Τελικά οι λύσεις για κάθε πεπερασμένο στοιχείο τοπικά συνδιάζονται και δίνουν τη συνολική λύση. Το σύστημα των μετασχηματισμένων διαφορικών εξισώσεων σε αλγεβρικές στους κόμβους των πεπερασμένων στοιχείων που επιλύεται λαμβάνει υπόψη και τις αρχικές με τις συνοριακές συνθήκες του προβλήματος.

Παρακάτω αναλύεται η μέθοδος των σταθμισμένων υπολοίπων ή αλλιώς μέθοδος Galerkin – Ritz που χρησιμοποιείται για την προσέγγιση της λύσης σε κάθε πεπερασμένο στοιχείο. Έστω ότι το προς επίλυση πρόβλημα είναι το εξής:

$$L_u = f \rightarrow D \quad (3.1)$$

$$B_u = g \rightarrow \partial D \quad (3.2)$$

Η λύση  $u$  είναι συνάρτηση της θέσης  $x$  στο χωρίο  $D$  που είναι υποπεριοχή ενός  $1\Delta$ ,  $2\Delta$  ή  $3\Delta$  χώρου και δίνονται και οι συνοριακές συνθήκες στο σύνορο του  $D$ ,  $\partial D$ .

Η λύση  $u$  προσεγγίζεται από μια πεπερασμένη σειρά συναρτήσεων:

$$u(x) = \sum_{j=1}^N u_j \cdot \varphi^j(x) \quad (3.3)$$

Οι συναρτήσεις  $\varphi^j$  ονομάζονται συναρτήσεις βάσης και είναι πολυώνυμα, συνήθως πρώτου ή δεύτερου βαθμού των συντεταγμένων του διανύσματος θέσης. Το πλήθος  $N$  των συναρτήσεων βάσης είναι ίσο με το πλήθος των

κόμβων του πλέγματος. Κάθε μια από τις συναρτήσεις βάσης,  $\varphi^j$  είναι εξ' ορισμού, μη μηδενική μόνο σε μια προκαθορισμένη περιοχή του χωρίου D. Συγκεκριμένα η συνάρτηση  $\varphi^j$  είναι μονάδα στον κόμβο με αριθμό k και μηδενική σε όλους τους άλλους κόμβους. Δηλαδή,

$$j = k \rightarrow \varphi^j(x_k) = 1 \quad (3.4)$$

$$j \neq k \rightarrow \varphi^j(x_k) = 0 \quad (3.5)$$

Όπου  $x_k$  είναι η θέση του κόμβου με αριθμό k. Επομένως οι συντελεστές  $u_j$  στην εξίσωση  $u(x_k) = \sum_{j=1}^N u_j \cdot \varphi^j(x_k)$  είναι οι τιμές της προσεγγιστικής λύσης στους κόμβους, ονομάζονται δε και κομβικοί άγνωστοι.

$$u(x_k) = \sum_{j=1}^N u_j \cdot \varphi^j(x_k) \quad (3.6)$$

Η  $\varphi^j$  είναι μη μηδενική μόνο στη περιοχή του D που αποτελείται από τα στοιχεία που μοιράζονται τον κόμβο j. Τέλος πρέπει να τονίσουμε ότι οι συναρτήσεις μορφής μπορεί να είναι γραμμικές, δευτέρου βαθμού, τρίτου βαθμού κτλ. Αυτό το γεγονός επηρεάζει την ακρίβεια προσέγγισης της λύσης.

Ωστόσο οποιαδήποτε προσεγγιστική λύση u δεν μπορεί να ικανοποιεί ακριβώς και σε κάθε σημείο τη διαφορική εξίσωση. Το υπόλοιπο (residual) της διαφορικής εξίσωσης του προς επίλυση προβλήματος συνοριακών τιμών θα είναι :  $L_u - f$ .

Η μέθοδος Galerkin αναζητεί λύση του ανώτερου προβλήματος που μηδενίζει καθένα από τα σταθμισμένα υπόλοιπα:

$$R_i = \int_D (L_u - f) \cdot \varphi^i ds, \delta\eta\lambda. R_i = 0, i = 1, 2, \dots, N \quad (3.7)$$

Οι παράγοντες στάθμισης είναι οι ίδιες οι συναρτήσεις βάσης  $\varphi^i$  που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή της προσεγγιστικής λύσης u. Το πλήθος των υπολοίπων είναι ίσο με το πλήθος των συναρτήσεων βάσης και το πλήθος των κόμβων του πλέγματος.

$$\begin{aligned} R_i &= \int_D (L_u - f) \cdot \varphi^i ds = \int_D L_u \cdot \varphi^i ds - \int_D f \cdot \varphi^i ds \Rightarrow \\ R_i &= \int_D \varphi^i \left[ L \left( \sum_{j=1}^N u_j \cdot \varphi^j \right) \right] ds - \int_D F \cdot \varphi^i ds \Rightarrow \\ R_i(u_1, u_2, \dots, u_N) &= 0, i = 1, 2, \dots, N \\ \dot{\eta} (R(u) &= 0) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Ο μηδενισμός, επομένως, των υπολοίπων Galerkin είναι ισοδύναμος με ένα σύστημα  $N$  αλγεβρικών εξισώσεων με  $N$  αγνώστους, τις κομβικές τιμές  $u_j$  της λύσης. Έτσι επιτυγχάνεται ο μετασχηματισμός της διαφορικής εξίσωσης σ' ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων, οι οποίες ονομάζονται εξισώσεις διακριτοποίησης.

Εάν ο  $L$  είναι γραμμικός τελεστής ισχύει :

$$L \cdot \left( \sum_{j=1}^N u_j \cdot \varphi^j \right) = \sum_{j=1}^N u_j \cdot L \cdot \varphi^j$$

$$\text{οπότε : } R_i = \int_D \varphi^i \left( \sum_{j=1}^N u_j \cdot L \cdot \varphi^j \right) ds - \int_D f \cdot \varphi^i ds = 0 \Rightarrow \quad (3.9)$$

$$R_i = \sum_{j=1}^N u_j \int_D \varphi^i \cdot L \cdot \varphi^j ds - \int_D f \cdot \varphi^i ds$$

Επομένως ο μηδενισμός των υπολοίπων ισοδυναμεί με το ακόλουθο σύστημα  $N$  γραμμικών εξισώσεων με  $N$  αγνώστους.

$$R_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} \cdot u_j - b_i = 0, i = 1, 2, \dots, N$$

όπου :

$$a_{ij} = \int_D \varphi^i \cdot L \cdot \varphi^j ds \quad (3.10)$$

$$b_i = \int_D f \cdot \varphi^i ds$$

Το σύστημα γράφεται και στη μορφή  $A_u = b$

Για να έχει μοναδική λύση το πρόβλημα πρέπει να ικανοποιούνται και οι συνοριακές συνθήκες (σε περιοχές του χώρου ) ή οι αρχικές συνθήκες αν το πρόβλημα είναι και χρονικά μεταβαλλόμενο. Οι συνοριακές συνθήκες είναι τριών τύπων:

$$\text{Dirichler : } u_{(x_i)} = A$$

$$\text{Neumann : } \left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_{x_i} = B \quad (3.11)$$

$$\text{Robin : } u_{(x_i)} + \left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_{x_i} = \Gamma$$

Οι αλγεβρικές εξισώσεις που αντιστοιχούν σε κόμβους που εφαρμόζονται συνοριακές συνθήκες μετατρέπονται κατάλληλα ώστε να εκφράζουν τις συνοριακές συνθήκες [9], [10], [11].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Καλιμπράρισμα και ψύξη σωλήνων και προφίλ

Κατά την εξώθηση προφίλ, σωλήνων και ημιτελών προϊόντων υπάρχει ενσωματωμένο στο καλούπι σύστημα καθορισμού μεγέθους (καλιμπράρισμα) και ψύξης του ρέοντος πολυμερούς. Ο στόχος είναι η στερεοποίηση του πολυμερούς ρευστού ερχόμενου σε επαφή με το σύστημα καλιμπραρίσματος καταλήγοντας σε ένα πάχος επαρκές για να δέχεται τις εξωτερικές δυνάμεις εξόλκευσης και ταυτόχρονα να διατηρεί τις επιθυμητές, επιβαλλόμενες, διαστάσεις. Η μέση θερμοκρασία  $T$  του προφίλ πρέπει να πέσει κάτω από το σημείο τήξης του πολυμερούς  $T_E$  καθώς διέρχεται το πολυμερές από το σύστημα ψύξης του, ώστε να αποφευχθεί επανάτηξη των ήδη στερεοποιημένων τμημάτων του πολυμερούς. Το προφίλ για τον ίδιο λόγο πρέπει να έχει θερμοκρασία μικρότερη του σημείου τήξης ακόμη και όταν φτάνει στο εργαλείο κοπής. Πράγματι, επομένως, το σύστημα καλιμπραρίσματος και ψύξης έχει σπουδαίο ρόλο στον αυστηρό καθορισμό των διαστάσεων του πολυμερούς και πρόκειται για ένα αυτόνομο σημαντικό κομμάτι της μήτρας.

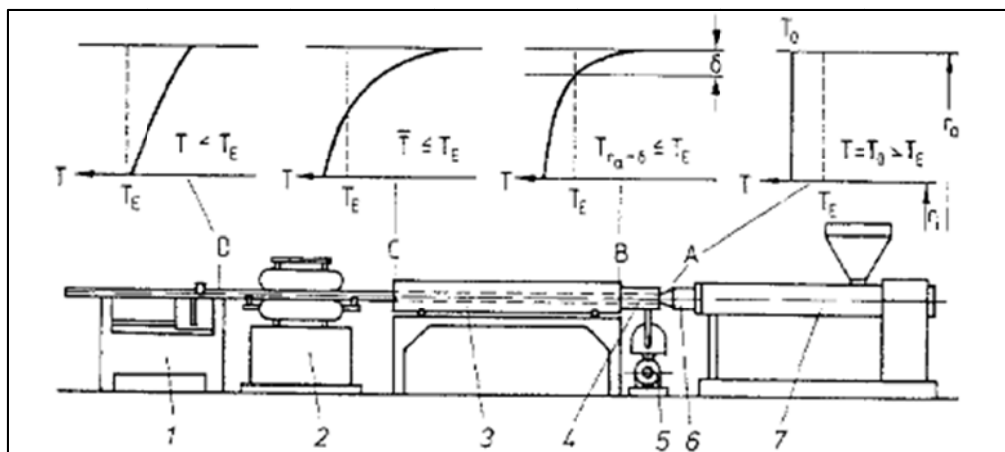
Στην εποχή μας, ('στα προφίλ πλαστικών') που προέρχονται από εξώθηση σχεδόν πάντα καθορίζονται αυστηρά οι διαστάσεις τους. Μόνο πολύ μικρά προφίλ και προφίλ από PVC μερικές φορές δεν καλιμπράρονται, αλλά δεν τοποθετούνται σε μεταφορικές ταινίες, όπου ψύχονται με ψεκασμό.

Το καλιμπράρισμα – καθορισμός των διαστάσεων – γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο. Το εκβαλλόμενο πλαστικό διέρχεται από έναν 'εξοπλισμό καλιμπραρίσματος', ο οποίος είναι κατασκευασμένος κυρίως από μέταλλο (ορείχαλκο, αλουμίνιο, χάλυβα). Η επιφάνεια αυτού του οργάνου που ρυθμίζει τις διαστάσεις τις διαστάσεις τον εκβαλλόμενου πολυμερούς και η οποία έρχεται σε επαφή με το πολυμερές, προσαρμόζεται απόλυτα στο επιθυμητό σχήμα του. Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι για την απαγωγή θερμότητας, στερεοποίηση και ρύθμιση διαστάσεων του πολυμερικού τήγματος: η ξηρή και η υγρή (dry calibration, wet calibration)

Με βάση την ξηρή μέθοδο καθαρισμού διαστάσεων (dry calibration) το εκβαλλόμενο πολυμερικό τήγμα δεν έχει άμεση επαφή με το ψυκτικό μέσο, αλλά η θερμότητα που περιέχεται στο τήγμα απομακρύνεται αποκλειστικά και μόνον εξαιτίας της επαφής του με τη μεταλλική επιφάνεια του τμήματος που ψύχει και ρυθμίζει τις διαστάσεις του εκβαλλόμενου πολυμερούς (calibrator) και φθάνει στους ψυκτικούς αγωγούς και από εκεί στην επιφάνεια του ψυκτικού μέσου.

Με βάση την υγρή μέθοδο καθορισμού διαστάσεων (wet calibration) η θερμότητα από το τήγμα μεταφέρεται, τουλάχιστον μερικός ανάλογα και με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο, απευθείας με συναγωγή στο ψυκτικό μέσο. Το ποσοστό θερμότητας που απομένει απάγεται με αγωγή κατά την επαφή είτε με τα τοιχώματα του της τμήματος καλιμπραρίσματος, είτε με ένα λεπτό στρώμα (φίλμ) ψυκτικού με το οποίο επικαλύπτονται τα τοιχώματα του βαθμονομητή. Ο ρυθμός και η ένταση της έμμεσης ψύξης του πολυμερούς από τον βαθμονομητή επηρεάζεται καθοριστικά από την επιφάνεια επαφής μεταξύ τους.

Επιπλέον, μια αρκετά μεγάλη κάθετη δύναμη είναι σημαντικό να αναπτυχθεί μεταξύ των δύο επιφανειών πολυμερούς και μήτρας, ιδιαιτέρως στο τμήμα που βρίσκεται το τμήμα καλιμπραρίσματος. Αυτή η κάθετη δύναμη προκαλεί δυνάμεις τριβής κατά τη διάρκεια της εξώθησης του πολυμερούς διαμέσου του βαθμονομητή. Οι ανωτέρω δυνάμεις τριβής κατανέμονται καθ' όλο το μήκος του τμήματος καλιμπραρίσματος και μεταφέρονται στο πολυμερές. Αυτές οι δυνάμεις πρέπει να υπερνικηθούν από τον εξολκέα. Η μεγαλύτερη επιβαλλόμενη δύναμη καθορίζεται από τη μέγιστη επιτρεπόμενη τάση που μπορεί να αναπτυχθεί στο υλικό και η οποία εξαρτάται από τη διατομή του υλικού, την κατανομή της θερμότητας σ' αυτό και φυσικά από τις ιδιότητες, μηχανικές και θερμικές, του πολυμερούς. Στην παρακάτω εικόνα βλέπουμε την κατανομή της θερμοκρασίας στο τοίχωμα ενός πλαστικού σωλήνα κατά τη διάρκεια της εκβολής του.

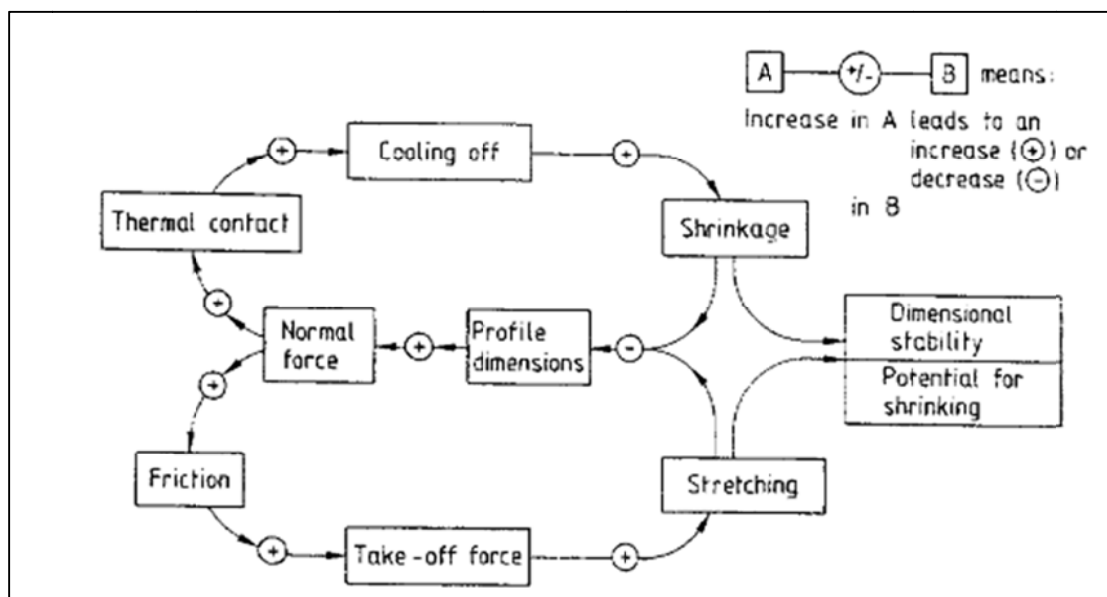


**Εικόνα 4-1:** Προφίλ θερμοκρασίας στο τοίχωμα πλαστικού σωλήνα κατά τη διάρκεια της εκβολής, 1 κοπτικό εργαλείο, 2 έξοδος, 3 λουτρό ψύξης, 4 σύστημα καλιμπραρίσματος, 5 αντλία κενού, 6 καλούπι, 7 εκβολέας,  $T_E$  (θερμοκρασία τήξης).

Στην είσοδο του τμήματος καλιμπραρίσματος η θερμοκρασία του πολυμερικού τμήματος είναι σχετικά υψηλή και η ικανότητα του να δέχεται φορτία σχετικά χαμηλή, καθώς ένα μόνο μικρό ποσοστό του έχει στερεοποιηθεί. Σ' αυτό το σημείο οι επιβαλλόμενες δυνάμεις που υπερνικούν τις τριβές και ωθούν το πολυμερές, αν και σχετικά μικρές είναι ικανές να οδηγήσουν σε επιμήκυνση



του πολυμερούς κατά τον άξονά του. Αυτές οι παραμορφώσεις δεν εξαλείφονται λόγω της ψύξης του πολυμερούς που ακολουθεί. Επομένως αποτελούν παραμένουσες παραμορφώσεις που έχουν ως συνέπεια την ανάπτυξη παραμενουσών τάσεων που καταπονούν το πολυμερές, αλλά και την συρρίκνωση του σε υψηλό βαθμό. Εξαιτίας αυτής της διαμήκουσ επιμήκυνσης και της ακόλουθης συρρίκνωσης, οι διαστάσεις κατά μήκος της διεύθυνσης που γίνεται η εκβολή του πολυμερούς μειώνονται. Οπότε μειώνονται και οι κάθετες δυνάμεις που ασκούνται στο τμήμα καλιμπραρίσματος, η τριβή και η απαραίτητη επιφάνεια επαφής για τη μετάδοση θερμότητας.



Εικόνα 4-2: Αλληλεπιδράσεις και αλληλεπιδράσεις στο σύστημα καλιμπραρίσματος.

Η μείωση των διαστάσεων στην εγκάρσια διεύθυνση, δηλαδή στο πάχος του τοιχώματος ή στη διάμετρο του σωλήνα μπορεί να προληφθεί εάν αντίστοιχα υπερδιαστασιολογήσουμε το τμήμα ψύξης, οπότε θα αποκτήσουμε τις επιθυμητές διαστάσεις.

Είναι δυνατόν να υπάρχουν πολλά τμήματα καλιμπραρίσματος (calibrators) κατά μήκος της εκβολής με διαφορετικές σταδιακά μεταβαλλόμενες διαστάσεις, που να ανταποκρίνονται στην αλλαγή των διαστάσεων του πολυμερικού τήγματος, καθώς αυτό ψύχεται.

Το μήκος του τμήματος καλιμπραρίσματος και ψύξης του πολυμερούς παράλληλα στη διεύθυνση της εκβολής του δεν μπορεί να είναι απεριόριστο. Οι δυνάμεις που πρέπει να παραληφθούν από το πολυμερές αυξάνονται όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος αυτής της περιοχής, καθώς αυξάνεται η τριβή μεταξύ των δύο επιφανειών. Επομένως η μέγιστη έκταση αυτής της περιοχής καθορίζεται από τη μέγιστη επιτρεπόμενη τάση που μπορεί να παραληφθεί απ’

το πολυμερές και από την ικανότητα παραλαβής φορτίων απ' το πολυμερές, ανάλογα με το βαθμό στερεοποίησής του.

Ακόμα και όταν η ψύξη είναι ιδιαίτερα έντονη το εκβαλλόμενο πολυμερές πρέπει να παραμείνει εντός του τμήματος καλιμπραρίσματος μέχρι να σταθεροποιηθεί εσωτερικά τόσο ώστε να μπορεί να παραλάβει εξωτερικά φορτία, π.χ. βαρύτητα, ώθηση από τη μήτρα κτλ. αλλά και εσωτερικά φορτία χωρίς να σημειώνεται μεγάλη αλλαγή στις διαστάσεις του. Ο χρόνος παραμονής στο τμήμα καλιμπραρίσματος και το μήκος του καθορίζουν την ταχύτητα εκβολής του πολυμερούς στη συγκεκριμένη περιοχή. Για να επιτύχουμε όσο το δυνατόν υψηλή ταχύτητα, η περιοχή καλιμπραρίσματος θα πρέπει να ψύχεται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα με ελάχιστη τριβή.

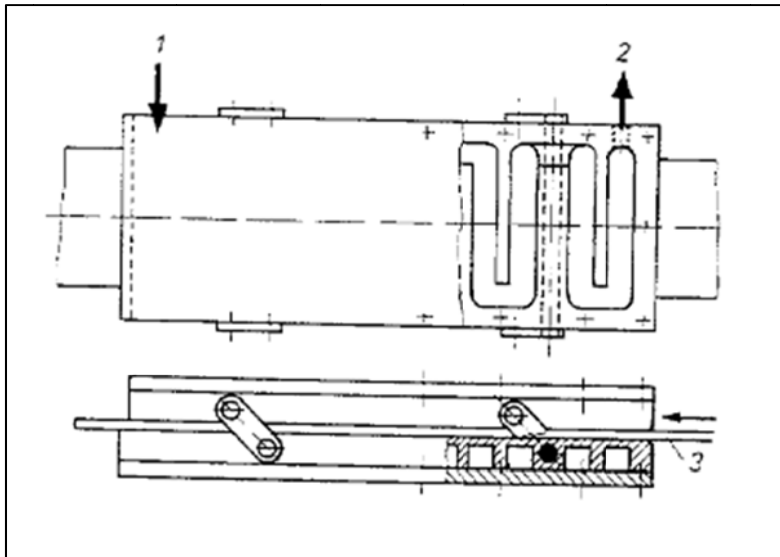
Το σύστημα καλιμπραρίσματος – ψύξης θα πρέπει κάθε φορά να προσαρμόζεται στις ειδικές απαιτήσεις σχήματος του προϊόντος και υλικού του τήγματος. Ακολουθούν μέθοδοι καλιμπραρίσματος που χρησιμοποιούνται σήμερα.

## **4.1 Τύποι και εφαρμογές**

### **4.1.1 Καλιμπράρισμα μέσω τριβής**

Απλά προφίλ καλιμπράρονται ωθούμενα μεταξύ ψυχόμενων πλακών, με αναπόφευκτη τη δημιουργία παραμορφώσεων και τάσεων στα προφίλ. Μεταξύ των πλακών διαμορφώνεται και το επιθυμητό εξωτερικό σχήμα του πολυμερούς. Το άνω μέρος του εξοπλισμού για το καλιμπράρισμα που θα εφάπτεται με την επιφάνεια του εκβαλλόμενου πολυμερούς χωρίζεται σε πολλά ανεξάρτητα τμήματα με διαφορετικές διαμορφώσεις, οι οποίες όμως φθείρονται αρκετά και επομένως πρέπει να ανανεώνονται συχνά.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η ταχύτητα εκβολής του πολυμερούς είναι το πηλίκο του μήκους της περιοχής καλιμπραρίσματος προς τον χρόνο παραμονής του πολυμερούς σ' αυτήν την περιοχή. Η ταχύτητα που μπορεί να επιτευχθεί εξαρτάται κυρίως από τη γεωμετρία των προφίλ. Προσεγγιστικές τιμές για την περίπτωση καλιμπραρίσματος μέσω τριβής είναι από 3 m/min έως 4,5m/min για πάχος τοιχώματος σωλήνα 1 mm και από 0,5 m/min έως 0,7 m/min για πάχος τοιχώματος σωλήνα 4mm. Όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα οι διαμορφώσεις πρέπει να ψύχονται με νερό με κατεύθυνση ροής αντίθετη προς αυτήν της εκβολής. Ωστόσο για να αποφευχθεί διάβρωση ή καταστροφή του προφίλ η ψύξη μπορεί να γίνει και με αέρα.



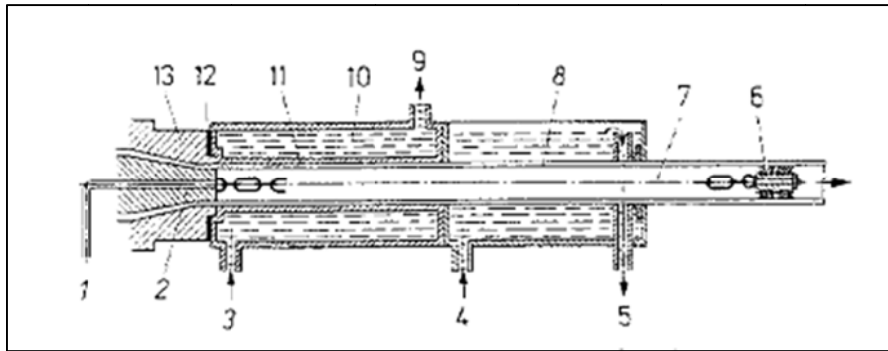
Εικόνα 4-3: Καλιμπράρισμα μέσο τριβής, 1 είσοδος νερού ψύξης, 2 έξοδος νερού ψύξης.

#### 4.1.2 Εξωτερικό καλιμπράρισμα με πεπιεσμένο αέρα

Όταν λέμε εξωτερικό καλιμπράρισμα συνήθως εννοούμε ότι οι εξωτερικές διαστάσεις του προφίλ καθορίζονται απ' τον εξοπλισμό καλιμπραρίσματος. Είναι γενικά ο πιο αποδεκτός τρόπος καλιμπραρίσματος εξαιτίας πολλών πλεονεκτημάτων που προσφέρει κατά τη διαμόρφωση προϊόντων μαζικής παραγωγής όπως πλαστικοί σωλήνες από πολυολεφίνη με διάμετρο μεγαλύτερη των 90mm.

Σε αυτό το είδος καλιμπραρίσματος υπάρχει ένα λεπτό στρώμα πεπιεσμένου αέρα μεταξύ του βαθμονομητή και του πολυμερούς. Η πίεση του αέρα κυμαίνεται από 0,2 έως 1 bar και η εισαγωγή του γίνεται από τον άξονα της μήτρας. Οι μεγάλοι σωλήνες δένονται από ράουλα – πλωτήρες, τα οποία απωθούνται απ' τα τοιχώματα της μήτρας με ελατήρια, για να συγκρατούνται, προσθέτοντας μια επιπλέον καταπόνηση που πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το σχεδιασμό της μήτρας. Με αυτό τον τρόπο το τμήμα καλιμπραρίσματος είναι καλά κεντραρισμένος στον άξονα της μήτρας και αποφεύγεται το ενδεχόμενο η εσωτερική πίεση να προκαλέσει διόγκωση ή να ρηγματώσει το σωλήνα.

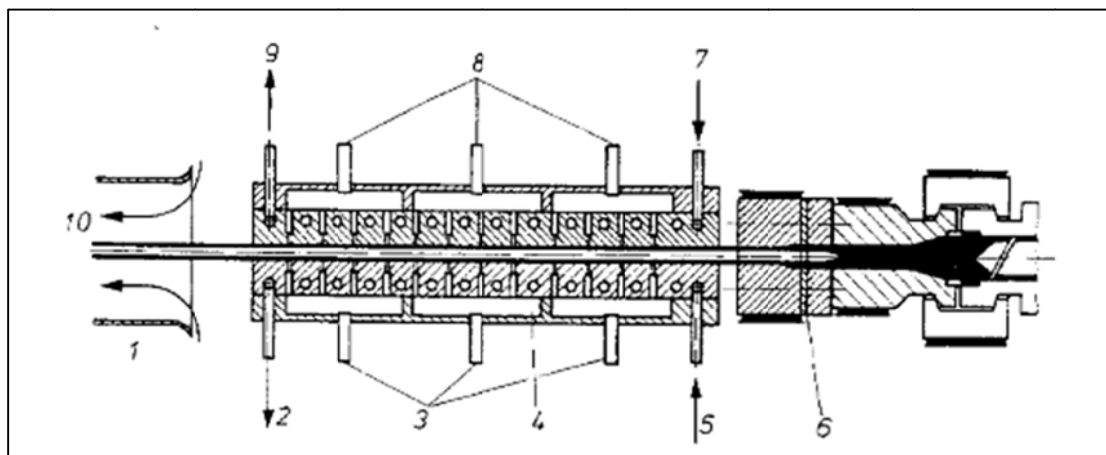
Καλό είναι να υπάρχει και ένα σύστημα ελέγχου πίεσης που να ανιχνεύει απώλειες αέρα από σχισμές ή ρηγματισμένους σωλήνες. Τέλος η ψύξη γίνεται από νερό που κυκλοφορεί εντός του τμήματος καλιμπραρίσματος είτε με ψεκάσμο, κυρίως σε μεγάλους σωλήνες.



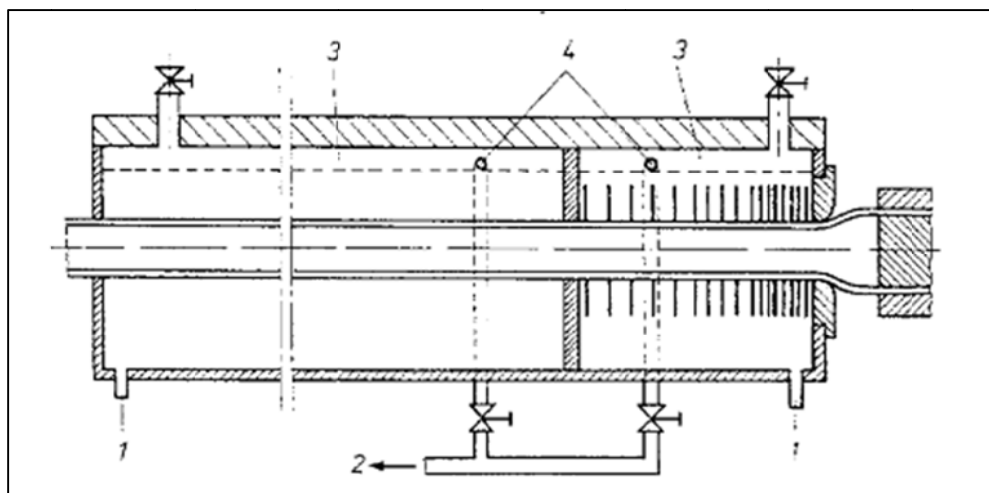
**Εικόνα 4-4:** Εξωτερικό καλιμπράρισμα με πεπιεσμένο αέρα ( καλιμπράρισμα υγροποίησης), 1 παροχή πεπιεσμένου αέρα, 2 άξονας, 3 είσοδος νερού, 4 είσοδος νερού, 5 έξοδος νερού, 6 πλωτήρας, 7 αλυσίδα, 8 πλαστικός σωλήνας, 9 έξοδος νερού, 10 νερό ψύξης, 11 σύστημα καλιμπραρίσματος, 12 μονωτής, 13 μήτρα εκβολής.

### 4.1.3 Εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό

Στο εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό η επαφή ανάμεσα στο σύστημα καθορισμού διαστάσεων και στο εκβαλλόμενο προφίλ του πολυμερούς, απαραίτητη για την ψύξη και τη διαστασιολόγησή του γίνεται με τη δημιουργία κενού στο τμήμα καλιμπραρίσματος. Με αυτόν τον τρόπο ο εξοπλισμός μπορεί να εφάπτεται πλήρως στο πολυμερές ενώ το κενό εφαρμόζεται από σχισμές στα γύρω τοιχώματα. Ένας άλλος τρόπος είναι η εφαρμογή κενού μεταξύ πλακών και εκβαλλόμενου πολυμερούς. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της διαδικασίας είναι ότι δεν χρειάζονται ράουλα στα οποία δένονται οι σωλήνες όπως στο εξωτερικό τμήμα καλιμπραρίσματος με πεπιεσμένο αέρα. Το μόνο που είναι απαραίτητο είναι η διατήρηση ατμοσφαιρικής πίεσης στο εσωτερικό του προφίλ και για αυτό το λόγο έχουν δημιουργηθεί τρόπες στον άξονα της μήτρας.

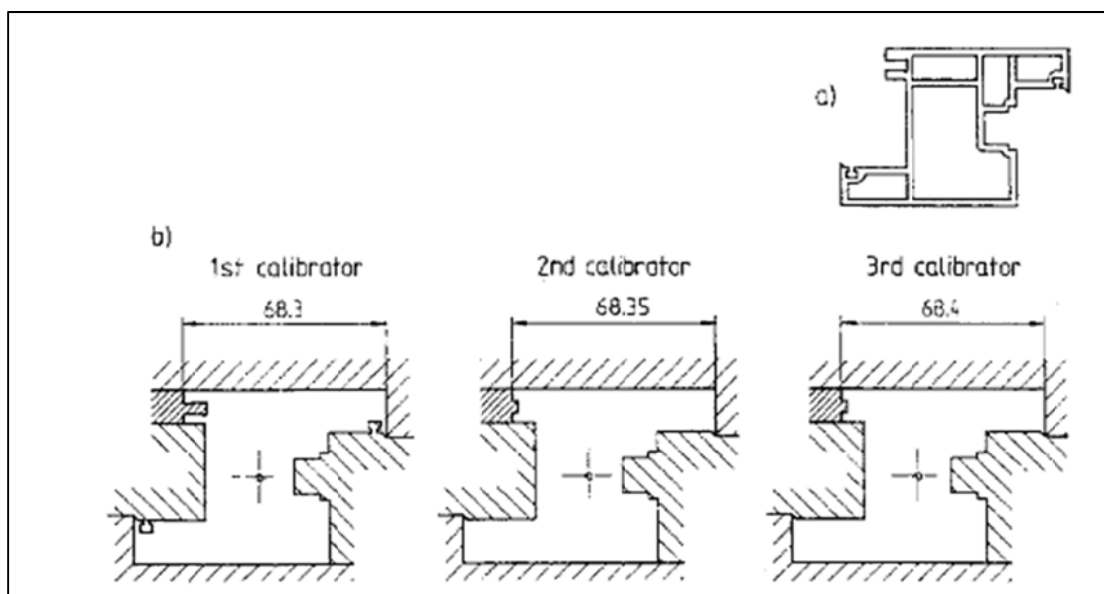


**Εικόνα 4-5:** Εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό (κλειστό σύστημα κενού με αγωγή ψυχόμενου αέρα). 1 αγωγός ψυχόμενου αέρα, 2 έξοδος νερού, 3 κενό, 4 σύστημα καλιμπραρίσματος κενού, 5 είσοδος νερού, 6 προφίλ μήτρας, 7 είσοδος νερού, 8 κενό, 9 έξοδος νερού, 10 ψυχόμενος αέρας.

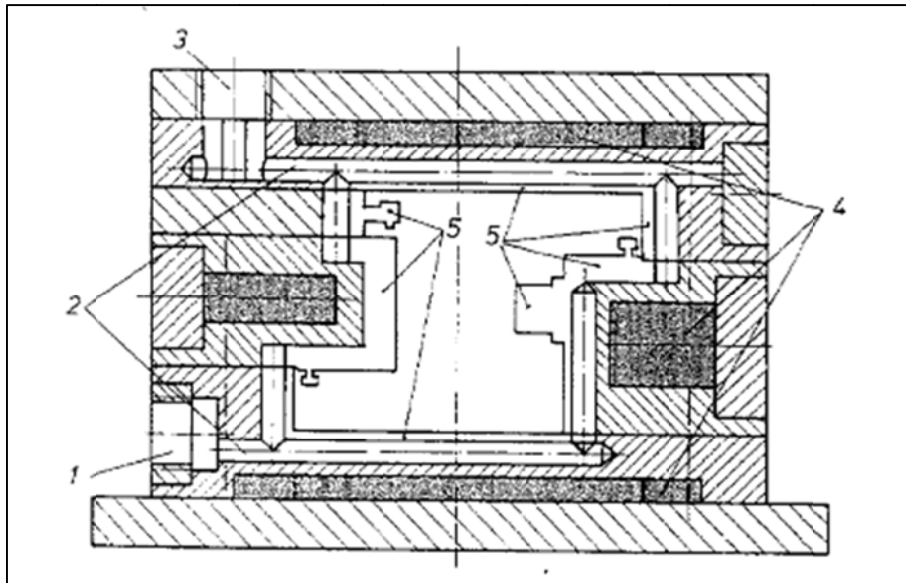


**Εικόνα 4-6:** Εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό με την βοήθεια πλακών, σύστημα Gatto, 1 είσοδος ψυκτικού νερού, 2 αντλία νερού, 3 κενό, 4 έξοδος ψυκτικού νερού.

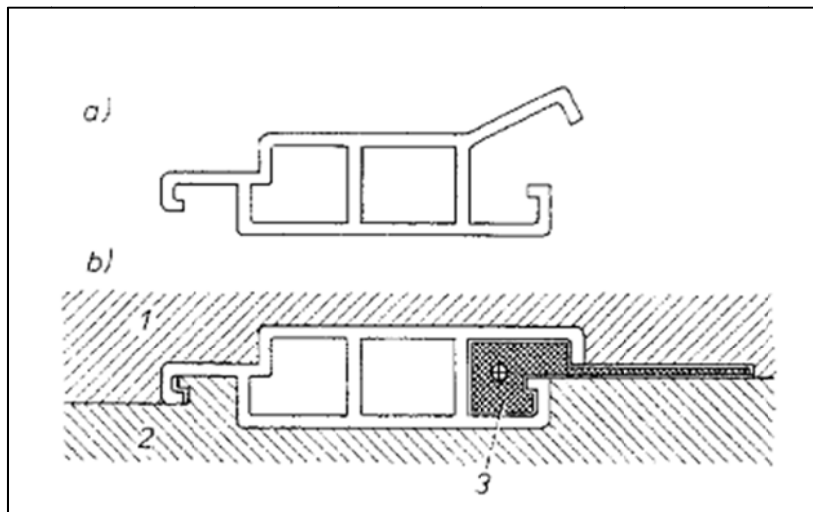
Το εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό χρησιμοποιείται για διαμόρφωση προϊόντων με κοιλότητες ή για μικρούς σωλήνες. Σε περίπλοκα προφίλ δεν είναι πάντα δυνατόν να εφαρμοστεί ομοιόμορφο κενό καθ' όλο το μήκος του προφίλ και για αυτό το καλιμπράρισμα γίνεται κυρίως σαν καλιμπράρισμα τριβής και υποστηρικτικά χρησιμοποιείται κενό. Με σκοπό την αποφυγή σύνθλιψης προεξοχών του προφίλ, τα αυλάκια, τα οποία ψύχονται και λαμβάνουν τις τελικές τους διαστάσεις, έχουν κρατηθεί 10% -30% πιο ψηλά σε ορισμένα σημεία. Το προφίλ μπορεί να καταστραφεί εξαιτίας των υψηλών δυνάμεων τριβής και για λόγους ασφαλείας το κενό που μπορεί να επιτευχθεί μειώνεται συχνά μέσω μιας βαλβίδας. Πολύ λείες επιφάνειες χρησιμοποιούνται για προφίλ από PVC, ενώ τραχείες επιφάνειες σε σωλήνες πολυολεφίνης.



**Εικόνα 4-7:** Προφίλ παραθύρου και καλιμπράρισμα, α) παρέκκλιση του περιγράμματος του καλουπιού από το περίγραμμα του εκβαλλόμενου προφίλ, β) διατομές των τριών συνεχών συστημάτων καλιμπράρισματος

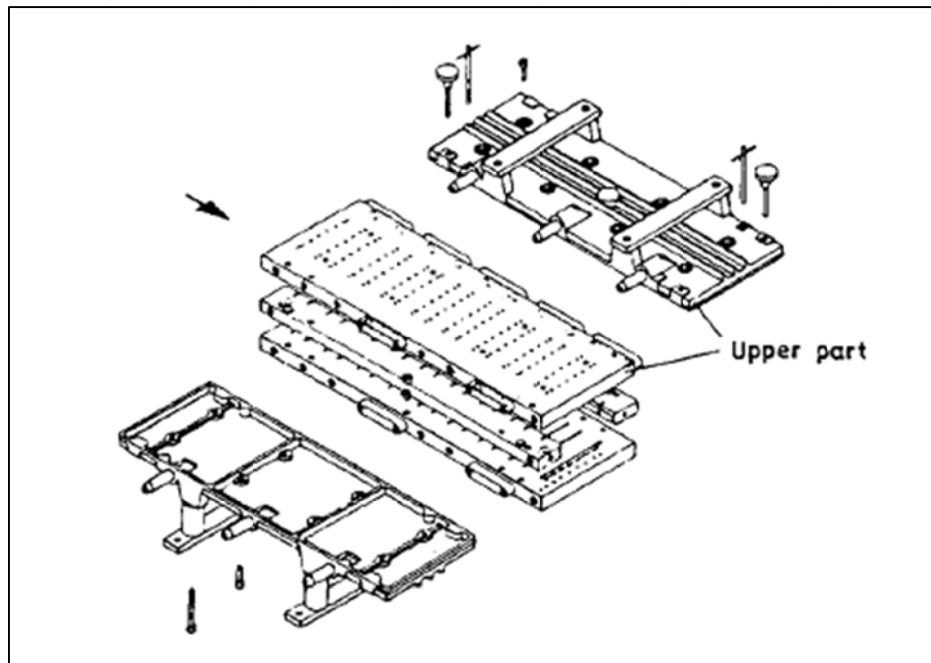


**Εικόνα 4-8:** Τομή του εξοπλισμού διαστασιολόγησης των προφίλ παραθύρων, 1 σύνδεση με το κενό (κάτω τμήμα) , 2 αγωγοί κενού, 3 σύνδεση με το κενό (άνω τμήμα), 4 αγωγή ψύξης, 5 σχισμές κενού

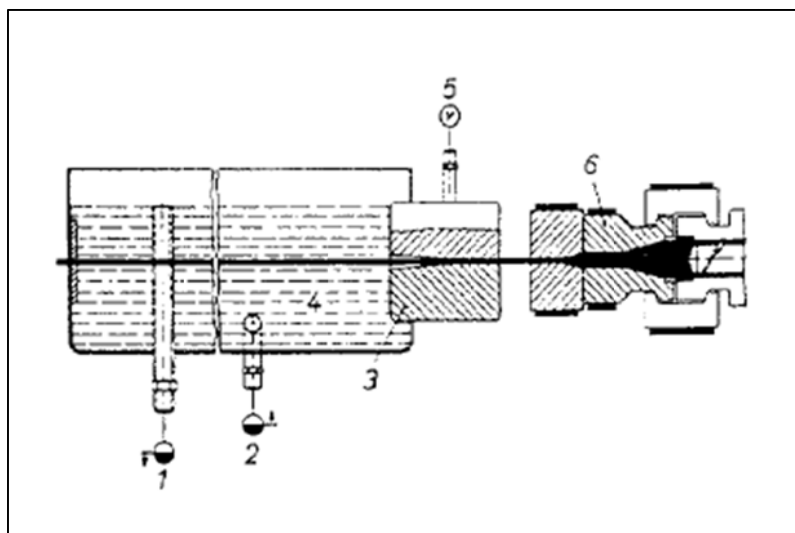


**Εικόνα 4-9:** Καλιμπράρισμα με ψυκτικό μέσο, a) κατασκευή της διατομής της εξόδου του καλουπιού, b) καλιμπράρισμα με ψυκτικό μέσο, 1 άνω τμήμα, 2 κάτω τμήμα του συστήματος καλιμπραρίσματος, 3 ψυκτικό μέσο.

Η εικόνα 4-10 δείχνει το τμήμα καλιμπραρίσματος, το οποίο έχει κατασκευαστεί από τη σύνθεση επιμέρους τυποποιημένων κομματιών. Το πάνω τμήμα ενός τέτοιου εξοπλισμού μπορεί να αφαιρεθεί, για ευκολότερη έναρξη της διαδικασίας. Στην εικόνα 4-11 φαίνεται ένα μικρό σύστημα καλιμπραρίσματος με κενό για απλά προφίλ. Τα προφίλ στη συνέχεια ψύχονται με ψεκασμό, από ρεύμα αέρα ή με εμβάπτιση σε νερό.



Εικόνα 4-10: Σύστημα καλιμπραρίσματος κενού



Εικόνα 4-11: Μικρό σύστημα καλιμπραρίσματος με λουτρό νερού, 1 έξοδος νερού, 2 είσοδος νερού, 3 μικρό σύστημα καλιμπραρίσματος, 4 λουτρό νερού, 5 κενό, 6 καλούπι.

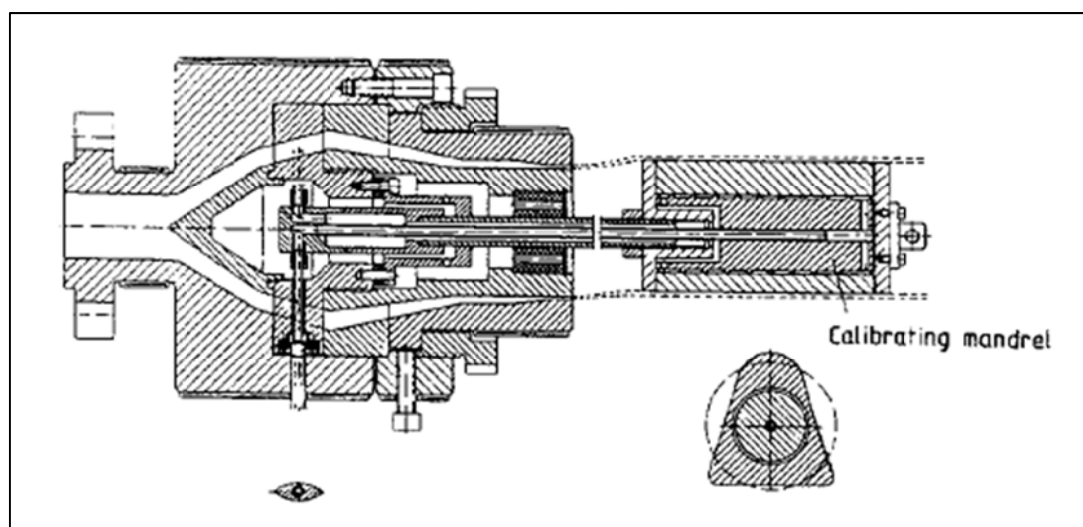
Η ταχύτητα καλιμπραρίσματος πάντα εξαρτάται από το προφίλ που πρόκειται να διαμορφωθεί, δηλαδή από το τελικό του σχήμα, το πάχος του τοιχώματός του, αλλά και από το υλικό του. Για μεγάλης ακρίβειας εξωτερικό καλιμπράρισμα, η ταχύτητα είναι της τάξης των 4-5 m/min.

Τέλος το καλιμπράρισμα με χρήση κενού μπορεί να γίνει και με τη βοήθεια πλακών (π.χ. σωλήνες με εσωτερική διάμετρο 630 mm που η ψύξη τους γίνεται με σπρέι).

#### 4.1.4 Εσωτερικό καλιμπράρισμα

Το εσωτερικό καλιμπράρισμα καθορίζει τις εσωτερικές διαστάσεις των εκβαλλόμενων προφίλ. Αυτή η διαδικασία εφαρμόζεται ελάχιστα κατά την εκβολή πλαστικών σωλήνων, επειδή συνήθως η εξωτερική διάμετρος των σωλήνων αποτελεί το βασικό χαρακτηριστικό για την τυποποίησή τους. Ωστόσο, βρίσκει εφαρμογή σε σωλήνες που θα χρησιμοποιηθούν σε πνευματικά συστήματα μεταφοράς υλικών, όπου η εσωτερική τους διάμετρος πρέπει να κατασκευαστεί με εξαιρετική ακρίβεια.

Στο εσωτερικό καλιμπράρισμα, ο άξονας του καλουπιού ενώνεται με τον άξονα ενός συστήματος καλιμπραρίσματος με δυνατότητα ψύξης, και πάνω στον οποίο το τηγμένο πολυμερές εξωθείται και ψύχεται ταυτόχρονα. Ωστόσο, κατά την ψύξη του τήγματος και την επακόλουθη συρρίκνωσή του, αναπτύσσονται ιδιαίτερες σημαντικές δυνάμεις που πρέπει να υπερνικηθούν. Για να μην παραμορφωθεί το προφίλ εξαιτίας των μεγάλων δυνάμεων ώθησης που πρέπει να ασκηθούν για να υπερνικηθούν οι τριβές, χρησιμοποιούνται κυλινδρικοί πυρήνες στο σημείο εφαρμογής των δυνάμεων μεταξύ του καλιμπραρίσματος και του πολυμερούς, ώστε να μην μεταβιβάζονται απευθείας στο πολυμερές αυτές οι δυνάμεις.



Εικόνα 4-12: Εσωτερικό καλιμπράρισμα

#### 4.2 Θερμικός σχεδιασμός του τμήματος καλιμπραρίσματος

Η αποδοτικότητα μιας παραγωγικής διαδικασίας είναι στενά συνδεδεμένη με την ποσότητα των παραγόμενων προϊόντων. Όσον αφορά στην εκβολή πολυμερών τηγμάτων, η επίτευξη της επιθυμητής μορφής και των προδιαγραφόμενων διαστάσεων του προϊόντος παίζει καθοριστικό ρόλο στην οικονομική επιτυχία της διαδικασίας. Ωστόσο, οι παραπάνω στόχοι υλοποιούνται όχι στο καλούπι, αλλά στο τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος ,



που ακολουθεί το καλούπι. Επίσης το τμήμα καλιμπραρίσματος και ψύξης έχει περιορισμένο μήκος. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι το ότι, οι δυνάμεις τριβής ανάμεσα στο πολυμερές και στο τμήμα καλιμπραρίσματος της μήτρας δεν πρέπει να γίνουν υπερβολικά μεγάλες. Επίσης πρέπει η είσοδος των εκβαλλόμενων προφίλ στο τμήμα καλιμπραρίσματος να γίνεται γρήγορα και με απλό τρόπο.

Όταν γίνεται ο σχεδιασμός του εξοπλισμού καλιμπραρίσματος δίνεται έμφαση στο απαιτούμενο μήκος του. Κατά τους υπολογισμούς αυτού του μήκους, καλό είναι να ξεκινούμε από την παραδοχή ότι μόνο ένα λεπτό εξωτερικό στρώμα από το εκβαλλόμενο πολυμερές πρέπει να ψυχθεί σε θερμοκρασία κατώτερη του σημείου πήξης, ώστε να εξασφαλίσουμε ότι το προφίλ θα αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα και τις επιθυμητές διαστάσεις. Αυτό το λεπτό στρώμα που πρέπει να ψυχθεί, πρέπει να έχει αρκετό πάχος εγκαταλείποντας το τμήμα του καλιμπραρίσματος, για να μπορέσει να αντέξει τις ασκούμενες δυνάμεις σε αυτό, ή στην περίπτωση του εξωτερικού καλιμπραρίσματος με πεπιεσμένο αέρα τις επαπτομενικές διατμητικές δυνάμεις, που οφείλονται στην ασκούμενη πίεση στο εσωτερικό του προφίλ.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι είναι χρήσιμη η ανάλυση των δυνάμεων που δρουν στο προφίλ και ο καθορισμός της διατομής του στερεοποιημένου προφίλ ή του πάχους του στερεοποιημένου στρώματος που απαιτείται για τη μεταφορά των δυνάμεων, με κριτήριο την αντοχή του εκβαλλόμενου υλικού, για θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου πήξης. Τα φορτία που δέχεται το προφίλ είναι:

- η πίεση καλιμπραρίσματος
- το βάρος του προφίλ
- η άνωση, όταν η ψύξη του προφίλ γίνεται με εμβάπτισή του σε δοχείο νερού
- οι δυνάμεις εξώθησης που ασκούνται από τον εκβολέα στο προφίλ
- οι δυνάμεις τριβής στα τοιχώματα κατά μήκος του καλουπιού
- οι δυνάμεις πίεσης που εμφανίζονται λόγω υδροστατικής πίεσης του ψυκτικού μέσου, εντός του οποίου επιτελείται η ψύξη του πολυμερούς

Ουσιαστικά οι προαναφερθείσες δυνάμεις που δρουν στο εκβαλλόμενο προϊόν μπορούν να χωρισθούν στις ακόλουθες δύο μεγάλες υποκατηγορίες:

- Κατά μήκος ασκούμενες δυνάμεις, προκαλούμενες κυρίως από τις δυνάμεις τριβής μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας των τμημάτων εκβολής, καλιμπραρίσματος και ψύξης, που το περιβάλλουν.

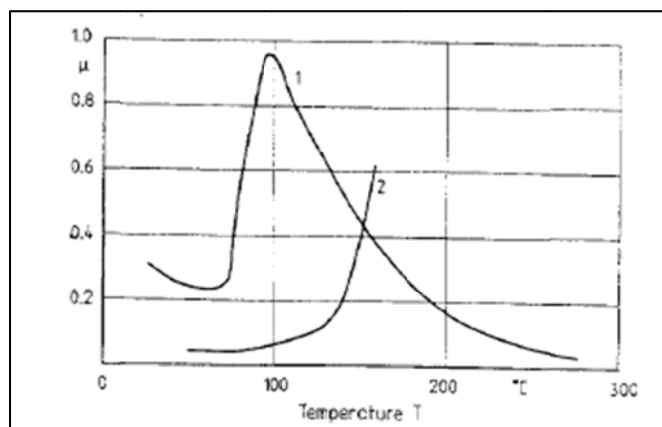
Αυτές προστίθενται με τις συνολικές δυνάμεις εξώθησης του πολυμερούς, αλλά και με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται λόγω συρρίκνωσης του υλικού κατά την ψύξη του.

- Εγκάρσιες δυνάμεις που οφείλονται κυρίως σε διαφορές πιέσεων μεταξύ κοιλοτήτων του πολυμερούς προϊόντος και της περιβάλλουσας επιφάνειας του τμήματος καλιμπραρίσματος, στην περίπτωση καλιμπραρίσματος υπό πίεση ή με χρήση κενού. Εγκάρσιες δυνάμεις αναπτύσσονται και λόγω της επίδρασης της βαρύτητας, όπως το ίδιο βάρος του πολυμερούς ή η άνωση που δέχεται αυτό όντας βυθισμένο σε ψυκτικό μέσο. Οι εγκάρσιες δυνάμεις απορροφώνται συνήθως απευθείας από τα τοιχώματα στο τμήμα καλιμπραρίσματος ή από έδρανα κύλισης, ολίσθησης ή υποστηρίγματα, ώστε τελικά να μην αθροίζονται κατά μήκος του τμήματος ψύξης και επομένως να μην μεταφέρονται στο πολυμερές. Ωστόσο είναι δυνατόν να επηρεάσουν τις δυνάμεις τριβής.

Η δύναμη τριβής μεταξύ των επιφανειών του εκβαλλόμενου πολυμερούς και του τμήματος καλιμπραρίσματος υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$F_{\text{τριβής}} = F_N \cdot \mu \quad (4.1)$$

όπου  $\mu$  είναι ο συντελεστής τριβής μεταξύ των δύο επιφανειών, εξαρτώμενος από τα υλικά των δύο επιφανειών και  $F_N$  είναι η κάθετη δύναμη που ασκείται μεταξύ των δύο επιφανειών. Ο συντελεστής τριβής  $\mu$  εξαρτάται όμως και από τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται και παρακάτω, στην εικόνα 4-13. Επίσης είναι ξεκάθαρο ότι εάν επιτύχουμε την ελάχιστη δυνατή θερμοκρασία κυρίως στην είσοδο του πολυμερούς στο τμήμα καλιμπραρίσματος, θα προκύψει μείωση των δυνάμεων τριβής. Έχει παρατηρηθεί ότι στην περίπτωση της πολυολεφίνης, παρουσιάζεται εξαιρετικά υψηλός συντελεστής τριβής σε θερμοκρασία κοντά στους 100°C.



**Εικόνα 4-13:** Συντελεστές τριβής για διάφορους συνδυασμούς υλικών, 1 πολυαιθυλένιο, 2 PVC μεσαίας σκληρότητας.

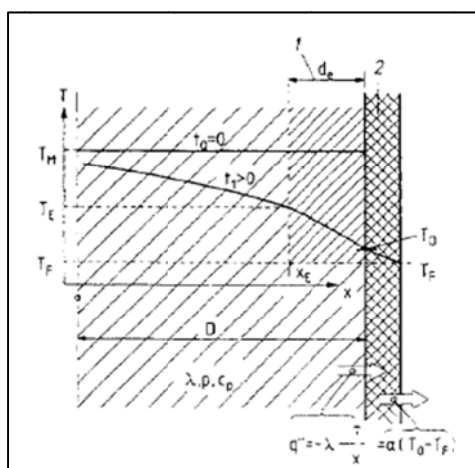
Συνήθως το πάχος του ψυχόμενου στρώματος  $d_E$  είτε είναι καθορισμένο, είτε είναι δυνατόν να προσδιορισθεί με βάση πρακτική εμπειρία που έχει αποκτηθεί μέσω δοκιμής και λάθους στο παρελθόν. Έχοντας και το πάχος  $d_E$  μπορούμε να εκτιμήσουμε το μήκος του τμήματος καλιμπραρίσματος που είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί το  $d_E$ , με τη βοήθεια διαφόρων μεθόδων. Στην παρούσα διπλωματική θα αναφερθούν επιγραμματικά τρεις μέθοδοι:

- αναλυτική μέθοδος
- αριθμητική μέθοδος
- γραφοαναλυτική μέθοδος (μέθοδος των ομοιόμορφων ιδιοτήτων)

Στην αναλυτική μέθοδο υποθέτουμε ότι:

- τα δεδομένα που σχετίζονται με το υλικό, όπως  $\lambda$ ,  $\rho$ ,  $C_p$  είναι ανεξάρτητα της θερμοκρασίας
- έχουμε σταθερή γεωμετρία και σχήμα, οπότε δε λαμβάνεται υπόψιν η συρρίκνωση του υλικού κατά την ψύξη
- έχουμε σταθερή θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου  $T_F$ , γεγονός που οδηγεί σε σταθερές συνοριακές συνθήκες
- έχουμε ομοιογενή κατανομή της αρχικής θερμοκρασίας του πολυμερούς τήγματος  $T_M$

Επίσης θεωρούμε μονοδιάστατη μετάδοση θερμότητας. Το παραπάνω θεωρητικό μοντέλο για την ψύξη του εκβαλλόμενου πολυμερούς δίνεται στο παρακάτω σχήμα:



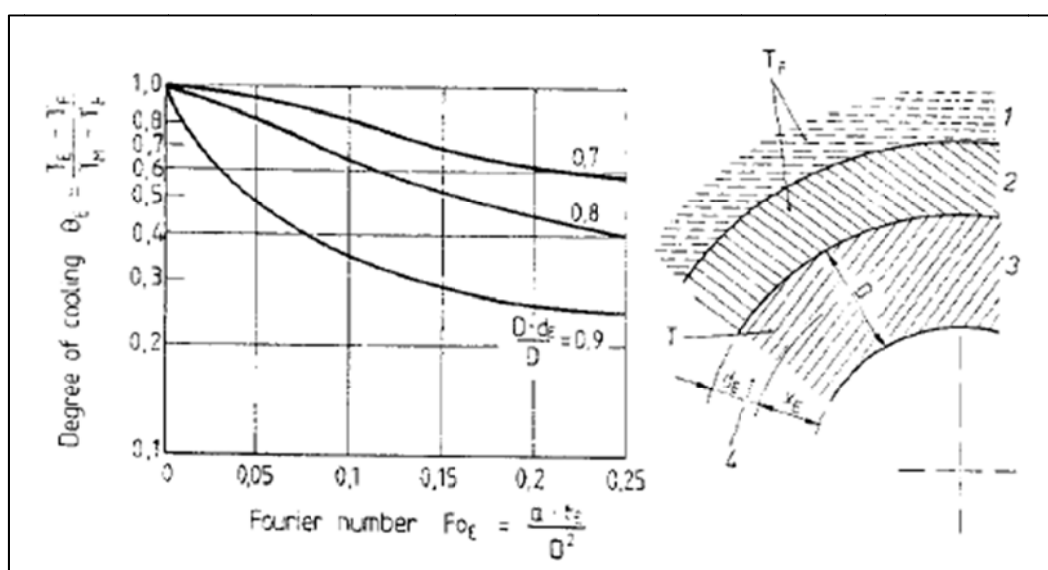
**Εικόνα 4-14:** Μοντέλο ψύξης ενός εκβαλλόμενου προφίλ, 1 πάχος του στερεοποιημένου στρώματος την χρονική στιγμή  $t_1$ , 2 αντίσταση στην μεταφορά θερμότητας,  $T$  θερμοκρασία,  $T_M$  θερμοκρασία του τήγματος την χρονική στιγμή  $t_0=0$ ,  $T_F$  θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου,  $T_0$  θερμοκρασία επιφάνειας,  $T_E$  θερμοκρασία στερεοποίησης,  $\rho$  πυκνότητα,  $C_p$  ειδική θερμοχωρητικότητα,  $\lambda$  θερμική αγωγιμότητα,  $\alpha$  συντελεστής μετάδοσης θερμότητας,  $q''$  ροή θερμότητας ανά μονάδα επιφάνειας.

Στο ακόλουθο σχήμα δίνεται η εκτίμηση του μήκους του τμήματος καλιμπραρίσματος που προκύπτει από την αναλυτική λύση του ανωτέρω προβλήματος, ανάλογα με το ρυθμό ψύξης  $\theta_E = \frac{T_E - T_F}{T_M - T_F}$ , τον αδιάστατο

αριθμό Fourier,  $F_{0E} = \frac{a \cdot t_E}{D^2}$  που μπορεί να θεωρηθεί ως ο αδιάστατος χρόνος ψύξης και τον λόγο εξίσωση. Το μήκος του καλιμπραρίσματος δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$L_E = F_{0E} \cdot \frac{D^2}{a} \cdot u_{ab} \quad (4.2)$$

όπου  $u_{ab}$  είναι η ταχύτητα εκβολής του πολυμερούς.



**Εικόνα 4-15:** Εκτιμώντας το μήκος του συστήματος καλιμπραρίσματος, 1 θερμό/ ψυχρό μέσο, 2 τμήμα καλιμπραρίσματος, 3 προφίλ, 4 στερεοποιημένο στρώμα.

Ωστόσο οι απλοποιήσεις που έγιναν για την επίτευξη της αναλυτικής λύσης των εξισώσεων που διέπουν το πρόβλημα, οδηγούν γενικά σε μια χονδροειδή εκτίμηση των θερμικών φαινομένων και των συνεπειών τους στο τμήμα ψύξης. Τα σημεία στα οποία πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή για την αποφυγή υπεραπλουστεύσεων είναι τα ακόλουθα:

- Στο εξωτερικό καλιμπράρισμα με κενό καθώς το εκβαλλόμενο πολυμερικό προφίλ θα ψύχεται, ταυτόχρονα θα συρρικνώνεται με αποτέλεσμα να μείνει κενός χώρος μεταξύ του τμήματος καλιμπραρίσματος και του πολυμερούς. Αυτός ο κενός χώρος μπορεί να λειτουργήσει είτε θερμομονωτικά, είτε μπορεί να γεμίσει με νερό ψύξης, μέσω οπής στο τμήμα καλιμπραρίσματος, που επιτρέπει την επικοινωνία με δοχείο νερού. Σε αυτή την περίπτωση, η μεταφορά θερμότητας στην επιφάνεια του πολυμερούς

επηρεάζεται σημαντικά. Δεν μπορούμε πλέον να θεωρήσουμε ότι έχουμε σταθερή θερμική αντίσταση.

- Η απλοποίηση μέσω της υπόθεσης ότι τα δεδομένα που σχετίζονται με το υλικό είναι ανεξάρτητα της θερμοκρασίας, μπορεί να οδηγήσει σε λάθος συμπεράσματα, καθώς κατά την στερεοποίηση του πολυμερούς λαμβάνει χώρα μετασχηματισμός φάσης με αποτέλεσμα αλλαγή των ιδιοτήτων του υλικού (ιδίως σε ημικρυσταλλικά πολυμερή).
- Σε πολλές περιπτώσεις, και κυρίως κατά την εκβολή πολυμερικών τηγμάτων, δεν είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι η μετάδοση θερμότητας είναι μονοδιάστατη. Επομένως είναι απαραίτητο να θεωρήσουμε διδιάστατη τουλάχιστον γεωμετρία, τόσο για το πολυμερές, όσο και για το τμήμα καλιμπραρίσματος.

Ωστόσο μια αναλυτική προσέγγιση μπορεί να αποδειχθεί εξαιρετικά χρήσιμη για τη μεταφορά επιθυμητών χαρακτηριστικών που έχουν προκύψει σε ένα καλά σχεδιασμένο σύστημα ψύξης, σε ένα άλλο με διαφορετικές διαστάσεις.

Η αριθμητική μέθοδος θα παρουσιαστεί διεξοδικά στο πειραματικό υπολογιστικό μέρος. Ουσιαστικά η λύση προκύπτει με χρήση μιας αριθμητικής μεθόδου επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων (π.χ. Πεπερασμένες Διαφορές (FDM) ή Πεπερασμένα Στοιχεία (FEM)) με χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή. Οι υποθέσεις-παραδοχές που γίνονται κατά την αναλυτική μέθοδο, τώρα αποφεύγονται. Όσο καλύτερη και πιο ακριβής γίνει η περιγραφή των συνοριακών και αρχικών συνθηκών και των προς επίλυση εξισώσεων, τόσο καλύτερα και ακριβέστερα αποτελέσματα θα πάρουμε. Επίσης πλεονεκτεί και σε σχέση με ένα πείραμα, καθώς κοστίζει πολύ λιγότερα. Στο κεφάλαιο 5 παρέχονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα κατά την αριθμητική προσομοίωση της ψύξης εκβαλλόμενου πολυμερικού τήγματος.

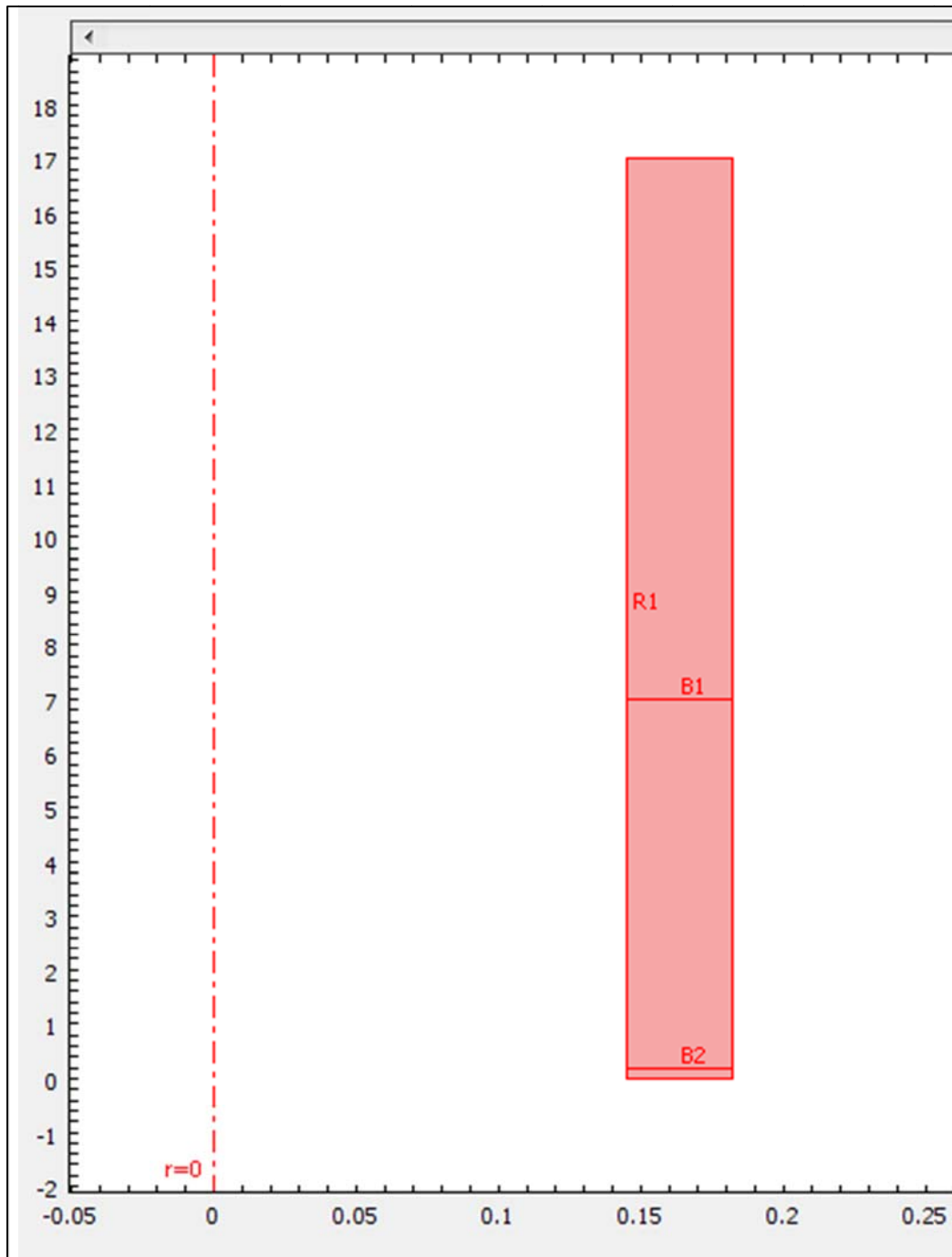
Στην γραφοαναλυτική μέθοδο (μέθοδος των ομοιόμορφων ιδιοτήτων) στηριζόμαστε σε προϋπάρχουσες λύσεις και με τη βοήθεια αδιάστατων αριθμών και πινάκων λαμβάνουμε μια προσεγγιστική λύση του προβλήματος. Η αναλογική μέθοδος μας επιτρέπει να θεωρήσουμε λιγότερες παραδοχές από την αναλυτική. Συγκεκριμένα στο πρόβλημα της ψύξης του πολυμερικού σωλήνα μπορούμε να θεωρήσουμε διδιάστατη ροή και όχι μονοδιάστατη ροή, όπως στην αναλυτική μέθοδο και να εξάγουμε συμπεράσματα από υπάρχοντα διαγράμματα που δίνουν μεταβολές π.χ. θερμοκρασίας συναρτήσει αδιάστατων αριθμών π.χ. αριθμός Biot. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρέχει σαφώς ακριβέστερα αποτελέσματα από την αναλυτική αλλά σίγουρα πιο χονδροειδή από υπολογιστικές μεθόδους.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Αριθμητική προσομοίωση ψύξης σωλήνα

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μελέτη της ψύξης ενός πλαστικού σωλήνα προπυλενίου στο σύστημα καλιμπραρίσματος με προσομοίωση του φαινομένου σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ουσιαστικά αυτό που παρακολουθούμε είναι η σταδιακή μετατροπή του πολυμερικού τήγματος σε στερεό, δηλαδή η κρυσταλλοποίησή του και από ποιους παράγοντες εξαρτάται αυτή. Οι παράγοντες που εξετάζονται είναι η ταχύτητα εκβολής του πολυμερούς, ο ρυθμός ψύξης και οι επιδράσεις τους στη θερμοκρασία και την κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς.

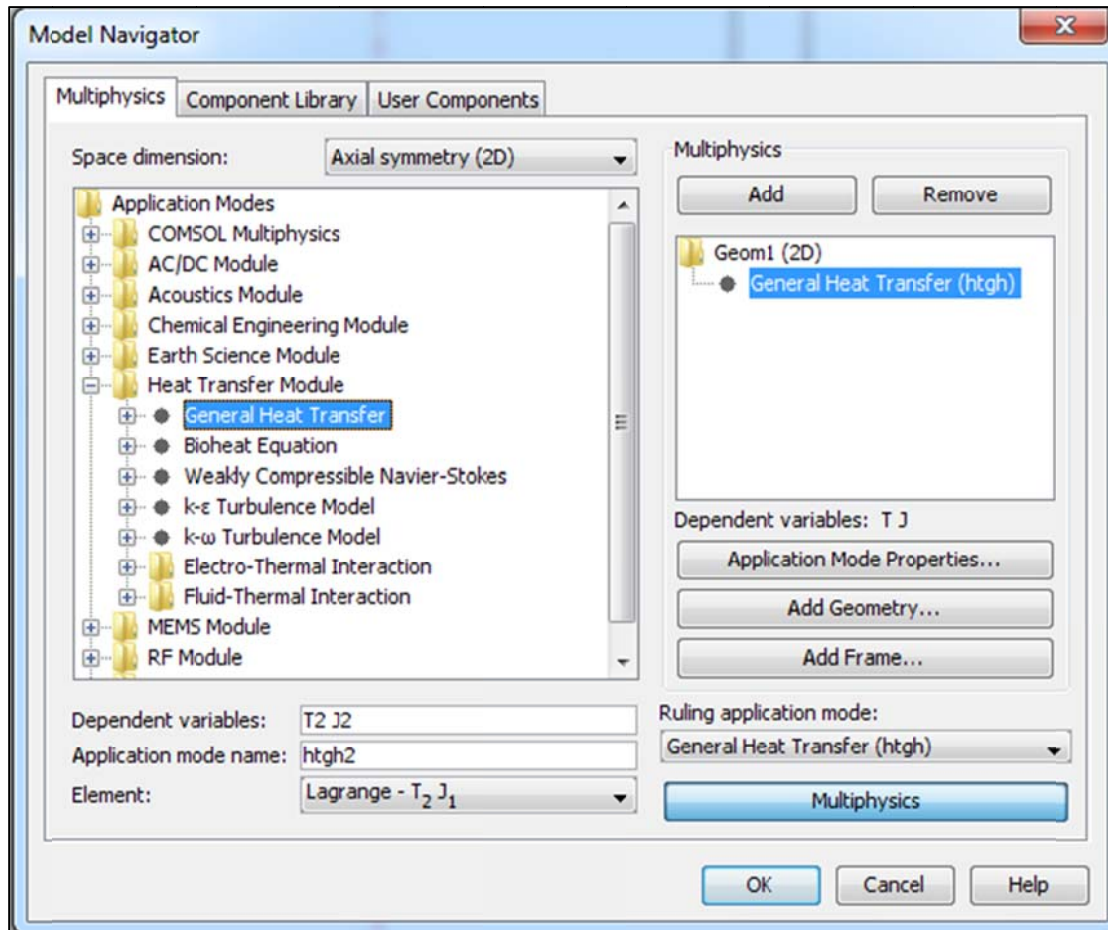
Για την εκτέλεση των παραπάνω προσομοιώσεων χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη το υπολογιστικό πακέτο COMSOL Multiphysics 3.5. Με το COMSOL είναι δυνατόν να επιλυθούν προβλήματα φαινομένων μεταφοράς (ρεολογίας-μεταφοράς ορμής, μεταφοράς θερμότητας και μεταφοράς μάζας), προβλήματα ηλεκτρομαγνητισμού και οπτικής, προβλήματα στατικής και δυναμικής των κατασκευών και ακουστικής, προβλήματα χημικού μηχανικού αλλά και σύνθετα προβλήματα αλληλεπίδρασης ρευστών με κατασκευές, ακόμα και προβλήματα που αφορούν μικρονανοσυστήματα. Στην ουσία το COMSOL επιλύει τις μερικές διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν ένα συγκεκριμένο φαινόμενο για τις συγκεκριμένες αρχικές-οριακές συνθήκες που έχουμε θέσει. Για την επίλυση των μερικών διαφορικών εξισώσεων χρησιμοποιείται η αριθμητική μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων. Στη συγκεκριμένη εφαρμογή επιλύεται ένα πρόβλημα φαινομένων μεταφοράς και συγκεκριμένα μεταφοράς θερμότητας. Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκτέλεση της υπολογιστικής προσομοίωσης.

Ο υπό μελέτη πλαστικός σωλήνας έχει εξωτερική διάμετρο 36cm και πάχος 3,7 cm. Αποτελείται από τρεις υποπεριοχές που είναι το τελευταίο κομμάτι της μήτρας εκβολής ( $B_3$ ), το τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος ( $B_2$ ) και η έξοδος ( $B_1$ ). Επειδή πρόκειται για κύλινδρο, υπάρχει αξονική συμμετρία στον σωλήνα και για αυτό το λόγο μπορούμε να μπντελοποιήσουμε και να επιλύσουμε μόνο το ένα τέταρτο του σωλήνα και να γενικεύσουμε τα αποτελέσματα. Οπότε το αρχικό τρισδιάστατο πρόβλημα μετατρέπεται σε ένα διδιάστατο αξονοσυμμετρικό που είναι πολύ πιο εύκολο να επιλυθεί [12], [13], [14].



**Εικόνα 5-1:** Γεωμετρία του προς επίλυση μοντέλου.

Μετά την ολοκλήρωση της γεωμετρίας καθορίζουμε τις διαφορικές εξισώσεις που διέπουν το προς επίλυση πρόβλημα. Επιλέγουμε τη γενική εξίσωση θερμότητας περιλαμβάνοντας αγωγή και συναγωγή και η επιλογή γίνεται από το μενού Multiphysics όπως φαίνεται παρακάτω.

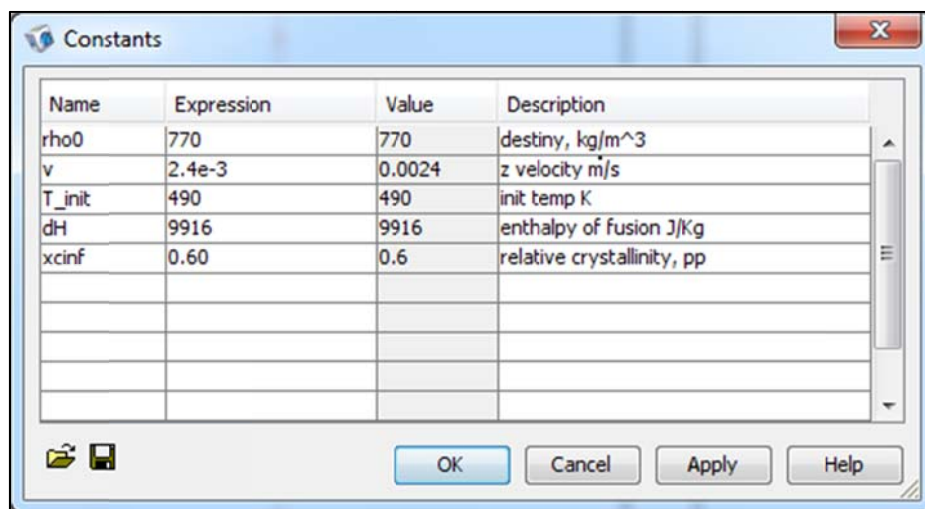


Εικόνα 5-2: Επιλογή εξισώσεων που διέπουν το μοντέλο

## 5.1 Με ταχύτητα 144mm/min

Μελετώντας παραμετρικά ως προς την ταχύτητα εκβολής πολυμερούς το φαινόμενο της ψύξης και της συνακόλουθης στερεοποίησης του, επιλέγουμε ταχύτητα 144 mm/min.

Αρχικά θέτουμε τις σταθερές του προβλήματος επιλέγοντας options>constants.

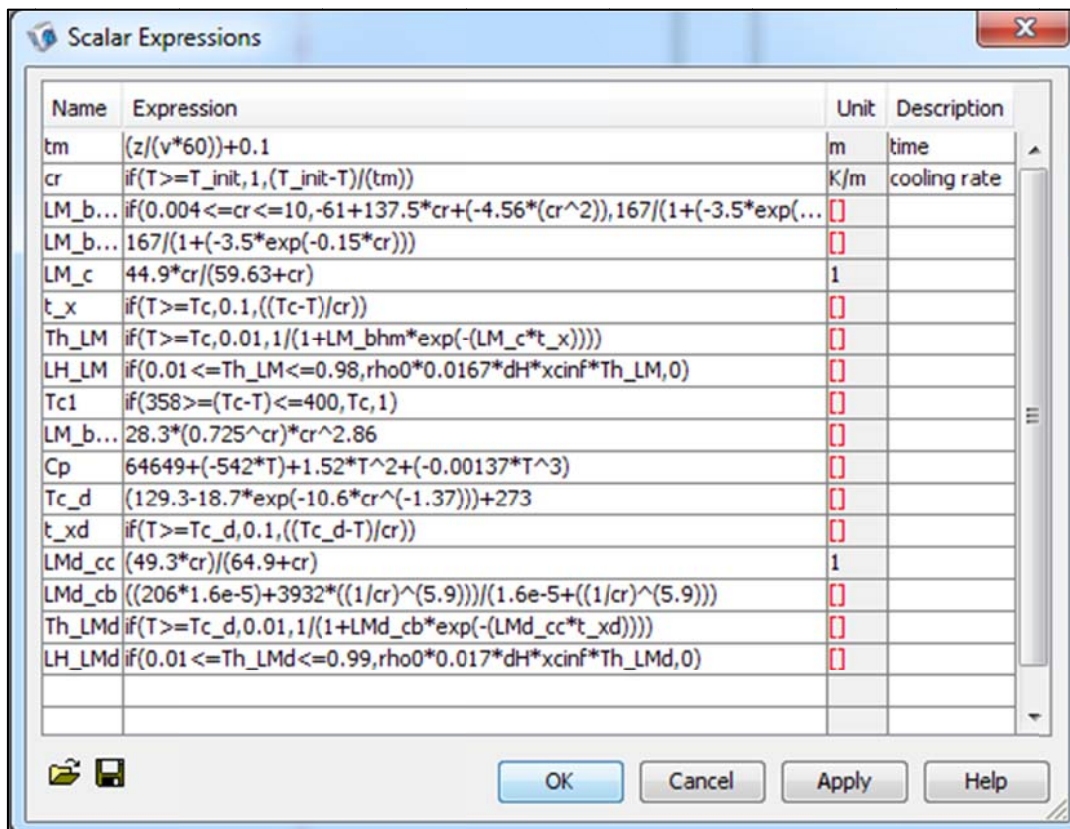


Εικόνα 5-3: Σταθερές του προβλήματος



- Πυκνότητα ( $\rho_0$ ): 770 kg/m<sup>3</sup>
- Ταχύτητα εκβολής πολυμερούς ( $v$ ): 0.0024 m/s = 144 mm/min
- Αρχική θερμοκρασία ( $T_{init}$ ): 490 K (θερμοκρασία εξόδου του πολυμερούς από τον εκβολέα)
- Ενθαλπία τήξης ( $dH$ ): 9916 J/kg
- Σχετική κρυσταλλικότητα ( $x_{cinf}$ ): 0.60

Στη συνέχεια μέσω της επιλογής options>expressions>scalar expressions, ορίζουμε εκφράσεις που περιγράφουν διάφορους παράγοντες του προβλήματος. Έτσι για παράδειγμα δίνεται η έκφραση για το ρυθμό ψύξης, για το βαθμό κρυσταλοποίησης κατά μήκος της μήτρας και του τμήματος καλιμπραρίσματος, για την λανθάνουσα θερμότητα τήξης αλλά και για τον απαραίτητο χρόνο ολοκλήρωσης του φαινομένου όπως και για την ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση.

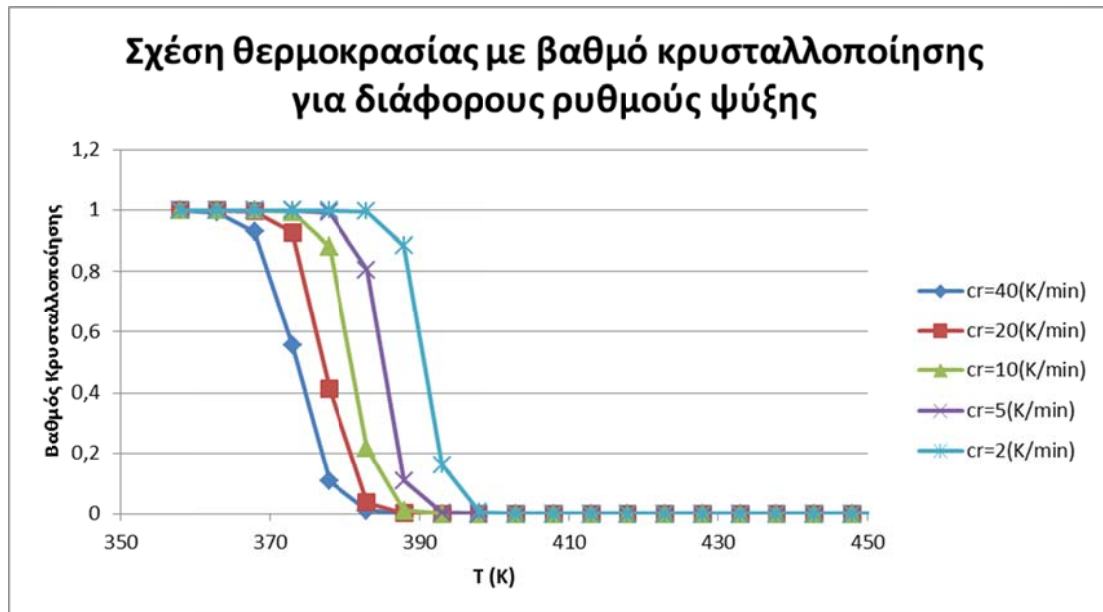


Εικόνα 5-4: Scalar Expressions

- $Th_{LM}, Th_{LMd}$  (min<sup>-1</sup>) : βαθμός κρυσταλλικότητας πολυμερούς
- $LH_{LM}, LH_{LMd}$  (Watts/m<sup>3</sup>) : λανθάνουσα θερμότητα τήξης πολυμερούς
- $cr$  (K/min) : ρυθμός ψύξης πολυμερούς
- $T_c, T_{c_d}$  (K) : θερμοκρασία σημείου τήξης πολυμερούς

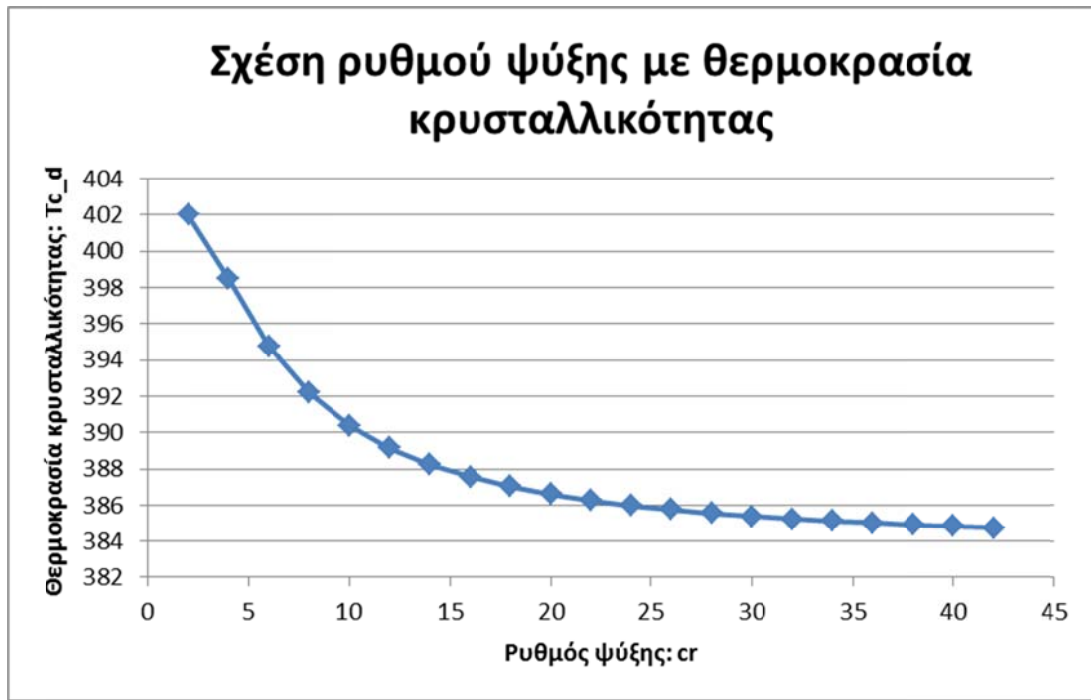
- $C_p$  ( $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ ): ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση πολυμερούς
- $t_x, t_{xd}$  (min) : απαιτούμενος χρόνος κρυσταλλοποίησης πολυμερούς

Από τις σχέσεις που ορίστηκαν στις scalar expressions μπορούμε να εξάγουμε από την αρχή κάποια συμπεράσματα για τη σχέση θερμοκρασίας με κρυσταλλικότητα για διάφορους ρυθμούς ψύξης και τη σχέση ρυθμού ψύξης με τη θερμοκρασία κρυσταλλικότητας.



**Εικόνα 5-5:** Σχέση θερμοκρασίας με βαθμό κρυσταλλοποίησης για διάφορους ρυθμούς ψύξης

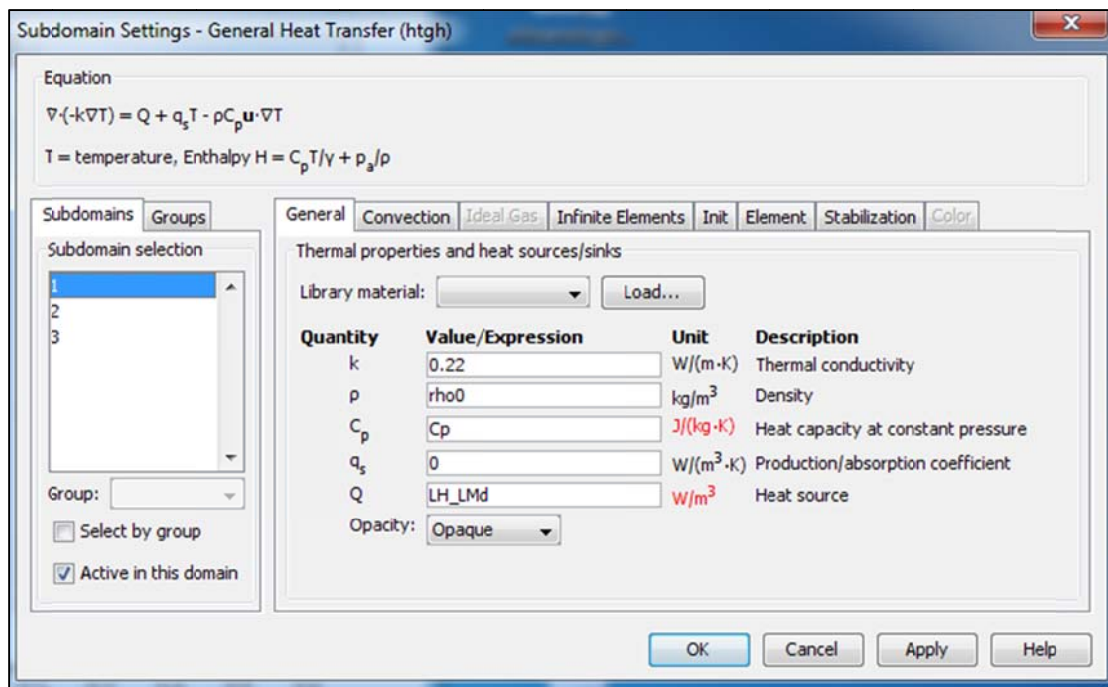
Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πέφτει ο βαθμός κρυσταλλοποίησης του πολυμερούς, διότι απομακρυνόμαστε όλο και περισσότερο προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το σημείο τήξης του υλικού. Οι ρυθμοί ψύξης απλώς μετατοπίζουν την καμπύλη προς τα αριστερά, γεγονός που σημαίνει ότι η κρυσταλλοποίηση με την μείωση του ρυθμού ψύξης μπορεί να συνεχιστεί και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



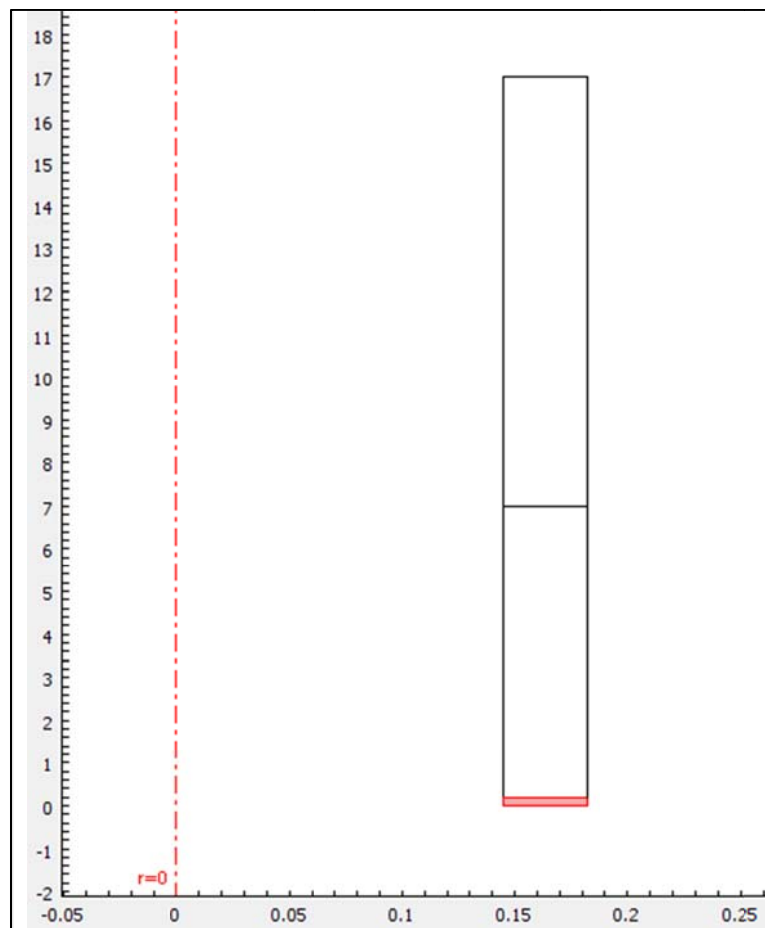
**Εικόνα 5-6:** Σχέση ρυθμού ψύξης με θερμοκρασία κρυσταλλικότητας

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία κρυσταλλικότητας πέφτει εκθετικά με την αύξηση του ρυθμού ψύξης.

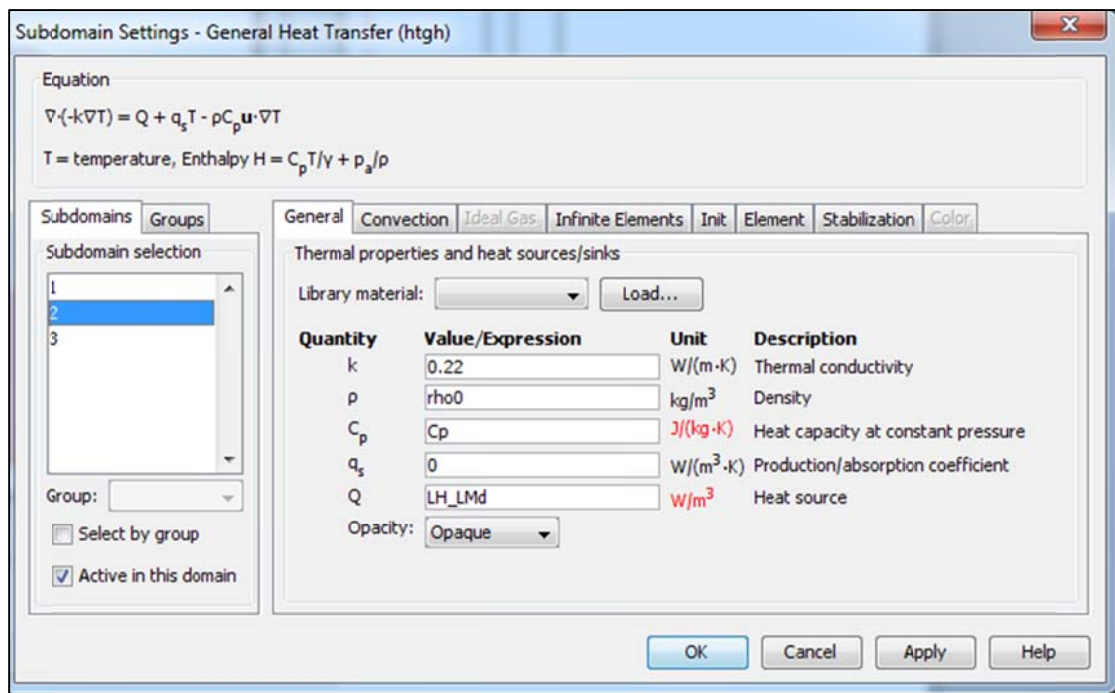
Ακολούθως ορίζουμε σε κάθε μια από τις τρεις υποπεριοχές (subdomains) του προβλήματος τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, την πυκνότητα, την ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση καθώς και τις πηγές θερμότητας (λανθάνουσα θερμότητα τήξης). Επίσης ενεργοποιούμε την επιλογή υπολογισμού θερμικής συναγωγής και δεν έχουμε ακτινοβολία. Και στις τρεις υποπεριοχές οι τιμές και οι εκφράσεις αντίστοιχα που τίθενται είναι ίδιες [12].



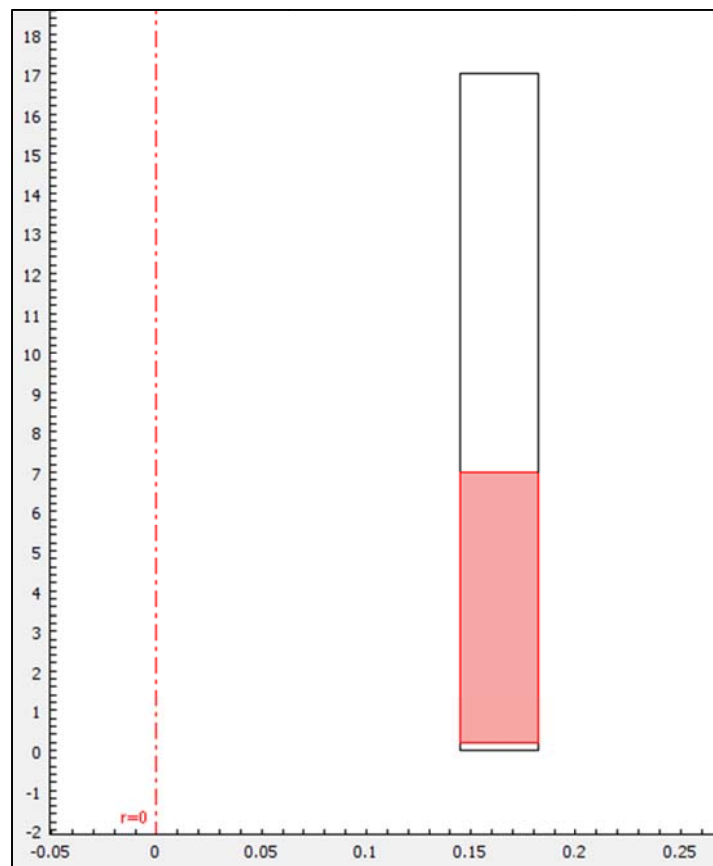
Εικόνα 5-7: subdomains settings 1(τμήμα εκβολής)



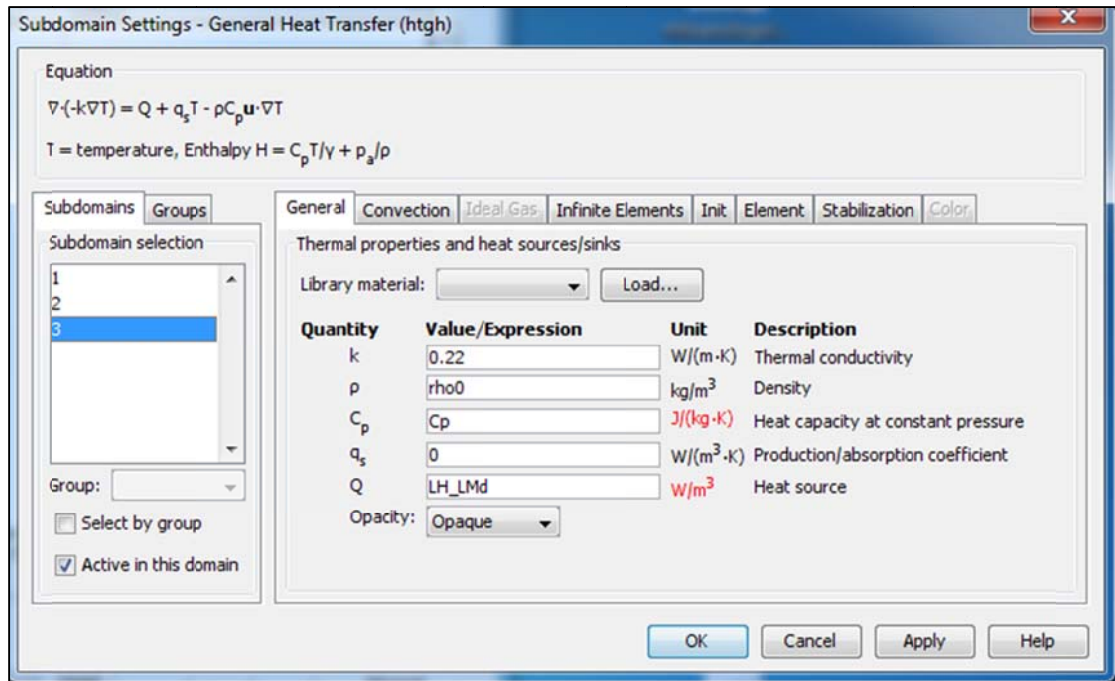
Εικόνα 5-8: subdomain 1(τμήμα εκβολής)



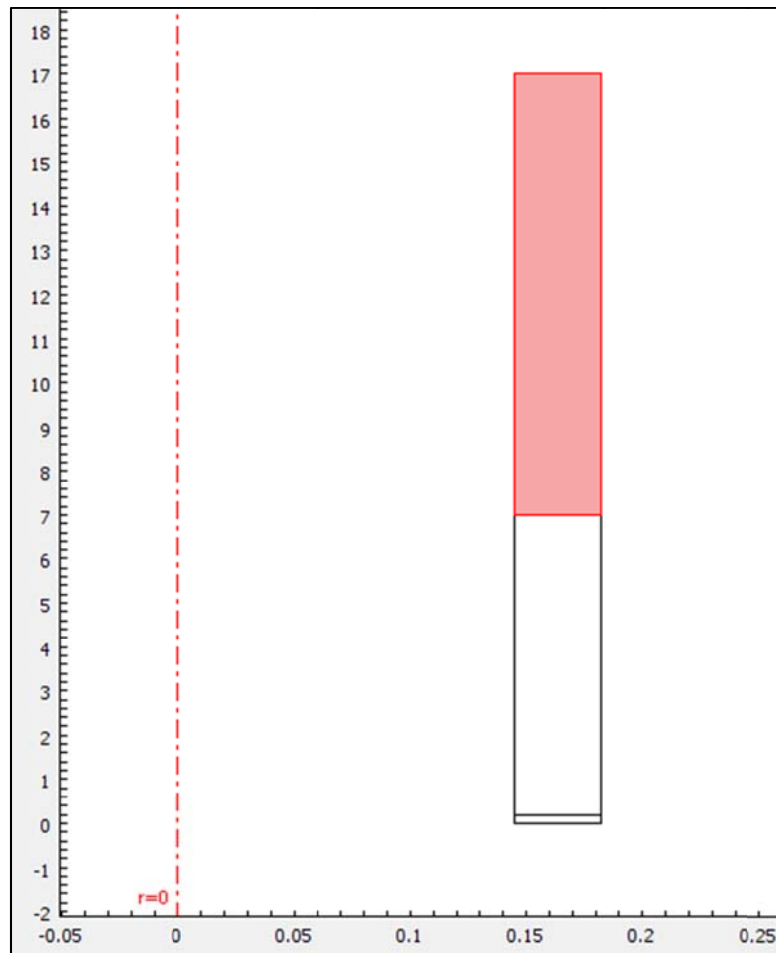
Εικόνα 5-9: subdomain settings 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος)



Εικόνα 5-10: subdomain 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος)

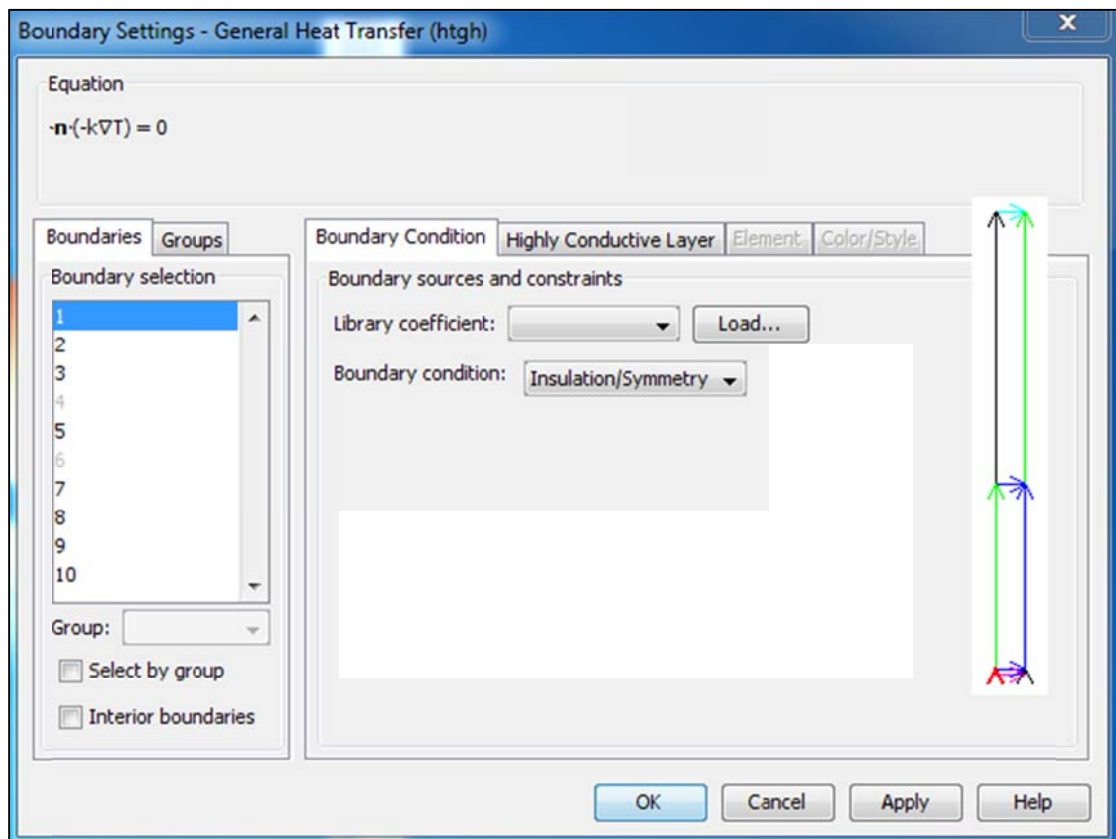


Εικόνα 5-11: subdomain settings 3 (τμήμα εξόδου)

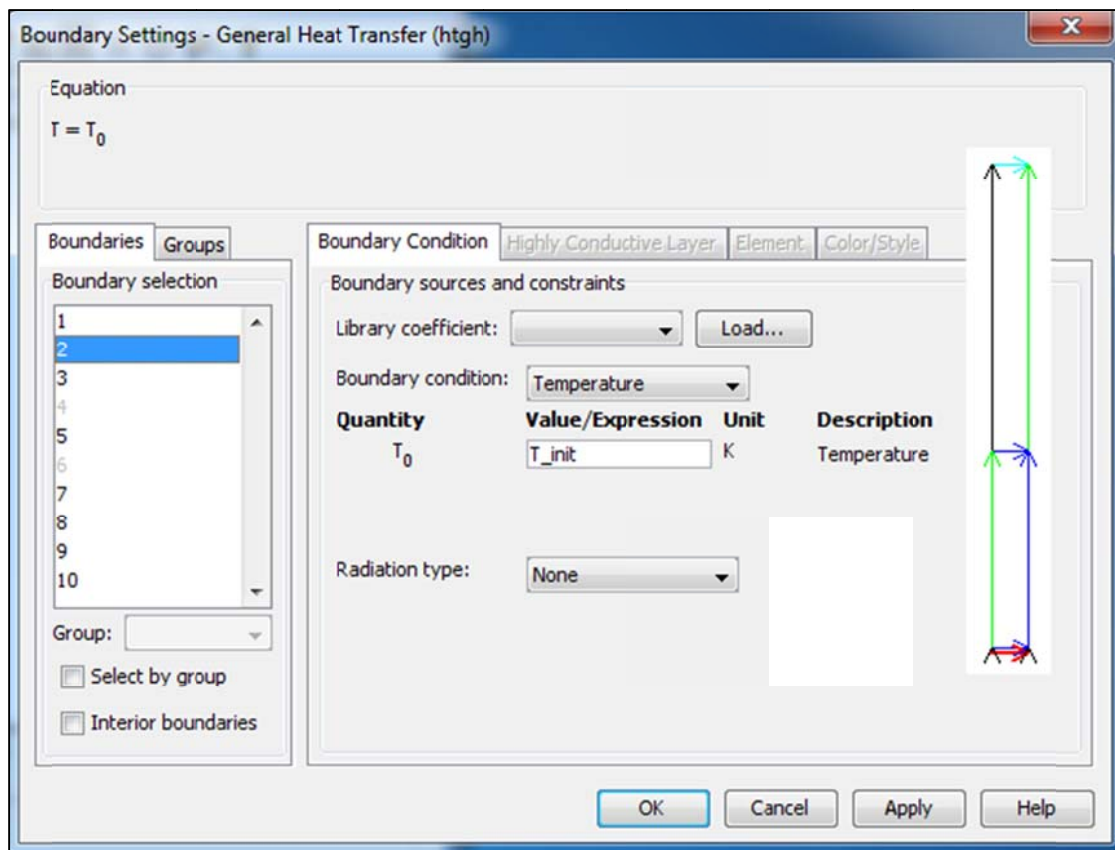


Εικόνα 5-12: subdomain 3 (τμήμα εξόδου)

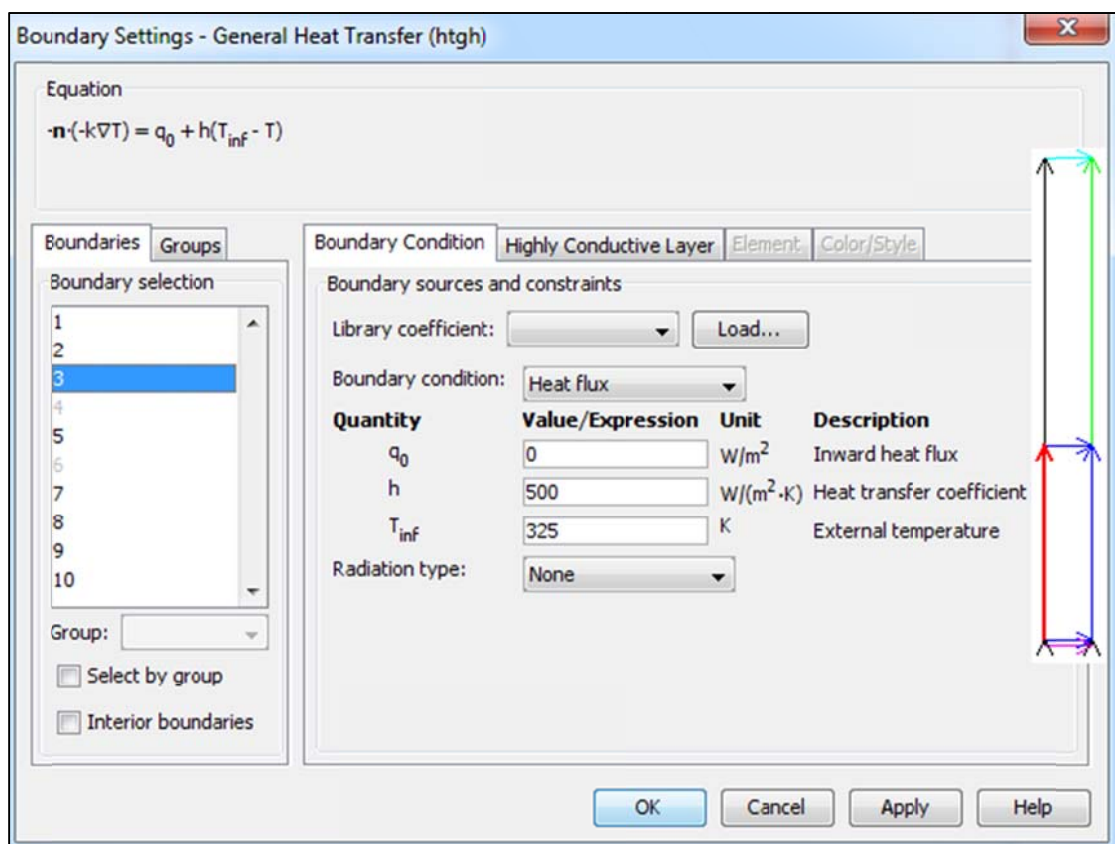
Παρακάτω ορίζονται οι συνοριακές συνθήκες του προβλήματος. Όπως παρατηρούμε και στα παρακάτω σχήματα τα σύνορα έχουν συμβολιστεί με αριθμούς και η θέση τους φαίνεται σε κάθε περίπτωση με το αντίστοιχο κόκκινο βέλος. Στα σύνορα 1 και 8 έχουμε θερμική μόνωση, στο σύνορο 2 σταθερή θερμοκρασία, στα σύνορα 3 και 9 ροή θερμότητας με  $h=500 \text{ W/m}^2\text{K}$  και εξωτερική θερμοκρασία 325 K για το σύνορο 3 και 300 K για το σύνορο 9, στα σύνορα 5 και 10 ροή θερμότητας με  $h=10 \text{ W/m}^2\text{K}$  και εξωτερική θερμοκρασία 325 K για το σύνορο 5 και 300 K για το σύνορο 10 και τέλος το σύνορο 7 είναι η έξοδος του πολυμερούς στο περιβάλλον.



Εικόνα 5-13: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 1

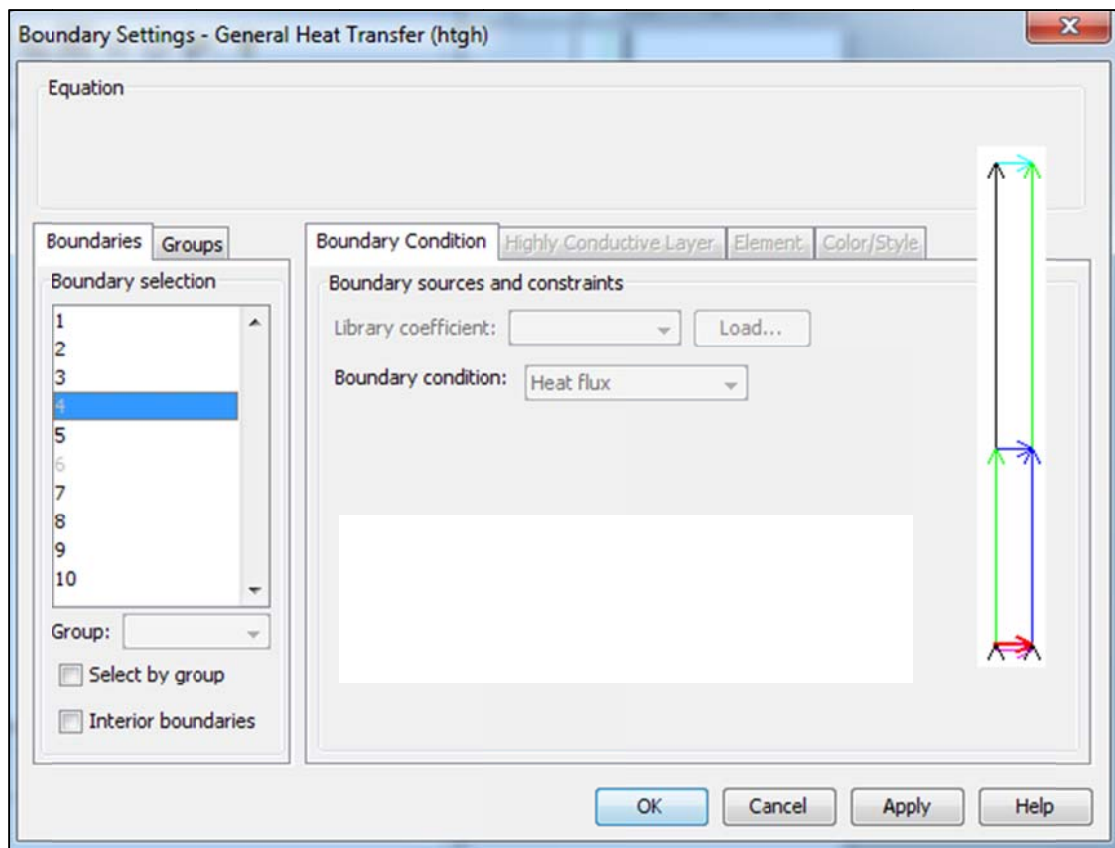


Εικόνα 5-14: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 2

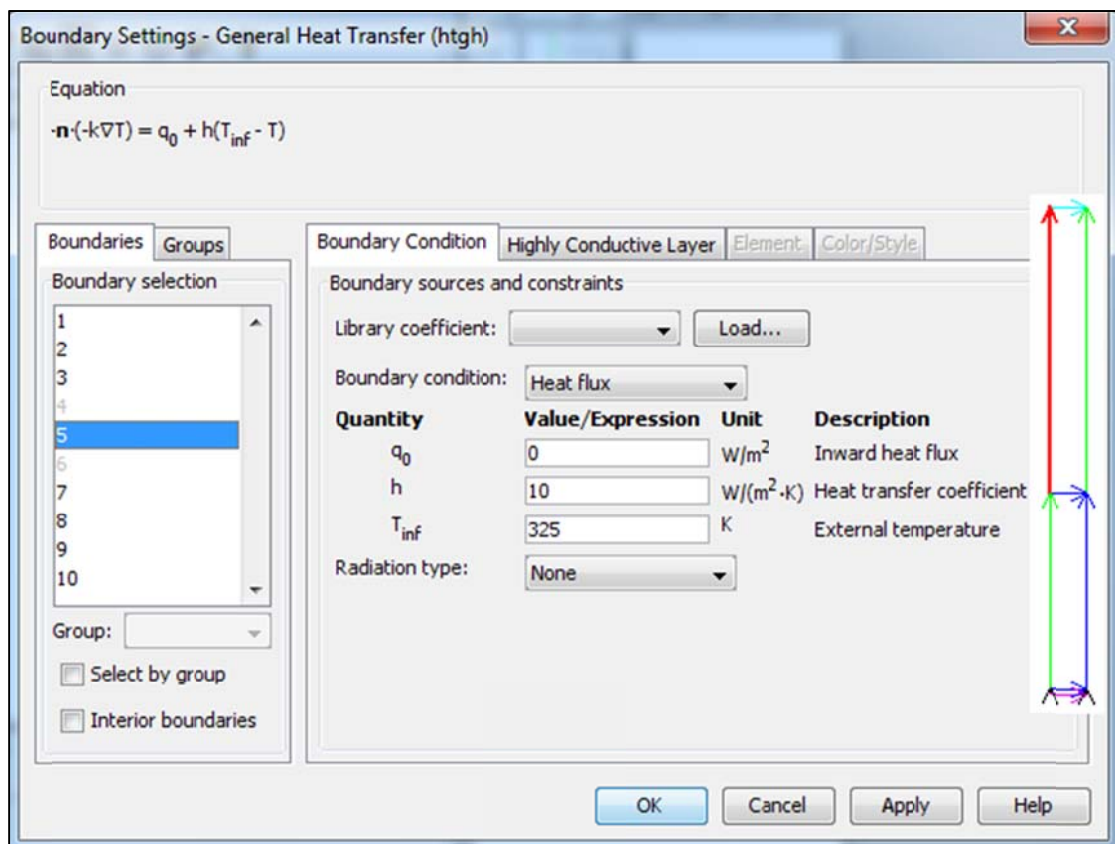


Εικόνα 5-15: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 3

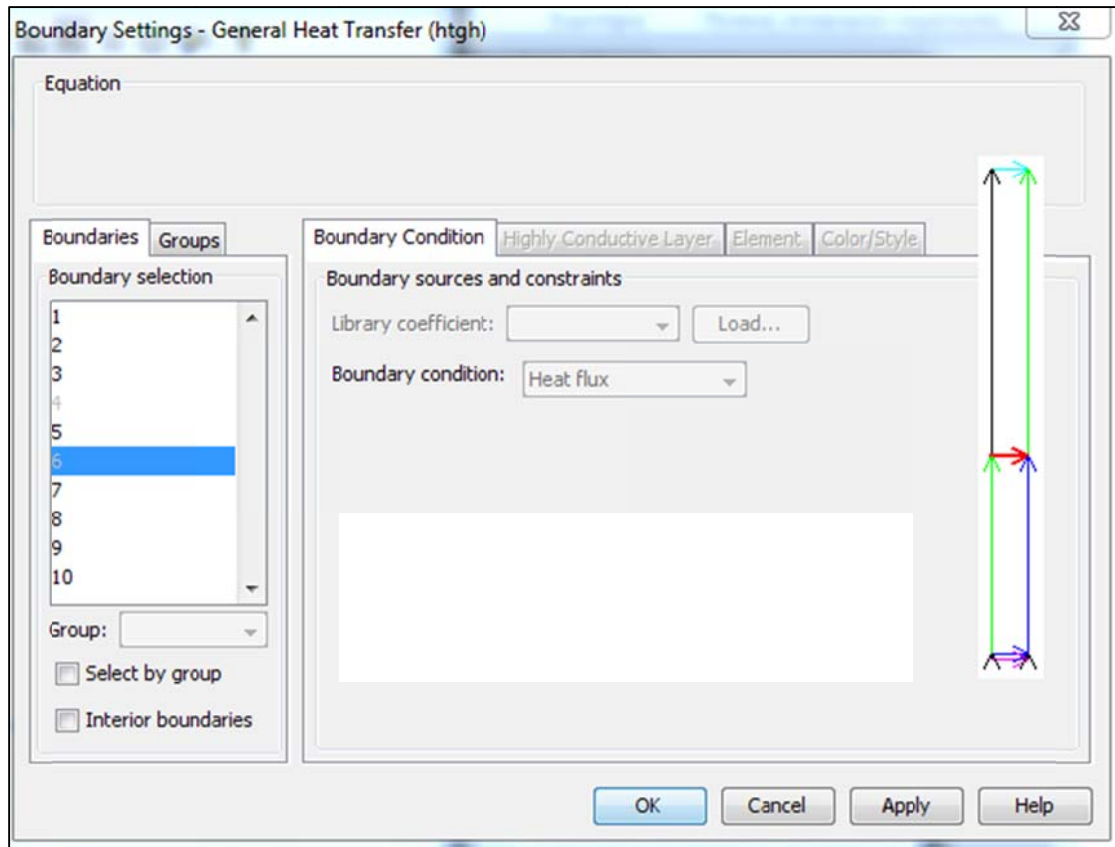




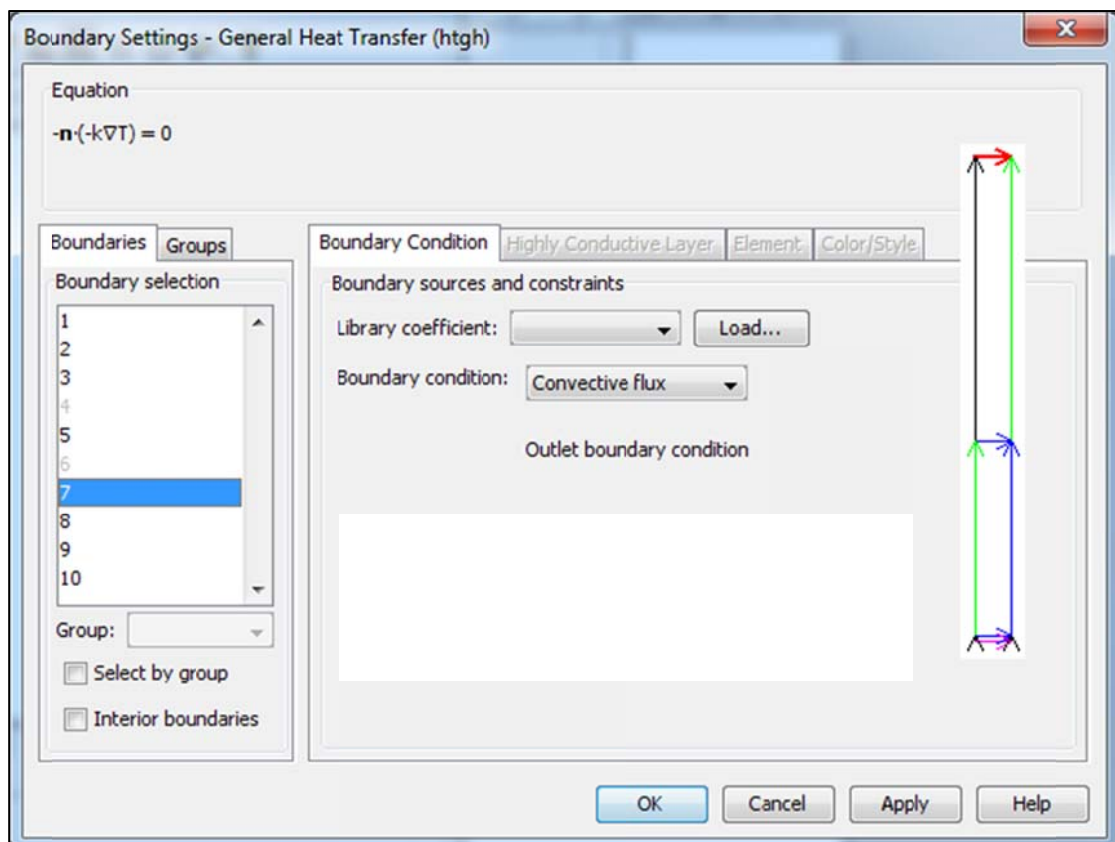
Εικόνα 5-16: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 4



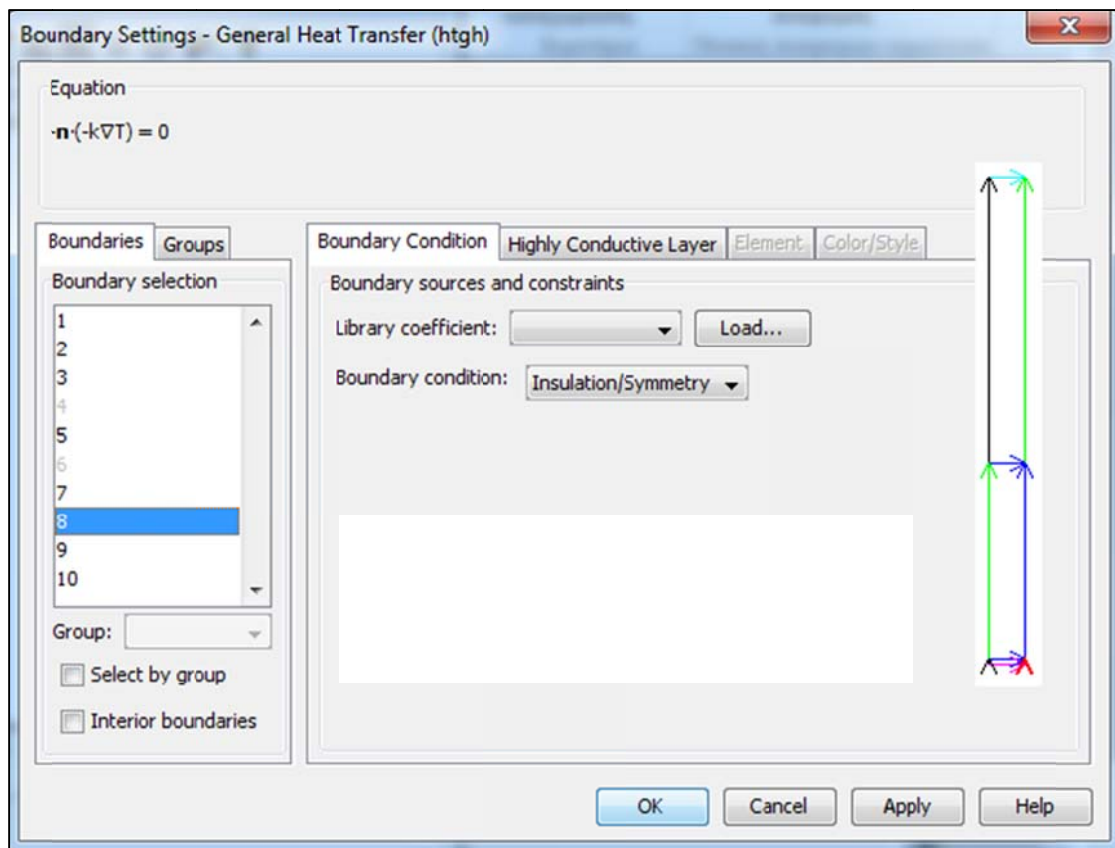
Εικόνα 5-17: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 5



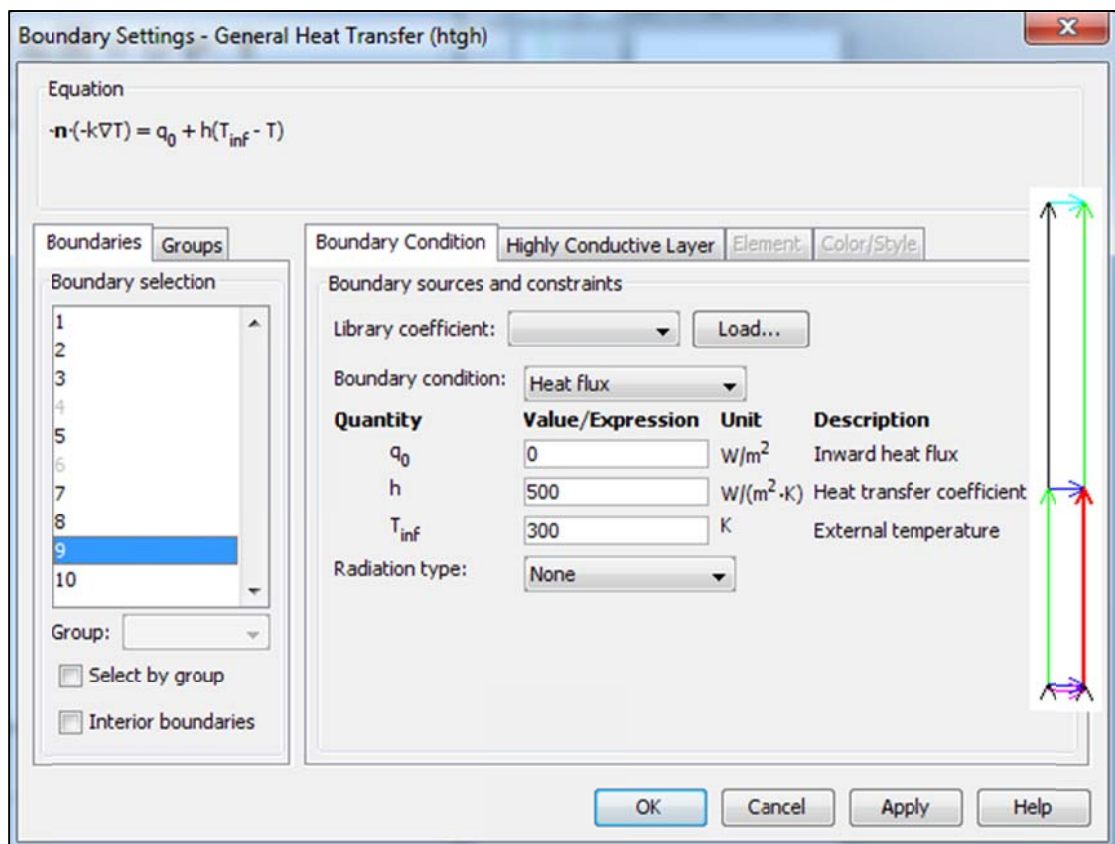
Εικόνα 5-18: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 6



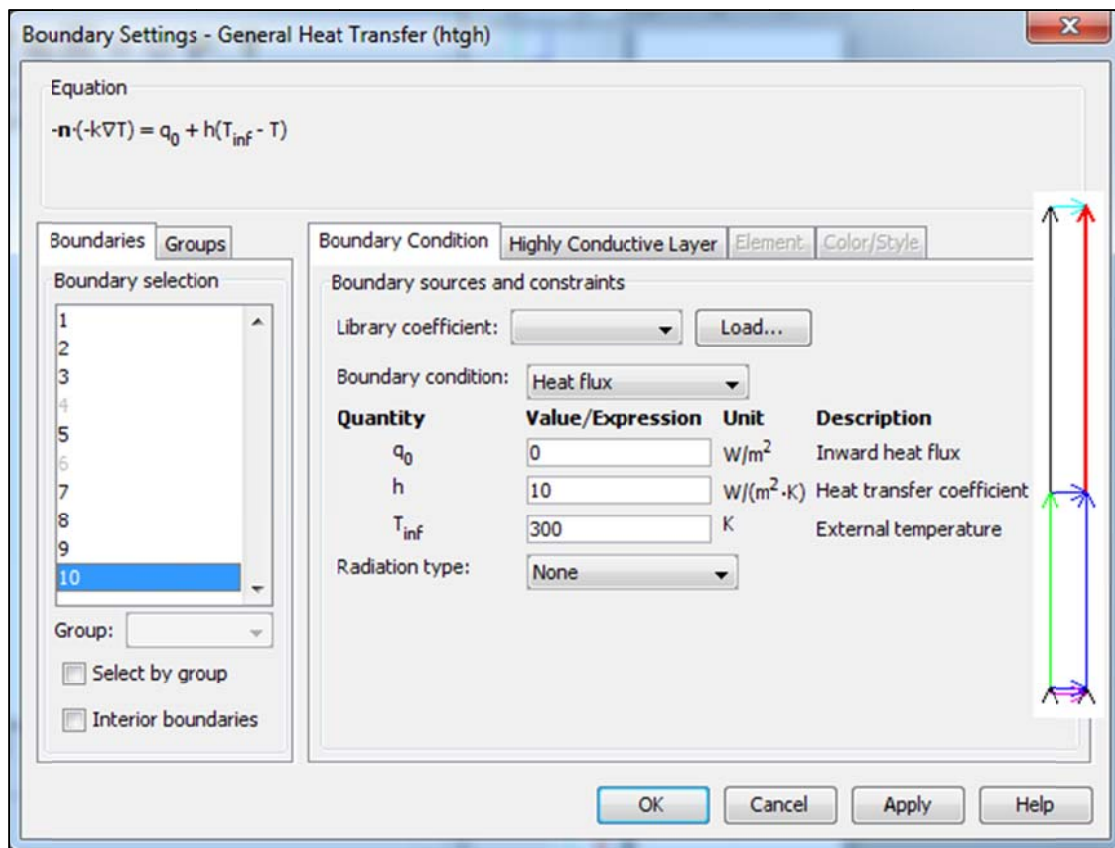
Εικόνα 5-19: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 7



Εικόνα 5-20: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 8

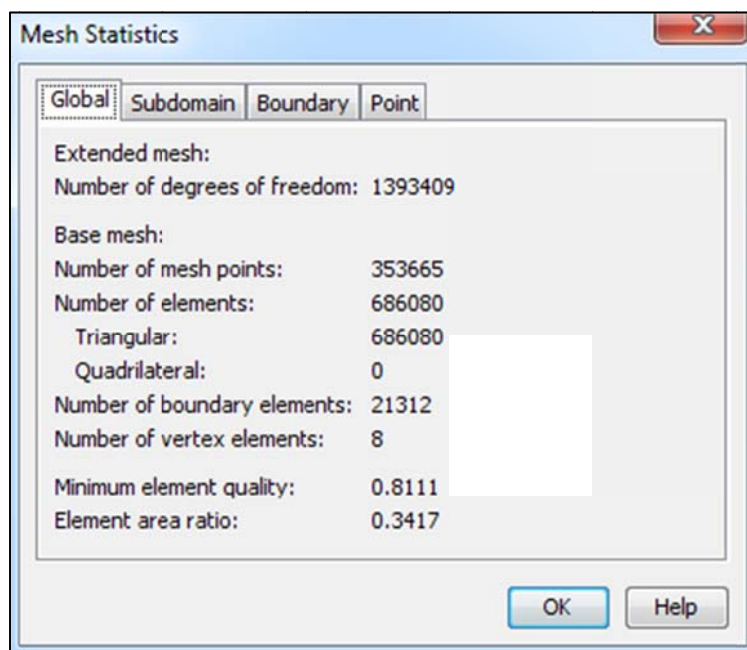


Εικόνα 5-21: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 9

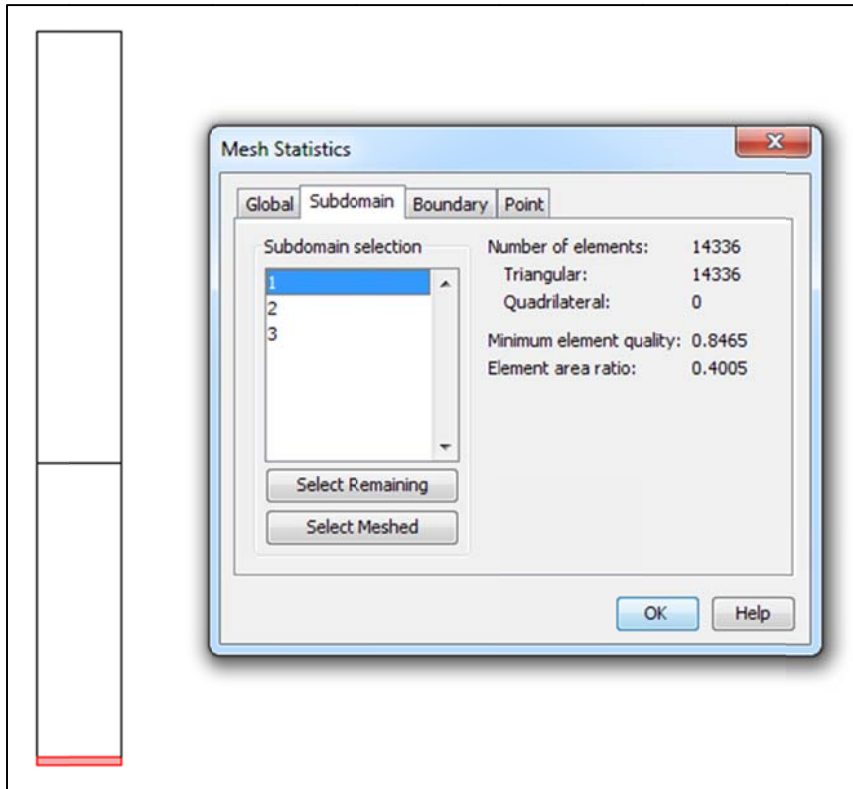


Εικόνα 5-22: Συνοριακές συνθήκες στο σύνορο 10

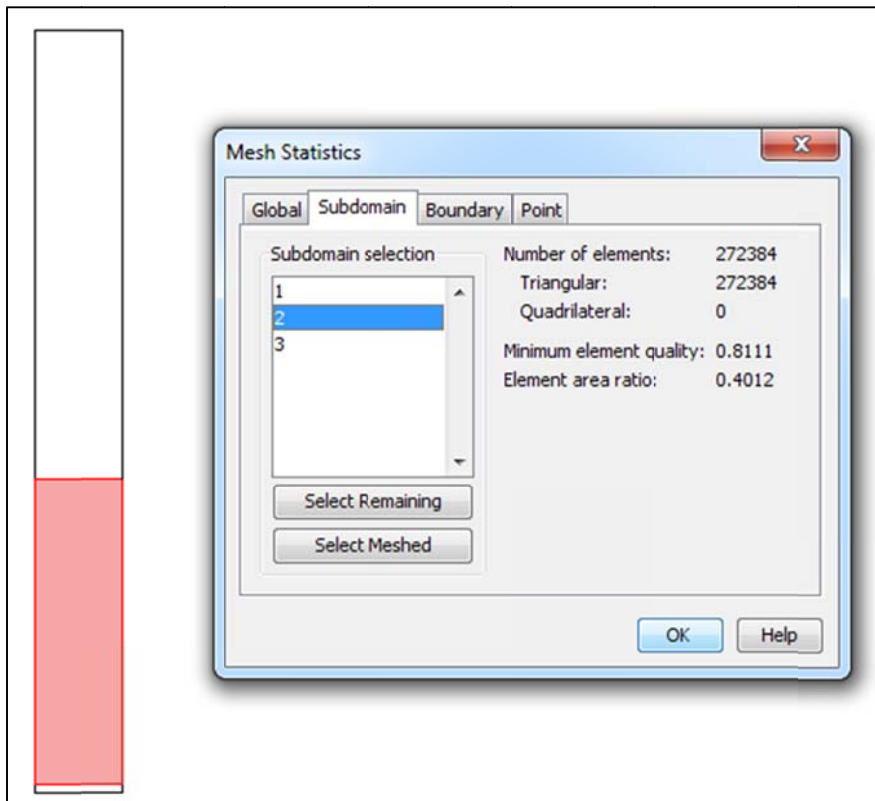
Στη συνέχεια δημιουργούμε το πλέγμα. Επιλέγουμε τριγωνικά πεπερασμένα στοιχεία. Τα χαρακτηριστικά του τελικού πλέγματος, δηλαδή του πλέγματος που είναι τόσο πυκνό ώστε να μην επηρεάζει τη λύση, δίνονται στο παρακάτω πίνακα.



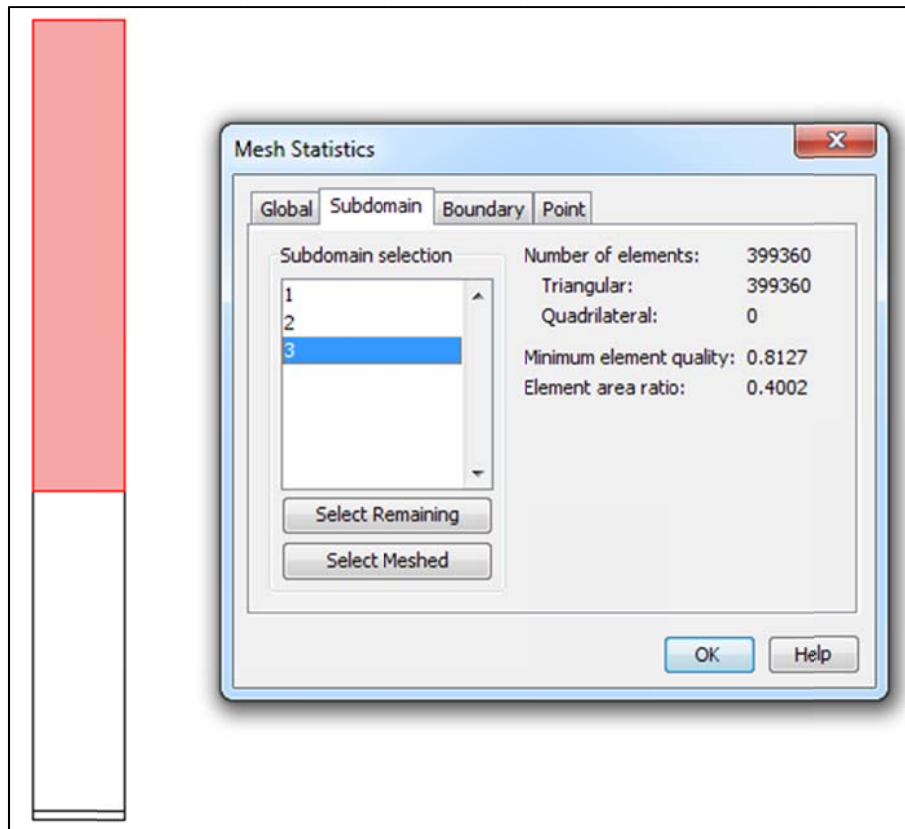
Εικόνα 5-23: Χαρακτηριστικά πλέγματος



Εικόνα 5-24: Χαρακτηριστικά πλέγματος στο subdomain 1

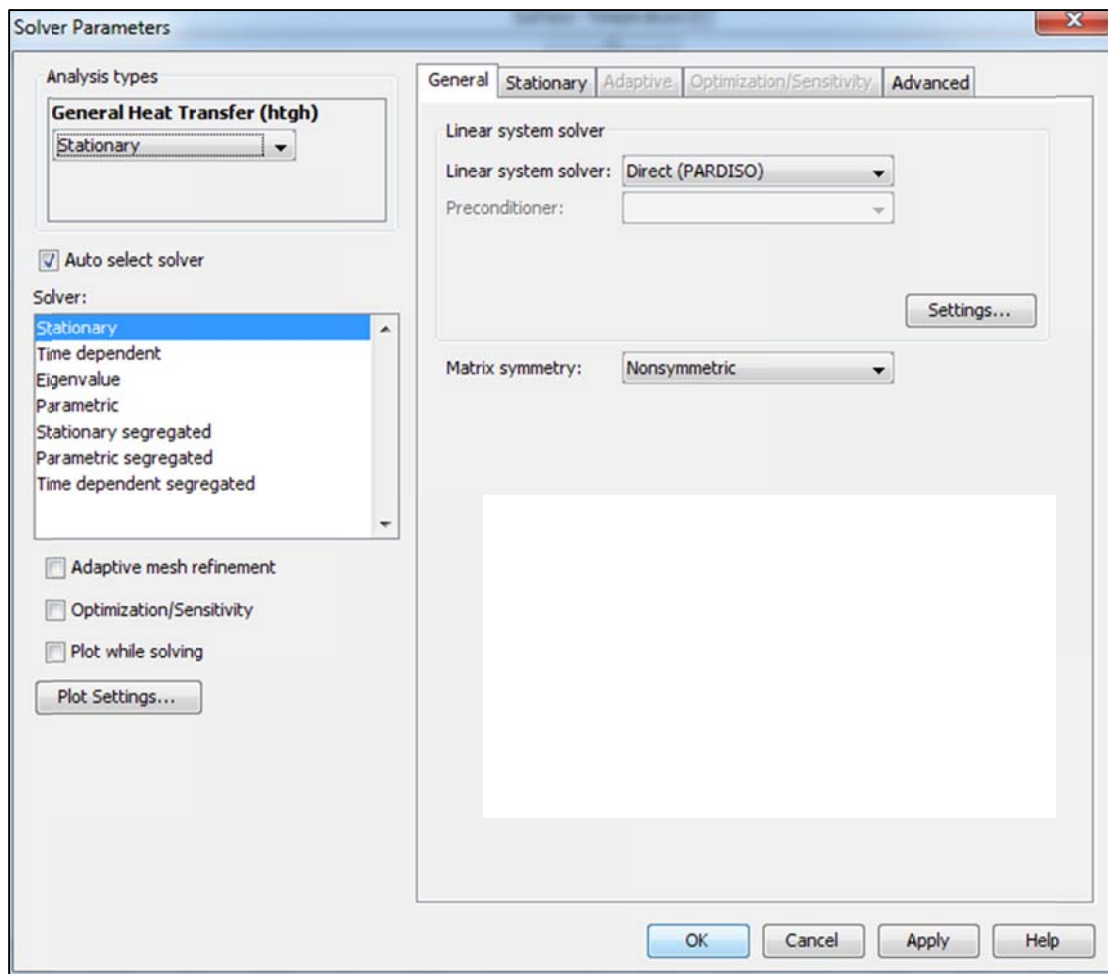


Εικόνα 5-25: Χαρακτηριστικά πλέγματος στο subdomain 2

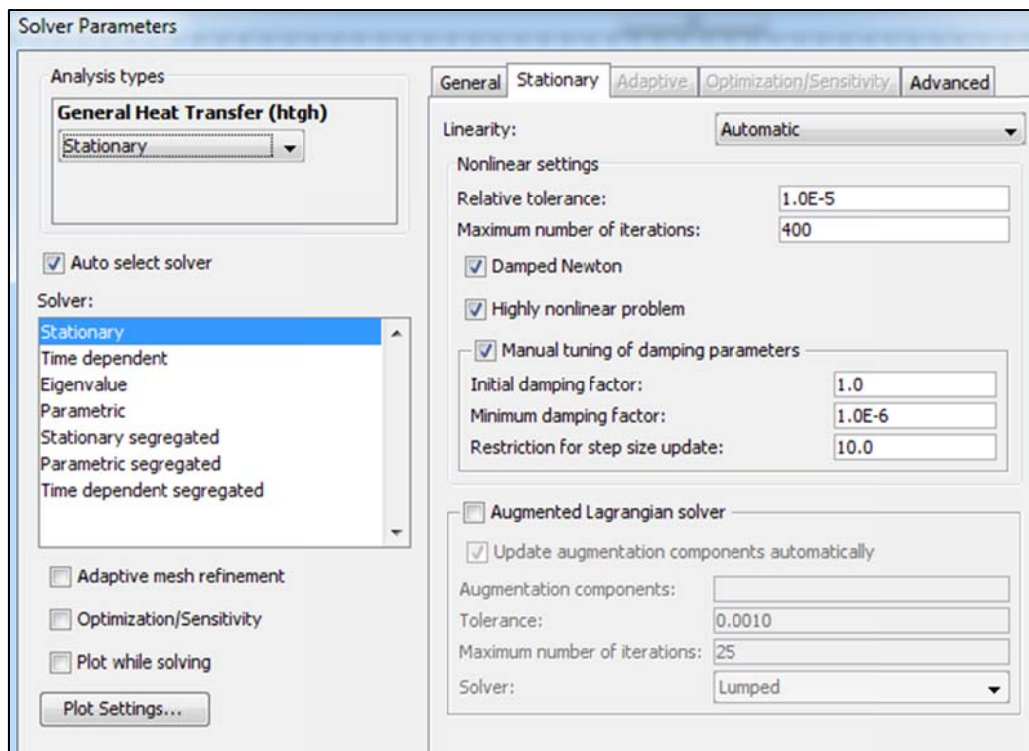


**Εικόνα 5-26:** Χαρακτηριστικά πλέγματος στο subdomain 3

Το πρόβλημα που επιλύουμε είναι μη γραμμικό και η προσέγγιση που κάνουμε στην επίλυσή του είναι μόνιμης κατάστασης. Ουσιαστικά μας ενδιαφέρει η κατανομή της κρυσταλλοποίησης κατά μήκος του συστήματος καλιμπραρίσματος, δηλαδή μελετάμε το χωρικό πρόβλημα και εμμέσως βγάζουμε συμπεράσματα μέσω των σχέσεων των scalar expressions και για τον απαιτούμενο χρόνο κρυσταλλοποίησης, ανάλογα με την κατανομή της θερμοκρασίας και τον ρυθμό ψύξης σε κάθε περιοχή. Ο μέγιστος αριθμός επαναλήψεων που επιλέχτηκε για την σύγκληση της λύσης φτάνει τις 400. Παρακάτω φαίνονται τα επιλεγμένα χαρακτηριστικά για την επίλυση του προβλήματος.

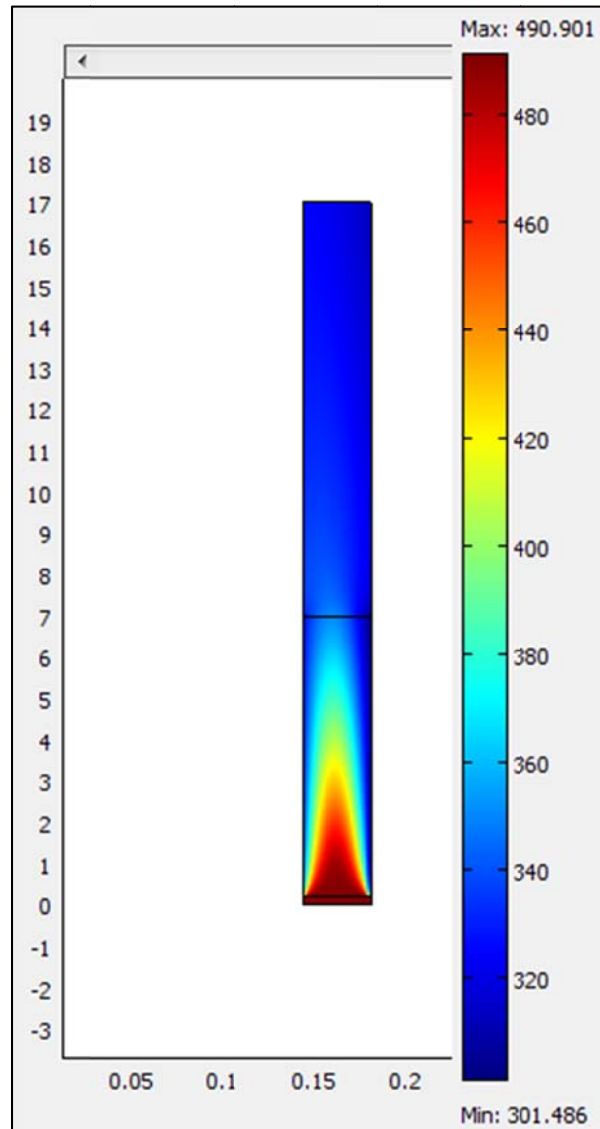


Εικόνα 5-27: Επίλυση προβλήματος



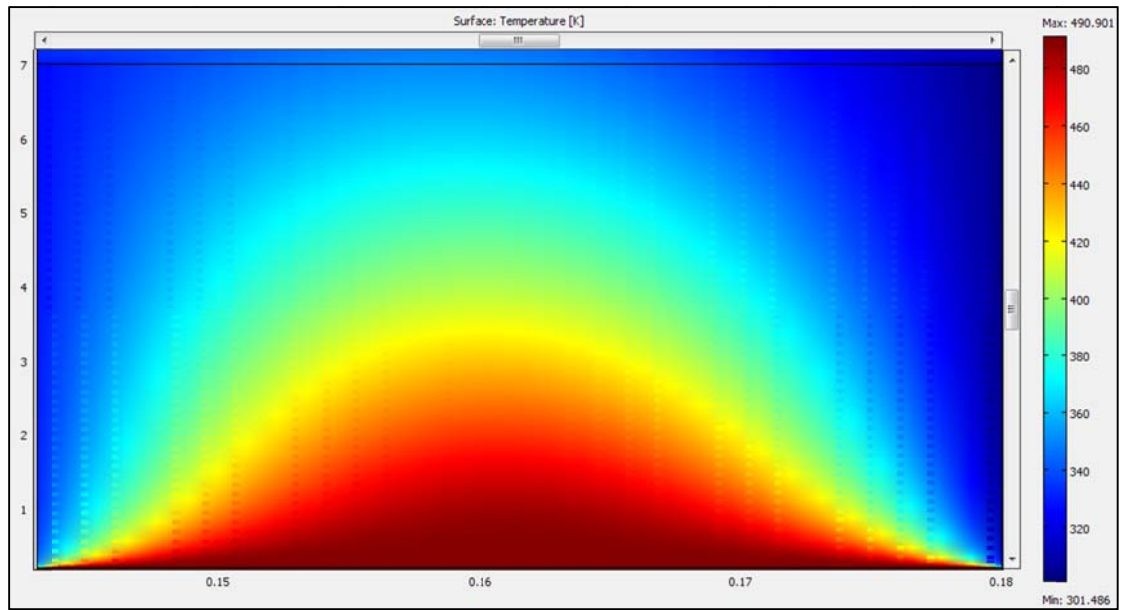
Εικόνα 5-28: Χαρακτηριστικά επίλυσης προβλήματος

Τα ακόλουθα διαγράμματα έχουν προκύψει θεωρώντας την λανθάνουσα θερμότητα τήξης ως πηγή θερμότητας. Παρατηρούμε ότι για ταχύτητα εκβολής ίση με 144 mm/min η κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς ολοκληρώνεται εντός του τμήματος καλιμπραρίσματος και ψύξης.

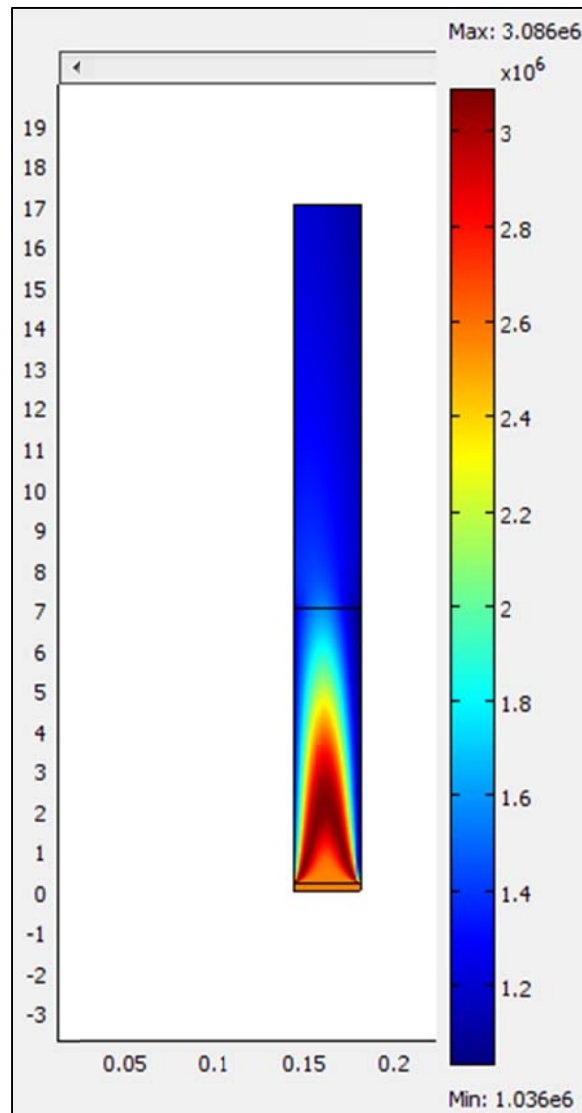


**Εικόνα 5-29:** Κατανομή θερμοκρασίας

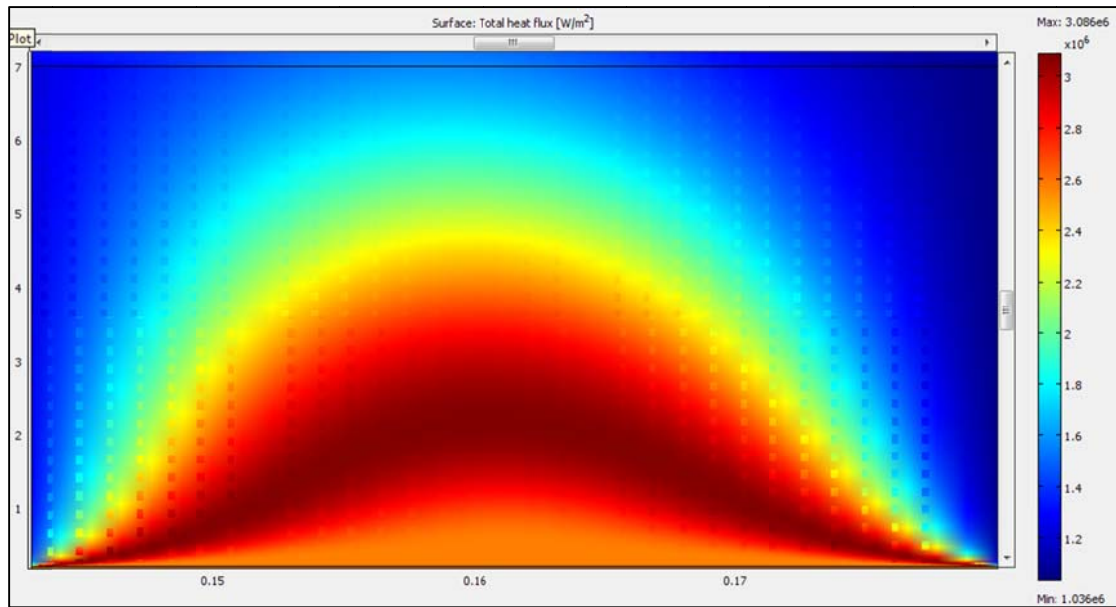




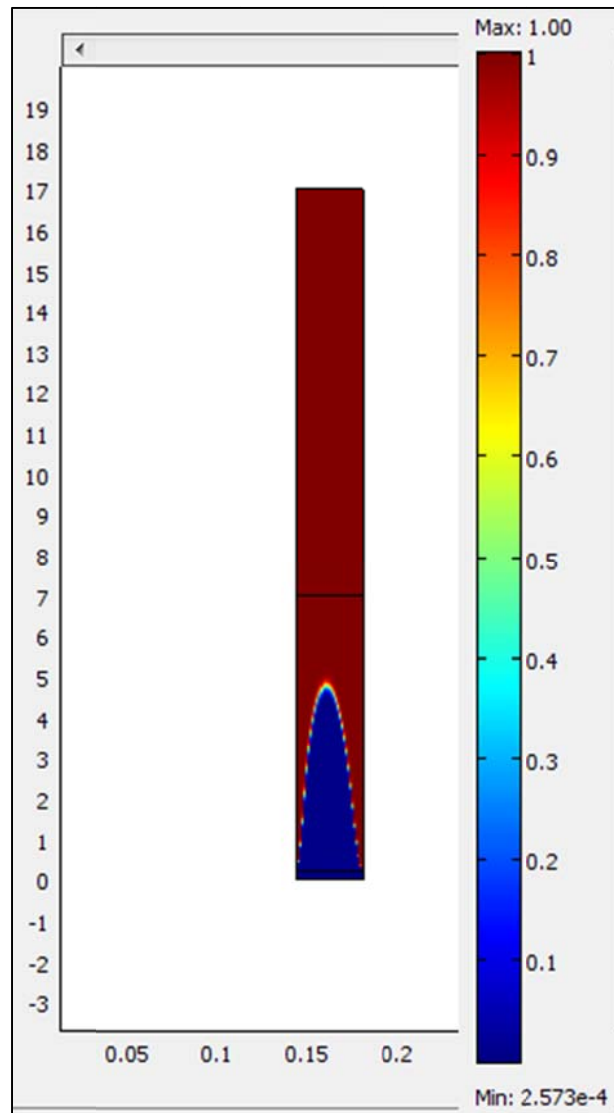
Εικόνα 5-30: Κατανομή θερμοκρασίας



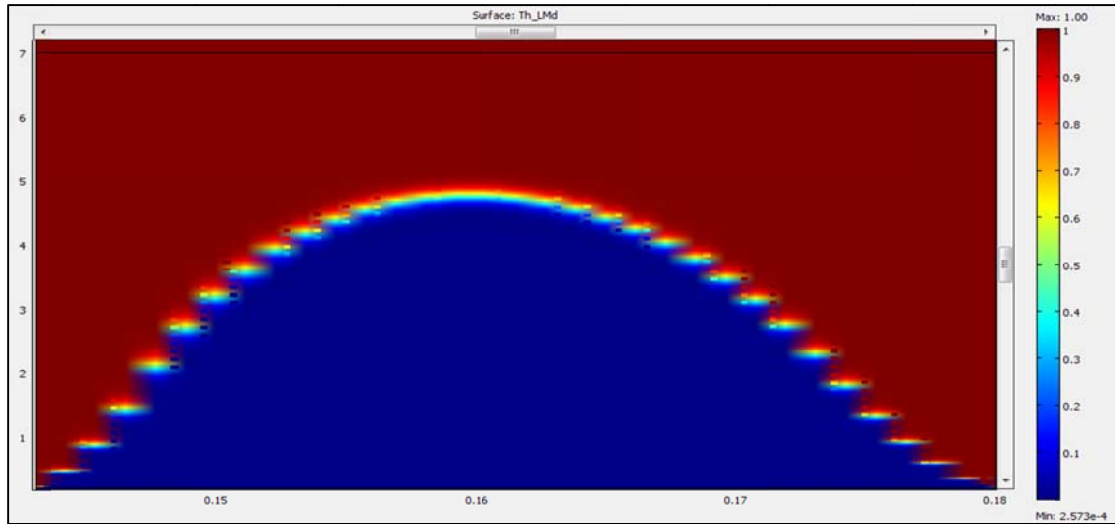
Εικόνα 5-31: Κατανομή ροής θερμότητας



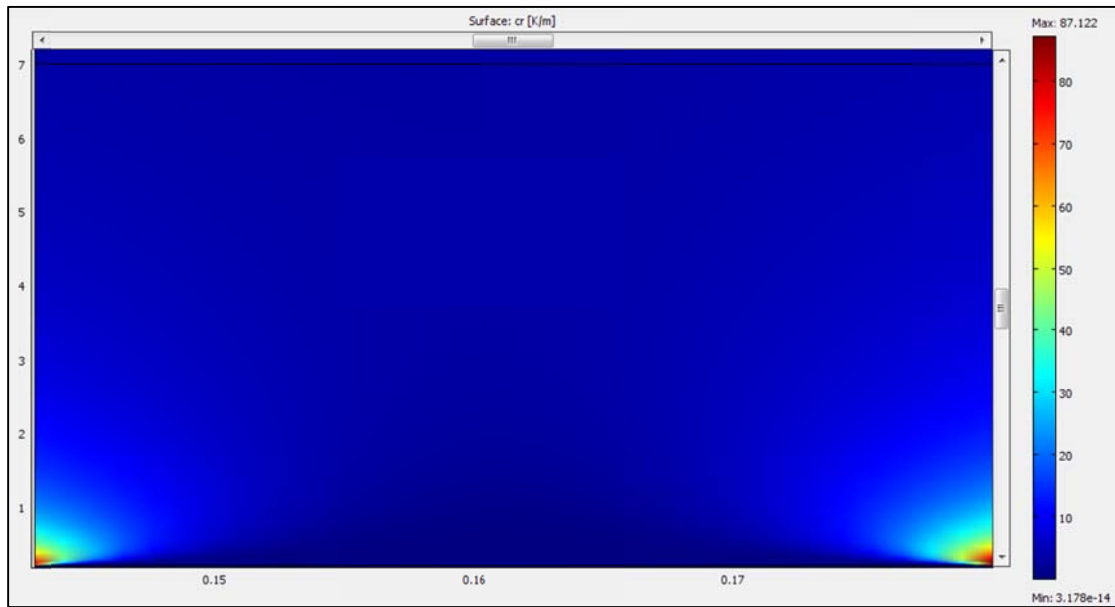
Εικόνα 5-32: Κατανομή ροής θερμότητας



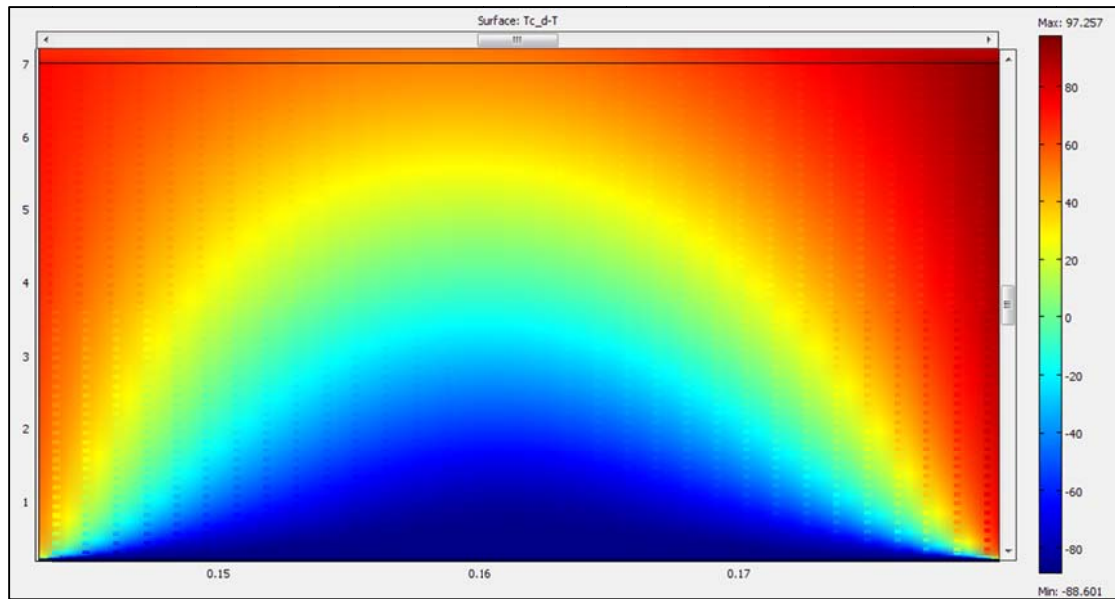
Εικόνα 5-33: Κατανομή κρυσταλλικότητας



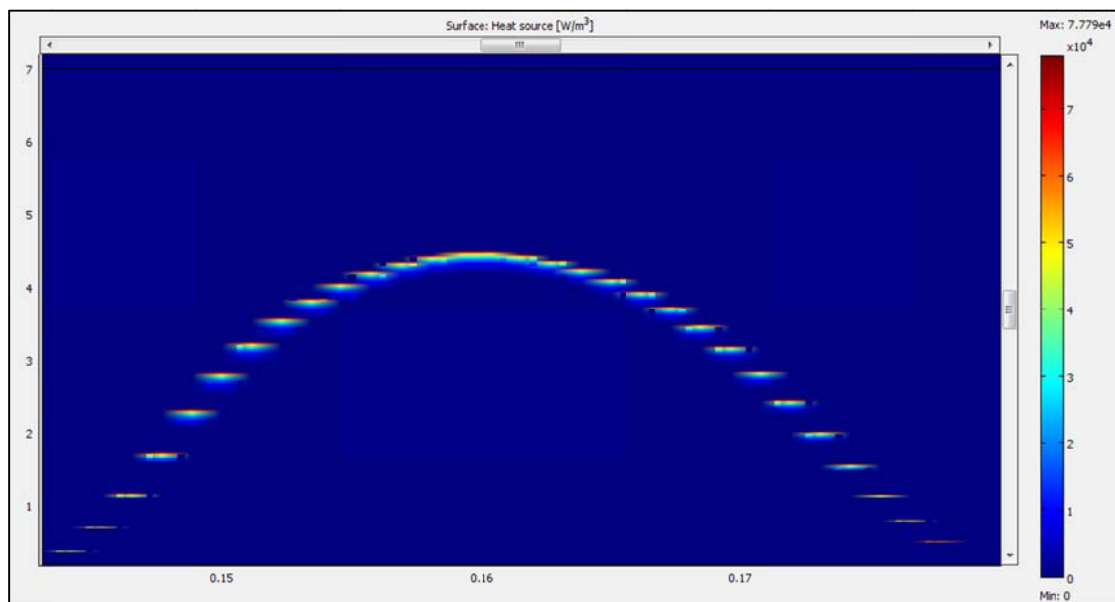
**Εικόνα 5-34:** Κατανομή κρυσταλλικότητας



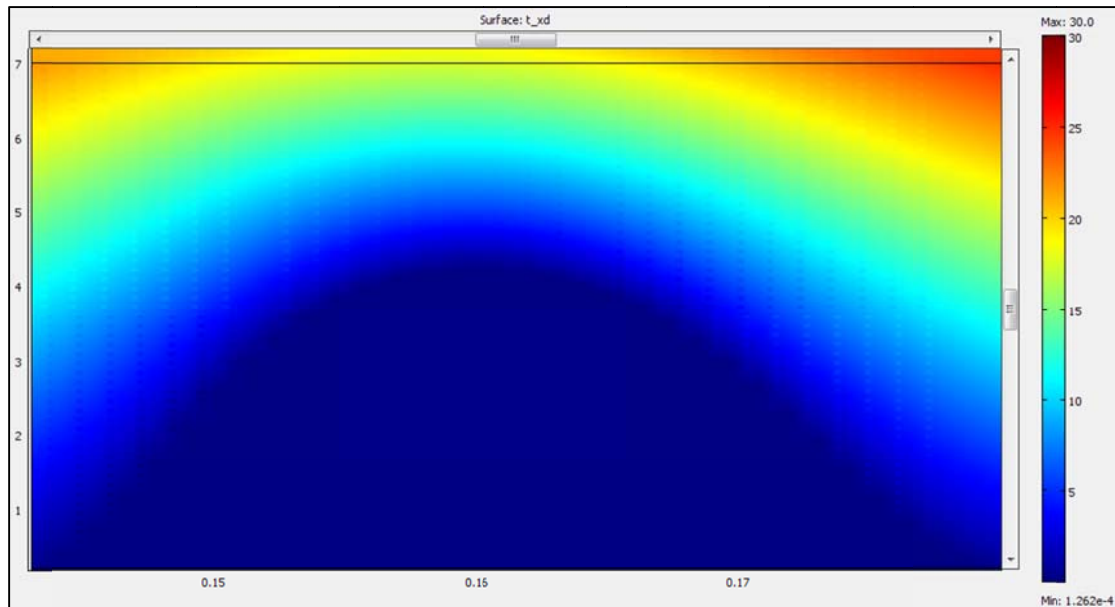
**Εικόνα 5-35:** Ρυθμός γύξης



**Εικόνα 5-36:** Διαφορά σημείου πήξης από θερμοκρασία πολυμερούς

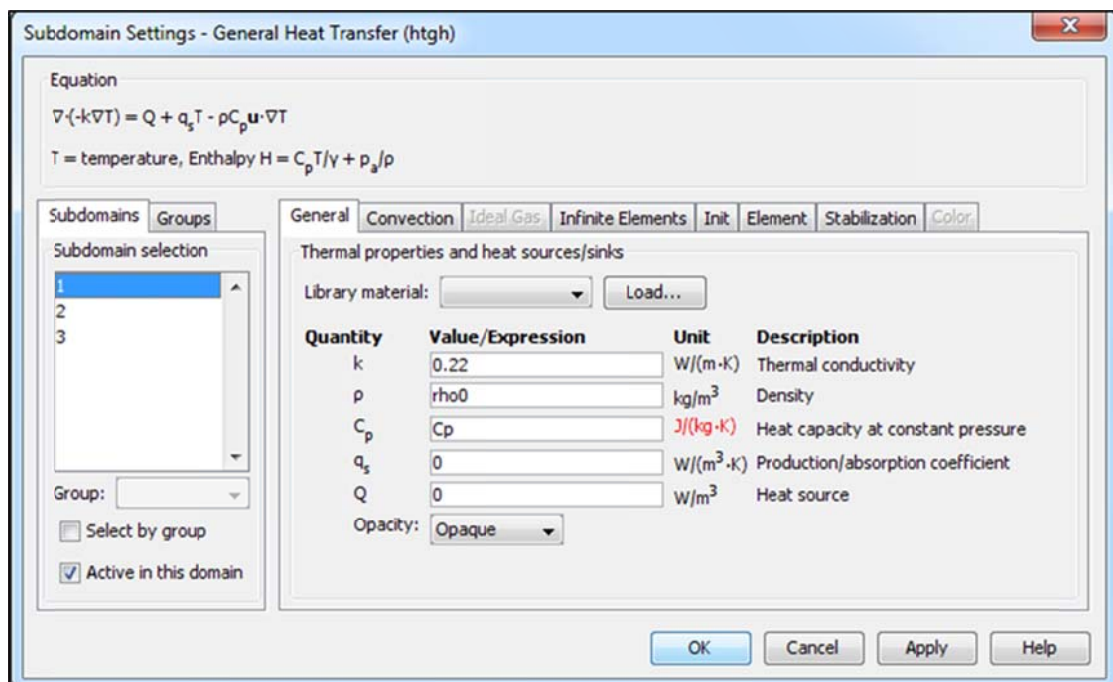


**Εικόνα 5-37:** Πηγή θερμότητας

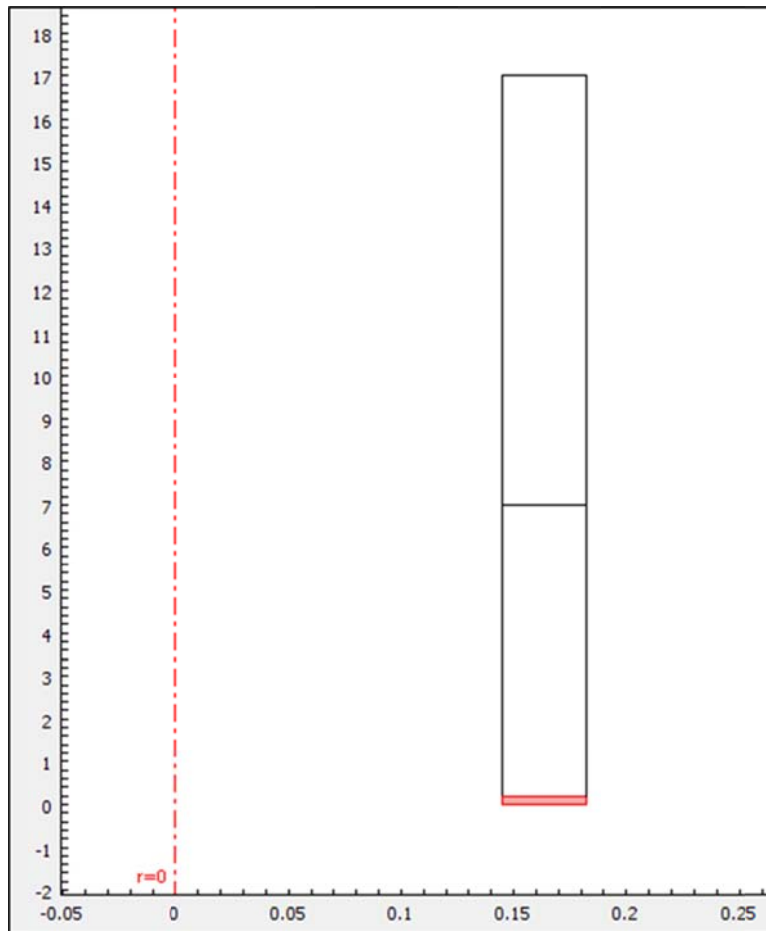


**Εικόνα 5-38:** Απαιτούμενος χρόνος κρυσταλλοποίησης ανά περιοχή

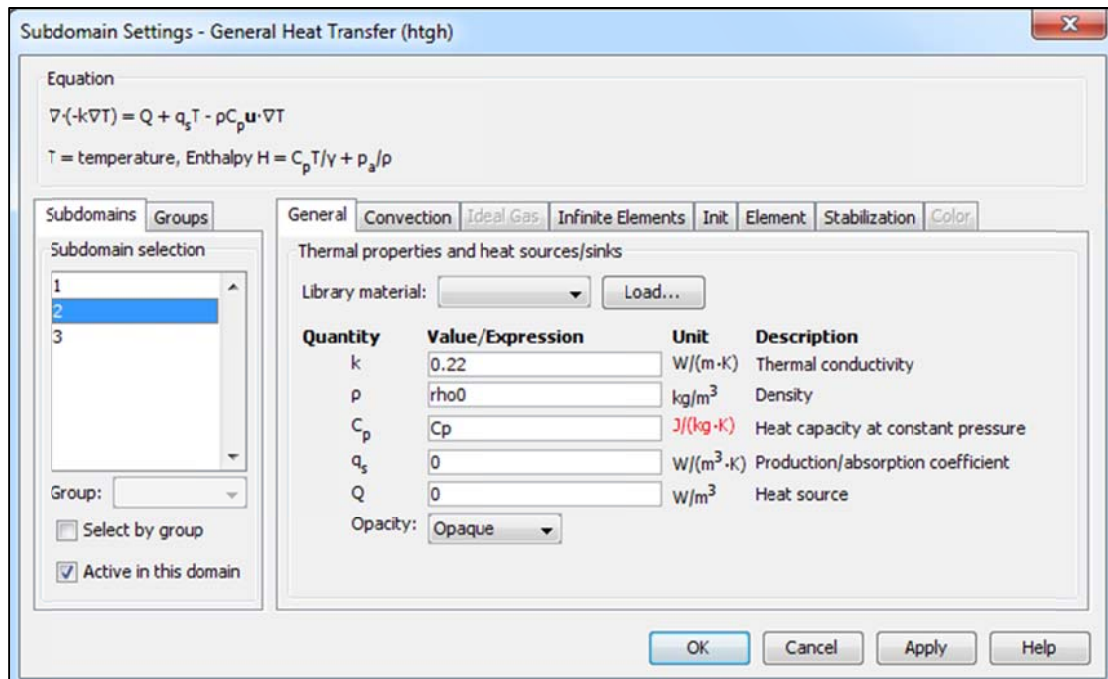
Εάν δεν θεωρούσαμε την λανθάνουσα θερμότητα τήξης ως πηγή θερμότητας προκύπτουν ενδεικτικά οι ακόλουθες διαφορές, οι οποίες όπως παρατηρούμε δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές ως προς τα γενικά συμπεράσματα, δηλαδή και πάλι ολοκληρώνεται η ψύξη και κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς εντός του συστήματος καλιμπραρίσματος :



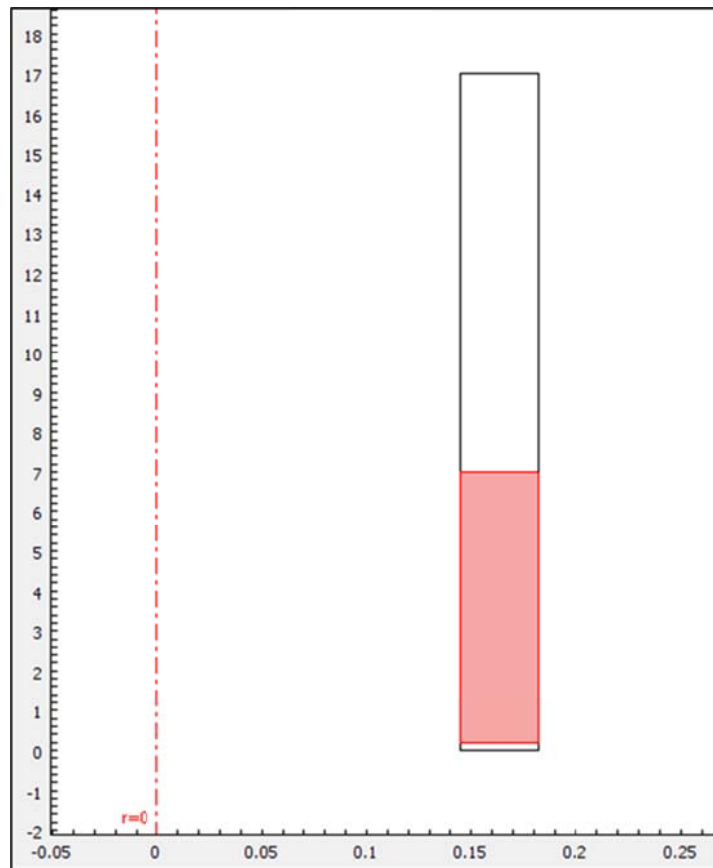
**Εικόνα 5-39:** subdomain settings 1(τμήμα εκβολής) χωρίς πηγή θερμότητας



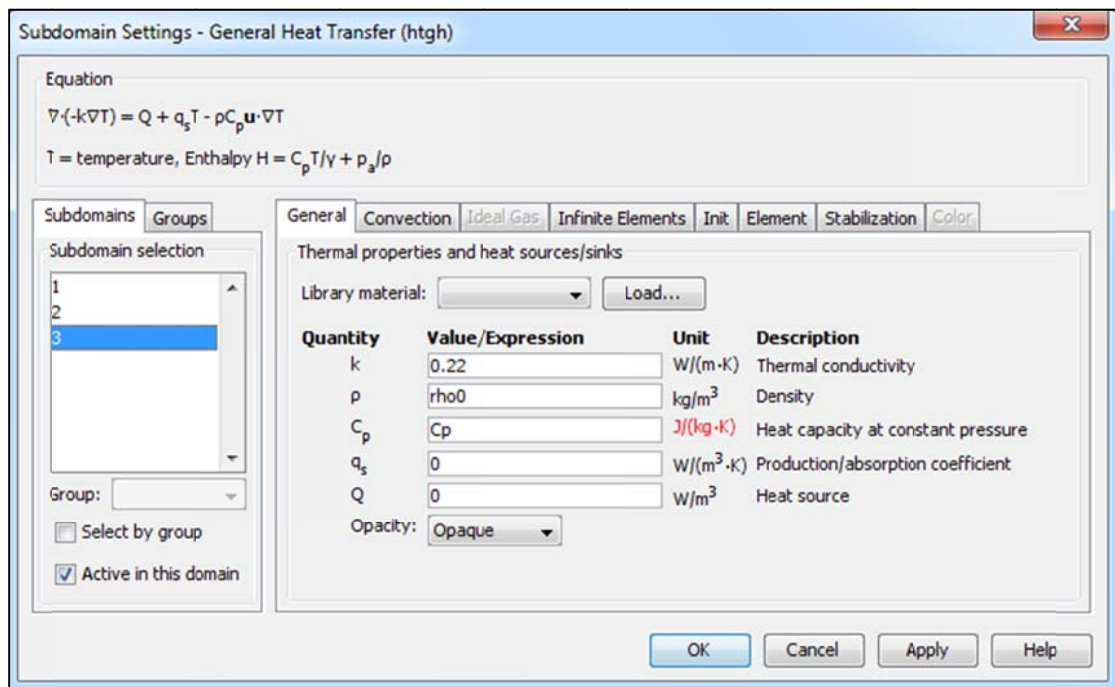
Εικόνα 5-40: subdomain 1 (τμήμα εκβολής)



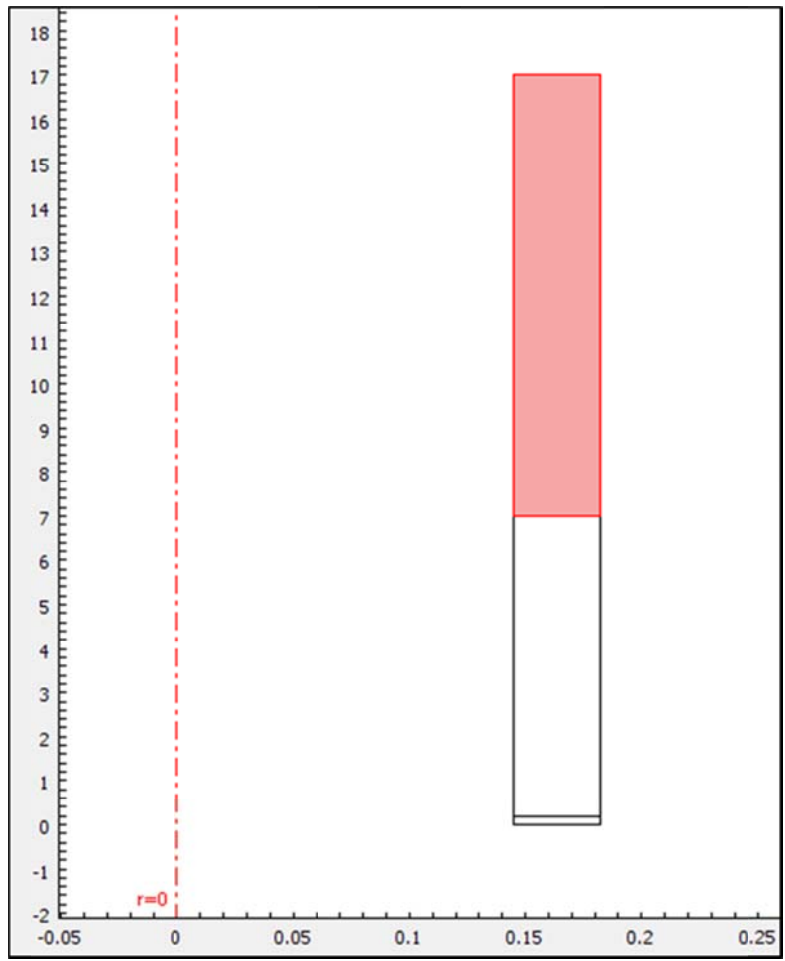
Εικόνα 5-41: subdomain settings 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος) χωρίς πηγή θερμότητας



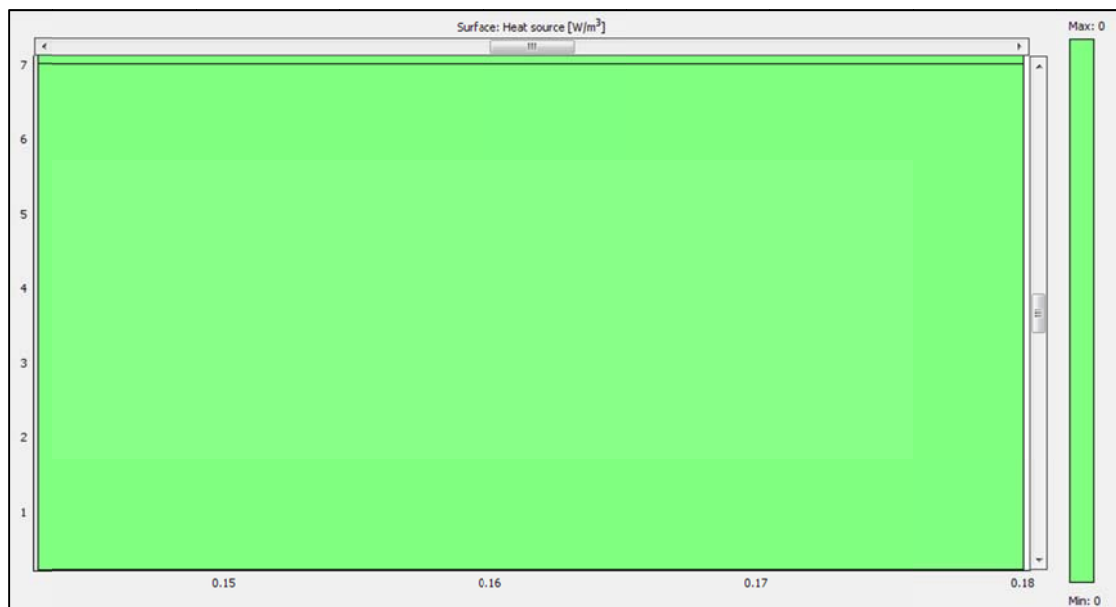
Εικόνα 5-42: subdomain 2 (τμήμα ψύξης και καλιμπραρίσματος)



Εικόνα 5-43: subdomain settings 3 (τμήμα εξόδου) χωρίς πηγή θερμότητας

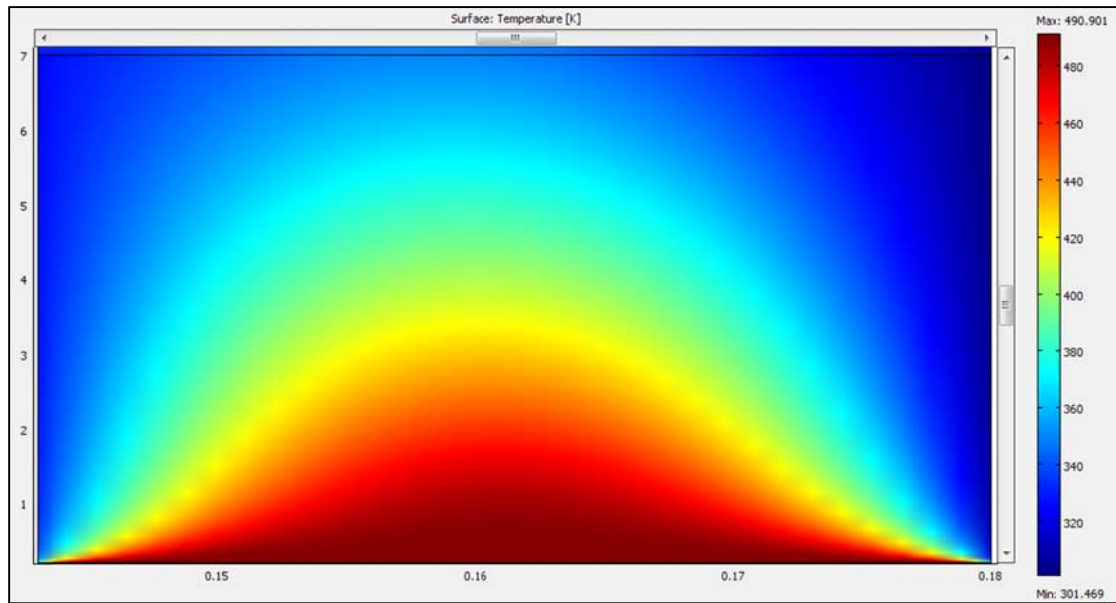


Εικόνα 5-44: subdomain 3(τμήμα εξόδου)

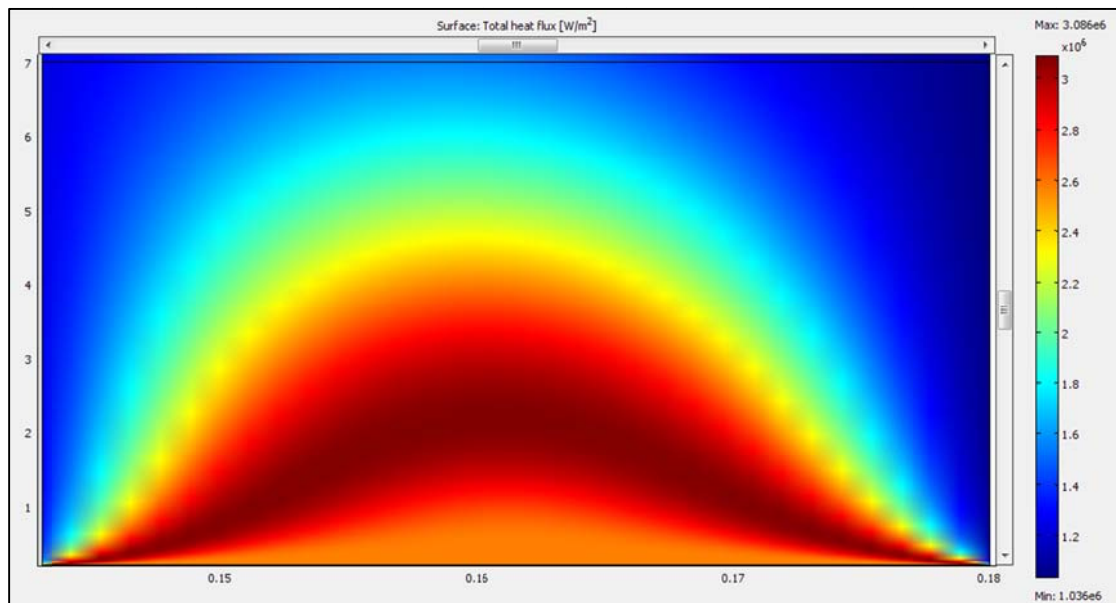


Εικόνα 5-45: Μηδενική πηγή θερμότητας

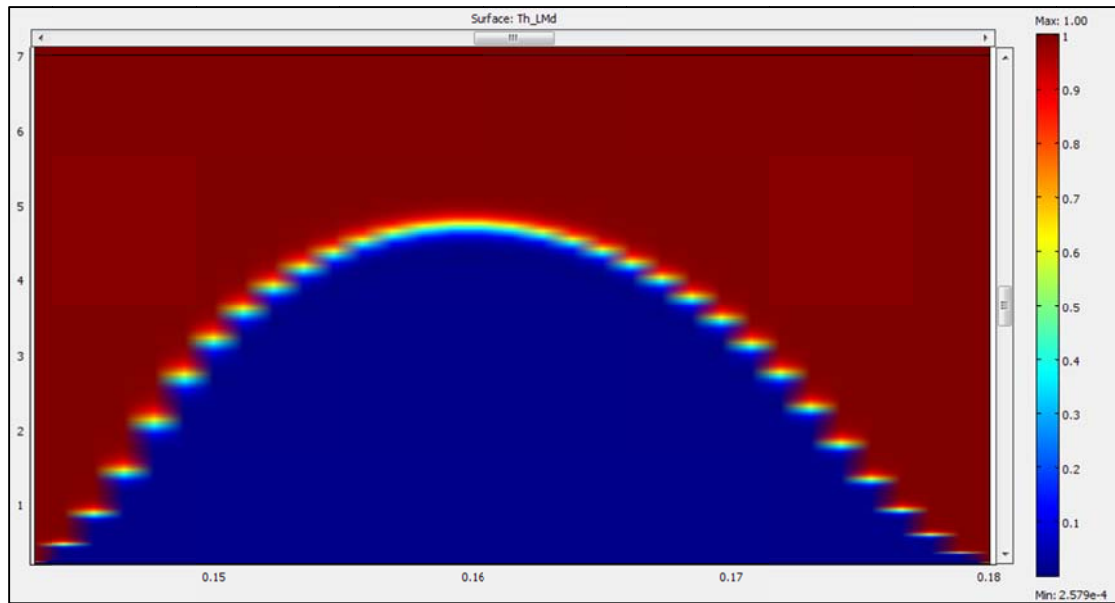




**Εικόνα 5-46:** Κατανομή θερμοκρασίας χωρίς πηγή θερμότητας



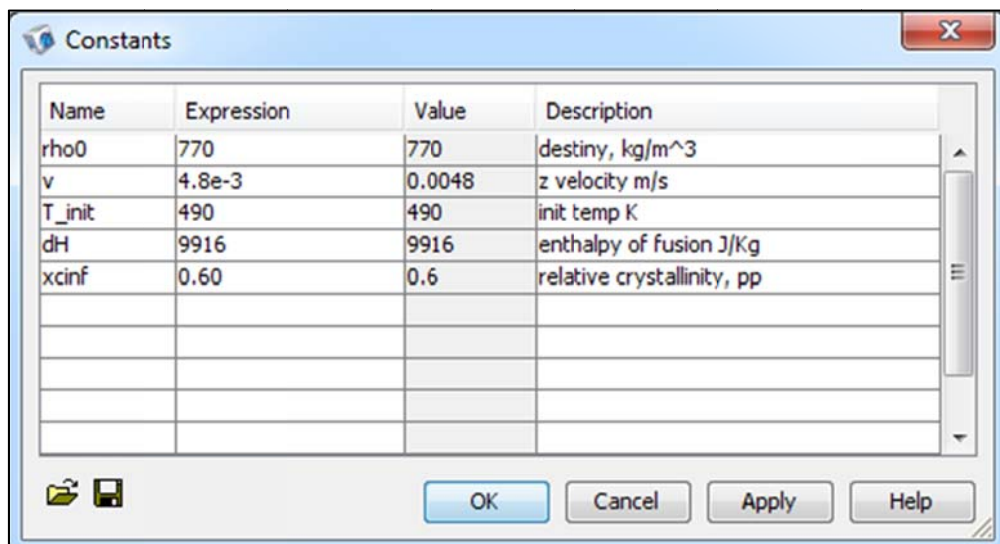
**Εικόνα 5-47:** Ροή θερμότητας χωρίς πηγή θερμότητας



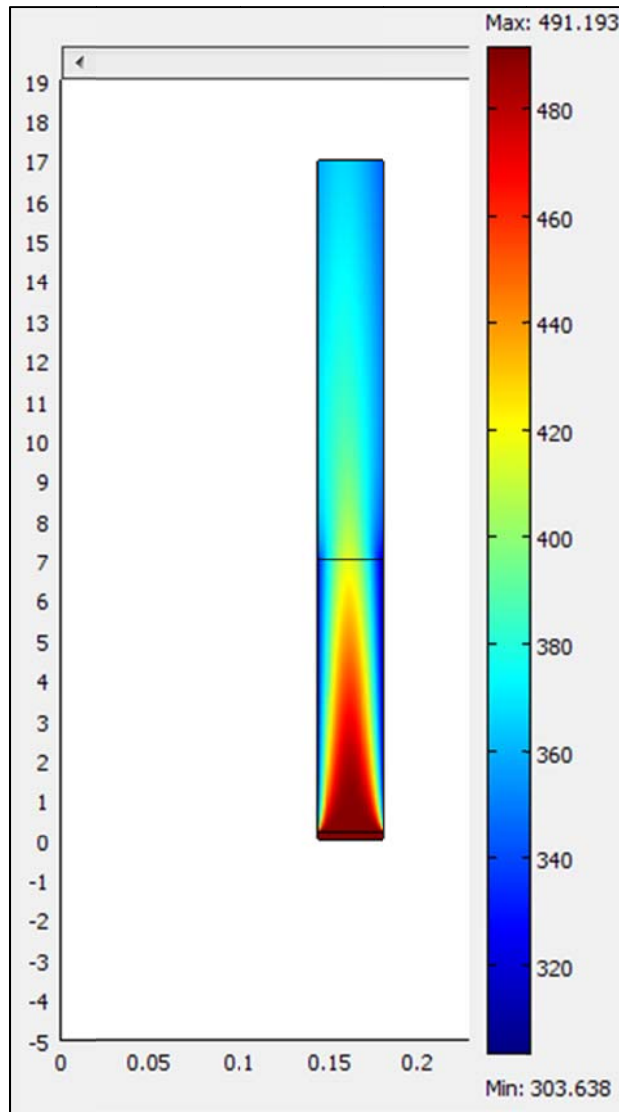
Εικόνα 5-48: Κατανομή κρυσταλλικότητας χωρίς πηγή θερμότητας

## 5.2 Με ταχύτητα 288mm/min

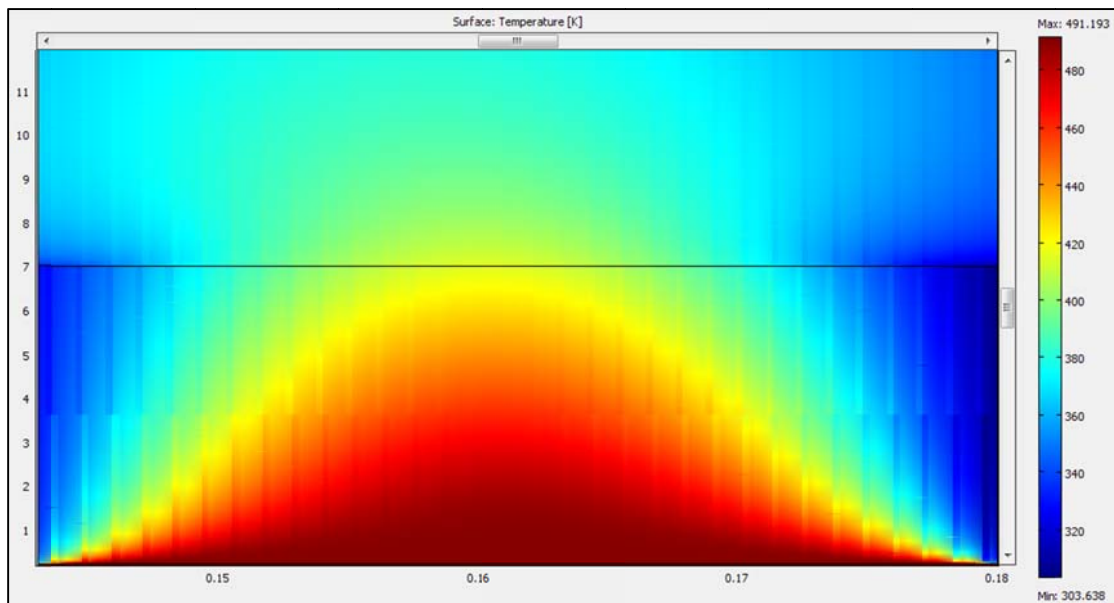
Η μόνη αλλαγή που έγινε σε σχέση με την περίπτωση που η ταχύτητα του πολυμερούς ήταν 144 mm/min και η λανθάνουσα θερμότητας τήξης λαμβανόταν ως πηγή θερμότητας, εντοπίζεται στην ταχύτητα  $v$ , η οποία λαμβάνει την τιμή 288 mm/min. Όμως σε αυτή την περίπτωση η ψύξη και η κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς δεν ολοκληρώνεται εντός του συστήματος καλιμπραρίσματος, αλλά στο τμήμα εξόδου.



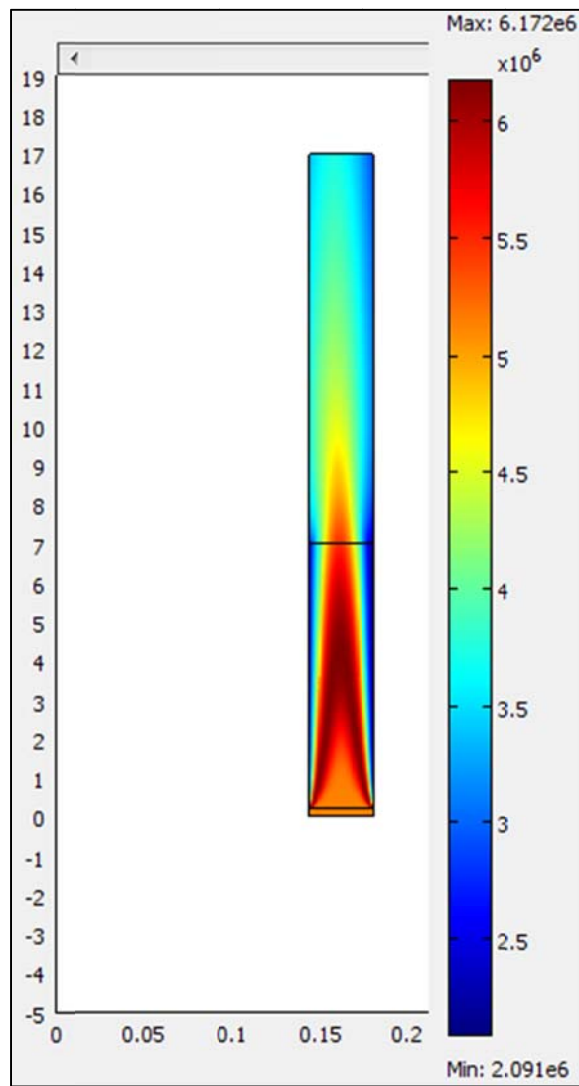
Εικόνα 5-49: Σταθερές του προβλήματος



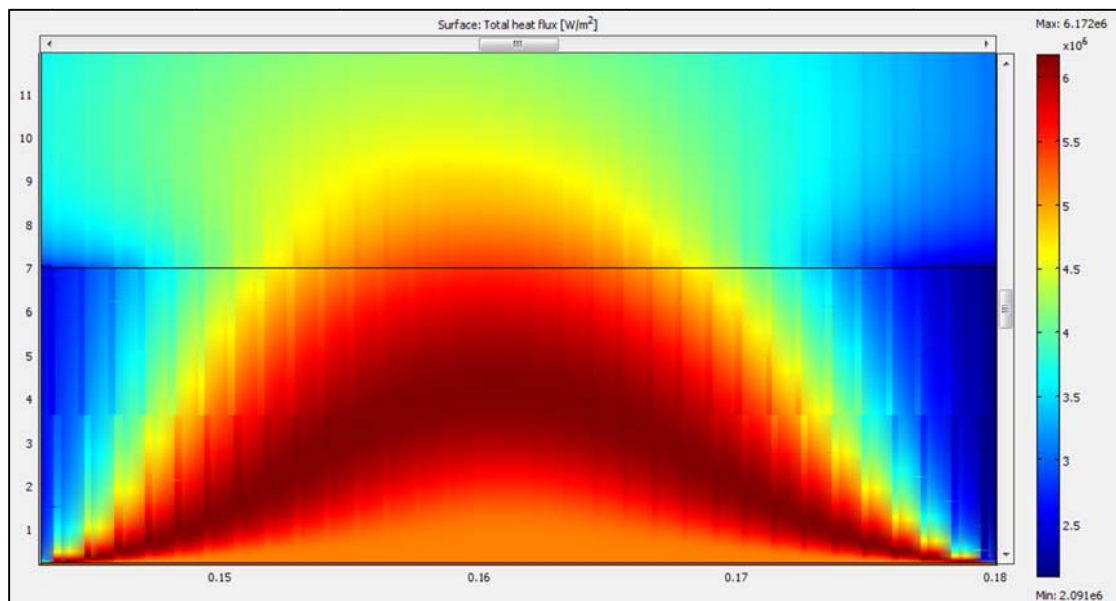
Εικόνα 5-50: Κατανομή θερμοκρασίας για ταχύτητα 288 mm/min



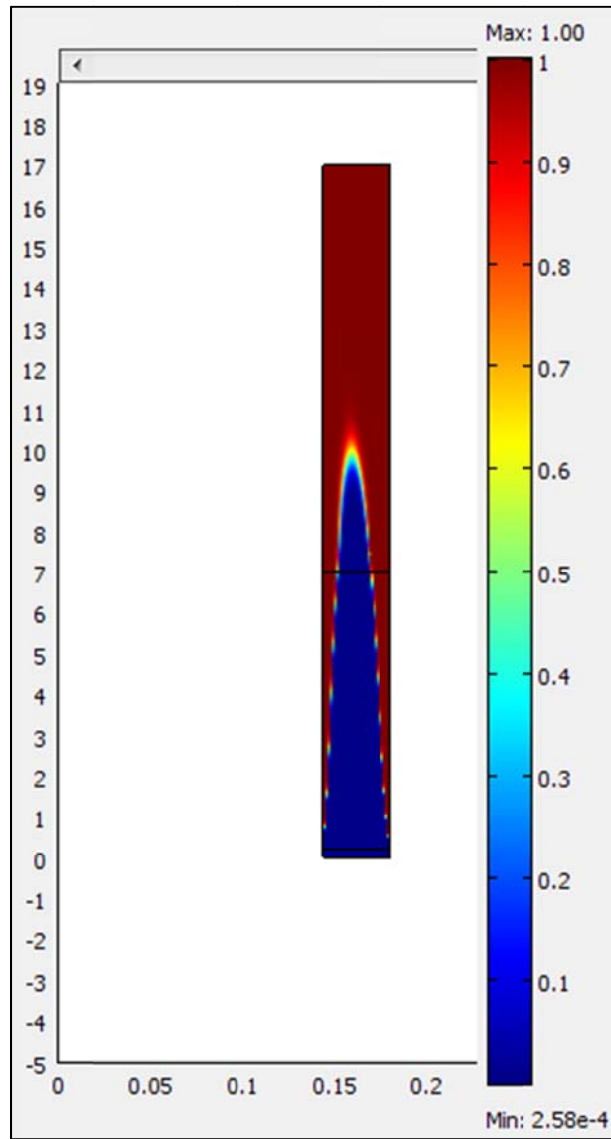
Εικόνα 5-51: Κατανομή θερμοκρασίας για ταχύτητα 288 mm/min



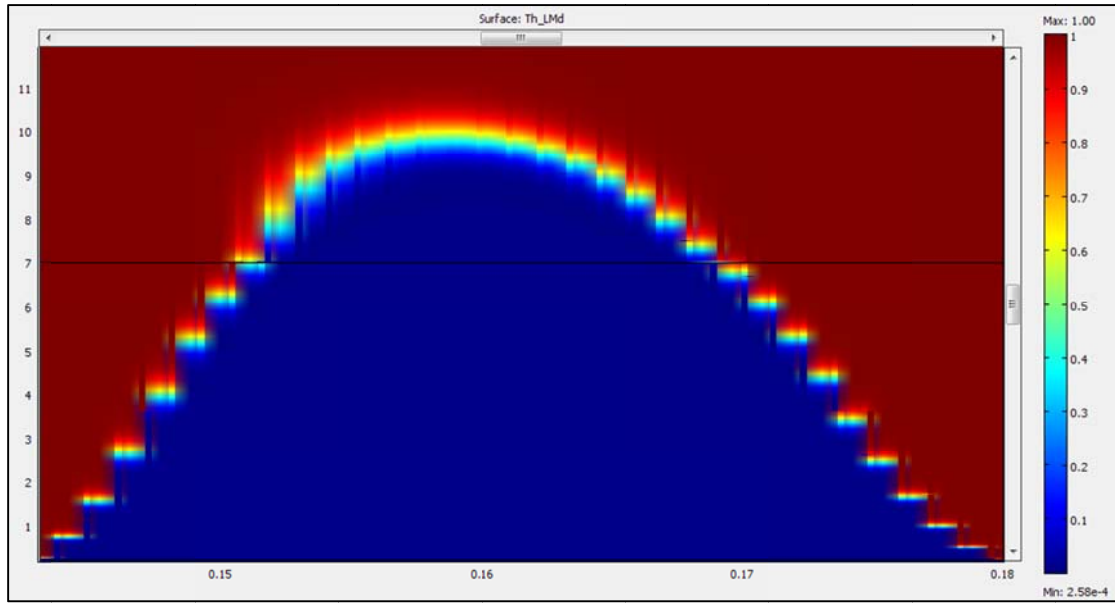
Εικόνα 5-52: Κατανομή ροής θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min



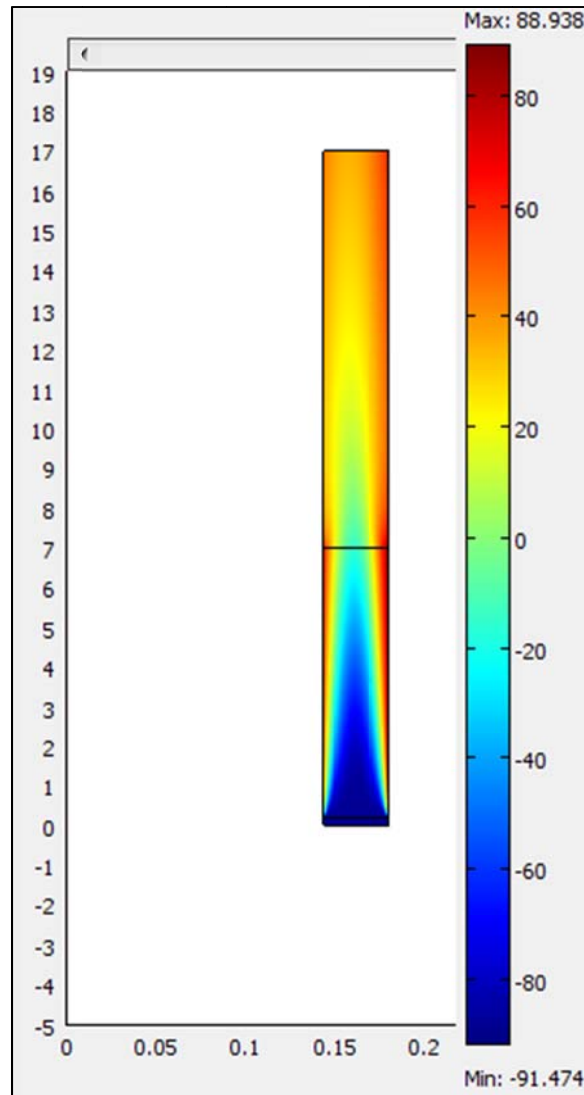
Εικόνα 5-53: Κατανομή ροής θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min



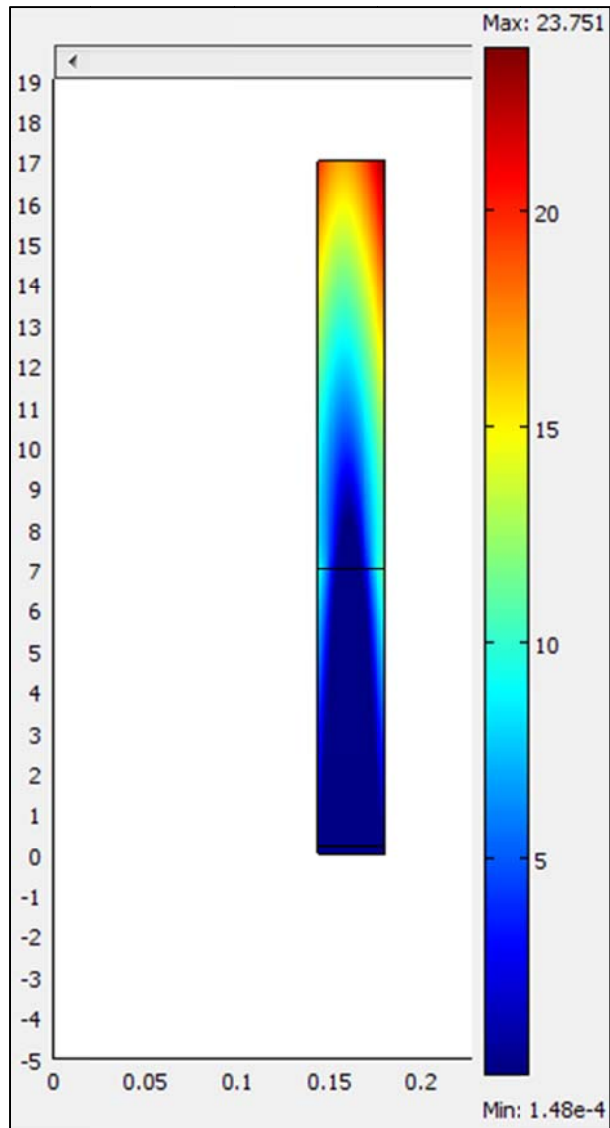
**Εικόνα 5-54:** Κατανομή κρυσταλλικότητας για ταχύτητα 288 mm/min



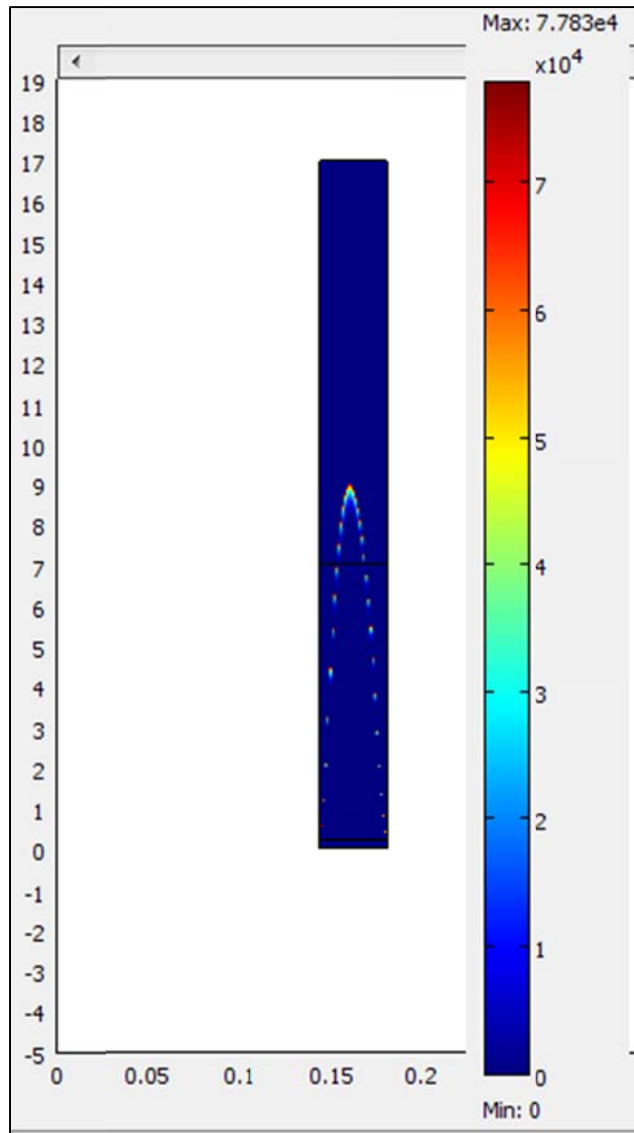
Εικόνα 5-55: Κατανομή κρυσταλλικότητας για ταχύτητα 288 mm/min



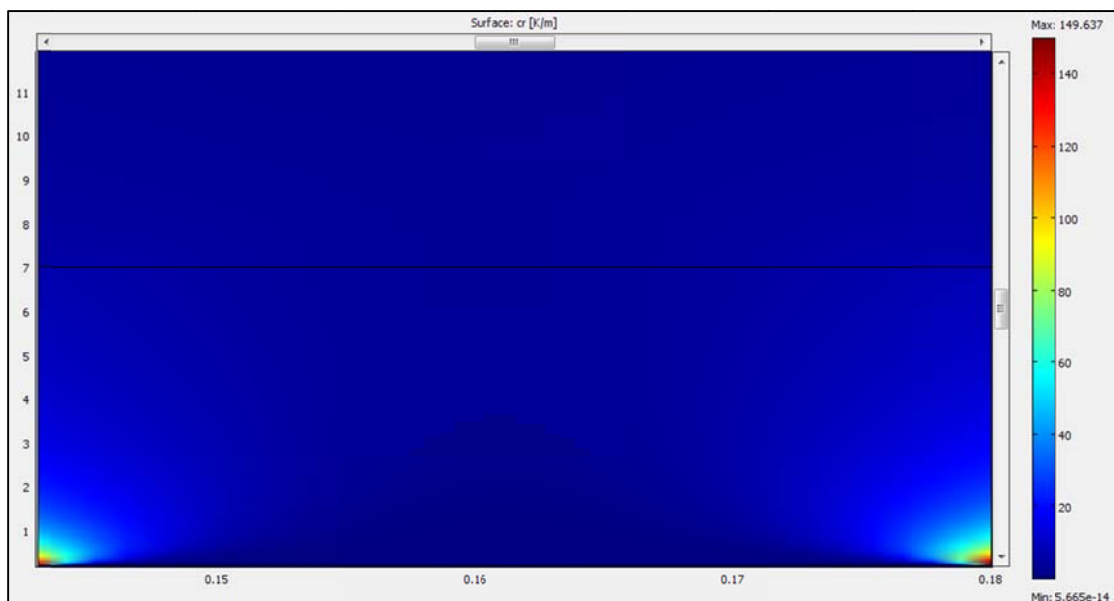
Εικόνα 5-56: Διαφορά σημείου πήξης από θερμοκρασία πολυμερούς για ταχύτητα 288 mm/min



**Εικόνα 5-57:** Απαιτούμενος χρόνος κρυσταλλοποίησης ανά περιοχή για ταχύτητα 288 mm/min



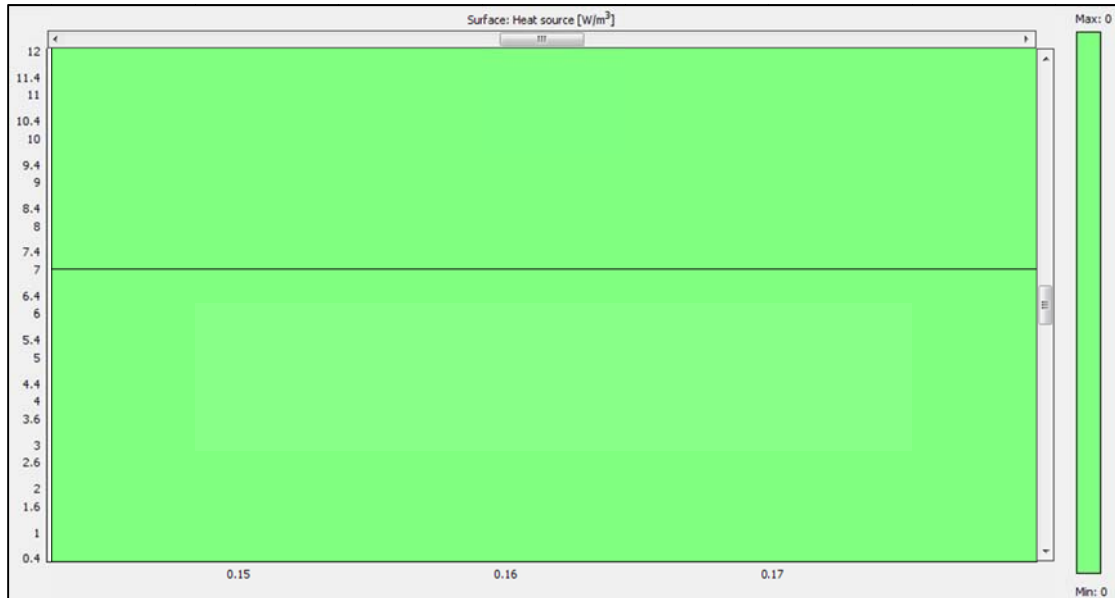
Εικόνα 5-58: Πηγή θερμότητας για ταχύτητα πολυμερούς 288 mm/min



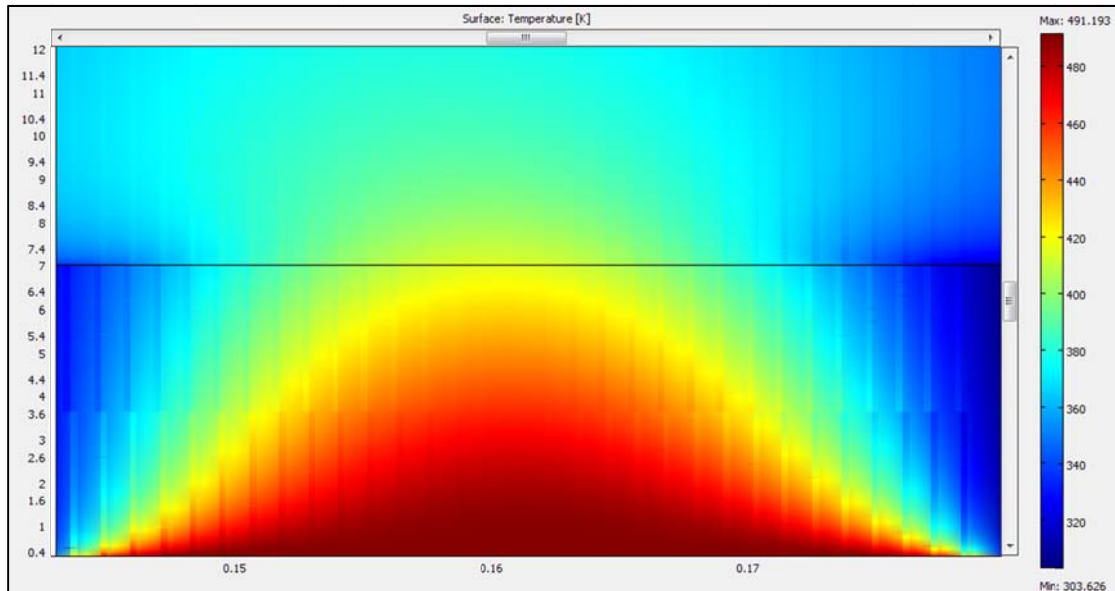


**Εικόνα 5-59:** Ρυθμός ψύξης για ταχύτητα 288 mm/min

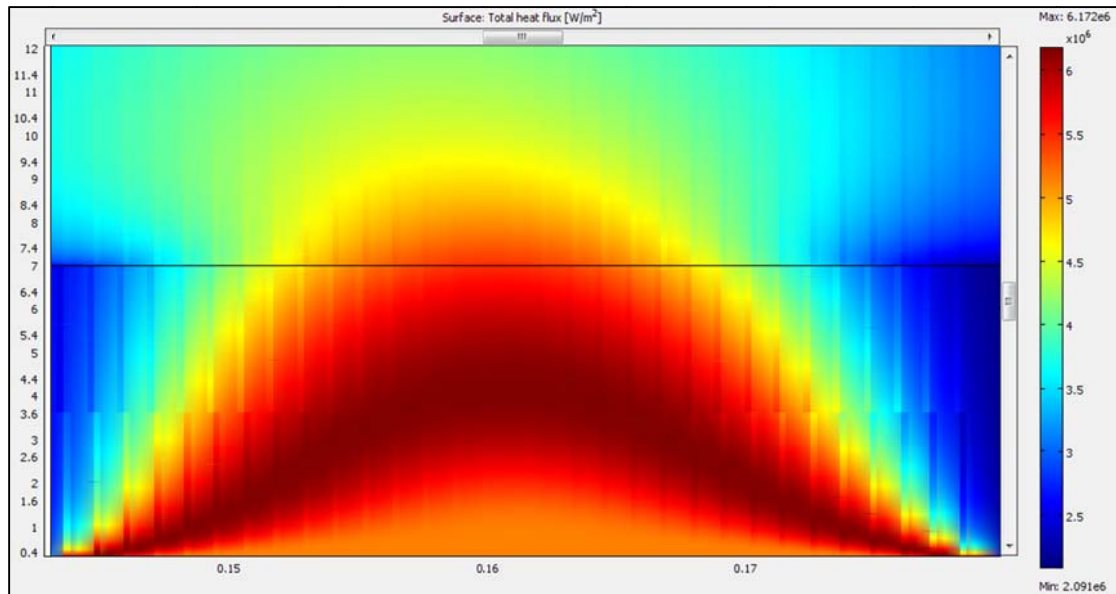
Εάν δεν θεωρούσαμε την λανθάνουσα θερμότητα πήξης ως πηγή θερμότητας προκύπτουν ενδεικτικά οι ακόλουθες διαφορές, οι οποίες όπως παρατηρούμε δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές ως προς τα γενικά συμπεράσματα, δηλαδή και πάλι ολοκληρώνεται η ψύξη και κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς εντός του συστήματος καλιμπραρίσματος [15], [16] :



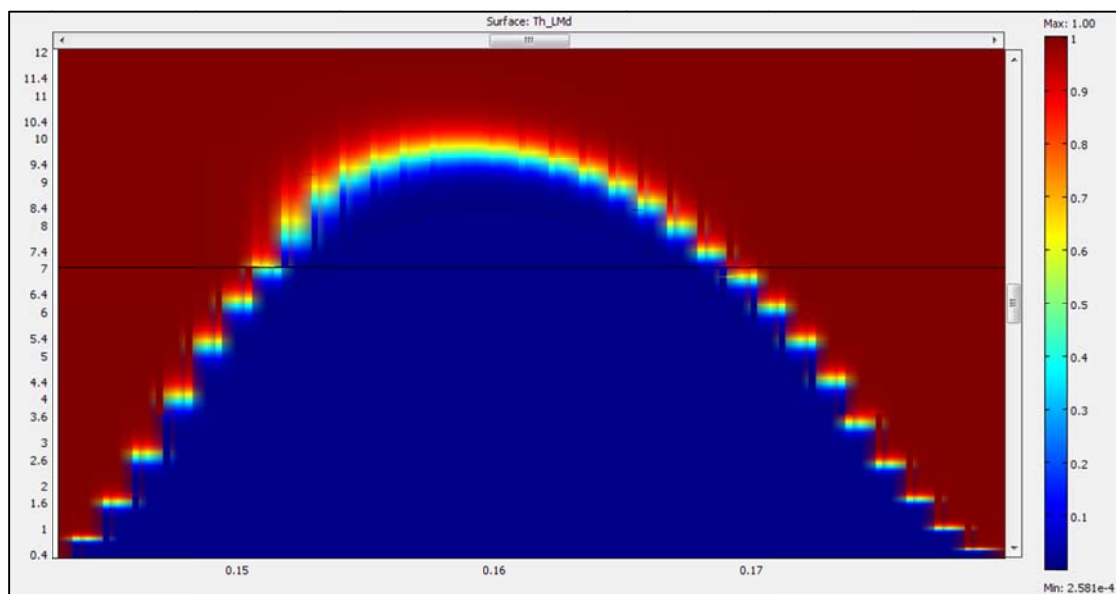
**Εικόνα 5-60:** Μηδενική πηγή θερμότητας



**Εικόνα 5-61:** Κατανομή θερμοκρασίας χωρίς να ληφθεί υπόψη η πηγή θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min



**Εικόνα 5-62:** Ροή θερμότητας χωρίς πηγή θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min



**Εικόνα 5-63:** Κατανομή κρυσταλλικότητας χωρίς πηγή θερμότητας για ταχύτητα 288 mm/min

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Συμπεράσματα

Στόχος της εργασίας ήταν η αριθμητική προσομοίωση της ψύξης πλαστικού σωλήνα. Έγιναν 4 δοκιμές με παραμέτρους την ταχύτητα εκβολής του πολυμερούς και την ύπαρξη ή όχι πηγής θερμότητας, ουσιαστικά την επίδραση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης στην όλη διαδικασία. Μελετήθηκαν η θερμοκρασία του πολυμερούς κατά μήκος του συστήματος καλιμπραρίσματος, η κρυσταλλοποίησή του διάφορα άλλα χαρακτηριστικά μεγέθη όπως ο ρυθμός ψύξης ή ο χρόνος που χρειάζεται να κρυσταλλοποιηθεί το πολυμερές ανάλογα με το ρυθμό ψύξης του και τη θερμοκρασία του.

Οι 4 δοκιμές ήταν οι εξής:

1.  $v=144$  mm/min , υπάρχει πηγή θερμότητας ίση με την λανθάνουσα θερμότητα τήξης
2.  $v=144$  mm/min , μηδενική πηγή θερμότητας
3.  $v=288$  mm/min, υπάρχει πηγή θερμότητας ίση με την λανθάνουσα θερμότητα τήξης
4.  $v=288$  mm/min, μηδενική πηγή θερμότητας

Από τις συγκρίσεις ανάμεσα στις 4 δοκιμές προκύπτει ότι το να θεωρήσουμε ως πηγή θερμότητας τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης δεν δίνει σημαντικά διαφορετικά αποτελέσματα σε σχέση με το να την αγνοήσουμε. Πράγματι η κρυσταλλοποίηση, όπως και οι τιμές της θερμοκρασίας μετατοπίζονται στα διαγράμματα κατά 0,4 m προς τα θετικά του άξονα z για πηγή θερμότητας ίση με τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης. Αυτό σημαίνει ότι η κρυσταλλοποίηση συμβαίνει πάλι μέσα στο σύστημα καλιμπραρίσματος, αλλά ελάχιστα κοντά στην έξοδο του πολυμερούς από τη μήτρα.

Αντιθέτως, ο διπλασιασμός της ταχύτητας εκβολής του πολυμερούς οδηγεί σε μεγάλες αλλαγές. Από τα διαγράμματα καταδεικνύεται ότι η ψύξη όπως και η κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς δεν ολοκληρώνεται εντός του συστήματος καλιμπραρίσματος.

Αυτό σημαίνει ότι το επιλεγμένο μήκος συστήματος καλιμπραρίσματος δεν επαρκεί και χρειάζεται εκ νέου υπολογισμούς. Συγκεκριμένα για την κρυσταλλοποίηση που κυρίως μας ενδιαφέρει, η ολοκλήρωσή της λαμβάνει χώρα 10 m περίπου μετά την εκβολή από το κυρίως καλούπι του πολυμερικού τήγματος, ενώ το σύστημα καλιμπραρίσματος έχει μήκος μόνον 7m.

Σχετικά με τα υπόλοιπα μεγέθη που εμπλέκονται στο πρόβλημα μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στην περιοχή που γίνεται η κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς, ο ρυθμός ψύξης έχει τιμές από 4 – 10 K/min , ενώ η

θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ του τήγματος του πολυμερούς και της θερμοκρασίας του σημείου τήξεως στην ίδια περιοχή κυμαίνεται γύρω στους 10 – 20 K κάτω από τη θερμοκρασία του σημείου τήξεως. Επίσης το διάγραμμα του διαθέσιμου για την ψύξη και κρυσταλλοποίηση του πολυμερούς χρόνου δείχνει ότι χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερη απόσταση, οπότε ουσιαστικά γίνεται πιο αργά η κρυσταλλοποίηση εκεί.

Επίσης παρατηρήσαμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πέφτει ο βαθμός κρυσταλλοποίησης του πολυμερούς, διότι απομακρυνόμαστε όλο και περισσότερο προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το σημείο τήξης του υλικού. Οι ρυθμοί ψύξης απλώς μετατοπίζουν την καμπύλη προς τα δεξιά, γεγονός που σημαίνει ότι η κρυσταλλοποίηση με την αύξηση του ρυθμού ψύξης μπορεί να συνεχιστεί και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον βλέπουμε ότι η θερμοκρασία κρυσταλλικότητας πέφτει εκθετικά με την αύξηση του ρυθμού ψύξης.

Το πρόβλημα που επιλύσαμε περιγράφει το φαινόμενο, όταν αυτό έχει φτάσει στη μόνιμη κατάσταση. Κάτι που θα μπορούσαμε επιπλέον να κάνουμε είναι να επιλύσουμε το μεταβατικό πρόβλημα ώστε να εξετάσουμε την πορεία του φαινομένου με την πάροδο του χρόνου.

Το αριθμητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη επίδρασης διαφόρων παραγόντων στην διαδικασία παραγωγής πλαστικών σωλήνων και για σύγκριση πειραματικών και υπολογιστικών δεδομένων και τέλος μπορεί να συγκριθεί με άλλα αριθμητικά μοντέλα και πειραματικά αποτελέσματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: Βιβλιογραφία

- [1] Α. Γ. ΑΝΔΡΕΟΠΟΥΛΟΣ, Επεξεργασία Πολυμερών, Αθήνα, 1990.
- [2] Ε. Μ. ΚΑΜΠΟΥΡΗΣ, Τεχνολογία Πολυμερών, Β' έκδοση, Αθήνα, 1978.
- [3] P.C.POWELL, Engineering with Polymers, London: Chapman & Hall, 1983.
- [4] R. J. YOUNG and P. A. LOVELL, Introduction to Polymers, 2nd edition, London: Chapman & Hall, 1991.
- [5] Δ. Ι. ΠΑΝΤΕΛΗΣ, Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά, Αθήνα: Παπασωτηρίου, 1996.
- [6] I. M. WARD, Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd edition, Wiley, 1984.
- [7] Α. Θ. ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ, Μηχανική Ρευστών, 2002.
- [8] Ε. ΜΗΤΣΟΥΛΗΣ, Βασικές Αρχές Μορφοποίησης Πολυμερών, Αθήνα: ΕΜΠ, 2006.
- [9] Α. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ, Υπολογιστική Ανάλυση με τη Μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων, ΕΜΠ, 1992.
- [10] Γ. ΤΣΑΜΑΣΦΥΡΟΣ και Ε. ΘΕΟΤΟΚΟΓΛΟΥ, Μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων Ι, Αθήνα: Συμμετρία.
- [11] Μ. ΠΑΠΑΔΡΑΚΑΚΗΣ, Ανάλυση Φορέων με τη Μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων, Αθήνα: Παπασωτηρίου, 2001.
- [12] R. D. WILCOX and J. COLLIER, «Numerical Simulation of Crystallinity Distribution Developed In the Extrusion of Thick Walled Polypropylene».
- [13] V. R. VOLLER and C. PRAKASH, «Heat Mass Transfer,» Vol. 30, pp. 1709-1719, 1987.

- [14] RATKOWSKY and A. DAVID, Handbook of Nonlinear Regression Models, New York: Marcel Dekker, 1990.
- [15] Z. TADMOR and C. GOGOS, Principles of Polymer Processing, Wiley Interscience, 1979.
- [16] A. HAMMANI, J. SPRUIELL and A. MEHROTRA, «Quiescent Nonisothermal Crystallization Kinetics of Isotactic Polypropylene,» *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No. 10, pp. 794 - 804, May 1995.