



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Διέλαση πλαστικών δοκιμίων:
Αναλυτική προσομοίωση**

Christopher W. Noun

Επιβλέπων Καθηγητής

Δ.Ε Μανωλάκος

Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Οκτώμβριος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΩΝ

Εργαστήριο Κατεργασιών των Υλικών

Διέλαση πλαστικών δοκιμίων: Αναλυτική προσομοίωση

Διπλωματική Εργασία

Του Christopher Noun

Επιβλέπων: Δ.Ε Μανωλάκας, καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από τριμελή επιτροπή στις Οκτώβριος 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της σειράς μαθημάτων «Κατεργασίες» κατά τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών στο τμήμα Κατασκευαστή Μηχανολόγου Μηχανικού της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Η εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας υποστηρίχτηκε από το Εργαστήριο Τεχνολογίας των Κατεργασιών των Υλικών. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συντελεστές που βοήθησαν ουσιαστικά στη διάθεση και συλλογή στοιχείων, καθώς και στη χρήση μεθόδων προκειμένου να ολοκληρωθεί επιτυχώς η εκπόνηση και η συγγραφή του παρόντος συγγράμματος. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Δάσκαλο και Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Δημήτριο Ε.Μανωλάκο, Καθηγητή της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ανάθεση του θέματος της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας και την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου. Η συνεχής καθοδήγηση του, οι πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και οι ακαδημαϊκές γνώσεις και πρακτικές που μου προσέφερε υπήρξαν καθοριστικές για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Υποψήφιο Διδάκτορα (ΥΔ) κ. Γεώργιο Κούζιλο, ο οποίος συνέβαλε ουσιαστικά και εποικοδομητικά στην πραγματοποίηση αυτής της Διπλωματικής Εργασίας. Τον ευχαριστώ πολύ για τις πολύτιμες συμβουλές του, το αμείωτο ενδιαφέρον του, την ηθική ενδυνάμωση και τις επιστημονικές κατευθύνσεις που μου παρείχε όλο αυτό το διάστημα. Ευχαριστώ επίσης τον Μανώλη Γκείθωνα για τις πολύτιμες εισηγήσεις του αναφορικά με την πειραματική διαδικασία και για την ευγενική παραχώρηση δεδομένων των πειραμάτων που ο ίδιος είχε εκτελέσει.

Θα ήταν παράβλεψη μου να μην αναφέρθω τα μέλη του τεχνικού προσωπικού για την υποστήριξη και την συμπαράσταση που μου παρείχαν καθ'όλη την διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου, καθώς επίσης και για τις τεχνικές πληροφορίες που μου έδωσαν.

Τέλος, θα ήθελα πάνω απ' όλα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένεια μου και τους φίλους μου, που πίστεψαν σε μένα και στις δυνατότητες μου καθώς και για την αμέριστη υποστήριξή τους σε όλη τη διάρκεια των προπτυχιακών σπουδών μου.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2012

CHRISTOPHER W. NOUN

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αρχικά μελετάται η διέλαση πλαστικού δοκιμίου από θεωρητική και μαθηματική άποψη. Κατόπιν παρουσιάζονται αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών. Ακολουθεί αριθμητική και παραμετρική μελέτη της κατεργασίας, τα αποτελέσματα της οποίας συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πειραματικά.

Στο πρώτο κεφάλαιο επιχειρείται μια σύντομη αναφορά σε βασικά επιστημονικά θέματα που αφορά την χημική δομή του πολυμερούς, οι βαθμοί κανονικότητας, το αποτέλεσμα της πλαστικής παραμόρφωσης, και την μοριακή κατανόηση της πλαστικής.

Στο δεύτερο κεφάλαιο επιχειρείται μια σύντομη αλλά περιεκτική αναφορά στην επιστήμη των πολυμερικών υλικών. Αναλύονται οι βασικότερες κατηγορίες πολυμερών καθώς και τα βασικότερα χαρακτηριστικά αυτών. Στο εδάφιο αυτό μάλιστα δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στο Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας (HDPE) και στις ιδιότητες αυτού.

Ακολούθως, στο τρίτο κεφάλαιο μελετάμε τους μηχανισμούς της παραμόρφωσης και δείχνουμε την μορφολογία των κρυσταλλικών πολυμερών.

Στο τέταρτο κεφάλαιο δίνονται αρχικά ο ορισμός της διέλασης καθώς και τα γενικά χαρακτηριστικά της. Κατόπιν επιχειρείται η ταξινόμηση των μεθόδων διέλασης σε τέσσερις κατηγορίες. Ακολουθεί σύντομη αναφορά στη ροή του υλικού κατά τη διέλαση και στις τέσσερις διακριτές φάσεις της άμεσης διέλασης. Σε επόμενη ενότητα γίνεται αναφορά στην ήδη υπάρχουσα βιβλιογραφία επί του θέματος της διέλασης εμβόλου και της υδροστατικής διέλασης. Πιο συγκεκριμένα, ανάμεσα στα πολυαριθμα επιστημονικά άρθρα, γίνεται ειδική αναφορά σε ορισμένες δημοσιευμένες εργασίες που θεωρήθηκε ότι παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Γίνεται μία σύντομη περίληψη της εκάστοτε δημοσίευσης καθώς και τα πολύτιμα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν οι ερευνητές. Τα συμπεράσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας. Τέλος, παρατίθεται η μαθηματική ανάλυση της διέλασης πλαστικών δοκιμίων και δίνονται οι εξισώσεις που προκύπτουν και περιγράφουν επαρκώς το μοντέλο.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος πάνω στο οποίο βασίστηκε ολόκληρη η εργασία. Περιλαμβάνει παρουσίαση του εργαλείου, αναφορά στα υλικά από τα οποία ήταν κατασκευασμένα το εργαλείο και τα δοκίμια, αναφορά των τεχνικών χαρακτηριστικών της πρέσας στην οποία διεξήχθησαν τα πειράματα.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική και η αναλυτική διαδικασία ελέγχου της διέλασης. Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια κατασκευασμένα από PE-1000, PA-6 και ACETAL.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της πειραματικής και τα αναλυτικά αποτελέσματα της κατεργασίας διέλασης πλαστικού δοκιμίου. Αφορούν μεν και την πειραματική διαδικασία, ωστόσο επικεντρώνονται στα αναλυτικά αποτελέσματα της κατεργασίας. Ακολουθεί μία σύντομη αναφορά σε αδυναμίες και πλεονεκτήματα της μεθόδου καθώς και προτάσεις για μελλοντικές επεκτάσεις.

Στο προτελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζεται ο κώδικας του προγράμματος (MATLAB) υπολογισμού των αναλυτικών αποτελεσμάτων.

Στο τελευταίο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις βιβλιογραφικές πηγές στις οποίες βασίστηκε η παρούσα Διπλωματική Εργασία.



.....
Christopher W. Noun
Μηχανολογός Μηχανικός Ε.Μ.Π.

Copyright © Christopher W. Noun, 2012
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να τηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν την χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται στον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	
Πρόλογος.....	2
Περίληψη	3
Περιεχόμενα Σχημάτων	9
Περιεχόμενα Πινάκων	12
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	13
1.1 Βασικά Επιστημονικά Θέματα:	13
1.1.1 Η χημική δομή του πολυμερούς και οι βαθμοί κανονικότητας.....	13
1.1.2 Αποτελέσματα Πλαστικής Παραμόρφωσης.....	16
1.1.3 Δομικές Μελέτες: Μοριακή Κατανόηση της Πλαστικής Παραμόρφωσης	18
Κεφάλαιο 2 : Η Επιστήμη των Πολυμερών	21
2.1 Εισαγωγή	21
2.2 Ταξινόμηση πολυμερών	22
2.2.1 Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας	22
2.2.2 Ανάλογα με το είδος πολυμερισμού.....	25
2.2.3 Ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας.....	26
2.2.4 Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας	26
2.2.5 Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση	27
2.2.6 Ανάλογα με το πεδίο εφαρμογών τους	28
2.2.7 Ανάλογα με την προέλευση τους.....	28
2.2.8 Ανάλογα με κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα τους.....	29
2.2.9 Ανάλογα με τον τρόπο Μορφοποίησης τους.....	30
2.3 Δομή Μακρομορίων Πολυμερούς	31
2.3.1 Συντακτική ισομερεία	31
2.3.2 Στερεοισομερεία	31
2.3.3 Στερεοτακτική κανονικότητα ή τακτικότητα (stereo-regularity or tacticity).....	32
2.4 Κρυταλλικότητα	34

2.4.1	Βαθμός κρυσταλλικότητας.....	36
2.4.2	Παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα.....	38
2.5	Μοριακό Βάρος Πολυμερών.....	41
2.6	Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης (glass transition) Και Σημείο Τήξης (melting point).....	43
2.7	Ιδιότητες Πολυμερών Σε Στερεή Κατάσταση.....	44
2.8	Πολυμερισμός.....	46
2.8.1	Εισαγωγή.....	46
2.8.2	Αλυσιδώτου Πολυμερισμός.....	46
2.8.3	Μηχανισμός Αλυσιδώτου Κατιοντικού Πολυμερισμού Προσθήκης.....	47
2.8.4	Πολυμερή Αλυσιδώτου Πολυμερισμού-Πολυαιθυλένια.....	49
2.8.5	Πολυαιθυλένιο Υψηλής Πυκνότητας (High Density Polyethylene, HD-PE).....	51
	Κεφάλαιο 3 ^ο : Διέλαση.....	52
3.1	Γενικά Περί διέλαση.....	52
3.1.1	Η Ροή του υλικού στη διέλαση.....	53
3.1.2	Φάσεις της Διέλασης.....	54
3.2	Υπολογισμός του φορτίου Διέλασης.....	55
3.3	Τεχνολογικά Χαρακτηριστικά.....	56
3.4	Συντελεστές Δυσχερίας.....	58
3.5	Διέλαση Εμβόλου.....	59
3.6	Υδροστατική Διέλαση.....	62
3.6.1	Εισαγωγή.....	62
3.6.2	Υδροστατική διέλαση ως πιθανή διεργασία μηχανικού.....	64
3.7	Μηχανική της Διέλασης.....	66
3.7.1	Μηχανική της άμεσης διέλασης εμβόλου.....	66
3.7.2	Αναγνώριση του προβλήματος διέλασης μέσω κωνικής μήτρας.....	72
	Κεφαλαίο 4: Πειραματική Διαδικασία.....	78
4.1	Εισαγωγή.....	78
4.2	Εργαλείο (Μήτρα-Έμβολο).....	78

4.3 Πρέσσα INSTRON 4482.....	81
4.4 Διεξαγωγή Πειράματος	83
4.5 Κατάλογος Υλικών Δοκιμών	83
4.5.1 PE-UHMW (Πολυαιθυλαινιο Υψηλού Μοριακού Βάρους)	83
4.4.2 PA 6 (Πολυαμιδια):.....	85
4.4.3 Acetal POM (Πολυακετάλη Υψηλού Μοριακού βάρους)	87
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα που Προέκυψαν από την Αναλυτική – Πειραματική Μεθοδολογία	89
5.1 Εισαγωγή	89
5.2 Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	90
5.3 Πειραματικά – Αναλυτικά Αποτελέσματα	91
5.3.1 Δοκίμια από PE-1000	91
5.3.2 Δοκίμια από PA-6	93
5.1.3 Δοκίμια από ACETAL	95
Κεφάλαιο 6: Σχόλια-Συμπεράσματα	97
6.1 Εισαγωγή	97
6.2 Γενικά Σχόλια	97
6.3 Συμπεράσματα	98
Παράρτημα Α.....	100
A.1 Κώδικας MATLAB	100
A.1.1 Κώδικας 1: Για PE–1000	100
A.1.2 Κώδικας 2: Για PA–6	101
A.1.3 Κώδικας 3 : Για Acetal	102
Βιβλιογραφία.....	103

ΠΕΡΙΕΧΩΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. 1: Διάγραμμα Αντοχής σε θλίψης (GPa – Torsional modulus (GPa) για LCP vectran, PE πολυαιθυλένιο, PPTA (πολύ παραφαινυλένιο τερεφθαλαμιδίου), PBT (πολύ φαινυλένιο benzobisthiazole), P75 βασιζόμενο σε σκούρο γραφίτη, PIPD (polygyridobisimidazole).....	15
Σχήμα 1. 2: Επιφάνειες πραγματικής πίεσης-παραμόρφωσης-λόγου παραμόρφωσης για το Rigidex 50 LPE στους 100° C.	17
Σχήμα 1. 3: Διαδικασία δρόμων ροής πίεσης για υδροστατική διέλαση και για εφελκυσμό	17
Σχήμα 1. 4: Απλό μηχανικό μοντέλο που ενσωματώνει την πίεση ιξώδους που ενεργεί παράλληλα με την πίεση δικτύου.	19
Σχήμα 1. 5: Ανάπτυξη μοριακού προσανατολισμού στη εξήσωση εφελκυσμού <P2(ξ)> και <P4(ξ)> είναι η δεύτερη και τέταρτη συναρτήσεις Legendre που περιγράφουν το μοριακό προσανατολισμό, θεωρητικές προβλέψεις-, αποτελέσματα πειραμάτων από μετρήσεις διαθλασμένου δείγματος Δ, μετρήσεις άνθισης + , μετρήσεις Raman ο.....	20
Σχήμα 2. 1: Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την πολυμερική αλυσίδα	22
Σχήμα 2. 2: Γενικό σκαρίφημα σκαλωτού πολυμερούς	22
Σχήμα 2. 3: Ημισκαλωτά μακρομόρια	23
Σχήμα 2. 4: Κτενοειδές Πολυμερές πολυ-ακρυλικός βινυλεστέρας	23
Σχήμα 2. 5: Το αστεροειδές συσταδικό συμπολυμερές Βεργίνα με 16 μικτούς κλάδους (8 κλάδοι πολυστυρενίου και 8 πολυίσοπροπενίου)	24
Σχήμα 2. 6: Δενδριτικά Πολυμερή.....	25
Σχήμα 2. 7: Εναρμονισμένο συμπολυμερές.....	27
Σχήμα 2. 8: Συντακτική Ισομέρεια.....	31
Σχήμα 2. 9: Ισομέρεια θέσης.....	31
Σχήμα 2. 10: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου.....	32
Σχήμα 2. 11: Οπτική ισομέρεια πολυπροπυλενοξειδίου	32
Σχήμα 2. 12: Ισοτακτικό πολυστυρένιο DDDD- ή LLLL-	33
Σχήμα 2. 13: Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο LDLD	33
Σχήμα 2. 14: Ατακτικό πολυπροπυλένιο LDLLD	33
Σχήμα 2. 15: Φάσματα IR ισοτακτικού και πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα.....	34
Σχήμα 2. 16: Είδη τακτικότητας.....	34
Σχήμα 2. 17: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας	35
Σχήμα 2. 18: Λαμέλλα πολυμερούς	35
Σχήμα 2. 19: Μη τακτική διάταξη λαμέλλας	35
Σχήμα 2. 20: Adjacent re-entry model και switchboard model	36

Σχήμα 2. 21: Κρυστάλλωση πολυμερούς	36
Σχήμα 2. 22: Σχηματισμός σφαιρουλίτη	37
Σχήμα 2. 23: Μικροδομή σφαιρουλίτη πολυαιθυλενίου	37
Σχήμα 2. 24: Απόψυξη τήγματος πολυμερών	38
Σχήμα 2. 25: Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	39
Σχήμα 2. 26: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.	39
Σχήμα 2. 27: Κρυσταλλικότητα στο Nylon 6,6.....	40
Σχήμα 2. 28: Ισχυροί δεσμοί των πολυμένων εστερομάδων στους πολυεστέρες	40
Σχήμα 2. 29: Συνήθειες πλαστικοποιητές	41
Σχήμα 2. 30: Χαρακτηριστικά Μοριακά βάρη πολυμερών	42
Σχήμα 2. 31 : Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του ειδικού όγκου (specific volume).	43
Σχήμα 2. 32: Αντιστοιχία Τάσης-Παραμόρφωσης πολυμερικού δείγματος	44
Σχήμα 2. 33: Διαγράμματα αντοχής σε εφελκυσμό σιδήρου-πλαστικών	45
Σχήμα 2. 34: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας	45
Σχήμα 2. 35: Έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού	48
Σχήμα 2. 36: Πρόοδος αντίδρασης κατιοντικού πολυμερισμού	48
Σχήμα 2. 37: Διακλαδωμένο Πολυαιθυλένιο	49
Σχήμα 2. 38: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HD-PE.....	49
Σχήμα 2. 39: Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLD-PE.....	50
Σχήμα 3. 1: Σχηματική αναπαράσταση της άμεσης διέλασης	52
Σχήμα 3. 2: Ροή του υλικού κατά τη διέλαση.....	53
Σχήμα 3. 3: Διάγραμμα φάσεων της διέλασης.....	54
Σχήμα 3. 4: Υπολογισμός φορτίου διέλασης.....	55
Σχήμα 3. 5: Συσκευή για την υδροστατική διέλαση πολυμερών	62
Σχήμα 3. 6: Αξονικό μέτρο του Young (10s κάμψη ερπυσμού σε 20 ° C) 2,5 mm εξαγόμενες LPE: ▲ HGUR, • R50, οR25, ΔR.140 (Κωδ. 23). © John Wiley & Sons. Αναδημοσίευση με άδεια.	64
Σχήμα 3. 7: (α) πίεση Διέλασης έναντι ταχύτητα εξώθησης για πολυαιθυλένιο - μεγάλη κλίμακα R40 εξώθηση πολυαιθυλενίου (TN = 90 ° C, με διάμετρο προϊόντος 15,5 χιλιοστά). I.M. Ward, Adv.Polym.Sci. 70, 1 (1985). © Springer - Verlag. Αναδημοσίευση από την άδεια. (β) Σχέση μεταξύ της πίεσης διέλασης και του ρυθμού διέλασης για την υδροστατική διέλαση και την διέλαση εμβόλου του LPE με $R_N = 7$ σε θερμοκρασία δωματίου. Υδροστατική Διέλαση: ο χαλύβδινη μήτρα, Δ πολυκαρβονική μήτρα, □ νάιλον μήτρα. Διέλαση εμβόλου: • χαλύβδινη μήτρα, ▲ πολυανθρακική μήτρα (Κωδ. 32). © Chapman & Hall. Αναδημοσίευση από την άδεια.	65

Σχήμα 3. 8: σύστημα Συντεταγμένων που χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της ζώνης παραμόρφωσης σε κωνική μήτρα διέλασης	66
Σχήμα 3. 9: Τρισδιάστατη απεικόνιση του λόγου σχέσης πίεσης-παραμόρφωσης για Rigidex LPE 50 στους 100 ° C	68
Σχήμα 3. 10: Καλύτερα αναλυτικά δεδομένα για το πειραματικό φορτίο διέλασης – λόγο διέλασης [69] © Charman & Hall. Αναδημοσίευση με άδεια	69
Σχήμα 3. 11: Σχέση μεταξύ του φορτίου και της ταχύτητας διέλασης στους 100 ° C για 2,5 χιλιοστά R50 LPE διέλαση σε διαφορετικές τιμές του RN [65]. © Charman & Hall. Αναδημοσίευση με άδεια.	71
Σχήμα 3. 12: Διέλαση μέσω κωνικής μήτρας	72
Σχήμα 3. 13: Ισορροπία στοιχειώδους λωρίδας κατά τον άξονα x.	74
Σχήμα 3. 14: Ισορροπία κατά διεύθυνση r.....	74
Σχήμα 3. 15: Ισορροπία στοιχειώδους λωρίδας.....	77
Εικόνα 4. 1: Τμήμα εξόδου της μήτρας, φέρον διαμόρφωση για την τοποθέτηση του κωνικού δακτυλίου.	78
Εικόνα 4. 2: Κωνικό τμήμα της μήτρας και άποψη του συνόλου «τμήμα εξόδου-κωνικό τμήμα».....	79
Εικόνα 4. 3: Τα επιμέρους τμήματα που απαρτίζουν το τμήμα εισόδου του εργαλείου διέλασης.	79
Εικόνα 4. 4: Άποψη του δακτυλίου συγκράτησης και του τμήματος εισόδου στο συναρμολογημένο σύνολο. ..	80
Εικόνα 4. 5: Άποψη του συναρμολογημένου συνόλου των εξαρτημάτων της μήτρας	80
Εικόνα 4. 6: Το έμβολο	81
Εικόνα 4. 7: Συναρμολογημένου συνόλου των εξαρτημάτων της μήτρας και έμβολο	81
Εικόνα 4. 8: Η πρέσσα Instron 4482	82
Εικόνα 4. 9: Εφαρμογές PE - 1000	83
Εικόνα 4. 10: Εφαρμογές PA 6.....	85
Εικόνα 4. 11 : Εφαρμογές ACETAL.....	87
Εικόνα 5. 1: Κυλινδρικά δοκίμια από PE-1000, PA-6 και ACETAL	90
Εικόνα 5. 2: Μορφή των δοκιμίων από PE-1000 πριν και μετά την διέλαση	91
Εικόνα 5. 3: Μορφή των δοκιμίων από PA-6 πριν και μετά την διέλαση	93
Εικόνα 5. 4: Μορφή των δοκιμίων από ACETAL πριν και μετά την διέλαση	95
Σχήμα 5. 1: καμπύλες φορτίου-μετατόπισης από διέλαση δοκιμίων PE-1000	92
Σχήμα 5. 2: καμπύλες φορτίου-μετατόπισης από διέλαση δοκιμίων PA-6	94
Σχήμα 5. 3: καμπύλες φορτίου-μετατόπισης από διέλαση δοκιμίων ACETAL	96

Πίνακας 1. 1: Σύγκριση σταθερής ακαμψίας (GPa) για melt-spun PE fibre, die-drawn PE sheet, melt-spun PE fibre/Εpoxy composite (55% fibre volume fraction) και θεωρητικές εκτιμήσεις για φύλλων μοναξονικά προσανατολισμένα [3].	15
Πίνακας 2. 1: Πολυμερή προσθήκης και συμπύκνωσης	26
Πίνακας 2. 2: Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή	37
Πίνακας 2. 3: Θερμοκρασίες Tg και Tm ορισμένων πολυμερών	43
Πίνακας 2. 4 : Τιμές μέτρου εφελκυσμού για συγκεκριμένα πολυμερή	44
Πίνακας 4. 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά PE - 1000	84
Πίνακας 4. 2: Τεχνικά χαρακτηριστικά PA 6	86
Πίνακας 4. 3: Τεχνικά χαρακτηριστικά ACETAL	88
Πίνακας 5. 1: Μέγιστο φορτίο δοκιμίου	90
Πίνακας 5. 2: Μεταβολή μήκους – διαμέτρου δοκιμίων	90
Πίνακας 5. 3: Αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμίων από PE-1000	91
Πίνακας 5. 4: Αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμίων από PA 6	93
Πίνακας 5. 5: Αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμίων από ACETAL	95

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία σαράντα χρόνια σημειώθηκαν σημαντικές εξελίξεις στη επεξεργασία πολυμερών, ένας βασικός τομέας της προόδου είναι η παραγωγή ιδιαίτερα προσανατολισμένων πολυμερών. Για διάφορους λόγους, η επεξεργασία δέχεται αυξανόμενη έμφαση. Πρώτον, έχει αναγνωριστεί ότι οι ιδιότητες των πολυμερών δεν εξαρτώνται μόνο από τη χημική τους σύνθεση, αλλά και στη δομή που μεταδίδεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Γενικότερα, υπάρχει μια πρόκληση στη βελτιστοποίηση των λειτουργιών επεξεργασίας, όπου τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για σημαντικές εφαρμογές όπως φορτιών εδράνων, με ιδιότητες ισοδύναμες ή σε ορισμένες περιπτώσεις καλύτερες από τα ανταγωνιστικά υλικά. Τέλος, ο συνδυασμός των βελτιωμένων μοντέλων και η αυξημένη υπολογιστική ισχύς (computer power) θα πρέπει να επιτρέψει υψηλότερους βαθμούς ελέγχου της διεργασίας.

Τα περιεχόμενα αυτής της διπλωματικής απεικονίζουν διάφορα θέματα με κάποια λεπτομέρεια. Διάφορα κεφάλαια αφορούν στην ανάπτυξη της μορφολογίας και του προσανατολισμού στην επεξεργασία πολυμερών, οι οποίες είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τον υψηλό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλή αντοχή των πολυμερών. Οι προϋποθέσεις αυτές οδηγούν φυσικά σε σημαντικές εμπορικές εξελίξεις του αραμιδίου και των ίνων πολυαιθυλενίου και τη σταδιακή εμφάνιση των παρόμοιων προϊόντων από την ρευστή (λειωμένη) και στερεή φάση επεξεργασίας, που θα συζητηθούν.

1.1 ΒΑΣΙΚΑ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ:

1.1.1 Η ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΚΑΙ ΟΙ ΒΑΘΜΟΙ ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η χημική δομή του πολυμερούς και οι βαθμοί κανονικότητας καθορίζουν το αν το πολυμερές μπορεί να κρυσταλλωθεί, αν μπορεί να σχηματίσει μια υγρή κρυσταλλική φάση και αν μπορεί να σχηματίσει προϊόντα μεγάλης αντοχής και μεγάλου μέτρου ελαστικότητας, στα οποία ένας υψηλός βαθμός ανισοτροπίας απαιτείται. Το μοριακό βάρος και διανομή του είναι επίσης πολύ σημαντικά στον καθορισμό της εξέλιξης, της μεγάλης πίεσης των μηχανικών ιδιοτήτων, της δύναμης εφελκυσμού και της αντοχής.

Η συμβολή της χημείας είναι διττή:

1. Νέες μέθοδοι προετοιμασίας για συμβατικά πολυμερή, μέσω νέων καταλυτών ή νέων αποτελεσματικών μεθόδων. Σημαντικά πρόσφατα παραδείγματα είναι η ανάπτυξη των καταλυτών μεταλλοκενίου για πολυολεφίνες και τα νέα μέσα για πολυεστέρες, όπως **dicarboxynaphthoic** οξύ για πολυαιθυλένιο ναφθαλικό και τρία αιθυλένια γλυκόλης για πολυτριαιθυλένιο τερεφθαλικό. Για την βελτιστοποίηση των νέων πολυμερών, απαιτείται η προσεκτική διαδικασία εξέλιξης παραγωγής πολυμερών.

2. Συμβολή στην σύνθεση νέων πολυμερών **polyaramids** ή της κατηγορίας **bisthiazoles**. Εξαιτίας της δυσκολίας να πετύχουμε την οικονομία, για την βέλτιστη μέχρι στιγμής παραγωγή πολυμερών, έχει μειωθεί η βιομηχανική ώθηση των προϊόντων αυτών. Το ACZO-NOBEL M5 πολυμερές [1] (**polypyrido bisimidazole**, PIPD) αποτελεί σημαντική εξαίρεση.

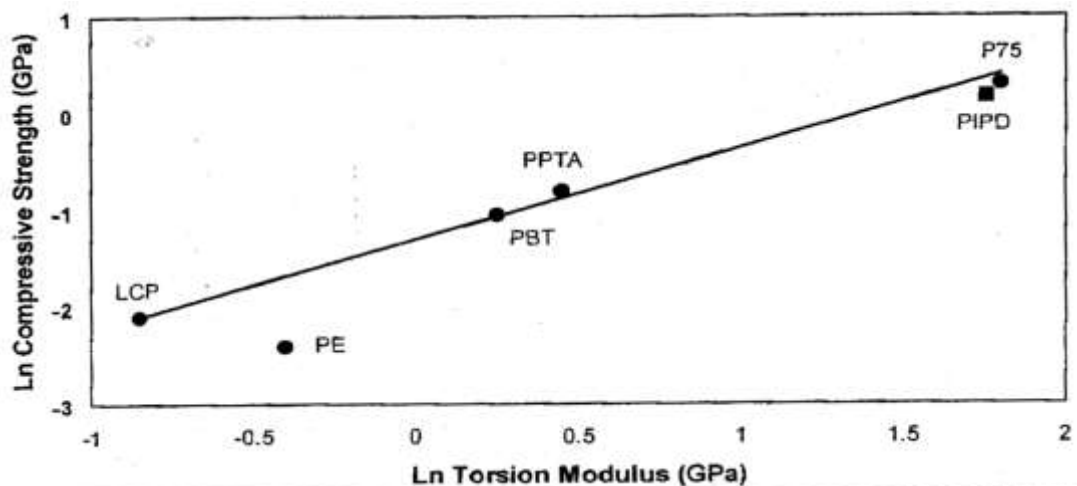
Ο σχεδιασμός νέων πολυμερών έχει πάρει μεγάλο ερέθισμα από τη σύγχρονη ανάπτυξη στο μοριακό μοντελισμό προϊόντων πολυμερών, που οφείλεται και στην ακαδημαϊκή έρευνα και στην καθιέρωση σημαντικών υπολογιστικών πακέτων όπως για παράδειγμα τη **Molecular Simulations Incorporated** και **Oxford Materials**.

Η Μοριακή μοντελοποίηση είναι πιο αποτελεσματική στην πρόβλεψη της δομής των κρυσταλλικών πολυμερών και των ελαστικών ιδιοτήτων τους. Τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών δίνουν τη δυνατότητα στην ανάπτυξη νέων πολυμερών. Ο πίνακας 1.1 κάνει σύγκριση μεταξύ της ελαστικής συμπεριφοράς μιας ιδανικής δομής πολυαιθυλενίου (η κρυσταλλική ελαστική συμπεριφορά είναι ίση με τη συμμετρία της δομής) με πειράματικές αναφορές για τις διάφορες μεθόδους επεξεργασίας [2]. Οι διάφορες μέθοδοι παραγωγής είναι αρκετά επιτυχημένες και μόνο η αξονική ακαμψία υστερεί σε σχέση με τις θεωρητικές προβλέψεις - υπολογισμούς.

Πίνακας 1. 1: Σύγκριση σταθερής ακαμψίας (GPa) για melt-spun PE fibre, die-drawn PE sheet, melt-spun PE fibre/Epoxy composite (55% fibre volume fraction) και θεωρητικές εκτιμήσεις για φύλλων μοναξονικά προσανατολισμένα [3].

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	C33	C11	C13	C12	C44
Compacted Fibre	62,3	7,16	5,09	4,15	1,63
Die drawn sheet	66,0	6,90	4,40	3,90	1,60
PE/epoxy composite	540,8	7,62	5,89	4,39	1,71
Theoretical values for uniaxially oriented sheet	290	9,15	5,15	3,95	2,86

Στην περίπτωση της αντοχής και της σκληρότητας του υλικού υπάρχει διαφορά ανάμεσα στις θεωρητικές ιδιότητες με αυτές που προκύπτουν, που είναι κάπως καλύτερες, παρόλα αυτά οι θεωρητικές κατευθύνσεις που βασίζονται στη χημική δομή είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Το θεωρητικό υποβάθρο καταδικνύει την σχέση ανάμεσα στη δύναμη συμπίεσης και το μέτρο διάτμησης, το τελευταίο μπορεί να υπολογιστεί από το μοριακό μοντέλο. Στο σχήμα 1.1 δείχνει αυτή τη σχέση και είναι βασιζόμενο κυρίως σε αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν από τους Detevesa & Ferris [4], αλλά προσθέτοντας τα πρόσφατα δεδομένα που προκύπτουν για το Akzo-Nobel PIPD fibre [5].



Σχήμα 1. 1: Διάγραμμα Αντοχής σε θλίψης (GPa – Tsorsional modulus (GPa) για LCP vectran, PE πολυαιθυλένιο, PPTA (πολύ παραφαινυλένιο τερεφθαλαμιδίου), PBT (πολύ φαινυλένιο benzobisthiazole), P75 βασιζόμενο σε σκούρο γραφίτη, PIPD (polypyridobisimidazole).

1.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

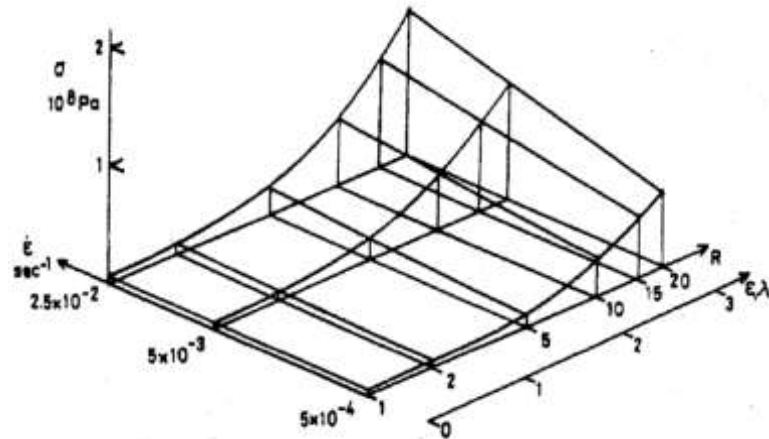
Ο μοριακός σχεδιασμός έχει συμβάλει σημαντικά στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών αλλά και εξεύρεση κατάλληλων- εμπορικών μεθόδων παραγωγής τους. Υπάρχουν δύο μεθοδολογίες παραγωγής πολυμερών.

1.1.2.1 ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΑΜΟΡΦΑ Η ΗΜΙ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ

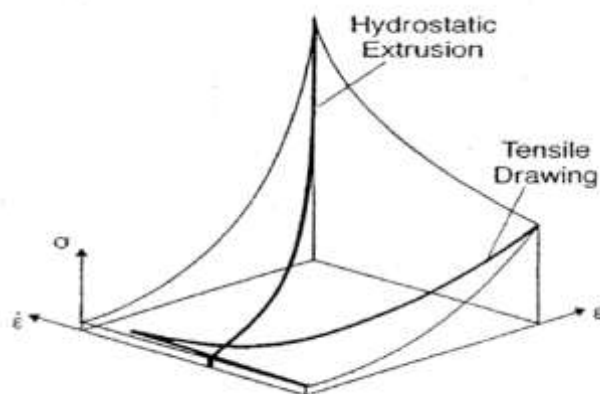
Η βασική ιδέα είναι η δημιουργία ενός μοριακού μοντέλου στο οποίο τα σημεία ένωσης σχηματίζονται με φυσική πλέξη. Ακόμα κι αν η κρυσταλλοποίηση γίνει, το μοριακό μοντέλο βάζει γενικά περιορισμούς σε κάθε επόμενη παραμόρφωση που μπορεί να συμβεί, καθώς το πολυμερές ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια εφελκυσμού των ινών ή των στρωμάτων. Η ανάπτυξη του μοριακού μοντέλου αλλά και η ενίσχυση των φυσικών ιδιοτήτων του έχει σχέση με την παραμόρφωση του. Ιδιότητες του υλικού όπως το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή για την επεξεργασία των ινών ή του νήματος θα μπορούσαν συνήθως να έχουν σχέση με την αναλογία εφελκυσμού, σημαντικό είναι ο υπολογισμός της αναλογίας εφελκυσμού για όλο το μοντέλο, συμπεριλαμβανομένης και της συνολικής παραμόρφωσης κατά την δημιουργία του. Αυτό αφορά την παραγωγή ινών πολυεστέρα PET (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) [6,7].

Η έννοια της πραγματικής καμπύλης πίεσης-παραμόρφωσης είναι σημαντική για την κατανόηση και το μοντελισμό της πλαστικής παραμόρφωσης και έχει χρησιμοποιηθεί για να δώσει μια γραμμή βάσεως για την ανάλυση της μηχανικής της σταθερής φάσης παραμόρφωση [8], συμπεριλαμβανομένης της υδροστατικής διέλασης και της διέλασης εμβόλου. Σε αυτές τις αναλύσεις υποτίθεται πως η ροή πίεσης εξαρτάται μόνο από τη συνολική πλαστική παραμόρφωση και μία κατάλληλη ποσότητα υπολογισμού της στιγμιαίας αναλογίας πίεσης. Για να αποφύγουμε το πρόβλημα της δημιουργίας λαιμού και επομένως την ανομοιογενή παραμόρφωση σε κάποια μέρη, η ροή πίεσης για τους ενδιάμεσους βαθμούς παραμόρφωσης ίσως πρέπει να καθορίζεται με επανεφελκυσμό προσανατολισμένων δειγμάτων παρασκευασμένα με υδροστατική διέλαση, όπου η ομοιογενή παραμόρφωση επιβάλλεται με διέλαση μέσω μίας κωνικής μήτρας. Για μονοαξονική παραμόρφωση είναι πιθανή η δημιουργία μιας τρισδιάστατης περιγραφής- διάγραμμα ροής πίεσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.5. Αυτό το διάγραμμα ορίζει τη συμπεριφορά της ροής πίεσης μίας συγκεκριμένης τάξης πολυαιθυλενίου (Rigidex 50) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (90°C). Κάθε διαδικασία σταθερής φάσης παραμόρφωσης τότε καθορίζεται από συγκεκριμένη

πορεία διαμέσου της επιφάνειας ροής πίεσης/παραμόρφωσης/λόγο παραμόρφωσης, όπως φαίνεται στον εφελκυσμό και στην υδροστατική διέλαση στο σχήμα 1.6. παρατηρούμε στον εφελκυσμό, όταν ένας λαιμός σχηματίζεται, οι υψηλοί λόγοι παραμόρφωσης δημιουργούν ένα σημείο κορυφής στη ροή πίεσης. Ενώ στην υδροστατική διέλαση, διαμέσου μίας κωνικής μήτρας, η παραμόρφωση και ο λόγος παραμόρφωσης αυξάνονται μονότονα καθώς το πολυμερές παραμορφώνεται και η ροή πίεσης επίσης αυξάνεται μονότονα στο μέγιστο στην έξοδο της μήτρας. Αυτές οι ιδέες αναπτύσσονται με λεπτομέρειες στο Κεφάλαιο 4.



Σχήμα 1. 2: Επιφάνειες πραγματικής πίεσης-παραμόρφωσης-λόγου παραμόρφωσης για το Rigidex 50 LPE στους 100° C.



Σχήμα 1. 3: Διαδικασία δρόμων ροής πίεσης για υδροστατική διέλαση και για εφελκυσμό

1.1.2.2 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΣΕ ΥΓΡΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΕΚΤΕΤΑΜΕΝΑ ΑΛΥΣΙΔΩΤΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΑ

Ο δρόμος επεξεργασίας για υγρά κρυσταλλικά πολυμερή είναι διαφορετικός από την παραμόρφωση μέσω καταπόνησης, η οποία απαιτείται για τα συνηθισμένα κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή. Στα υγρά κρυσταλλικά πολυμερή τομείς υψηλού προσανατολισμού δημιουργούνται στο μείγμα (λυοτροπικά υγρά κρυσταλλικά πολυμερή) ή στο τήγμα (θερμοτροπικά υγρά κρυσταλλικά πολυμερή). Η ευθυγράμμιση των τομέων γίνεται κυρίως στο μείγμα ή στο τήγμα και κάθε άλλη τελειοποίηση παράγεται από ανόπτηση της δομής με πίεση στην σταθερή φάση. Η υδροστατική διέλαση των εκτετεμένων αλυσιδών πολυαιθυλενίου είναι ανάλογη, έτσι το σύνολο ισοτρόπων των εκτεταμένων ευθύγραμμων αλυσιδωτών τομέων ευθυγραμμίζεται στην διέλαση μέσω μίας κωνικής μήτρας (Κεφάλαιο 4).

1.1.3 ΔΟΜΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ: ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΤΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

Υπάρχουν πολλές πτυχές στη ανάπτυξη μιας μοριακής κατανόησης της στερεάς φάσης παραμόρφωσης και μερικές απλές ημη-φαινομενολογικές ιδέες.

Ένα βασικό ζήτημα είναι η φύση της διαδικασίας απόδοσης και τα συσχετιζόμενα θέματα θερμοκρασίας και η εξάρτηση του λόγου παραμόρφωσης. Σε συγκριτικά υψηλή θερμοκρασία όπου τα πολυμερή επεξεργάζονται στη στερεά φάση φαίνεται ότι είναι σωστό να υιοθετήσουμε το τύπο Eyring του ρυθμού μίας θερμικά ενεργοποιημένης διαδικασίας. Το πλαστικό λόγο παραμόρφωσης:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H - \sigma v}{kT}\right) \quad 1.1$$

Όπου $\dot{\varepsilon}_0$ είναι η προεκθετική σταθερά, ΔH και v είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και το επίπεδο ενεργοποίησης της διαδικασίας.

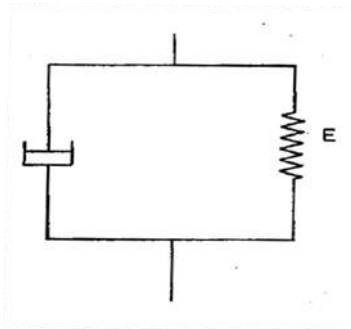
Στην πιο απλή διατύπωση ο ρυθμός ενεργοποίησης της διαδικασίας μπορεί να ενσωματωθεί στο μοντέλο τεντώματος δικτύου σαν μια ιξώδη πίεση που ενεργεί παράλληλα

με την πίεση δικτύου όπως φαίνεται στο σχήμα 1.7. Η ροή πίεσης σ τότε έχει δυο όρους και μπορούμε να γράψουμε:

$$d\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon} d\varepsilon + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon} d\dot{\varepsilon} \quad 1.2$$

Όπου η πρώτη παρένθεση $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon}$ παρουσιάζει την καταπόνηση, ελατήριο E στο σχήμα 1.7

και η δεύτερη παρένθεση $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \dot{\varepsilon}} \right)_{\varepsilon}$ παρουσιάζει την ευαισθησία του λόγου παραμόρφωσης, αποσβεστήρα στο σχήμα 1.7.

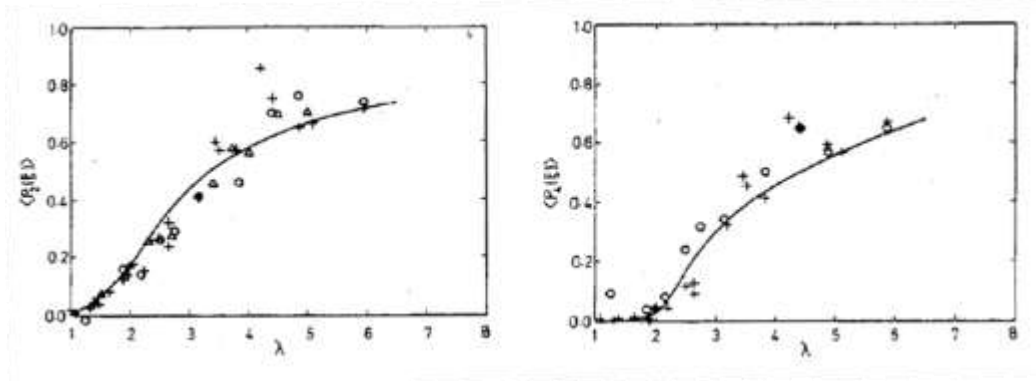


Σχήμα 1. 4: Απλό μηχανικό μοντέλο που ενσωματώνει την πίεση ιξώδους που ενεργεί παράλληλα με την πίεση δικτύου.

Άλλο ένα σημαντικό σημείο είναι ότι πρόσφατη έρευνα [9] δείχνει πως το επίπεδο ιξώδους μπορεί να έχει σχέση με τη διαδικασία παραμόρφωσης, όπως η πεταλοειδής διάτμηση και η διάτμηση c στο πολυαιθυλένιο, όπως η παραμόρφωση ισοτροπικής δομής που οφείλεται στην πλαστική παραμόρφωση. Γενικά αυτές οι μελέτες εξηγούν γιατί είναι συνήθως απαραίτητο να επιχειρούμε τη σταθερή φάση παραμόρφωσης σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, συχνά κοντά στο σημείο τήξης έτσι ώστε να υπάρχει αρκετή κινητικότητα σε μοριακό επίπεδο.

Μια σημαντική ανάπτυξη είναι η χρήση μοντέλων μοριακών δικτύων για να συσχετίσουν την αύξηση του μοριακού προσανατολισμού στην πλαστική παραμόρφωση με τους βαθμούς τεντώματος ή μονοαξονικά ή διαξονικά. Έχει αποδειχτεί ότι τα απλά συστήματα που βασίζονται στο τεντώμα λαστικού δικτύου μπορούν να δώσουν καλές αρχικές προβλέψεις για το μοριακό προσανατολισμό και των κρυσταλλικών και των άμορφων πολυμερών. Γενικά η σκέψη είναι να ακολουθούμε το μοντέλο των Kuhn&Grün όπου το

ενεργό μοριακό δίκτυο αντικαθίσταται από ισοδύναμο δίκτυο όμοιων αλυσίδων που η καθεμιά περιλαμβάνει ελεύθερα ενωμένους αλύγιστους συνδέσμους [10]. Το σχήμα 1.8 δείχνει την προβλεπόμενη και την υπολογισμένη ανάπτυξη του προσανατολισμού σε PET, που ακολουθεί ένα τέτοιο σχήμα [11] (ονομάζεται **affine** σχήμα παραμόρφωσης). Σε υψηλές αναλογίες οι αλυσίδες είναι πολύ εκτεταμένες και το σύστημα παραμόρφωσης αλλάζει από το μοντέλο λαστικού δικτύου [12] στην περιστροφή τέλειων προσανατολισμένων μονάδων (το πλωτό μοντέλο καλαμιού Kratky ή το σχήμα παραμόρφωσης ψευδο-**affine**). Σύγχρονες αναπτύξεις περιλαμβάνουν τη χρήση διαδικασιών μοριακού μοντελισμού που δίνουν πιο ακριβή πρόβλεψη και μεγαλύτερη φυσική γνώση.



Σχήμα 1. 5: Ανάπτυξη μοριακού προσανατολισμού στη εξήσωση εφελκυσμού $\langle P_2(\xi) \rangle$ και $\langle P_4(\xi) \rangle$ είναι η δεύτερη και τέταρτη συναρτήσεις Legendre που περιγράφουν το μοριακό προσανατολισμό, θεωρητικές προβλέψεις-, αποτελέσματα πειραμάτων από μετρήσεις διαθλασμένου δείγματος Δ , μετρήσεις άνθισης + , μετρήσεις Raman o.

Ένα τελευταίο θέμα είναι η αλλαγή στη μορφολογία που συμβαίνει όταν ένα κρυσταλλικό πολυμερές μεταμορφώνεται από την αρχική σφουρουλιτική ύφανση σε τελική ύφανση ινών σε πλαστική παραμόρφωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : Η ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η λέξη **πολυμερές** προέρχεται από την ελληνική λέξη που σημαίνει πολλά μέρη. Σήμερα ο όρος πολυμερές κατά τον ορισμό της IUPAC, αναφέρεται σε κάθε ουσία που τα μόρια της χαρακτηρίζονται από την επανάληψη ενός ή περισσοτέρων ειδών ατόμων ή ομάδων ατόμων, που αποκαλούνται δομικές μονάδες (constitutional units), ενωμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό, σε ένα ικανοποιητικό αριθμό, ώστε η ουσία να παρουσιάζει ένα σύνολο ιδιοτήτων που δεν μεταβάλλεται πρακτικά με την προσθήκη ή την αφαίρεση μιας ή περισσοτέρων τέτοιων μονάδων.

Οι απλές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των πολυμερών καλούνται **μονομερή**. Για να χρησιμοποιηθεί μια χημική ένωση ως μονομερές θα πρέπει να διαθέτει δύο ή περισσότερες θέσεις από τις οποίες να μπορεί να αντιδράσει. Ο αριθμός των δραστικών θέσεων ενός μονομερούς χαρακτηρίζει τη **δραστικότητά** του. Μονομερή όπως το αιθυλένιο ($CH_2 = CH_2$) ή το αμινοξύ ($H_2N - R - COOH$) είναι διδραστικά ενώ αντίθετα η γλυκερίνη ($CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$) είναι τριδραστική και το βουταδιένιο ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) τετραδραστικό.

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

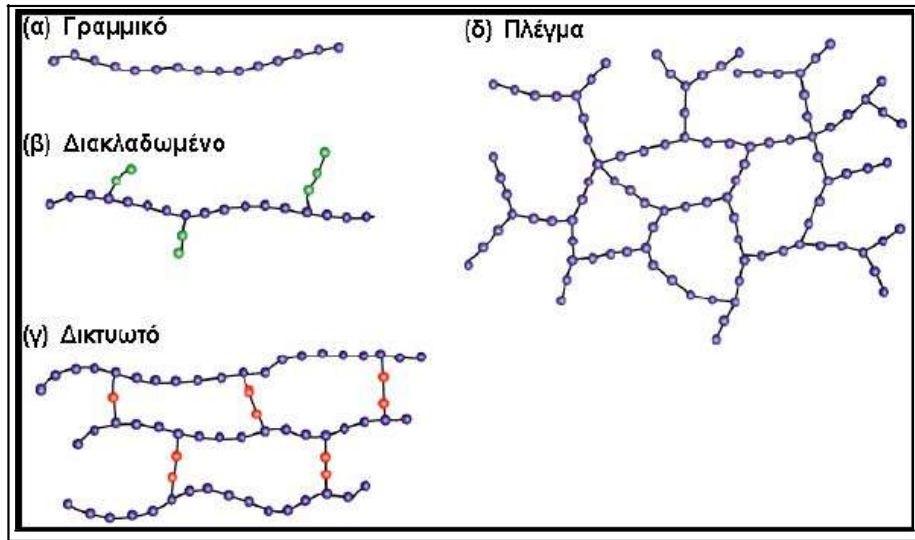
Η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς το σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς καλείται **πολυμερισμός** (polymerization).

Ο αριθμός n των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου του πολυμερούς δηλαδή στην πολυμερική αλυσίδα καλείται **βαθμός πολυμερισμού DP** (degree of polymerization). Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως ποικίλουν σε μέγεθος στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού \overline{DP} (**average degree of polymerization**). Ενώσεις με $\overline{DP} < 10$ χαρακτηρίζονται ως ολιγομερή.

2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

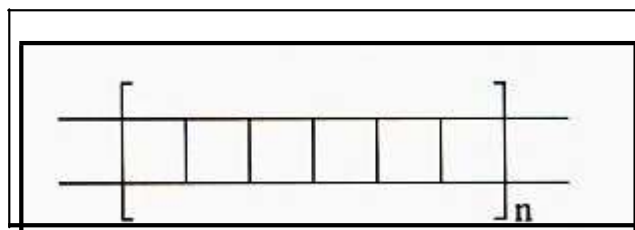
2.2.1 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

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

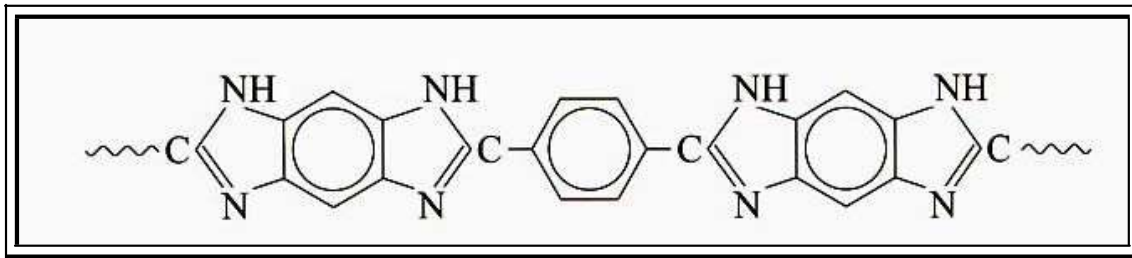


Σχήμα 2. 1: Ταξινόμηση πολυμερών σύμφωνα με την πολυμερική αλυσίδα

Στα **γραμμικά πολυμερή** τα μόριά τους έχουν την μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μια διάσταση του χώρου. Το απλούστερο παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας. Άλλα γραμμικά πολυμερή είναι επίσης το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο και τα πολυαμίδια. Πολλές φορές τα γραμμικά πολυμερή έχουν στο χώρο σχήμα έλικας όπως το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο και οι ινώδεις πρωτεΐνες. Γραμμικά πολυμερή είναι και τα σκαλωτά πολυμερή (ladder polymers) στα οποία το μακρομόριο έχει σχήμα ανεμόσκαλας. Τα πλήρως σκαλωτά πολυμερή είναι πλήρως αδιάλυτα και δύστηκτα και συνεπώς δύσχρηστα για συνήθεις εφαρμογές, για αυτό αναπτύχθηκαν στη συνέχεια τα ημισκαλωτά πολυμερή.

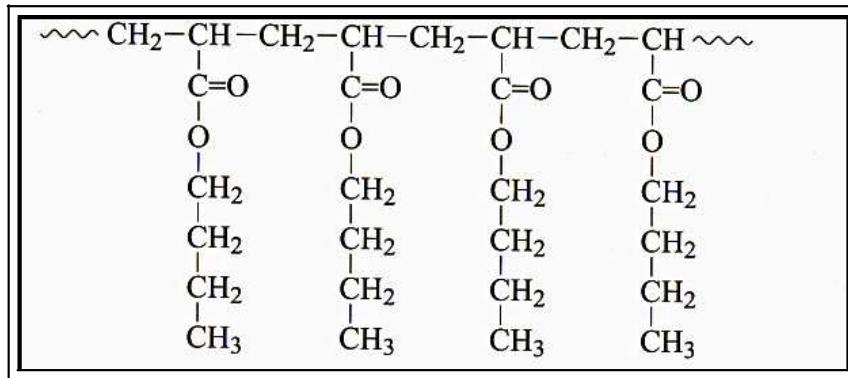


Σχήμα 2. 2: Γενικό σκαρίφημα σκαλωτού πολυμερούς



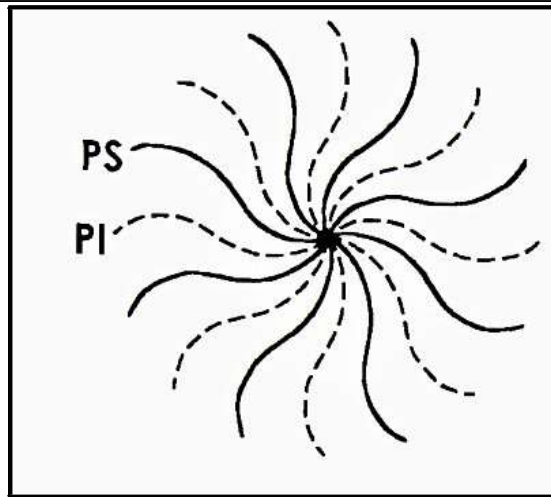
Σχήμα 2. 3: Ημισκαλωτά μακρομόρια

Στα **διακλαδωμένα πολυμερή** τα μόριά τους έχουν την μορφή κλάδων δένδρου και αποτελούνται από μια βασική αλυσίδα. Από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς και αναπτύσσονται στις δύο διαστάσεις του χώρου. Ειδική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών αποτελούν τα **κτενοειδή πολυμερή** (comblike polymers), στα οποία οι πλευρικές ομάδες ξεπροβάλλουν από την κύρια αλυσίδα σε μια σταθερά επαναλαμβανόμενη απόσταση. Ο πολυακρυλικός βουτυλεστέρας είναι ένα κτενοειδές πολυμερές αφού η πλευρική εσωτερική ομάδα εμφανίζεται στην κύρια αλυσίδα κάθε δεύτερο άτομο άνθρακα και διαθέτει ένα αλκύλιο σημαντικού μήκους, το βουτύλιο.



Σχήμα 2. 4: Κτενοειδές Πολυμερές πολυ-ακρυλικός βινυλεστέρας

Μία άλλη εξίσου σημαντική κατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών είναι τα **αστεροειδή πολυμερή** (star or radial polymers) στα οποία τρεις ή περισσότεροι κλάδοι, που είναι μακρομόρια, ξεπροβάλλουν από τον κεντρικό πυρήνα, ο οποίος μπορεί να είναι ένα απλό άτομο ή μια χημική ομάδα. Ενδεικτικά αναφέρεται το αστεροειδές πολυμερές που πήρε το όνομα Βεργίνα από το χαρακτηριστικό αστέρι με 16 ακτίνες που βρέθηκε επάνω στη χρυσή λάρνακα στον τάφο του βασιλιά Φιλίππου.



Σχήμα 2. 5: Το αστεροειδές συσταδικό συμπολυμερές Βεργίνα με 16 μικτούς κλάδους (8 κλάδοι πολυστυρενίου και 8 πολυϊσοπροπενίου)

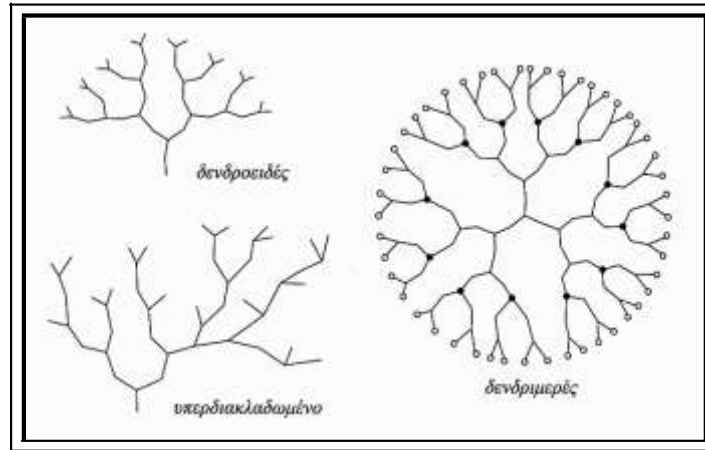
Τέλος, τα **δικτυωτά (ή διασταυρωμένα)** πολυμερή τα μόριά τους αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα όπως πολύ χαρακτηριστικά συμβαίνει στις πολυαουρεθάνες, στους πολυεστέρες, στις πολυεποξειδικές ενώσεις και στη φορμοφαινόλη. Τα πολυμερή της κατηγορίας αυτής αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Συχνά απαντώνται και με την ονομασία πλέγμα συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με αυτά των αλυσίδων. Τυπικό παράδειγμα διασταυρωμένου πολυμερούς αποτελεί το βουλκανισμένο φυσικό καουτσούκ.

Το φυσικό καουτσούκ αποτελείται από μακρομόρια που οικοδομούνται από την επανάληψη ισοπροπενικών ομάδων. Κατά το βουλκανισμό παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομορίων αλυσίδες από άτομα θείου, οι οποίες καλούνται σταυροδεσμοί (crosslinks). Τα διασταυρούμενα πολυμερή εξαιτίας των σταυροδεσμών παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων, δεν διαλύονται και δεν τήκονται με τη θέρμανση. Αντίθετα τα γραμμικά και τα διακλαδωμένα πολυμερή δεν παρουσιάζουν πάντοτε σταθερότητα διαστάσεων, διαλύονται σε ορισμένους διαλύτες και τήκονται με τη θέρμανση.

Ειδική κατηγορία πολυμερών η οποία αναπτύχθηκε τελευταία, από τους Tomalia και Fréchet είναι τα δενδριτικά πολυμερή. Αυτά αποτελούν ένα σύνολο αρχιτεκτονικών δομών οι οποίες θα μπορούσαν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- ❖ Δενδροειδή πολυμερή (Dendrons)
- ❖ Δενδριμερή πολυμερή (Dendrimers)
- ❖ Υπερδιακλαδωμένα πολυμερή (Hyperbranched polymers)

Η λέξη Dendron προέρχεται από την ελληνική λέξη δένδρο, αφού η όλη δομή του μακρομορίου προσομοιάζει με αυτή του αναπτυσσόμενου δένδρου.



Σχήμα 2. 6: Δενδριτικά Πολυμερή

Τα δενδριμερή έχουν μάλλον σφαιρική συμμετρία στο χώρο, αφού η ανάπτυξή τους γίνεται από ένα κεντρικό πυρήνα (πολυδραστικό μόριο), όπως τα αστεροειδή, με τη διαφορά ότι συνεχίζει ακτινωτά με τη συνεχή δημιουργία νέων κλάδων.

Τέλος, το μακρομόριο του δενδριμερούς καλύπτεται από μια εξωτερική σφαιρική επιφάνεια, που φέρει χαρακτηριστικές ακραίες ομάδες. Το μέγεθος ενός δενδριμερικού μακρομορίου μπορεί να ξεπεράσει τα 10 nm και το μοριακό του βάρος το 1.000.000. Τα υπερδιακλαδωμένα μακρομόρια φέρουν πολλούς κλάδους, οι οποίοι όμως δεν ξεκινούν από έναν κεντρικό πυρήνα όπως στα δενδριμερή. Έτσι θα μπορούσαν να παραλληλισθούν περισσότερο με τα κτενοειδή, όμως και πάλι οι κλάδοι δεν ξεπροβάλλουν από μια κεντρική γραμμική μακρομοριακή αλυσίδα. Τα δένδροειδή και τα δενδριμερή παράγονται με αντιδράσεις συμπύκνωσης ενός σταδίου πολυδραστικών μονομερών τύπου AB_x .

2.2.2 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Το 1929 ο χημικός Carothers πρότεινε την κατάταξη των πολυμερών με βάση τη σχέση μονομερούς-μονομερούς μονάδας σε **πολυμερή συμπύκνωσης και πολυμερή προσθήκης**.

Στα **πολυμερή συμπύκνωσης** (condensation polymers) οι μονομερείς μονάδες των μακρομορίων δεν περιέχουν όλα τα άτομα που υπάρχουν στα μονομερή από τα οποία προήλθαν ενώ στα **πολυμερή προσθήκης** (addition polymers) οι μονομερείς μονάδες ταυτίζονται με τα μονομερή.

Τα πολυμερή συμπύκνωσης προέρχονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (polycondensations), ενώ τα πολυμερή προσθήκης από αντιδράσεις προσθήκης (addition reactions).

Πίνακας 2. 1: Πολυμερή προσθήκης και συμπύκνωσης

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

2.2.3 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ ΠΟΥ ΣΥΜΜΕΤΕΧΟΥΝ ΣΤΗ

ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Τα πολυμερή των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από ένα είδος ατόμων καλούνται **ομοαλυσωτά** και έχουν την ακόλουθη μορφή –A-A-A-A-A-A-A-A-A- π.χ πολυολεφίνες.

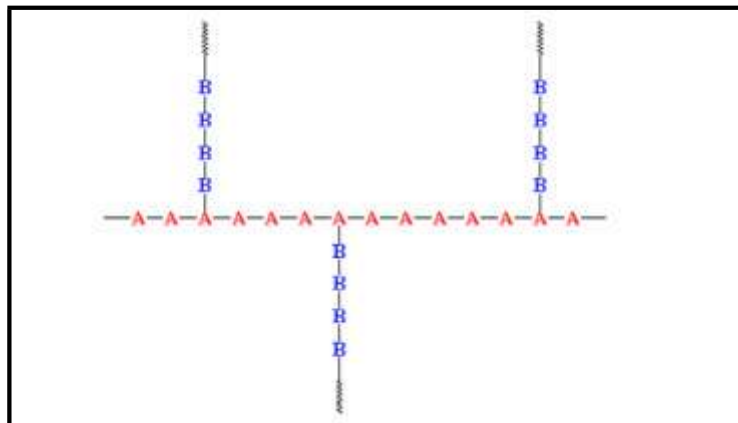
Τα πολυμερή των οποίων η αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων ονομάζονται **ετεροαλυσωτά** π.χ πολυαιθέρες. Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που συναντάμε στο σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι το οξυγόνο (O), το θείο (S) και το άζωτο (N) .

2.2.4 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΗΣ ΚΥΡΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ

Τα πολυμερή ανάλογα με τον αριθμό των ειδών των μονομερών μονάδων που περιέχουν, διακρίνονται σε **ομοπολυμερή** (homopolymers) όταν έχουν ένα είδος μονομερούς μονάδας και **συμπολυμερή** (copolymers) όταν έχουν περισσότερα είδη. Ομοιοπολυμερές είναι για παράδειγμα η πολυαιθυλενογλυκόλη, το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπένιο ενώ στα συμπολυμερή ανήκουν ο πολυστυρενιο-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, ο πολυτετραφθαλικός αιθυλεστέρας και γενικότερα τα πολυμερή που προέρχονται από περισσότερα από ένα μονομερή. Τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των

μονομερών μονάδων στην μακρομοριακή αλυσίδα χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Τυχαία συμπολυμερή** (random copolymers) όπου η κατανομή των μονομερών μονάδων είναι τυχαία: -A-B-A-A-A-B-B-A-B-
- **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή** (alternating copolymers) όπου οι μονομερείς μονάδες εναλλάσσονται στην μακρομοριακή αλυσίδα: -A-B-A-B-A-B-A-B-
- **Συστατικά ή αδρομερή συμπολυμερή** (block copolymers) στα οποία οι μακρομοριακές αλυσίδες αποτελούνται από διάφορα ομοιοπολυμερή τμήματα που το καθένα δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας : -A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-
- **Εμβολιασμένα ή εναρμονισμένα συμπολυμερή** (graft copolymers) στα οποία οι αλυσίδες αποτελούνται από ένα βασικό κορμό που δημιουργείται από την επανάληψη μιας μονομερούς μονάδας και στα οποία αναπτύσσονται Διακλαδώσεις που δημιουργούνται από την επανάληψη μιας άλλης μονομερούς μονάδας. Οι διακλαδώσεις επομένως είναι επίσης μακρομοριακές αλυσίδες αλλά με μήκος μικρότερο από το μήκος του βασικού κορμού.



Σχήμα 2. 7: Εναρμονισμένο συμπολυμερές

2.2.5 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗ ΧΗΜΙΚΗ ΤΟΥΣ ΣΥΣΤΑΣΗ

Διακρίνονται αρχικά όπως οι απλές χημικές ενώσεις σε **οργανικά** και **άνοργανα**.

Οργανικά πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα απαρτίζεται από άτομα άνθρακα, μπορεί όμως να περιλάβει και άτομα οξυγόνου, αζώτου ή θείου. Στη δομή τους

μπορεί να συμμετέχουν και άτομα άλλων στοιχείων με την προϋπόθεση όμως να μην περιέχονται στην κύρια αλυσίδα.

Ανόργανα πολυμερή είναι εκείνα των οποίων η κύρια αλυσίδα δεν περιέχει άτομα άνθρακα αλλά άτομα ενός ή περισσότερων δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων. Στην κατηγορία αυτή προφανώς υπάγονται και τα πολυμερή που προέρχονται από οργανομεταλλικές ενώσεις, συχνά όμως παρουσιάζονται στην διεθνή βιβλιογραφία και ως ξεχωριστή τάξη. Υπάρχουν βέβαια και τα **οργανομεταλλικά πολυμερή**. Είναι πολυμερή που περιέχουν μέταλλο είτε στην κύρια αλυσίδα (πολυμερή συμπύκνωσης, πολυάλατα), είτε στην πλευρική αλυσίδα (πολυμερή προσθήκης).

Ειδική κατηγορία αποτελούν τα χηλικά **πολυμερή** ή πολυμερή συναρμογής στα οποία το μέταλλο βρίσκεται στην κύρια αλυσίδα και αποτελεί τμήμα ενώσεως συναρμογής (μονομερές).

2.2.6 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟ ΠΕΔΙΟ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΟΥΣ

Μια άλλη αρκετά συνηθισμένη διάκριση των πολυμερών είναι αυτή που γίνεται με βάση την εφαρμογή ή την χρήση τους σε πλαστικά, ελαστομερή, ίνες, κόλλες και επιχρίσματα π.χ PVC, πολυστυρένιο, πολυαιθυλέμιο κ.α. Προφανώς σε μια τέτοια διάκριση κανείς περιμένει την παρουσία ενός πολυμερούς σε περισσότερες από μια εφαρμογές. Όταν τα πλαστικά χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες χρήσεις ως εξαρτήματα μηχανών π.χ οδοντωτοί τροχοί κ.α τότε χαρακτηρίζονται ως μηχανολογικά πλαστικά (engineering plastics). Στην κατηγορία αυτή υπάγονται ορισμένα πολυαμίδια, κάποιοι πολυεστέρες, οι πολυακετάλες κ.α. Για ειδικές εφαρμογές τέλος προορίζονται τα **προηγμένα** πολυμερή (high performance polymers) που εμφανίζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες χαρακτηριστικά πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι η πολυαιθεροκετόνη, το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA) κ.α.

2.2.7 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΟΥΣ

Διακρίνονται σε φυσικά, τροποποιημένα και συνθετικά πολυμερή.

- **Φυσικά πολυμερή:** Τα πολυμερή αυτά λαμβάνονται κατευθείαν από τη φύση π.χ μαλλί, μετάξι.

- **Τροποποιημένα φυσικά πολυμερή-ημισυνθετικά:** Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων π.χ κυτταρίνη, άμυλο, φυσικό ελαστικό, ύαλοι, κολοφώνιο, εβονίτης, cello fan κ.α
- **Συνθετικά πολυμερή** είναι όλα τα πολυμερή που επινοήθηκαν και παρασκευάστηκαν και συνεχίζουν να παρασκευάζονται από τον άνθρωπο με στόχο να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα υλικά άλλων παραδοσιακών υλικών π.χ πολυαμίδια, πολυολεφίνες, πολυεστέρες, σιλικόνες κ.α

2.2.8 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΚΑΠΟΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΙΔΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ

Τα πολυμερή ανάλογα με την βασικότερη χαρακτηριστική ιδιότητά τους κατατάσσονται σε:

- **Υγροκρυσταλλικά πολυμερή** (liquid crystalline polymers) τα οποία έχουν την ικανότητα να παρουσιάζουν ορισμένα στοιχεία αυτοοργάνωσης (τάξης) όταν βρίσκονται σε κατάσταση τήγματος ή διαλύματος. Η ιδιότητα αυτή δημιουργεί τις προϋποθέσεις για έναν πλήθος νέων τεχνολογικών εφαρμογών.
- **Φωτονικά πολυμερή** (photonics) τα οποία είναι εκείνα τα πολυμερή που θα υπηρετήσουν τη φωτονική τεχνολογία, όπως σήμερα συμβαίνει με τους μεταλλικούς αγωγούς στην ηλεκτρονική τεχνολογία. Με άλλα λόγια, φαίνεται ότι σύντομα το φωτόνιο θα αντικαταστήσει το ηλεκτρόνιο στη θέση του φέροντος σωματιδίου. Πολλές ηλεκτρονικές εφαρμογές όπως η μετάδοση σήματος, η διακοπή, η ενίσχυση και η διαμόρφωση μπορούν να επιτευχθούν με χρήση φωτονικών πολυμερών. Προς το παρόν η εφαρμογή τους περιορίζεται στη μετάδοση σήματος με οπτικές ίνες (fiber-optic cables) .
- **Αγώγιμα και φωτοαγώγιμα πολυμερή** (conductive and photoconductive polymers) που άγουν σε κάποιο βαθμό το ηλεκτρικό ρεύμα (ημιαγωγοί) ή άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα εάν πέσει επάνω τους φως (φωτοαγωγοί) .
- **Θερμοσταθερά πολυμερή** (heat-resistant polymers) που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σχετικά υψηλότερες θερμοκρασίες από τα υπόλοιπα (200-250 °C) .Τα πιο γνωστά θερμοσταθερά πολυμερή είναι τα πολυαμίδια.
- **Υδατοδιαλυτά πολυμερή** (water-soluble polymers) τα οποία διαλύονται εύκολα στο νερό και χρησιμοποιούνται με τη μορφή υδατικών διαλυμάτων. Τέτοια πολυμερή είναι η πολύ-βινυλική αλκοόλη κ.α .

2.2.9 ΑΝΑΛΟΓΑ ΜΕ ΤΟΝ ΤΡΟΠΟ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥΣ

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

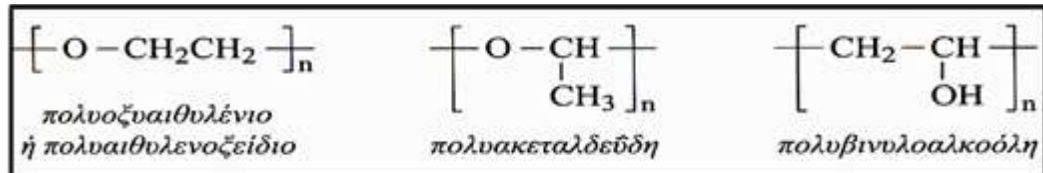
Αναλυτικότερα:

- **Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics):**Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό.η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή. Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στέρεα μορφή. Είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης. Τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή είναι: Το πολυαιθυλένιο (PP),το πολυστυρένιο (PS),τα πολυαμίδια (Nylon),τα φθοροπολυμερή κ.α
- **Θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά(thermosettings):**Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται,αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης. Στα εν λόγω πολυμερή συχνά παρατηρείται το φαινόμενο της διόγκωσης (swell).
- **Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:**Είναι τα φαινολικά πολυμερή (φαινοπλάστες ή βακελίτες),οι ρητίνες,οι βακελίτες κ.α .
- **Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers ή rubbers):**Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερπλαστικότητας δηλαδή κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος. Τυπικά ελαστικά είναι το ελαστικό κόμμι,το συνθετικό και φυσικό καοτσούκ,το συνθετικό πολυίσοπροπένιο, οι σιλικόνες κ.λ.π [13],[16],[17][18],[19] .

2.3 ΔΟΜΗ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

2.3.1 ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

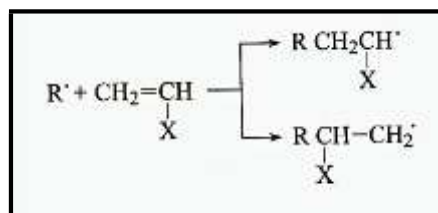
Τα πολυμερή, όπως όλες οι απλές χημικές ενώσεις, εμφανίζουν το φαινόμενο της **συντακτικής ισομέρειας** (constitutional or structural isomerism). Συντακτικώς ισομερή είναι τα πολυμερή που έχουν την ίδια χημική σύσταση, αλλά διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των ατόμων ή των ομάδων ατόμων.



Σχήμα 2. 8: Συντακτική Ισομέρεια

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

Ειδικότερα στα πολυμερή εμφανίζεται και ένα άλλο είδος συντακτικής ισομερείς που φέρει τον χαρακτηρισμό **ισομέρεια θέσης** (positional or regional isomerism or orienticity) και παρατηρείται στα πολυμερή που προέρχονται από τον πολυμερισμό βινυλομονομερών του τύπου: $\text{CH}_2 = \text{CHX}$. [18],[19]

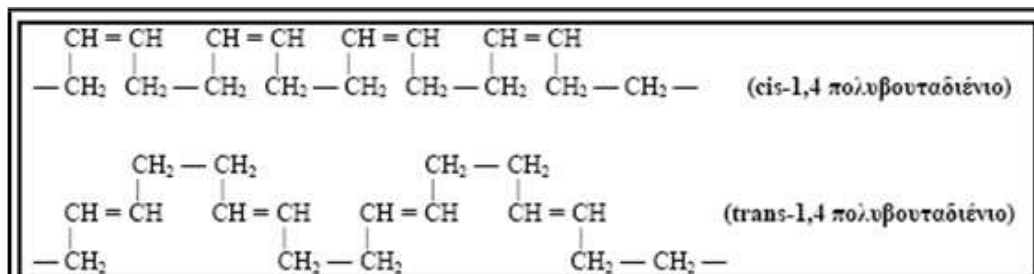


Σχήμα 2. 9: Ισομέρεια θέσης

2.3.2 ΣΤΕΡΕΟΙΣΟΜΕΡΕΙΑ

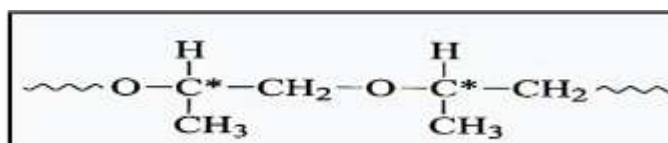
Η στερεοϊσομέρεια στα πολυμερή, όπως και στις απλές ενώσεις, οφείλεται στη διαφορετική διεύθυνση των ατόμων ή των υποκαταστατών του μακρομορίου στο χώρο. Στερεοϊσομερή είναι δύο πολυμερή με την ίδια χημική σύσταση και τον ίδιο συντακτικό τύπο αλλά διαφορετικό στερεοχημικό, ο οποίος γενικότερα είναι γνωστός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

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



Σχήμα 2. 10: Η cis-trans ισομέρεια του πολυβουταδιένιου

Τέλος ξεχωριστό είδος ισομέρειας αποτελεί η **οπτική ισομέρεια** η οποία εμφανίζεται σε βινυλικές ενώσεις όταν ο υποκαταστάτης περιέχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Τα αντίστοιχα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά και οι οπτικές τους ιδιότητες είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες του μονομερούς του [18],[19].

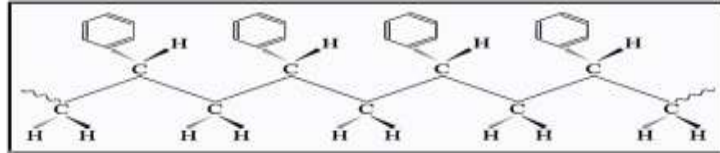


Σχήμα 2. 11: Οπτική ισομέρεια πολυπροπυλενοξειδίου

2.3.3 ΣΤΕΡΕΟΤΑΚΤΙΚΗ ΚΑΝΟΝΙΚΟΤΗΤΑ Η ΤΑΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (STEREO-REGULARITY OR TACTICITY)

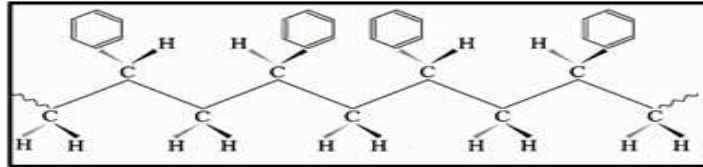
Είναι ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται χωρικά οι προσαρτημένες ομάδες, οι υποκαταστάτες (pendant groups), στη βασική πολυμερική αλυσίδα. Εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας ενώ έχει ιδιαίτερη σημασία στα βινυλικά πολυμερή τα οποία αποτελούν μια ιδιαίτερη κατηγορία βιομηχανικών πολυμερών. Εάν με D- και L- χαρακτηριστούν αυθαίρετα οι δομές με τους υποκαταστάτες αντίστοιχα πάνω ή κάτω από το επίπεδο, τότε προκύπτουν οι επόμενες τρεις στερεοκανονικές δομές των πολυμερών:

- **Ισοτακτικό πολυμερές (isotactic polymer)** Στη δομή αυτή κάθε ψευδοασύμμετρο άτομο άνθρακα της αλυσίδας έχει τους ίδιους υποκαταστάτες προς την ίδια πλευρά του επιπέδου του βασικού κορμού της. Δηλαδή οι μονομερείς μονάδες έχουν όλες τη δομή D- ή L- .



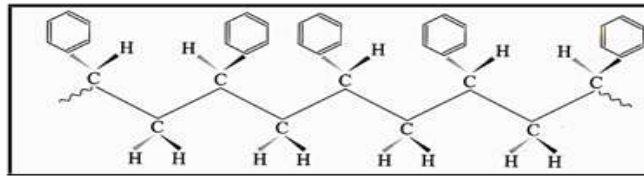
Σχήμα 2. 12: Ισοτακτικό πολυστυρένιο DDDD- ή LLLL-

- **Συνδυοτακτικό πολυμερές (syndiotactic polymer)** Οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται εναλλάξ προς την ίδια πλευρά του επιπέδου



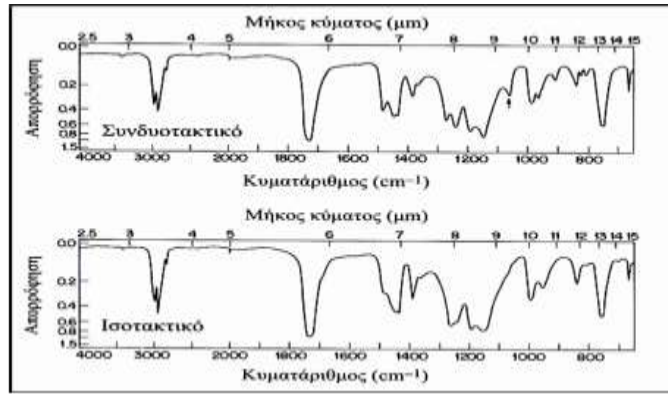
Σχήμα 2. 13: Συνδυοτακτικό πολυστυρένιο LDLD

- **Ατακτικό πολυμερές (atactic polymer)** Στη δομή αυτή η κατανομή των υποκαταστατών είναι τυχαία.

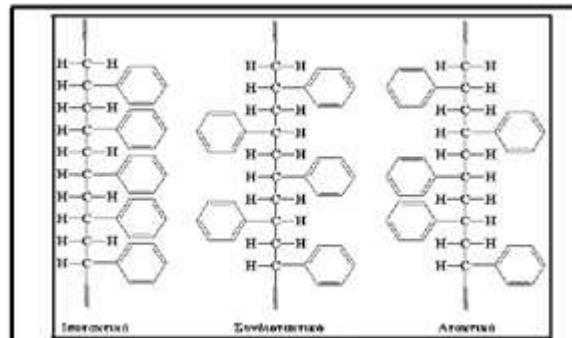


Σχήμα 2. 14: Ατακτικό πολυπροπυλένιο LDLLD

Η τακτικότητα ενός πολυμερούς καθορίζεται σχεδόν αποκλειστικά από τον καταλύτη που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και επηρεάζεται υπό ορισμένες συνθήκες από τη θερμοκρασία. Οι διαφορετικές δομές στερεοκανονικότητας του ίδιου πολυμερούς συμπεριφέρονται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο όταν βρίσκονται σε διάλυμα, αλλά παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στη στερεά φάση. Τα ατακτικά πολυμερή σε στερεά φάση είναι συνήθως άμορφα, ενώ αντίθετα τα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά είναι κρυσταλλικά με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες (μεγάλη ανθεκτικότητα, ικανότητα σχηματισμού ίνας κ.α). Τέλος, η παρουσία στερεοκανονικότητας στη δομή ενός πολυμερούς μπορεί να ανιχνευθεί με φασματοσκόπια IR ή NMR όπου παρατηρούνται νέες κορυφές απορρόφησης ή μετατόπιση των συχνοτήτων απορρόφησης από δείγμα σε δείγμα [18],[19].



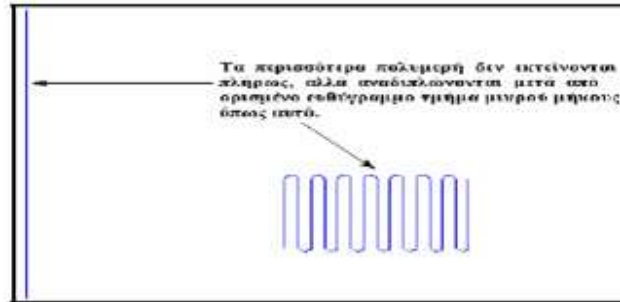
Σχήμα 2. 15: Φάσματα IR ισοτακτικού και πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα



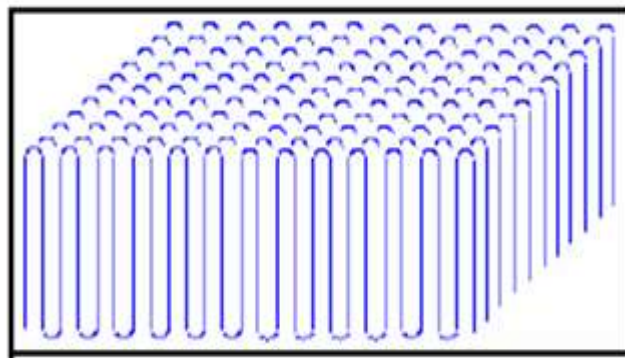
Σχήμα 2. 16: Είδη τακτικότητας

2.4 ΚΡΥΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Τα πολυμερή σε στερεά κατάσταση είναι **άμορφα (amorphous)**, **κρυσταλλικά (crystalline)** ή **ημικρυσταλλικά (semi-crystalline)**. Ως άμορφες χαρακτηρίζονται οι περιοχές εκείνες όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι τυχαία προσανατολισμένες, ενώ αντίθετα ως κρυσταλλικές χαρακτηρίζονται οι περιοχές με τις αλυσίδες διευθετημένες με τάξη. Οι κρυσταλλικές περιοχές ενός πολυμερούς καλούνται κρυσταλλίτες (crystallites). Τα πολυμερή υλικά έχουν την τάση να εκτείνονται σε τελείως ευθεία γραμμή. Αυτό όμως δεν αποτελεί τον κανόνα. Αντίθετα ελάχιστα μόνο πολυμερή το επιτυγχάνουν όπως για παράδειγμα το λίαν υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο και ορισμένα αραμίδια (Kevlar, Nomex κ.λ.π). Τα περισσότερα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται ενώ παράλληλα σχηματίζουν στοίβες τέτοιων αλυσίδων που καλούνται λαμέλλες (lamella) .

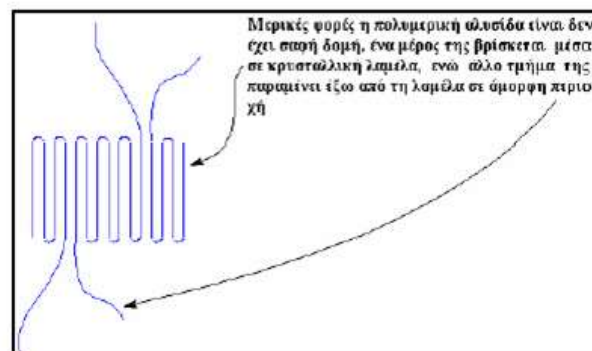


Σχήμα 2. 17: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας

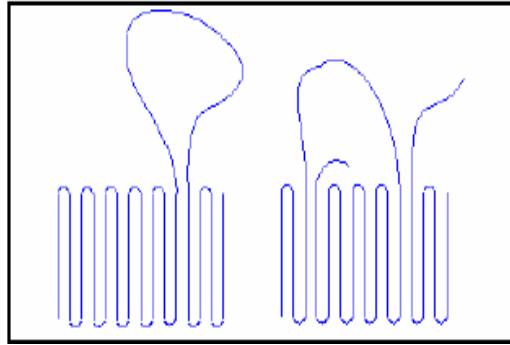


Σχήμα 2. 18: Λαμέλλα πολυμερούς

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



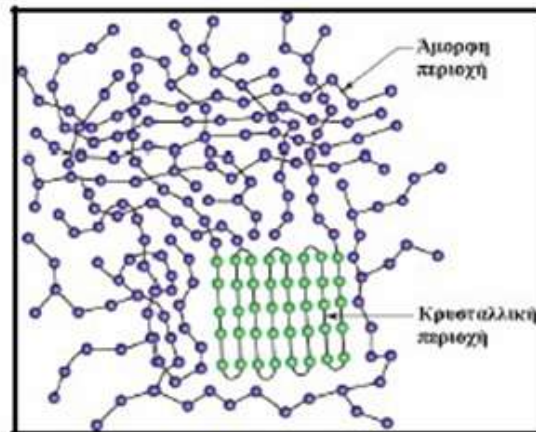
Σχήμα 2. 19: Μη τακτική διάταξη λαμέλλας



Σχήμα 2. 20: Adjacent re-entry model και switchboard model

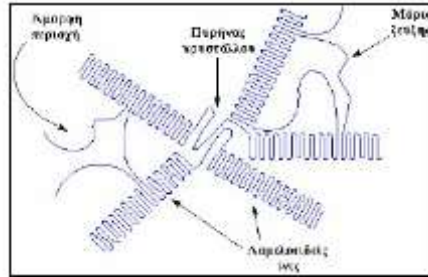
2.4.1 ΒΑΘΜΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

Τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν είναι ποτέ ολοκρυσταλλικά. Αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλλες ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές. **Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου** και προσδιορίζεται με ειδική πειραματική δοκιμή γνωστή ως **Διαφορική Γεωμετρία Σάρωσης (differential scanning calorimetry)**.

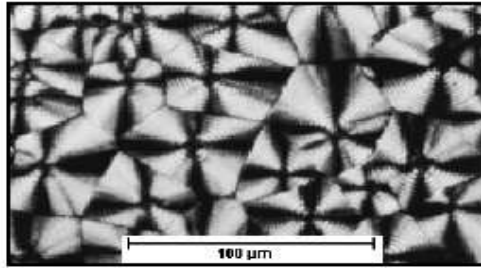


Σχήμα 2. 21: Κρυστάλλωση πολυμερούς

Οι λαμέλλες αναπτύσσονται από έναν κεντρικό πυρήνα όπως οι ακτίνες του τροχού ενός ποδηλάτου. Τα νημάτιά τους αναπτύσσονται και στις τρεις διαστάσεις με αποτέλεσμα να μοιάζουν περισσότερο με σφαίρες παρά με τροχούς, γιαυτό όλη η σύνθεση ονομάζεται σφαιρουλίτης (spherulite) και αποδίδεται χαρακτηριστική μικροδομή πολυμερούς. Σε δείγμα κρυσταλλικού πολυμερούς μάζας λίγων γραμμαρίων περιέχονται δισεκατομμύρια σφαιρουλιτών.



Σχήμα 2. 22: Σχηματισμός σφαιρουλίτη



Σχήμα 2. 23: Μικροδομή σφαιρουλίτη πολυαιθυλενίου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση η αλυσίδα αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται **μόρια ζεύξης (tie molecules)**.

Η κρυσταλλική δομή εξασφαλίζει πιο ανθεκτικό πολυμερές, αλλά συγχρόνως το καθιστά ψαθυρό, με αποτέλεσμα τα πολύ κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλασσική συμπεριφορά πλαστικού. Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Συνεπώς, για την παραγωγή ινών (fibers) που είναι ουσιαστικά επιμήκεις κρύσταλλοι, πρέπει να προέρχονται από πολυμερές όσο το δυνατόν πιο κρυσταλλικό. Στο πίνακα που ακολουθεί δίνονται παραδείγματα πολυμερών με εξόχως κρυσταλλική και εξόχως άμορφη δομή αντίστοιχα [19].

Πίνακας 2. 2: Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή

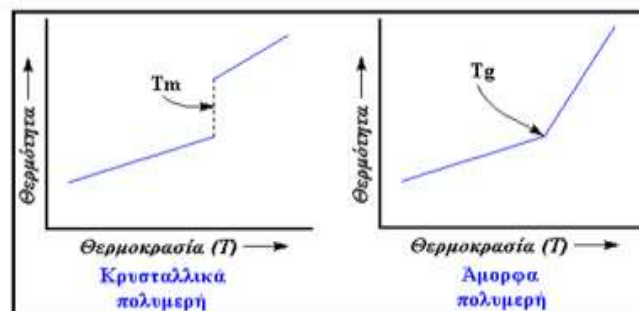
Εξόχως Κρυσταλλικά Πολυμερή	Εξόχως άμορφα πολυμερή
Πολυπροπυλένιο	Ατακτικό πολυστυρένιο
Συνδιοτακτικό πολυστυρένιο	Πολυκαρβονικά
Nylon	Πολυβουταδιένιο
Kevlar	Πολυϊσοπροπένιο

2.4.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

• Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

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

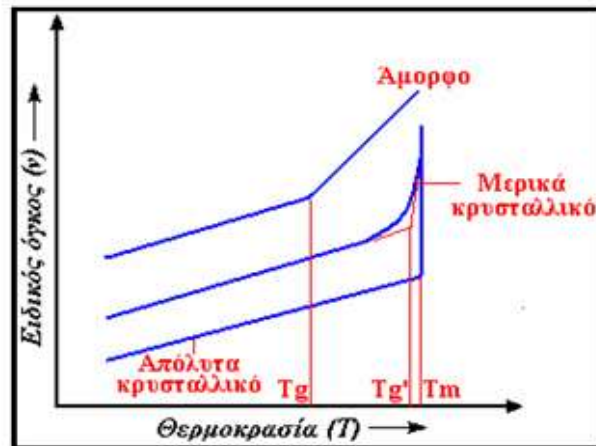
Μια περιοχή στην οποία ισχύει $T > T_g$ και το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται. Από ιξωδοελαστική συμπεριφορά και μία άλλα στην οποία ισχύει $T < T_g$ και το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση.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



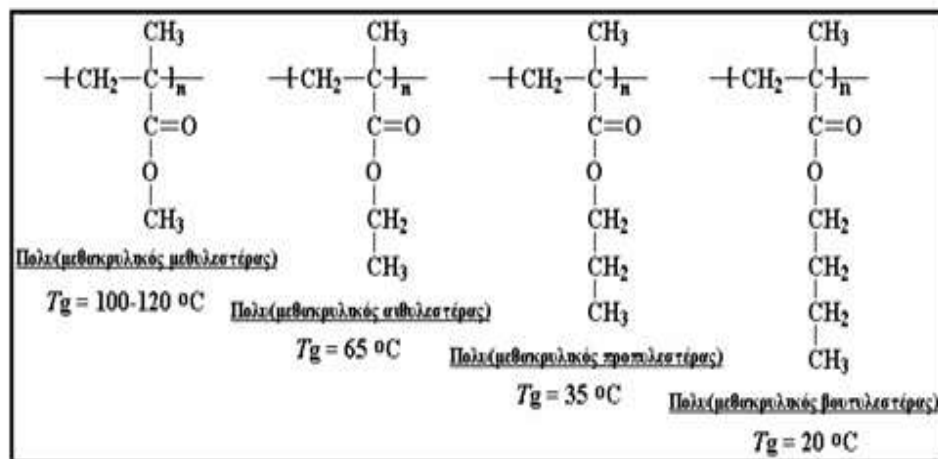
Σχήμα 2. 24: Απόψυξη τήγματος πολυμερών

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

- Από τον βαθμό κρυστάλλωσης. Αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας.
- Από την ευκαμψία της κύριας αλυσίδας. Αύξηση της ευκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας οδηγεί στη μείωση της T_g .
- Από τις προστιθέμενες ομάδες στη βασική αλυσίδα (η προσθήκη έστω και μικρής ομάδας στη βασική αλυσίδα αυξάνει την T_g ενώ η αύξηση του μήκους πλευρικής διακλάδωσης οδηγεί σε μείωση της T_g).



Σχήμα 2. 25: Επίδραση του βαθμού κρυσταλλικότητας στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης



Σχήμα 2. 26: Επίδραση της αύξησης του μήκους πλευρικής διακλάδωσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

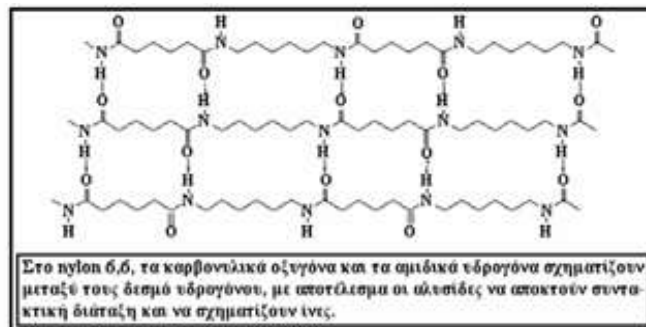
• Η ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Η δομή του πολυμερούς επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητά του. Κανονική και τακτική δομή διευκολύνει την στοιβασία των αλυσίδων σε κρυστάλλους ενώ αντίθετα δυσχεραίνει την κρυστάλλωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το πολυστυρένιο και το πολυαιθυλένιο. Αναλυτικότερα, το συνδιοτακτικό πολυστυρένιο και το ατακτικό πολυστυρένιο έχουν διαφορετική στερεοταξική κανονικότητα. Στο συνδιοτακτικό πολυστυρένιο υφίσταται πολύ τακτική και κανονική δομή, με φαινολόμαδες να εναλλάσσονται ομοίμορφα εκατέρωθεν της βασικής αλυσίδας, διευκολύνοντας τη στοιβασία των αλυσίδων σε κρυστάλλους. Άρα, είναι λογικό να αναμένεται μεγάλη κρυσταλλικότητα για το πολυμερές αυτό. Αντίθετα, δεν συμβαίνει ανάλογη τάξη στο ατακτικό πολυστυρένιο, προκαλώντας έτσι αντίθετη συμπεριφορά του υλικού (έντονα

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

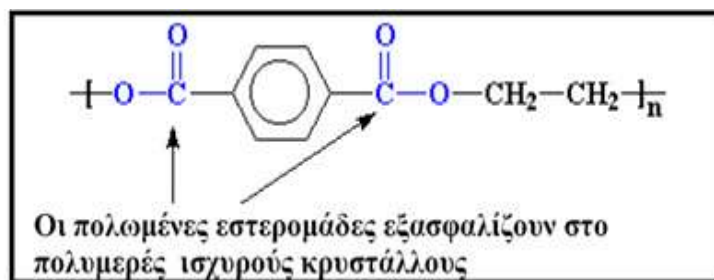
- **ΟΙ ΕΝΔΟΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ**

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



Σχήμα 2. 27: Κρυσταλλικότητα στο Nylon 6,6

Από την άλλη στους πολυεστέρες η ενίσχυση της κρυσταλλικότητας οφείλεται αφενός στους ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των πολωμένων εστερομάδων και αφετέρου στην τάση των αρωματικών δακτυλίων να στοιβάζονται μεταξύ τους με απόλυτη τάξη (Σχήμα 2.27).

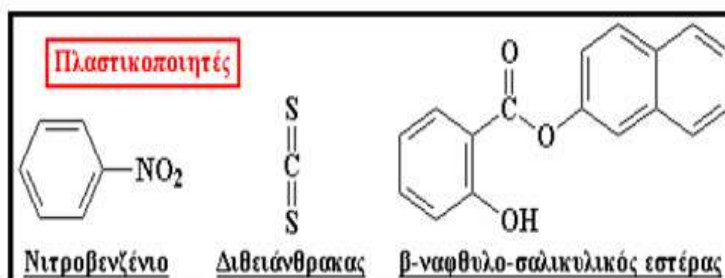


Σχήμα 2. 28: Ισχυροί δεσμοί των πολωμένων εστερομάδων στους πολυεστέρες

- **ΟΙ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΕΣ**

Ο προορισμός του πλαστικοποιητή είναι η μείωση της Tg. Πρόκειται για μικρό μόριο που παρεμβάλλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων με σκοπό να τις απομακρύνει μεταξύ

τους και να εξασφαλίσει μεγαλύτερο ελεύθερο χώρο. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η διευκόλυνση της μετακίνησης των αλυσίδων σε μικρότερες θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτό η T_g του πολυμερούς μειώνεται δραστικά και η κατεργασιμότητα αυξάνεται εντυπωσιακά. Συνήθεις πλαστικοποιητές είναι αυτοί του σχήματος που ακολουθεί [14],[19].



Σχήμα 2. 29: Συνήθεις πλαστικοποιητές

2.5 ΜΟΡΙΑΚΟ ΒΑΡΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

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

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

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \quad 2.1$$

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

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i M_i}{\sum_{i=1}^n w_i} = \frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^2}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \quad 2.2$$

- ❖ Το μέσου ιξώδους μοριακό βάρος (The viscosity Average Molecular Weight), M_v :

$$M_v = \left(\frac{\sum_{i=1}^n f_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^n f_i M_i} \right)^{1/a} \quad 2.3$$

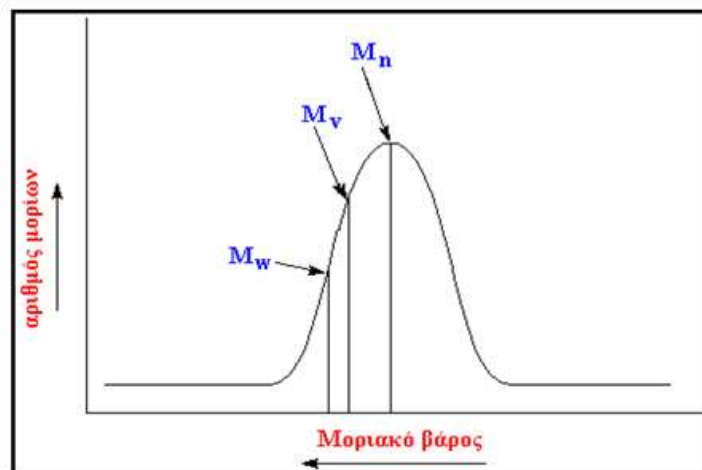
Όπου:

f_i ο αριθμός αλυσίδων με μοριακό βάρος M_i

w_i το κατά βάρος ποσοστό με το οποίο συμμετέχει κάθε κλάση μοριακού βάρους M_i

a σταθερά που εξαρτάται από το σύστημα πολυμερές - διαλύτης.

Η κατανομή του μοριακού βάρους είναι μια καμπύλη μεταβολής σε σύστημα αξόνων, στο οποίο ο άξονας x αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος και ο άξονας y στη ποσότητα πολυμερούς με συγκεκριμένη τιμή μοριακού βάρους. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται συγκριτικά οι σχετικές τιμές των μέσων μοριακών βαρών [19].



Σχήμα 2. 30: Χαρακτηριστικά Μοριακά βάρη πολυμερών

2.6 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΩΔΟΥΣ ΜΕΤΑΠΤΩΣΗΣ (GLASS TRANSITION) ΚΑΙ ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (MELTING POINT)

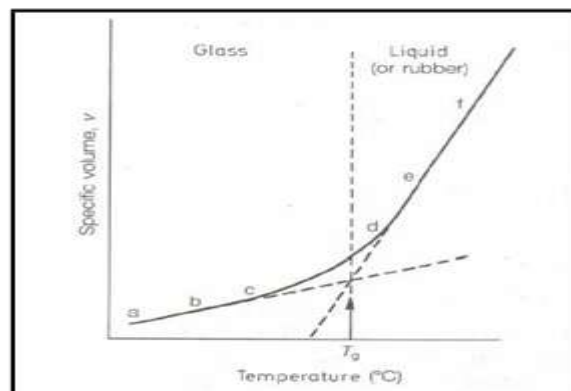
Τα πολυμερή όπως προαναφέραμε υπάρχουν σε κρυσταλλική ημικρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση. Για τα άμορφα υπάρχει μία θερμοκρασία που λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί π.χ. είναι σκληρό και δύσκαμπτο. Τα κρυσταλλικά πολυμερή επίσης έχουν T_g , αλλά αυτή η θερμοκρασία μετάπτωσης είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι κάτω από τους 0 °C και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι καλώς στοιβαγμένα στην κρυσταλλική τους δομή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την ικανότητα των μορίων τους να σχηματίζουν τρισδιάστατες ιεραρχημένες δομές. Τήκονται σε μία ειδική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης, T_m .

Μία εμπειρική σχέση που συνδέει τις δύο θερμοκρασίες μετάπτωσης είναι η ακόλουθη ενώ στον πίνακα που παρατίθεται στην συνέχεια παρουσιάζονται οι δύο αυτές θερμοκρασίες για διάφορα πολυμερή [13]:

$$\frac{T_g}{T_m} = 0.6 \quad 2.4$$

Πίνακας 2. 3: Θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων πολυμερών

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	T_g (°C)	T_m (°C)	ΕΥΡΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ (°C)
HDPE	-100	135	160-240
LDPE	-100	110	160-240
PVC	80	240	170-200
NYLON-66	40	2265	275-290
PS	100	-	180-240



Σχήμα 2. 31 : Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσεως του ειδικού όγκου (specific volume).

2.7 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΗΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

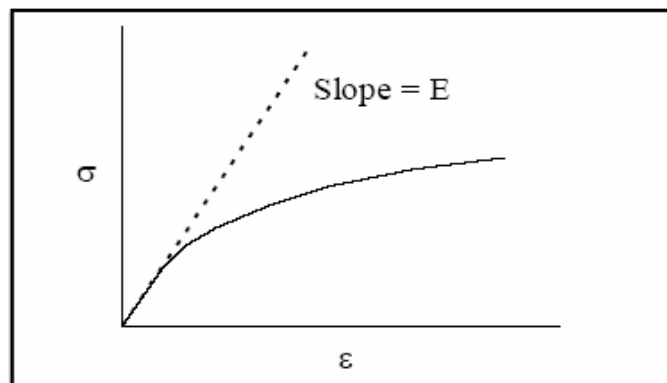
Η πιο γνωστή τεχνική για την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δοκιμή του εφελκυσμού (tensile test). Εάν το πολυμερές συμπεριφέρεται καθαρά ελαστικά, τότε ισχύει ο νόμος του Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad 2.5$$

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

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad 2.6$$

Η κλίση στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης αντιπροσωπεύει το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο εφελκυσμού (tensile modulus, E) σε μικρές παραμορφώσεις όπου η συμπεριφορά είναι γραμμική και ισχύει ο νόμος του Hooke.



Σχήμα 2. 32: Αντιστοιχία Τάσης-Παραμόρφωσης πολυμερικού δείγματος

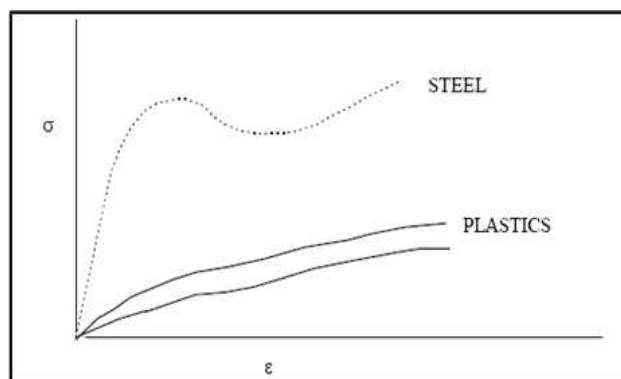
Πίνακας 2. 4 : Τιμές μέτρου εφελκυσμού για συγκεκριμένα πολυμερή

ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	ΜΕΤΡΟ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ (GPa)
HDPE	1.0
LDPE	0.2
PVC	2.5
NYLON-66	2.0

Η χαμηλή αντοχή των πλαστικών σε εφελκυσμό οφείλεται στις ασθενείς δυνάμεις συνάφειας (Van der Waals) μεταξύ των μεγάλων μήκους αλυσίδων. Για να πάρουμε πλαστικά με

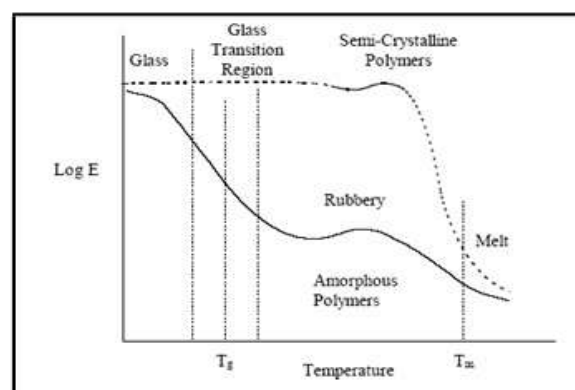
μεγάλη αντοχή πρέπει να ευθυγραμμίσουμε τις πολυμερικές αλυσίδες και τότε οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα θα αυξήσουν την αντοχή.

Χαρακτηριστικά αναφέρουμε ότι το απλό νήμα πολυαιθυλενίου έχει μέτρο αντοχής που ξεπερνάει αυτό του σιδήρου. Ο προσανατολισμός των μοριακών αλυσίδων μπορεί να επιτευχθεί με ειδικές διεργασίες, π.χ. εκβολή και ταυτόχρονη εξέλαση των ινών σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές δε θερμοκρασίες οι αλυσίδες έχουν χαμηλό βαθμό ευκινησίας, και εάν επιμηκυνθούν δεν μπορούν να συρρικνωθούν εκ νέου. Ωστόσο η εκβολή σε χαμηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει ορισμένες δυσκολίες κυρίως λόγω του υψηλού ιξώδους.



Σχήμα 2. 33: Διαγράμματα αντοχής σε εφελκυσμό σιδήρου-πλαστικών

Τέλος πολύ σημαντική είναι και η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας E από την θερμοκρασία όπως διακρίνει κανείς από το γράφημα που ακολουθεί [15],[16].



Σχήμα 2. 34: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας

2.8 ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

2.8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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

- Στο σταδιακό πολυμερισμό (step polymerization) και
- Στον αλυσιδωτό πολυμερισμό (chain polymerization)

Προκειμένου για το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HD-PE) που αποτελεί αντικείμενο της παρούσης διπλωματικής εργασίας αξίζει να επισημάνουμε ότι είναι προϊόν Αλυσιδωτού Κατιοντικού Πολυμερισμού ο οποίος στην ουσία είναι πολυμερισμός προσθήκης [18].

2.8.2 ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Το 1950 ο Ελβετός Karl Ziegler (βραβείο Νόμπελ 1963) ανακάλυψε μια νέα κατηγορία καταλυτών πολυμερισμού που έφεραν επανάσταση στη χημεία των πολυμερών όχι μόνο γιατί διευκόλυναν την παραγωγή πολυμερών από βινυλομονομερή που δεν μπορούσαν να παραχθούν αλλιώς, όπως το πολυπροπυλένιο.

Η πρώτη εφαρμογή των καταλυτών αυτών ήταν η παραγωγή πολυαιθυλενίου σε χαμηλή πίεση (1-10 atm) και χαμηλή θερμοκρασία (50-75 °C) τα οποία μέχρι τότε παράγονταν με πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες σε πολύ υψηλή πίεση (1500-2000 atm) και υψηλή επίσης θερμοκρασία ($\approx 200^{\circ}\text{C}$). Επίσης το πολυαιθυλένιο που κατασκεύασε ο Ziegler ήταν γραμμικό, σε μεγάλο βαθμό κρυσταλλικό με υψηλότερο σημείο τήξης και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από το πολυαιθυλένιο που μέχρι τότε παράγονταν και το οποίο παρουσίαζε μικρό ποσοστό

κρυσταλλικότητας γιατί ήταν διακλαδωμένο. Τους καταλύτες που ανακάλυψε ο Ziegler βελτίωσε στη συνέχεια ο Ιταλός χημικός Giulio Natta, ο οποίος παρασκεύασε κρυσταλλικό ισοτακτικό και συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο, ενώ μέχρι τότε το πολυπροπυλένιο δεν μπορούσε να πολυμεριστεί σε ελεύθερες ρίζες και ιόντα. Σήμερα οι παραπάνω καταλύτες που είναι γκεκινά ενώσεις συναρμογής των πολυσθενών μεταβατικών μετάλλων όπως Ti,Zr,V κ.α με οργανομεταλλικές ενώσεις των μετάλλων όπως Al,Li,Na κ.α είναι γνωστοί ως καταλύτες Ziegler Natta (Z-N).

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

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

Οι πρώτες τέσσερις κατηγορίες περιλαμβάνουν καταλύτες που είναι συνήθως αδιάλυτοι κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού δηλαδή δεν βρίσκονται στην ίδια φάση με το μονομερές ή το όλο σύστημα και για το λόγο αυτό οι πολυμερισμοί γενικά στους οποίους συμμετέχουν εκτός από στερεοκανονικοί είναι γνωστοί και ως πολυμερισμοί ετερογενούς κατάλυσης, ενώ τα μεταλλοκένια είναι διαλυτά στο μέσο πολυμερισμού (ομογενής κατάλυση) [18].

2.8.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ

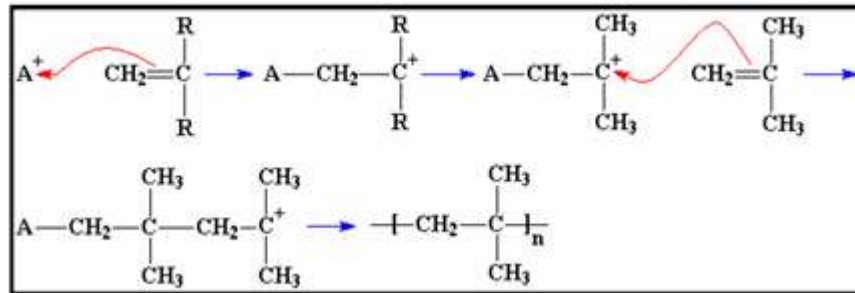
Στον εν λόγω πολυμερισμό σημειώνεται προσβολή του μονομερούς από ηλεκτρονιόφιλες ουσίες, που προκαλούν διάσπαση του διπλού δεσμού του μονομερούς και την παραγωγή καρβοκατιόντος. Περιλαμβάνει τα τρία στάδια αντίδρασης. Την **έναρξη**, την **πρόοδο** και τον **τερματισμό** ενώ εξελίσσεται ταχύτατα.

➤ ΕΝΑΡΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Για την έναρξη του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται ως διεγέρτες οξέα όπως το θειικό (H_2SO_4) ή το φωσφορικό (H_2PO_4).

Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται οξέα κατά Lewis ($AlCl_3$, $SnCl_4$). Κατά την έναρξη της αντίδρασης ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από το διπλό δεσμό έλκεται από το κατιόν/διεγέρτη και εγκαταλείπει το διπλό δεσμό για να σχηματίσει απλό χημικό δεσμό με το διεγέρτη. Ο μηχανισμός αυτός αφήνει ένα από τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού με έλλειμμα ηλεκτρονίων, δηλαδή δημιουργείται ένα νέο κατιόν, το οποίο θα αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο

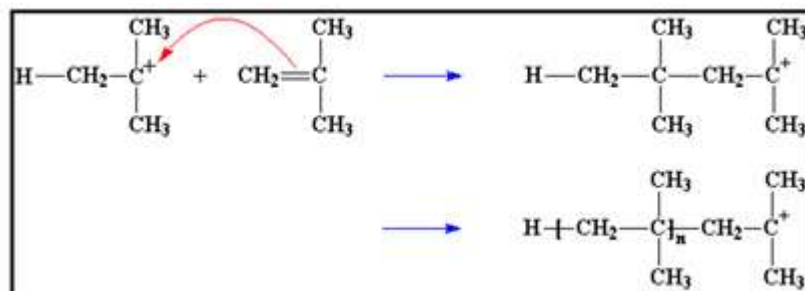
μονομερούς με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που έκανε ο διεγέρτης με το πρώτο μόριο μονομερούς. Και ο μηχανισμός αυτός επαναλαμβάνεται μέχρις ότου σχηματιστεί το επιθυμητό πολυμερές. Στο τέλος της φάση της έναρξης παράγεται ένα καρβοκατιόν.



Σχήμα 2. 35: Έναρξη αντίδρασης πολυμερισμού

➤ ΠΡΟΟΔΟΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Τα παραγόμενα καρβοκατιόντα είναι πολύ ασταθή, διότι το άτομο άνθρακα που περιέχει διαθέτει μόνο 6 ηλεκτρόνια στην εξώτατη στιβάδα του. Συνεπώς, απαιτεί τη συμπλήρωση της εξώτατης στιβάδας με δύο ακόμη ηλεκτρόνια, τα οποία ανευρίσκονται εύκολα στα ζεύγη ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού του μορίου του μονομερούς. Έτσι, το καρβοκατιόν δεσμεύει το ένα ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζοντας απλό δεσμό με το μόριο μονομερούς, ενώ συγχρόνως σχηματίζεται ένα νέο καρβοκατιόν, το οποίο μπορεί να αντιδράσει με άλλο μονομερές και ο κύκλος να επαναληφθεί πολλές φορές μέχρι όπου να παραχθεί μια μακρά πολυμερική αλυσίδα.

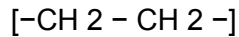


Σχήμα 2. 36: Πρόοδος αντίδρασης κατιοντικού πολυμερισμού

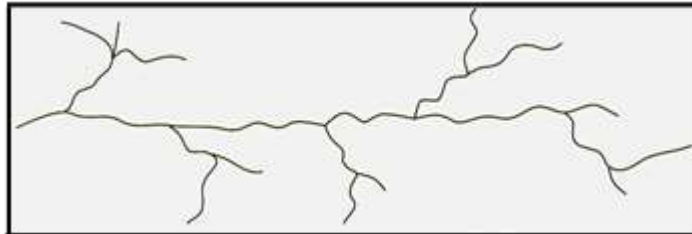
➤ ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Μπορεί να επιτευχθεί με διάφορους τρόπους μεταφοράς τόσο προς το μονομερές, όσο και προς το πολυμερές και προς άλλα μοριακά είδη παρόντα υπό μορφή ακαθαρσιών. Ωστόσο η περαιτέρω ανάλυση του μηχανισμού της εν λόγω αντίδρασης ξεφεύγει από τα όρια της παρούσης διπλωματικής εργασία [19].

2.8.4 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΑΛΥΣΙΔΩΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ-ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΑ



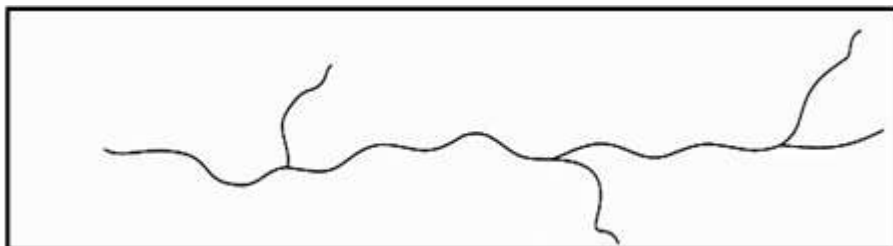
Το πολυαιθυλένιο, το θερμοπλαστικό πολυμερές με το μεγαλύτερο όγκο παραγωγής παγκοσμίως διατίθεται στην αγορά σε μια μεγάλη ποικιλία τύπων, που ο καθένας, εξαιτίας των διαφορετικών ιδιοτήτων, προορίζεται για κάποια άλλη εφαρμογή. Η διαφορετικότητα των διαφόρων πολυαιθυλενίων οφείλεται στο διαφορετικό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



Σχήμα 2. 37: Διακλαδωμένο Πολυαιθυλένιο

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

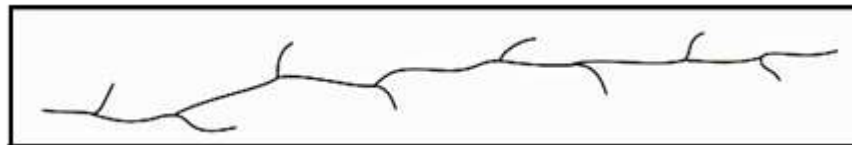
Αργότερα με τη χρήση των καταλυτών Ziegler Natta παρασκευάστηκε PE σε χαμηλή πίεση, γραμμικό και όχι διακλαδωμένο και συνεπώς με μεγαλύτερη πυκνότητα. Το PE αυτό ονομάστηκε πολυαιθυλένιο **χαμηλής πίεσης ή υψηλής πυκνότητας (High Density Polyethylene, HD-PE)**.



Σχήμα 2. 38: Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HD-PE

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

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



Σχήμα 2. 39: Γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας LLD-PE

Οι τρεις παραπάνω τύποι αποτελούν τον κορμό αυτής της μεγάλης ομάδας των πολυμερών. Τέλος αξίζει να αναφερθούμε και στις τρεις κατηγορίες πολυαιθυλενίων στηριζόμενοι στη διάκρισή τους σε γραμμικά, διακλαδωμένα και δικτυωμένα:

- **Τα γραμμικά πολυαιθυλένια** (Linear PE) που διακρίνονται σε:
 1. Πολυαιθυλένια πολύ χαμηλής πυκνότητας
 2. Γραμμικά πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας
 3. Πολυαιθυλένια υψηλής πυκνότητας
 4. Υψηλού μοριακού βάρους, πολυαιθυλένια υψηλής πυκνότητας
 5. Υπερύψηλου μοριακού βάρους πολυαιθυλένια
- **Τα διακλαδωμένα πολυαιθυλένια** (Branched PE) που χωρίζονται σε:
 6. Πολυαιθυλένια χαμηλής πυκνότητας
 7. Συμπολυμερή αιθυλενίου-οξέων
 8. Συμπολυμερή αιθυλενίου-μεθακρυλικού αιθυλεστέρα
 9. Συμπολυμερή αιθυλενίου-οξικού βινυλεστέρα
 10. Συμπολυμερή αιθυλενίου-βινυλικής αλκοόλης
 11. Ιοντομερή

Και τελευταία κατηγορία αποτελούν τα:

- **Δικτυωμένα πολυαιθυλένια** (Crosslinked PE)

σωλήνας που θα παραχθεί από την διεργασία της εκβολής κατά την πραγματοποίηση της διπλωματικής αυτής εργασίας είναι από πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (High Density PE). Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμη η εκτενέστερη αναφορά στο εδάφιο που ακολουθεί στις ιδιότητες του υλικού αυτού [16].

2.8.5 ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (HIGH DENSITY POLYETHYLENE, HD-PE)

Το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας διατίθεται στην αγορά από το 1956, με την ανακάλυψη των καταλυτών Ziegler-Natta. Παράγεται με τρεις διαφορετικές διεργασίες, σε αιώρημα, σε αέρια φάση ή ακόμη και σε διάλυμα.

Το αιθυλένιο εισάγεται στον αντιδραστήρα με το καταλυτικό σύστημα και η εξώθερμη αντίδραση ελέγχεται με την παρουσία κάποιου υδρογονάνθρακα και υδρογόνου με το οποίο επιτυγχάνουμε το επιθυμητό μοριακό βάρος. Δύο κατηγορίες καταλυτών χρησιμοποιούνται συνήθως. Καταλύτες τύπου Philips (οξειδία χρωμίου) ή Z-N. Με τους πρώτους επιτυγχάνεται μεσαία έως ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, ενώ με τους Z-N στενή κατανομή. Το HDPE είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές μη πολικό, υψηλώς κρυσταλλικό, γαλακτώδες στην εμφάνιση με εξαιρετική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Η πυκνότητά του είναι πάνω από 0,940 g/cm³ όμως μπορεί να ρυθμιστεί προς τα κάτω αν προστεθεί μικρή ποσότητα μέχρι 2% συμμονομερούς (α-ολεφίνη). Μορφοποιείται με μια πληθώρα διεργασιών όπως η εξώθηση, τη θερμομόρφωση, η εμφύσηση, η έγχυση, η περιστροφική μορφοποίηση και φυσικά η εκβολή. Από το HDPE παράγονται παντός είδους δοχεία για απορρυπαντικά, ορυκτέλαια και άλλα χημικά, σωλήνες και διάφορα προφίλ, μεγάλα δοχεία, περιέκτες ακόμη και βαρέλια. Συνήθως το μοριακό βάρος του HDPE κυμαίνεται από 40.000-200.000. Όταν αυτό πάρει τιμές 200.000-500.000 τότε μιλάμε για μια ομάδα μέσα στην οικογένεια των πολυαιθυλενίων γνωστών ως υψηλού μοριακού βάρους-υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (High Molecular-High Density Polyethylene, HMW-HDPE). Το PE αυτό κυρίως χρησιμοποιείται σε σωλήνες υψηλής πίεσης. Μια άλλη κατηγορία PE, το Υπερύψηλου μοριακού βάρους PE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene) διαθέτει πολυμερικές αλυσίδες 10-20 φορές μεγαλύτερες από αυτές του HDPE. Οι πολύ μακριές σωλήνες δίνουν ιδιαίτερες ιδιότητες στο πολυμερικό αυτό υλικό όπως, μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, αντοχή στην τριβή κ.α. Το UHMW-PE θερμαινόμενο πάνω από το σημείο τήξης γίνεται διαυγές, δηλαδή τήκεται, αλλά το υλικό δεν ρέει, άρα δεν μορφοποιείται με τις συνήθεις διεργασίες μορφοποίησης όπως εξώθηση, έγχυση κ.α. Σήμερα διατίθεται στην αγορά PE με μοριακό βάρος από 3.000.000-6.000.000. Βρίσκει εφαρμογή σε διάφορα μηχανολογικά εξαρτήματα καθώς επίσης σε σχοινιά για σκάφη και ενισχυτικό πρόσθετο σε σύνθετα υλικά [18].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΔΙΕΛΑΣΗ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΔΙΕΛΑΣΗ

Κατά τη διέλαση (extrusion) το τεμάχιο συμπιέζεται μέσω ενός εμβόλου μέσα σε μεταλλικό θάλαμο, στο άλλο άκρο του οποίου ευρίσκεται κατάλληλα διαμορφωμένη μήτρα, και αναγκάζεται να εξέλθει από το άνοιγμα της μήτρας αποδίδοντας προϊόν με μικρότερη διατομή και μεγαλύτερο μήκος, [41], βλ. Σχήμα. 3.1.

Κατά συνέπεια, το εργαλείο διέλασης περιλαμβάνει:

- το μεταλλικό θάλαμο,
- τη μήτρα,
- το έμβολο και το συμπληρωματικό εξοπλισμό (δακτυλίους συγκράτησης κλπ.).

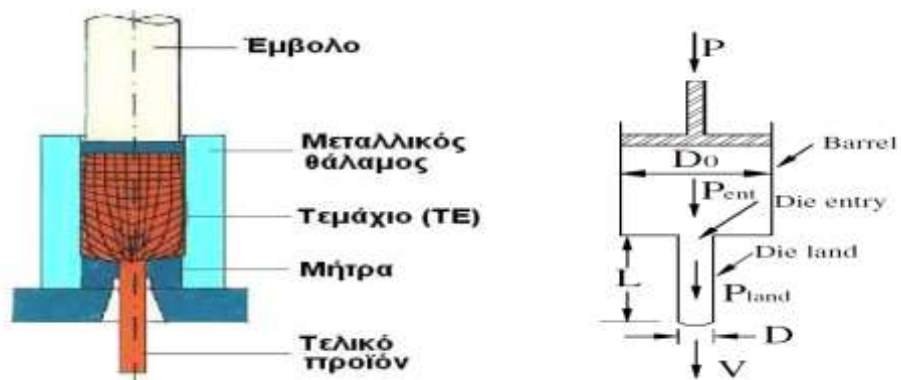
Είναι δυνατόν η διέλαση να πραγματοποιείται εν ψυχρώ (ψυχρή διέλαση) ή εν θερμώ (θερμή διέλαση).

Η χρησιμοποιούμενη εργαλειομηχανή (EM) για την εκτέλεση της διέλασης είναι πρέσα, συνήθως υδραυλική και οριζόντια για τη θερμή διέλαση και κατακόρυφη για την ψυχρή διέλαση.

Οι μέθοδοι διέλασης ταξινομούνται σε 4 κατηγορίες, [42]:

i. Άμεση διέλαση (Direct extrusion)

- Είναι η κλασσική περίπτωση διέλασης.
- Η ροή του υλικού έχει την κατεύθυνση της κίνησης του εμβόλου.
- Το τεμάχιο «γλιστρά» στα τοιχώματα του μεταλλικού θαλάμου κατά τη διάρκεια της κατεργασίας, αναπτύσσοντας ισχυρές δυνάμεις τριβής.
- κατεργασίας, αναπτύσσοντας ισχυρές δυνάμεις τριβής.



Σχήμα 3. 1: Σχηματική αναπαράσταση της άμεσης διέλασης

ii. Έμμεση διέλαση (Indirect extrusion)

Στο μέτωπο του εμβόλου έχει ενσωματωθεί η μήτρα.

iii. Υδροστατική διέλαση (Hydrostatic extrusion)

Ο μεταλλικός θάλαμος πληρούται με υγρό, το οποίο συμπιέζεται από το έμβολο. Η αναπτυσσόμενη υδραυλική πίεση μεταφέρεται ομοιόμορφα στη μπιγέτα, η οποία και διελάσσεται.

iv. Κρουστική διέλαση (Impact extrusion)

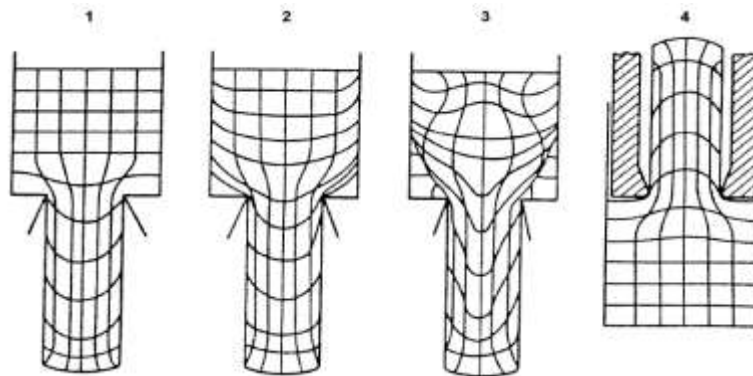
Πρόκειται για μια μορφή έμμεσης διέλασης και εκτελείται με μεγάλη ταχύτητα εμβόλου.

Στην πειραματική διαδικασία, η οποία περιγράφεται στο κεφάλαιο 4, οι δοκιμές εκτελέστηκαν εν ψυχρώ και με την άμεση μέθοδο διέλασης.

3.1.1 Η ΡΟΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΣΤΗ ΔΙΕΛΑΣΗ

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές περιπτώσεις της ροής του υλικού κατά τη διέλαση.

Όπως παρατηρείται με τη χρήση πλεγμάτων σε διαιρετές μπιγέτες, χαρακτηριστική είναι η ανάπτυξη νεκρών ζωνών στην έξοδο, η εμφάνιση των οποίων ευνοείται από τις μεγάλες τριβές.

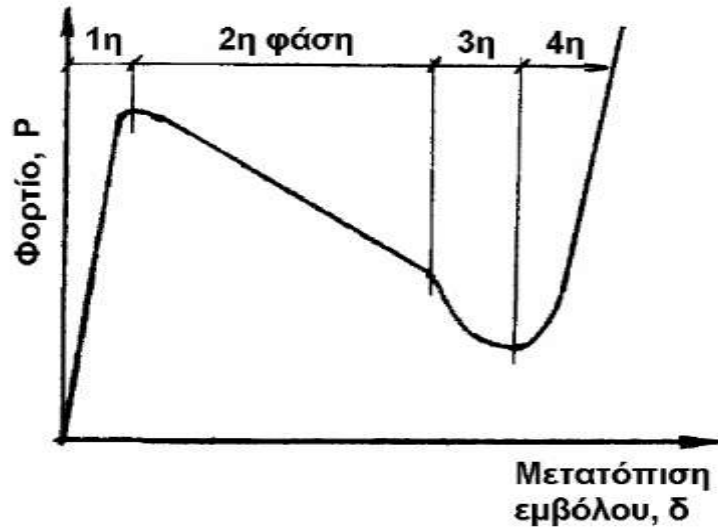


Σχήμα 3. 2: Ροή του υλικού κατά τη διέλαση.

- 1: Χαμηλή τριβή/πολύ καλή λίπανση στα τοιχώματα του θαλάμου,
- 2: Μεγαλύτερη τριβή/ανάπτυξη «νεκρής ζώνης» στην έξοδο της μήτρας,
- 3: Εντόνως μεγάλη τριβή/ανομοιογενής ροή υλικού,
- 4: Ροή υλικού στην έμμεση διέλαση (χαμηλή τριβή).

3.1.2 ΦΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΔΙΕΛΑΣΗΣ

Διακρίνουμε τις ακόλουθες φάσεις μιας άμεσης διέλασης μαζί με την επίδραση καθεμιάς στη διαμόρφωση του φορτίου κατεργασίας (Σχήμα 3.3):



Σχήμα 3. 3: Διάγραμμα φάσεων της διέλασης

Φάση 1: Αρχική ή μεταβατική φάση

- Βαθμιαία πλήρωση του μεταλλικού θαλάμου με το κατεργαζόμενο υλικό ΤΕ.
- Απότομη αύξηση του φορτίου μέχρι μια μέγιστη τιμή, που αντιστοιχεί στην έναρξη εμφάνισης του πρώτου τμήματος προϊόντος στην έξοδο της μήτρας.

Φάση 2: Ευσταθής φάση

- Ομαλή διεξαγωγή της διέλασης με σταθερό ρυθμό.
- Ανάπτυξη νεκρής ζώνης (ακίνητο υλικό) στην έξοδο της μήτρας.
- Μείωση του μήκους της μπιγέτας μέσα στο θάλαμο με συνέπεια τη μείωση της αντίστασης τριβών.

Φάση 3: Φάση αστάθειας

- Όταν το μήκος της μπιγέτας μέσα στο μεταλλικό θάλαμο γίνει πολύ μικρό (το έμβολο πλησιάζει τη νεκρή ζώνη), παρατηρείται τριγμός στο εργαλείο διέλασης και θόρυβος.
- Το φαινόμενο συνοδεύεται με απότομη μείωση του φορτίου μέχρι μια ελάχιστη τιμή.

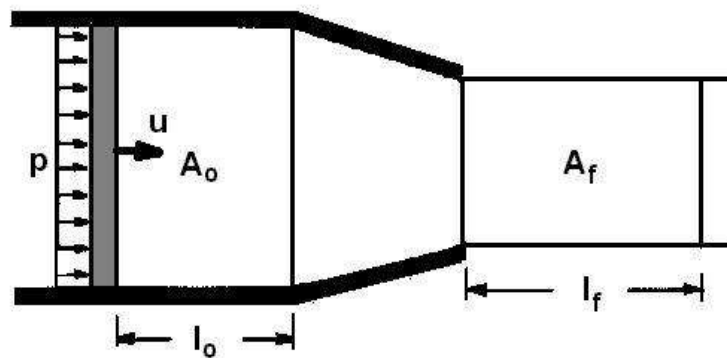
Φάση 4: Ανάπτυξη ελαττώματος

- Κατά τη φάση αυτή σημειώνεται απότομη αύξηση του φορτίου κατεργασίας και συνιστάται η διακοπή της κατεργασίας.

3.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΔΙΕΛΑΣΗΣ

(α) Ομοιογενής παραμόρφωση (απουσία τριβών)

Θεωρούμε τμήμα της κατεργαζόμενης μπιγέτας μήκους l_0 και διατομής A_0 το οποίο όταν μετατραπεί σε τελικό προϊόν έχει διατομή A_f και μήκος l_f (Σχ. 4.4).



Σχήμα 3. 4: Υπολογισμός φορτίου διέλασης

Από την αρχή διατήρησης του όγκου είναι:

$$A_0 \cdot l_0 = A_f \cdot l_f \quad \text{ή} \quad \frac{A_0}{A_f} = \frac{l_f}{l_0}$$

Σημειούμενη παραμόρφωση στην έξοδο της μήτρας: $\bar{\varepsilon} = \ln\left(\frac{A_0}{A_f}\right)$

Ρυθμός έργου εξωτερικού φορτίου: $\dot{W}_e = (\text{φορτίο}) \times (\text{ταχύτητα}) = P \cdot u = (p \cdot A_0) u$

Ρυθμός πλαστικού έργου: $\dot{W}_i = (\text{ειδικό πλαστικό έργο}) \times (\text{κατεργαζόμενο όγκο ανά μονάδα}$

$$\text{χρόνου}) = \left(\int_0^{\bar{\varepsilon}} \sigma \cdot d\varepsilon \right) \cdot (A_0 \cdot u)$$

Αν εισάγουμε το μέσο όριο διαρροής $\bar{Y} = \frac{\int_0^{\bar{\varepsilon}} \sigma \cdot d\varepsilon}{\bar{\varepsilon}}$, από την εξίσωση των δύο έργων παίρνουμε μετά την εκτέλεση των πράξεων την ακόλουθη σχέση για την πίεση εμβόλου p

$$p = \bar{Y} \cdot \ln \left(\frac{A_0}{A_f} \right) = \bar{Y} \cdot \ln R_e$$

Όπου $R_e = \frac{A_0}{A_f}$ ο λόγος διέλασης.

(β) Ανομοιογενής παραμόρφωση

Χρησιμοποιείται η γενική σχέση: $p = c \cdot \bar{Y} \cdot \ln \left(\frac{A_0}{A_f} \right) = c \cdot \bar{Y} \cdot \ln R_e$

όπου $c = 1.67-3.3$ ο συντελεστής ανομοιογένειας που υπολογίζεται εμπειρικά για συγκεκριμένες συνθήκες διέλασης.

Ισχύει επίσης και η ημιεμπειρική σχέση του Johnson που δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις.

$$p = \bar{Y} \cdot \left[0.8 + 1.5 \cdot \ln \left(\frac{A_0}{A_f} \right) \right] = \bar{Y} \cdot [0.8 + 1.5 \ln R_e]$$

3.3 ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ

Θερμή διέλαση

- Παράγοντες που επηρεάζουν το φορτίο διέλασης είναι:
 - 1) ο τύπος διέλασης (άμεση ή έμμεση)
 - 2) ο λόγος διέλασης R_e
 - 3) η θερμοκρασία διέλασης
 - 4) η ταχύτητα παραμόρφωσης
 - 5) οι συνθήκες τριβής στις τριβόμενες επιφάνειες.

- Τα φορτία άμεσης διέλασης είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα της έμμεσης διέλασης διότι στην τελευταία οι τριβές είναι πολύ μικρότερες. Άρα, στη φάση ευστάθειας το φορτίο δεν αναμένεται να έχει σοβαρή μείωση κατά την έμμεση διέλαση.
- Η ταχύτητα εξόδου του τελικού προϊόντος ισούται με το γινόμενο $u \cdot R_e$ όπως προκύπτει από τη εξίσωση συνεχείας, οπότε για μεγάλους λόγους διέλασης μπορεί σημειωθούν μεγάλες ταχύτητες ολίσθησης στην έξοδο της μήτρας.
Ομοίως, όπως προκύπτει από την εξ. (5), η πίεση του εμβόλου είναι ευθέως ανάλογη του $\ln R_e$.
- Οι μεγάλες θερμοκρασίες κατεργασίας μειώνουν την τάση ροής ή την αντίσταση σε παραμόρφωση του υλικού TE.
Οι υψηλές θερμοκρασίες εισάγουν προβλήματα οξειδωσης του κατεργαζόμενου υλικού και του εργαλείου διέλασης, εξασθένησης (softening) των υλικών μήτρας, θαλάμου, εμβόλου και διάσπασης του χρησιμοποιούμενου λιπαντικού.
Η θερμοκρασία κατεργασίας πρέπει να είναι η ελάχιστη δυνατή, η οποία θα εξασφαλίζει επαρκή πλαστικότητα στο υλικό TE και δεν θα προκαλεί θερμική συστολή.
Σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται στις σχετικά μεγάλες μειώσεις της διατομής (έργο παραμόρφωσης), οπότε στον υπολογισμό της βέλτιστης θερμοκρασίας πρέπει να λαμβάνεται υπόψη αυτή η θερμοκρασιακή μεταβολή για να μην φθάσει το υλικό κοντά στο σημείο τήξης του ή στην περιοχή που λαμβάνει χώρα θερμική συστολή.
- Αύξηση της ταχύτητας εμβόλου προκαλεί αύξηση της πίεσης εμβόλου, διότι το υλικό TE συμπεριφέρεται ως πιο κρατυνόμενο.
Στις χαμηλές ταχύτητες παρατηρείται ταχύτερη απόψυξη της μπιγέτας. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η σκλήρυνση του υλικού και η βαθμιαία αύξηση του φορτίου διέλασης με τη διαδρομή του εμβόλου. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία του TE, τόσο πιο έντονη είναι η επίδραση της χαμηλής ταχύτητας στην απόψυξη του TE.
Άρα, όπου απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες θα εφαρμόζονται σχετικά μεγάλες ταχύτητες εμβόλου.

Ψυχρή διέλαση

- Λόγω της κράτυνσης του υλικού TE που σημειώνεται σε κάθε ψυχρή κατεργασία, τα φορτία κατεργασίας είναι σχετικά υψηλά. Γι' αυτό πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην κατασκευή των διαφόρων μερών του EP διέλασης από απόψεως υλικών κατασκευής και αντοχής.
- Προσοχή πρέπει να δίνεται στη ακριβή οδήγηση του εμβόλου προς αποφυγή λυγισμού ή θραύσης του. Για το λόγο αυτό προτιμούνται οι κατακόρυφες πρέσες.

Παρατηρείται σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας της τάξης των 500-600°C, λόγω της πρόσδοσης πλαστικού έργου.

3.4 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΔΥΣΧΕΡΙΑΣ

Για την αξιολόγηση του βαθμού δυσκολίας που εισάγει μια μήτρα στη διεξαγωγή της διέλασης χρησιμοποιούνται οι παράμετροι:

$\Delta 1 = (\text{περίμετρος διατομής προϊόντος}) / (\text{περίμετρος μπιγέτας ισοδύναμης κυκλικής διατομής})$

$\Delta 2 = (\text{περίμετρος διατομής προϊόντος}) / (\text{βάρος ανά μονάδα μήκους})$

$\Delta 3 = (\text{διάμετρος περιγεγραμμένου κύκλου}) / (\text{ελάχιστο πάχος διατομής})$

Η φυσική ερμηνεία αυτών των συντελεστών είναι η εξής:

- Αυξανόμενη της περιμέτρου της διατομής και των λεπτομερειών της (εσοχές, εξοχές) (συνδυασμός των $\Delta 1$ και $\Delta 2$), αυξάνεται η δυσκολία διέλασης.
- Αυξανόμενου του βάρους ανά μονάδα μήκους (μεγάλες διατομές), μειώνεται η δυσχέρεια διέλασης (δείκτης $\Delta 2$).
- Αυξανόμενου του βάρους αυξάνεται η ευκολία διέλασης (δείκτης $\Delta 3$).

3.5 ΔΙΕΛΑΣΗ ΕΜΒΟΛΟΥ

Μια πολύ απλή μέθοδος για την παραγωγή μιάς ράβδου από ένα θερμοπλαστικό όπως το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο είναι να ασκήσουμε πίεση σε πιστόνι που ωθεί ένα ισοτροπικό έμβολο (plug) του πολυμερούς μέσα από μια μήτρα μείωσης διατομής, δηλαδή απλούστερα μια κωνική διατομή. Οι πρώτες αναφορές για την εφαρμογή αυτής της τεχνικής σε πολυμερή προήλθε από Takayanagi και τους συνεργάτες του [43] στην Ιαπωνία, αλλά έχει επίσης χρησιμοποιηθεί εκτενώς από τον Porter και τους συνεργάτες του [44] στις ΗΠΑ, σε ορισμένες περιπτώσεις με θεαματικά αποτελέσματα σε όσον αφορά την υψηλή ακαμψία και την αντοχή των ραβδών. Όπως και στην περίπτωση της αντοχής σε εφελκυσμό (tensile drawing) η παραμόρφωση είναι μεγαλύτερη σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (~100 ° C για πολυαιθυλένιο) και υπάρχει μια παρόμοια σχέση μεταξύ του μέτρου ελαστικότητας και λόγου παραμόρφωσης (strain rate) με αυτή που παρατηρήθηκε για την αντοχή σε εφελκυσμό (tensile drawing).

Όσον αφορά τους λόγους παραμόρφωσης (strain rate) και το μέτρο του Young για την εξαγόμενη ράβδο, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από Takayanagi και τους συναδέλφους του για το πολυαιθυλένιο ήταν ενδιαφέροντα αλλά όχι εξαιρετικά, με το μέτρο του Young στα 10GPa που λαμβάνονται για έναν λόγο παραμόρφωσης (strain rate) των 16, και ένα πολύ υψηλό βαθμό προσανατολισμού κρυστάλλων.

Η ομάδα Takayanagi ανέλαβε επίσης μια ποσοτική ανάλυση των μηχανισμών της διαδικασίας [43] μετά την κλασική Hoffman-Sachs ανάλυση τού λόφου τριβής [45], που είχε προταθεί αρχικά για τα μέταλλα, η οποία θέτει την εξίσωση ισορροπίας της πίεσης για την παραμόρφωση ενός κομματιού υλικού σε κωνική μήτρα. Η ανάλυση έλαβε υπόψη την καταπόνηση (strain hardening), χρησιμοποιώντας μια εμπειρική σχέση ανάμεσα στην πραγματική πίεση σ και την πλαστική παραμόρφωση ϵ όπου

$$\log\left(\frac{\sigma}{\sigma^*}\right)\log\left(\frac{\epsilon}{\epsilon^*}\right) = -c^*$$

Όπου σ^* , ϵ^* , c^* σταθερά.

Αυτή η θεωρία δεν μοντελοποιεί με ακρίβεια την πολύ μεγάλη αύξηση της πίεσης για τα υψηλά ποσοστά διέλασης, διότι δεν λαμβάνει υπόψη τις σημαντικές επιδράσεις του συντελεστή παραμόρφωσης-πίεσης στην ροή πίεσης (flow stress).

Η ομάδα Porter επικεντρώθηκε σχεδόν εξ ολοκλήρου στην παραγωγή υψηλών προσανατολισμένων πολυμερών. Στα πρώτα πειράματα με πολυαιθυλένιο [46] η διέλαση εμβόλου μετρήθηκε μέσω σωληναρίου μέτρησης ρευστότητας, έτσι ώστε το πολυμερές να λιώνει στην είσοδο της μήτρας. Το πολυμερές προσανατολίστηκε στην μήτρα επίσης κρυσταλλοποιήθηκε, και πολύ λεπτές δέσμες από ιδιαίτερα προσανατολισμένο πολυαιθυλένιο παρήχθησαν. Αν και υλικό με συγκριτικά χαμηλό συνολικό μέτρο ελαστικότητας μόνο των 6,6 GPa (σε 110Hz) έχει ληφθεί, οι DSC μετρήσεις έδειξαν υψηλό λιωμένο συστατικό που θα μπορούσε να αποδοθεί σε εκτεταμένη αλυσίδα υλικού. Το έργο αυτό του Southern και Porter [46] επαναλήφθηκε αργότερα από τον Keller και τους συναδέλφους του [47], ο οποίος έδειξε ότι ήταν δυνατό να βρεθούν βέλτιστες συνθήκες, όπου ένα πολύ προσανατολισμένο έμβολο του πολυαιθυλενίου θα μπορούσε να επιτευχθεί με έναν μέτρο ελαστικότητας των 70GPa. Ήταν σαφές ότι σε αυτά τα πειράματα το λιωμένο πολυμερές εισήλθε στην μήτρα κάτω από υψηλή πίεση και όπως το πολυμερές ψυχόταν από τη λειωμένη κατάσταση σχημάτιζε μια μοναδική δομή από σύμπλεξη ελασμάτων, η οποία αποκαλύφθηκε χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Το πάχος του ελάσματος βρέθηκε να είναι περίπου 300 Å, σύμφωνα με ένα πολύ συνεπή πρότυπο SAXS δύο σημείων και ένα συγκριτικά χαμηλό σημείο τήξης. Προτάθηκε ότι το υψηλό μέτρο του Young ήταν συνεπής με μια παράλληλη δομή ελασμάτων όπου η παραμόρφωση των άμορφων περιοχών είναι περιορισμένη από ελασματοποιημένες επιφάνειες, ανάλογα με τους περιορισμούς που επιβάλλονται στα λεπτά ελαστικά φύλλα, όπου τα φύλλα από χάλυβα πλαστικοποιούνται με λεπτές στρώσεις ενός ασυμπίεστου ελαστικού.

Στην περαιτέρω εργασία, ο Porter και οι συνεργάτες του [48] εφευρέσαν μια νέα παραλλαγή της διέλασης έμβολου, όπου ένα φύλλο από πολυμερές εφελκύζεται μεταξύ διαιρετών μπιγέτων που αποτελούνται από δύο ημικυλίνδρους ενός δευτέρου πολυμερούς. Φαίνεται να υπάρχουν δύο πλεονεκτήματα της διαδικασίας διέλασης (die drawing) από αυτήν την τεχνική διέλασης. Πρώτον, διαπιστώθηκε ότι πολύ ταχύτεροι ρυθμοί διέλασης θα μπορούσαν να επιτευχθούν. Για παράδειγμα, στα πρώτα πειράματα διέλασης πολυαιθυλενίου ποσοστά των 10cm/min προέκυψαν για τον λόγο εφελκυσμού (draw ratios) των 30 με μέτρο του Young 30GPa. Δεύτερον, η τεχνική της διέλασης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την απόκτηση πολύ υψηλότερου λόγου εφελκυσμού (draw ratio) για πολυμερικά υλικά που δεν είναι εύκολο να παραμορφωθούν, όπως εξαιρετικά υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο, διάλυμα αναπτυσσομένων στρωμάτων πολυαιθυλενίου και άμορφων πολυμερών (solution grown mats of PE and amorphous polymers).

Η τεχνική διέλασης δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι μια πρακτική μηχανική μέθοδο για την παραγωγή υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής προσανατολισμένων

πολυμερών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον Porter και τους συνεργάτες του είναι, όμως, τόσο αξιοσημείωτα που καμία μέτρηση της στερεάς φάσης διέλασης δεν θα ήταν ολοκληρωμένη χωρίς μια περίληψη του τι επιτεύχθηκε κατά την διάρκεια του πειράματος.

Στην περίπτωση του πολυαιθυλενίου, τα υψηλότερα μέτρα προέκυψαν από μια διαδικασία δύο σταδίων [49], όπου διάλυμα με αναπτυσσόμενα στρώματα υπερυψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλενίου (solution grown mats of ultra high molecular weight PE) (Hizex 240 εκατ., $MV = 2 \times 10^6$) πρώτα εξήχθηκε (co-extruded) από δύο διαιρετές μπιγέτες με χαμηλότερο μοριακό βάρος πολυαιθυλενίου ($M_w = 6.7 \times 10^4$), και στη συνέχεια, εισήχθει (drawn) σε μία συμβατική τεχνική εφελκυσμού (tensile drawing). Μια ακραία τιμή των 250 για τον λόγο αντοχής εφελκυσμού (tensile draw ratio) επιτεύχθηκε με εφελκυσμό (drawing) σε έναν λόγο διέλασης (extrusion draw ratio) των 6 δειγμάτων στους 115°C . Ένα μέτρο ελαστικότητας (tensile modulus) των 222GPa είχε αναφερθεί, το οποίο πλησιάζει το εύρος των τιμών των 240-320GPa που αναφέρθηκαν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς και τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την X-ray κρυσταλλική παραμόρφωση (crystal strain) και τις μετρήσεις διάθλασης νετρονίων. Αντίστοιχα υψηλές τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό (tensile strength) (μέχρι 6GPa) ελήφθησαν επίσης.

Ο Porter και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν επίσης τα δύο στάδια εφελκυσμού (drawing) (διέλαση ακολουθούμενη από εφελκυσμό (tensile drawing)) με επιτυχία για PE αντιδραστήρες σκόνης, αποκτώντας μέτρο ελαστικότητας (tensile modulus) 130 GPa για έναν συνολικό λόγο εφελκυσμού (draw ratio) των 85. Άλλα πολυμερή είχαν εντυπωσιακά αποτελέσματα περιλαμβάνοντας πολυπροπυλένιο [50], και πολυτετράφθορο αιθυλενίου (PTFE) [51]. Στην περίπτωση του PTFE, υπερυψηλού μοριακού βάρους πολυμερές Mn-107 εξήχθηκε πρώτα (co-extruded) και, στη συνέχεια εφελκυστική (drawn) γρήγορα πάνω από έναν θερμαινόμενο μεταλλικό κύλινδρο σε έναν πολύ υψηλό λόγο εφελκυσμού (draw ratio) σε θερμοκρασία λίγο πάνω από το σημείο τήξης του πολυμερούς. Σε έναν μέγιστο συνολικό λόγο εφελκυσμού (draw ratio) των 140, τα μέτρα ελαστικότητας (tensile modulus) και αντοχής παίρνουν τιμές 82GPa και των 1,2 GPa αντίστοιχα για 24°C . Το μέτρο ελαστικότητας αντιστοιχεί σε 55% του μέτρου κρυσταλλικότητας (crystal modulus) των 158 GPa που λαμβάνεται από τις X-ray μετρήσεις παραμορφώσεων.

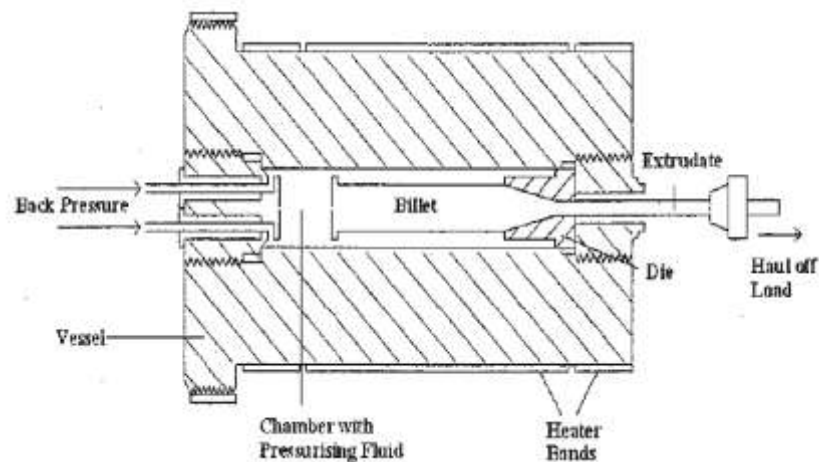
Άλλα πολυμερή ήταν επιτυχώς εφελκυσμένα (drawn) χρησιμοποιώντας την τεχνική διέλασης στην στερεά κατάσταση, παρόλο που οι απόλυτες τιμές του μέτρου ελαστικότητας και αντοχής δεν ήταν εξαιρετικές. Αυτές περιλάμβαναν πολυστερίνη [52], τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (ξεκινώντας με άμορφο PET [53] και κρυσταλλικά PET [54]). Πολυ (4-μεθυλοΠεντένιο 1) [55] νάυλον 6 και 11 πλαστικοποιημένες με άνυδρη αμμωνίας [56], και πολυ (1-Βουτένιο) [57].

3.6 ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΔΙΕΛΑΣΗ

3.6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνική διέλαση εμβόλου, έχει δύο βασικούς περιορισμούς. Πρώτον, υπάρχει μεγάλη τριβή μεταξύ πολυμερούς και της μεταλλικής μήτρας, η οποία συνεχίζει να ισχυρεί στην περίπτωση τις διαιρετές μπιγιέτες διέλασης, και περιορίζει τη διαδικασία σε πολύ χαμηλό λόγο διέλασης. Πολλά από τα εντυπωσιακά αποτελέσματα του Porter προέκυψαν στις περιπτώσεις όπου χριάστηκαν αρκετά λεπτά ή ακόμα και ώρες για την εξώθηση λίγων χιλιοστών του προϊόντος. Δεύτερον, αυτή η υψηλή τριβή μπορεί να προκαλέσει μια σημαντική μεταβολή στην δομή σε όλη την εξαγώμενη τομή, όπως φαίνεται από Farrell και Keller [58], λόγω της πολύ υψηλής παραμόρφωσης του πολυμερούς γύρο από την μήτρα.

Σε υδροστατική διέλαση, το έμβολο αντικαθίσταται από υγρό υπό υψηλή πίεση, και η μπιγιέτα είναι μακριά από τα τοιχώματα του δοχείου πίεσης. Ένα σχηματικό διάγραμμα μιας τυπικής πειραματικής διάταξης φαίνεται στο Σχήμα 3.5. το υγρό μετάδοσης πίεσης (συνήθως καστορέλαιο) ενεργεί ως λιπαντικό μεταξύ πολυμερούς και των τοιχομάτων της μήτρας, έτσι ώστε η παραμόρφωση στην περίπτωση της κωνικής μπιγιέτας είναι ουσιαστικά χωρίς σφάλματα (plug flow) (δηλ. τα Επίπεδα τμήματα παραμένουν επίπεδα και η παραμόρφωση είναι από μία καθαρή ομοιογενή καταπόνηση (strain), ταυτόσημη με εφελκυσμό (tensile drawing) ελεύθερης επιφάνειας. Οι προκύπτουσες εξαγώμενες είναι επομένως ομοιόμορφα προσανατολισμένες σε όλη την τομή με πολύ καλή προσέγγιση. Ο εφελκυσμός φαίνεται στο Σχήμα 3.5 πρέπει να είναι πολύ μικρό, για να εξασφαλίσει ότι θα παραχθούν ευθείες εξαγώμενες, και να παρέχει επιπλέον έλεγχο στην διαδικασία διέλασης.



Σχήμα 3. 5: Συσκευή για την υδροστατική διέλαση πολυμερών

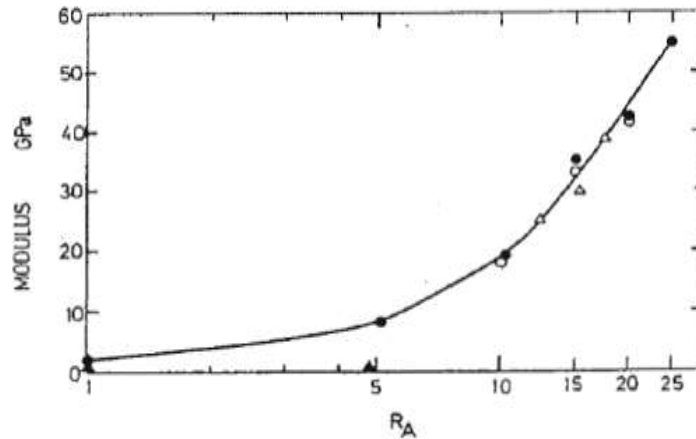
Τα πρώτα αποτελέσματα υδροστατικής διέλασης που είχαν ενδιαφέρον όσον αφορά την ενίσχυση των ιδιοτήτων του πολυμερούς, προέρχονται από την ομάδα ICI στο Εργαστήριο πετροχημικών και Πολυμερών στο Runcorn, Cheshire. Williams [62] ανέφερε ότι ράβδοι πολυπροπυλενίου θα μπορούσαν να παραχθούν σε θερμοκρασία δωματιού με μέτρο του Young των 16GPa. Το 1972 Gibson και Ward, οι οποίοι εργαζόντουσαν στα γραφεία της ICI, μετέφεραν τον εξοπλισμό στο Πανεπιστήμιο του Leeds και σε συνεργασία με τον Cole και Parsons [63], παρήγαγαν ράβδους πολυαιθυλενίου με πολύ μεγάλο βαθμό προσανατολισμού σε θερμοκρασία δωματιού με μέτρο του Young των 60 GPa. Η έρευνα συνεχίστηκε παράλληλα με τις σχετικές προσπάθειες για την παραγωγή υψηλού μέτρου ινών πολυαιθυλενίου με εφελκυσμό (tensile drawing).

Πολλές από τις κατευθυνόμενες γραμμές που καταρτίστηκαν για την επιτυχή παραγωγή του υψηλού μέτρου πολυαιθυλενίου λωρίδων (tapes) και ινών αμέσως έδειξαν να είναι σχετικές με την υδροστατική διέλαση. Πρώτον, ήταν σαφές ότι το μέτρο του εξαγόμενου σχετίζεται κυρίως με το πραγματικό λόγο διέλασης R_A , βάση το λόγο της αρχικής και της τελικής μπιγιέτας διατομής (υποθέτοντας ότι η παραμόρφωση εμφανίζεται σε σταθερό όγκο). Αυτή η παράμετρος είναι ισοδύναμη με τον λόγο εφελκυσμού (draw ratio) του εφελκυσμού (tensile drawing), αλλά μπορεί να μη είναι ακριβώς ίδια με το ονομαστικό λόγο διέλασης R_N , ο λόγος της διατομής της μπιγιέτας με εκείνη της μήτρας στην έξοδο. Γενικά, υπάρχει πολύ λίγο φούσκωμα της μήτρας σε υδροστατική διέλαση ώστε $R_A \approx R_N$ για όλα, εκτός από τις χαμηλότερες τιμές παραμόρφωσης, όπου κάποια ανάκαμψη από την επιβεβλημένη παραμόρφωση μπορεί να συμβεί.

Δεύτερον, μεν η υδροστατική διέλαση δε ο εφελκυσμός περιορίζονται από τη συμπεριφορά καταπόνησης (strain hardening) του πολυμερούς, εξ ολοκλήρου και η σημασία της χημικής σύνθεσης του πολυμερούς, το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακού βάρους, η αρχική μορφολογία μπιγιέτας, κλπ. Ο Ward και οι συναδέλφοι του [64] πρότειναν ότι η συμπεριφορά της υδροστατικής διέλασης θα μπορούσε να γίνει κατανοητή μέσω δύο βασικών αρχών. Πρώτον, οι ιδιότητες των εξαγόμενων καθορίζονται από τη συνολική επιβεβλημένη πλαστική παραμόρφωση δηλαδή ο λόγος διέλασης, για μια δεδομένη αρχική ισοτροπική μπιγιέτα όπου η χημική σύνθεση και η αρχική μορφολογία έχουν καθοριστεί. Δεύτερον, η συμπεριφορά όσον αφορά την επεξεργασία των παραγόντων, όπως η πίεση διέλασης και ο ρυθμός διέλασης καθορίζονται από μια μηχανική καταστατική εξίσωση, η καμπύλη πραγματικής πίεσης-παραμόρφωσης (stress-strain), η οποία είναι συνάρτηση του συντελεστή παραμόρφωσης (strain rate), της θερμοκρασίας και της πίεσης (για μια δεδομένη αρχική ισοτροπική μπιγιέτα).

Η πρώτη αρχή είναι ανάλογη με εκείνη που καθορίζεται για τον εφελκυσμό, όπου το μέτρο των εφελκυσμένων πολυμερών (drawn polymer) αποδείχθηκε να σχετίζεται με τον λόγο εφελκυσμού (draw ratio). Το σχήμα 3.6 δείχνει τα αποτελέσματα για το μέτρο του Young για μια

σειρά εξαγόμενου πολυαιθυλενίου [65]. Περιέργως ίσως υπάρχει μια μοναδική σχέση μεταξύ μέτρου και λόγου εφελκυσμού ανεξάρτητα από την συμπερίληψη των πολυμερών με πολύ διαφορετικό μοριακό βάρος.



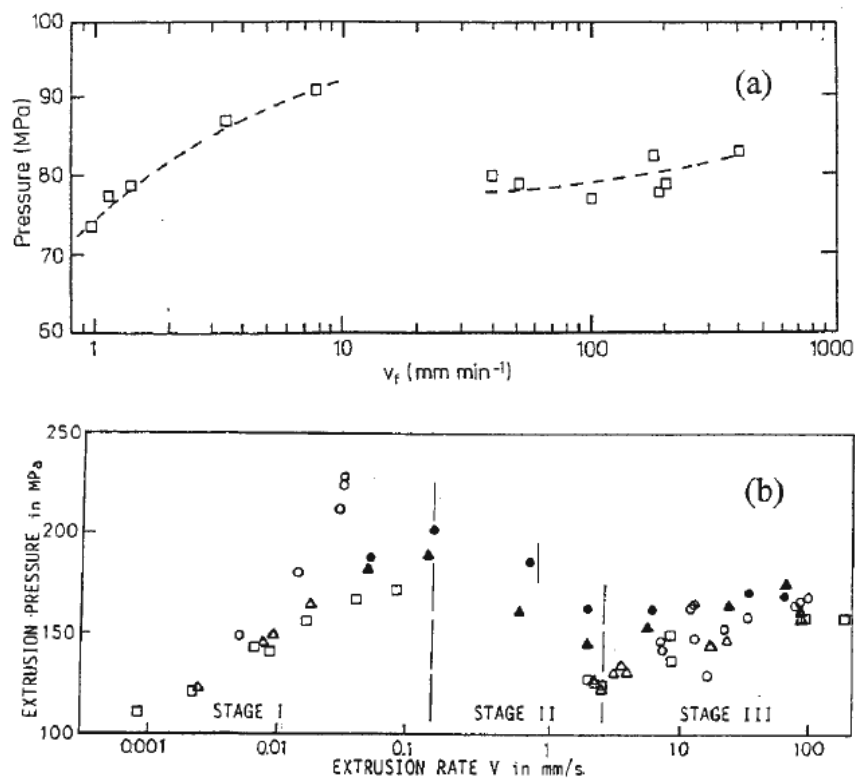
Σχήμα 3. 6: Αξονικό μέτρο του Young (10s κάμψη ερπυσμού σε 20 ° C) 2,5 mm εξαγόμενες LPE: ▲ HGUR, • R50, ◦R25, ΔR.140 (Κωδ. 23). © John Wiley & Sons. Αναδημοσίευση με άδεια.

Επίσης, είχε όμως αποδείξει ότι το υπερυψηλό μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο δεν συμφωνεί με αυτή την μοναδική σχέση. Οι διαφορές έχουν αποδοθεί σε σημαντικές διαρθρωτικές διαφορές μεταξύ του υπερυψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο και του χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερούς, που αφορούν έναν πολύ χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας. Για το χαμηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο, δομικές μελέτες κυρίως από WAXS και SAXS, έδειξαν ότι οι δομές της υδροστατικής διέλασης υλικών είναι πολύ παρόμοια με εκείνες που επιτυγχάνονται με εφελκυσμό (tensile strain). Οι σχέσεις μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων είναι επομένως ανάλογες με εκείνες του υψηλού λόγου εφελκυσμού ινών και λωρίδων.

3.6.2 ΥΔΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΔΙΕΛΑΣΗ ΩΣ ΠΙΘΑΝΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥ

Υδροστατική διέλαση έχει δύο σημαντικούς περιορισμούς όσον αφορά την ανάπτυξη μιας οικονομικά αποδοτικής διαδικασίας για προσανατολισμένα πολυμερή. Πρώτον, είναι μια παρτίδα διαδικασία, έτσι ώστε οι συντελεστές παραγωγής έχουν μειωθεί πολύ σε σχέση με αυτές για συνεχείς διεργασίες, όπως ο εφελκυσμός ή η διέλαση. Δεύτερον, η ανάλυση των μηχανισμών της υδροστατικής διεργασία διέλασης δείχνει ότι σε ισόθερμες συνθήκες υλικό μικρού διαμέτρου

μπορεί να παραχθεί μόνο με πολύ αργούς ρυθμούς (ρυθμούς $\sim 1 \text{ cm / min}$), αν σημαντικοί λόγοι εφελκυσμού πρέπει να λαμβάνονται. Για τα μη κυκλικά τμήματα, όπως I-δοκός τμήματα ή σωλήνες, οι συνθήκες επεξεργασίας είναι λιγότερο ευνοϊκές από ό,τι για κυκλικούς ράβδους, λόγω των υψηλότερων συντελεστών παραμόρφωσης στη ζώνη παραμόρφωσης και αυξημένης τριβής μήτρας. Υπάρχουν, ωστόσο, δύο πιθανά πλεονεκτήματα για υδροστατική διέλαση μεγάλης κλίμακας σε υψηλότερα ποσοστά διέλασης. Πρώτον, για ένα δεδομένο συντελεστή παραμόρφωσης, η ταχύτητα εξόδου είναι ανάλογη με τη διάμετρο εξωτερικής μήτρας. Δεύτερον, όπως προκύπτει από Hore και Parsons [66], σταθερή υδροστατική διέλαση μπορεί να επιτευχθεί με ρυθμούς $\sim 50 \text{ cm/min}$ σε ένα αδιαβατικό σύστημα, διότι η πίεση διέλασης μειώνεται σημαντικά με την αδιαβατική θέρμανση της μπιγιέτας διέλασης. Παρόμοια αποτελέσματα επιτεύχθηκαν από τον Inoue και τους συνεργάτες του [67]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον Hore και Parsons και από Inoue φαίνεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3. 7: (α) πίεση Διέλασης έναντι ταχύτητα εξώθησης για πολυαιθυλένιο - μεγάλη κλίμακα R40 εξώθηση πολυαιθυλενίου (TN = 90 ° C, με διάμετρο προϊόντος 15,5 χιλιοστά). I.M. Ward, Adv.Polym.Sci. 70, 1 (1985). © Springer - Verlag. Αναδημοσίευση από την άδεια. (β) Σχέση μεταξύ της πίεσης διέλασης και του ρυθμού διέλασης για την υδροστατική διέλαση και την διέλαση εμβόλου του LPE με $R_N = 7$ σε θερμοκρασία δωματίου. Υδροστατική Διέλαση: ο χαλύβδινη μήτρα, Δ πολυκαρβονική μήτρα, □ νάιλον μήτρα. Διέλαση εμβόλου: • χαλύβδινη μήτρα, ▲ πολυανθρακική μήτρα (Κωδ. 32). © Chapman & Hall. Αναδημοσίευση από την άδεια.

3.7 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΕΛΑΣΗΣ

3.7.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΗΣ ΑΜΕΣΗΣ ΔΙΕΛΑΣΗΣ ΕΜΒΟΛΟΥ

Η μηχανική της άμεσης **διέλασης εμβόλου** έχει μελετηθεί από τον Ward και τους συναδέλφους του [68,69] σε δύο εκδόσεις. Η προσέγγιση ήταν να συνδυάσει τέσσερα στοιχεία σε μια συνολική ανάλυση.

(1) Η ανάλυση του λόφου τριβής του Hoffman και του Sachs [70] για τη διέλαση των μετάλλων.

(2) Η ανάλυση Avitzur [71] για το λόγο παραμόρφωσης πεδίου στη μήτρα.

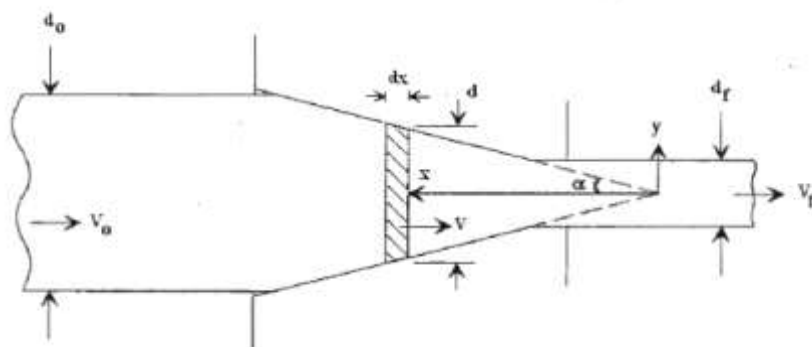
(3) Η εξάρτηση της ροής πίεσης από την πλαστική παραμόρφωση, την παραμόρφωση και τον ρυθμό της με βάση τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν απ'τα Leeds εργαστήρια.

(4) Η εξάρτηση της ροής πίεσης από το φορτίο.

Η ανάλυση ξεκινά θεωρώντας ισορροπία ισχύος σε ένα λεπτό στοιχείο με παράλληλες πλευρές στη ζώνη παραμόρφωσης μίας κωνικής μήτρας (Σχήμα 3.8) που δίνεται από

$$\frac{d\sigma_x}{d\varepsilon} = \sigma_x - \sigma_y (1 + \mu \cot \alpha) \quad 3.1$$

όπου σ_x , και σ_y είναι οι τάσεις παράλληλες και κάθετες αντίστοιχα προς την κατεύθυνση διέλασης, ε είναι η παραμόρφωση, μ είναι ο συντελεστής τριβής μπιγιέτας-μήτρας και α είναι η ημι-γωνία της μήτρας.



Σχήμα 3. 8: σύστημα Συντεταγμένων που χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της ζώνης παραμόρφωσης σε κωνική μήτρα διέλασης.

σ_x και σ_y συνδέονται με την απόδοση παραγωγής ή με τα κριτήρια της ροής πίεσης. Η αποδοχή ότι η ροή πίεσης σ_f εξαρτάται από την πλαστική παραμόρφωση ε (καταπόνηση) (strain hardening), τον λόγο παραμόρφωσης $\dot{\varepsilon}$ και το φορτίο P , έχουμε

$$\sigma_x - \sigma_y = \sigma_f \left(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, P \right) \quad 3.2$$

Η επίδραση του φορτίου μπορεί να θεωρηθεί είτε ως μια γραμμική, πρόσθετη πίεση επίδρασης όπου

$$\sigma_x - \sigma_y = \sigma_f \left(\varepsilon, \dot{\varepsilon} \right) + \gamma' P \quad 3.3$$

όπου γ' είναι ένας συντελεστής πίεσης, ή πιο βολικά σύμφωνα με το κριτήριο απόδοσης του Coulomb, όπου

$$\sigma_x - \sigma_y = \sigma_f \left(\varepsilon, \dot{\varepsilon} \right) + \gamma' \sigma_y \quad 3.4$$

και η επίδραση της πίεσης αντιπροσωπεύεται από την επίδραση της αξονικής πίεσης σ_y . Η εξίσωση (3.1) μπορεί πλέον να γραφτεί ως

$$\frac{d\sigma_x}{d\varepsilon} = \sigma_x - \left[\frac{\left(\sigma_x - \sigma_f \left(\varepsilon, \dot{\varepsilon} \right) \right)}{1 + \gamma'} \right] (1 + \mu \cot \alpha) \quad 3.5$$

Υπάρχουν καλές πειραματικές αποδείξεις από την παρατήρηση της παραμόρφωσης των διαίρετων μπιγιέτων, όπου παρατηρήθηκαν γραμμές πλέγματος, ότι τα επίπεδα τμήματα παραμένουν επίπεδα κατά τη διάρκεια της ροής παραμόρφωσης στη μήτρα και στον εμβόλο (die and plug flow). Η παραμόρφωση ε_x δίνεται όσον αφορά το στιγμιαίο λόγο παραμόρφωσης R σε απόσταση x από την έξοδο της μήτρας ως

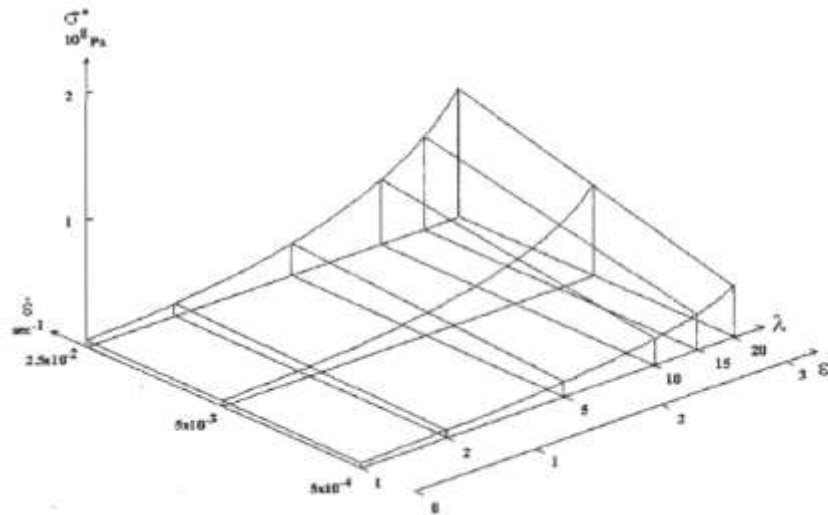
$$\varepsilon_x = \ln R \quad 3.6$$

και, σύμφωνα με τον Avitzur, ο λόγος παραμόρφωσης στο σημείο x δίνεται από

$$\dot{\varepsilon}_\chi = \frac{4V_f}{d_f} \left(\frac{R}{R_N} \right)^{\frac{3}{2}} \tan \alpha \quad 3.7$$

όπου V_f είναι η ταχύτητα εξόδου από την μήτρα και d_f είναι η διάμετρος εξόδου της μήτρας.

Η εξάρτηση της ροής πίεσης σε ε και $\dot{\varepsilon}$ καθορίζεται πειραματικά, υποθέτοντας ότι εξαρτάται από την συνολική πλαστική παραμόρφωση και το τρέχον λόγο παραμόρφωσης, δηλαδή η υπόθεση της πραγματικής πίεσης, της πραγματικής παραμόρφωσης, και της σχέσης λόγου παραμόρφωσης. Σε μια σταθερή θερμοκρασία, η ροή πίεσης μπορεί να δοθεί μία τρισδιάστατη απεικόνιση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.9 για Rigidex 50 γραμμικό πολυαιθυλένιο σε 100 ° C.



Σχήμα 3. 9: Τρισδιάστατη απεικόνιση του λόγου σχέσης πίεσης-παραμόρφωσης για Rigidex LPE 50 στους 100 ° C.

Πολλές προσεγγίσεις έχουν δοθεί για την επίδραση του φορτίου. Μια ενδιαφέρουσα περίπτωση, που μειώνει τον αριθμό των ανεξάρτητων μεταβλητών στην εξίσωση, είναι να υποθέσουμε ότι ο συντελεστής πίεσης γ' μπορεί να συνδιαστεί με τον συντελεστή τριβής μ , όπως πρότειναν ο Briscoe και ο Tabor [72].

Στη συνέχεια έχουμε

$$\gamma'(\varepsilon) = 2\mu(\varepsilon) \quad 3.8$$

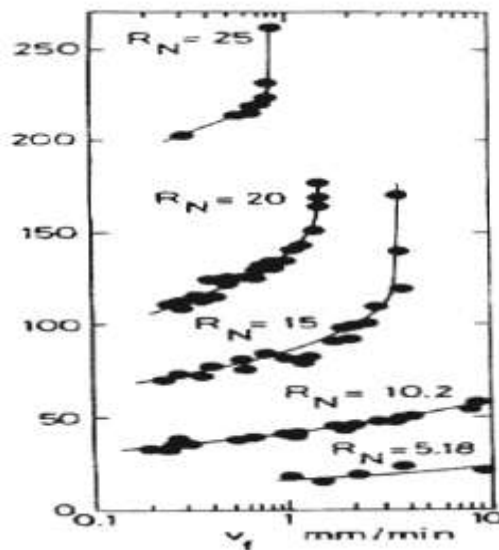
όπου γ' και μ μπορεί να εξαρτώνται από την παραμόρφωση.

Η εξίσωση (3.5) στη συνέχεια μειώνεται σε:

$$\frac{d\sigma_{\chi}}{d\varepsilon} = \sigma_{\chi} - \left[\frac{\left(\sigma_{\chi} - \sigma_f(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) \right)}{1 + \gamma'} \right] \left(1 + \frac{\gamma'(\varepsilon) \cot \alpha}{2} \right) \quad 3.9$$

Η ανάλυση που παρουσιάστηκε παραπάνω χρησιμοποιήθηκε για τη σύγκριση των πειραματικών και αριθμητικών υπολογισμών φορτίου διέλασης για γραμμικό πολυαιθυλένιο (LPE), πολυοξυμεθυλένιο (POM) και πολυμεθυλομεθακρυλικό (PMMA). Το Σχήμα 3.10 δείχνει κάποια συλλογή αποτελεσμάτων από την οποία φαίνεται ότι η παρατηρούμενη ταχύτητα αύξησης του φορτίου σε υψηλό R_N αναπαράγεται θεωρητικά. Υπάρχουν ορισμένα σημεία που πρέπει να αναλυθούν σχετικά με την ανάλυση.

Πρώτον, μια αριθμητική διαδικασία υιοθετήθηκε, με βάση τη μέθοδο των πεπερασμένων διαφορών, που συνδέει την ισορροπία ισχύος της εξίσωσης (9) για διαδοχικά τμήματα σε όλη την κωνική μήτρα. Στην μήτρα, η παραμόρφωση και ο λόγος παραμόρφωσης καθορίστηκαν από τις εξισώσεις (6) και (7). Η ροή πίεσης (flow stress) καθορίστηκε τότε για κάθε τμήμα από πειραματικά δεδομένα, όπως αυτά που φαίνονται στο Σχήμα 3.9. Αποδείχθηκε ότι το περιττό (redundant) έργο λόγω διάτμησης κατά την είσοδο και την έξοδο της μήτρας έχει αμελητέα επίδραση στα τελικά υπολογιστικά φορτία διέλασης και η περιττή παραμόρφωση διάτμησης (redundant shear strain) έχει αμελητέα επίδραση στη ροή πίεσης. Ωστόσο, οι περιττές παραμορφώσεις (redundant strains) δεν τροποποιούν σημαντικά τις οριακές συνθήκες παραμόρφωσης, και θα πρέπει συνεπώς να ληφθούν υπόψη.



Σχήμα 3. 10: Καλύτερα αναλυτικά δεδομένα για το πειραματικό φορτίο διέλασης – λόγο διέλασης [69] © Chapman & Hall. Αναδημοσίευση με άδεια.

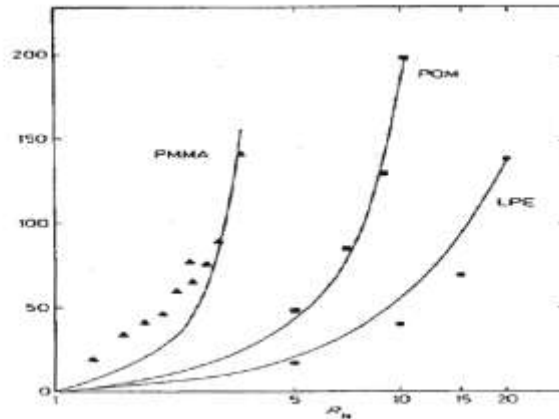
Δεύτερον, είναι σαφές ότι η ταχεία αύξηση του φορτίου προέρχεται από τρεις συνέπειες:

(1) Την καταπόνηση (strain hardening), επειδή σε όλα τα πολυμερή η ροή πίεσης αυξάνεται με την αύξηση μοριακού προσανατολισμού (με λόγο διέλασης), δηλαδή προς την έξοδο της μήτρας.

(2) Την ευαισθησία του λόγου παραμόρφωσης, γιατί στα πολυμερή υπάρχει αυξανόμενη ευαισθησία λόγου παραμόρφωσης της ροής πίεσης με αυξανόμενο προσανατολισμό δηλαδή λόγο διέλασης.

(3) Την εξάρτηση του φορτίου από τη ροή πίεσης. Επειδή είναι πολύ πιθανό να υπάρχει σχέση μεταξύ της τριβής και των συντελεστών πίεσης όπως προτάθηκε από τους Briscoe και Tabor [72], που είναι πολύ σημαντικές στα τοιχώματα της μήτρας και κατά την έξοδο της.

Οι επιδράσεις αυτές απεικονίζονται πολύ καλά στο σχήμα 3.11 που παρουσιάζει τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το φορτίο που απαιτείται για να δώσει μια συγκεκριμένη ταχύτητα διέλασης V_R για μια σειρά επιβεβλημένων λόγων παραμόρφωσης R_N , για έναν χαμηλό μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (BP Rigidex 50, Mw-700,000). Σε όλες τις περιπτώσεις, η ημιγωνία της μήτρας ήταν 15° (μια πολύ συνηθισμένη επιλογή) και το R_N προσδιορίζεται αλλάζοντας μόνο την αρχική διάμετρο της μπιγιέτας, κρατώντας την μήτρα και την διάμετρο εξόδου της μήτρας σταθερές. Για χαμηλό R_N , υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ φορτίου και της ταχύτητας διέλασης, πράγμα που σημαίνει ότι η διεργασία διέλασης είναι παρόμοια με εκείνη για πολυμερές σταθερού ιξώδους. Για $R_N = 15$ και άνω, μια πολύ γρήγορη αύξηση του φορτίου παρατηρείται, ιδιαίτερα αν επιχειρείται να αυξηθεί η ταχύτητα διέλασης πέρα από μια κρίσιμη τιμή. Η γενική αύξηση του φορτίου με την αύξηση του R_N ωφείλεται στην αυξανόμενη καταπόνηση (strain hardening) και στη ευαισθησία του λόγου παραμόρφωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.9. Η ταχύτερη άνοδος του φορτίου μπορεί να αποδοθεί στην εξάρτηση του φορτίου από την ροή πίεσης που σημαίνει ότι οποιαδήποτε προσπάθεια για την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων διέλασης με την αύξηση του φορτίου γίνεται αντιπαραγωγική.



Σχήμα 3. 11: Σχέση μεταξύ του φορτίου και της ταχύτητας διέλασης στους 100 ° C για 2,5 χιλιοστά R50 LPE διέλαση σε διαφορετικές τιμές του RN [65]. © Chapman &Hall. Αναδημοσίευση με άδεια.

Οι Gupta και McCormick [73], σε μια εναλλακτική προσέγγιση, παρουσίασαν ένα άνω φράγμα ανάλυσης της άμεσης διέλασης γραμμικού πολυαιθυλενίου. Έδειξαν ότι μια εντελώς αναλυτική λύση μπορεί να επιτευχθεί με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν από Coates και Ward [78], όπου η εξάρτηση της ροής πίεσης από την παραμόρφωση και από τον λόγο παραμόρφωσης εκπροσωπείται από την εξίσωση Eyring για θερμοκίνητη ενεργοποιημένη διαδικασία. Ο λόγος παραμόρφωσης $\dot{\varepsilon}$ δίνεται από

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta U - \mu v + P\Omega}{kT}\right) \quad 3.10$$

Όπου: $\dot{\varepsilon}_0$ είναι προ-εκθετικός παράγωντας,

ΔU είναι η ενέργεια ενεργοποίησης,

μ είναι η διατμητική τριβή,

v είναι ο διατμητικός όγκος ενεργοποίησης,

P είναι το φορτίο,

Ω είναι ο όγκος ενεργοποίησης πίεσης,

k είναι σταθερό του Μπόλτ兹μανν,

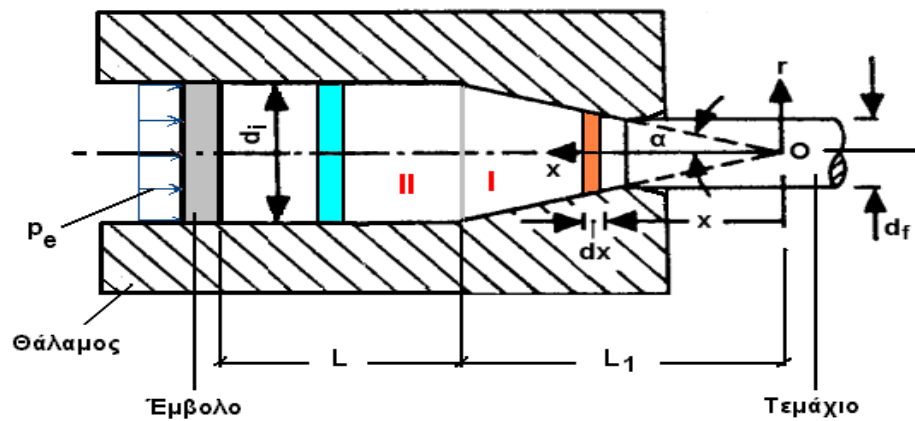
T είναι η απόλυτη θερμοκρασία.

Όπως αναλύθηκε από Hope και Ward [79], η εξίσωση (3.10) είναι ένας πολύ χρήσιμος τρόπος εκπροσωποποίησης της συμπεριφοράς της ροής πίεσης, υπό την προϋπόθεση ότι η αύξηση της ευαισθησίας του λόγου παραμόρφωσης με την παραμόρφωση έχει ληφθεί υπόψη κάνοντας v εξαρτώμενη από την παραμόρφωση. Στο γραμμικό πολυαιθυλένιο, για R_N έως 9, v μπορεί να θεωρηθεί ότι μειώνεται εκθετικά με την παραμόρφωση, έτσι ώστε μια αναλυτική λύση

για την εξίσωση (3.7) μπορεί να επιτευχθεί. Οι Gurta και McCormick έδειξαν ότι η υπόθεση αυτή έδωσε μια καλή πρώτη εφαρμογή για τα δεδομένα άμεσης διέλασης για LPE.

Για PMMA, Ο Inoue και οι συνεργάτες του [74] έδειξαν ότι μπορούμε να υποθέσουμε ότι υπάρχει αμελητέα καταπόνηση (strain hardening) και λόγος παραμόρφωσης έως $R_N = 2,5$ και ότι ένας σταθερός συντελεστής πίεσης και σταθερός συντελεστής τριβής θα μπορούσαν επίσης να γίνουν δεκτοί. Η προσέγγιση του λόφου τριβής προσκόμισε στη συνέχεια μια λογική προσαρμογή στα δεδομένα άμεσης διέλασης.

3.7.2 ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΔΙΕΛΑΣΗΣ ΜΕΣΩ ΚΩΝΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ



Σχήμα 3. 12: Διέλαση μέσω κωνικής μήτρας

- Διέλαση μέσω κωνικής μήτρας με δύναμη εμβόλου που ασκεί θλιπτική τάση p_e .
- Υφίστανται δύο διακεκριμένες περιοχές, η κωνική περιοχή I (μήτρα) και η κυλινδρική περιοχή II (θάλαμος)
- Συνθήκες τριβής κατά Coulomb ($\tau = \mu p$) στην περιοχή I και συνθήκες sticking στην περιοχή II.
- Ροή του υλικού μόνο προς τα έξω.
- Θεωρούμε κυλινδρικό σύστημα αξόνων (r, θ, x) με άξονα x τον άξονα συμμετρίας του σύρματος με αρχή την κορυφή O του κώνου.
- Σε καθεμιά από τις περιοχές I και II θα μελετηθεί η ισορροπία στοιχειώδους λωρίδας πάχους dx , σε απόσταση x από τον άξονα, όπου η τριβή θα έχει φορά προς τα αριστερά.

A. Περιοχή I**Ισορροπία στοιχειώδους λωρίδας**

Από την υφιστάμενη γεωμετρία προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις

$$r = x \cdot \tan \alpha \quad 3.11$$

$$dr = dx \cdot \tan \alpha \quad 3.12$$

$$ds = \frac{dx}{\cos \alpha} \quad 3.13$$

Ισορροπία στοιχειώδους λωρίδας κατά τον άξονα x (Σχήμα 3.13)

Οι συνιστώσες δυνάμεις είναι:

$$(\sigma_x + d\sigma_x) \pi (r + dr)^2$$

$$-\sigma_x \pi r^2$$

$$p \cdot 2\pi r \cdot ds \cdot \sin \alpha = p \cdot 2\pi r \cdot \frac{dx}{\cos \alpha} \sin \alpha = p \cdot 2\pi r \cdot \tan \alpha \cdot dx$$

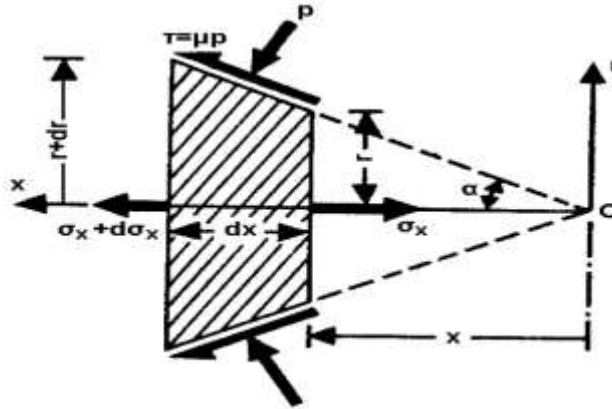
$$\tau \cdot 2\pi r \cdot ds \cdot \cos \alpha = \mu p \cdot 2\pi r \cdot \frac{dx}{\cos \alpha} \cos \alpha = \mu p \cdot 2\pi r \cdot dx$$

Η εξίσωση ισορροπίας γράφεται:

$$(\sigma_x + d\sigma_x) \pi (r + dr)^2 - \sigma_x \pi r^2 + p \cdot 2\pi r \cdot \tan \alpha \cdot dx + \mu p \cdot 2\pi r \cdot dx = 0 \quad 3.14$$

ή λόγω των εξ. (3.14) και με απαλοιφή του x

$$r + d\sigma_x + 2 \left[\sigma_x + p(1 + \mu \cot \alpha) \right] \cdot dr = 0 \quad 3.15$$

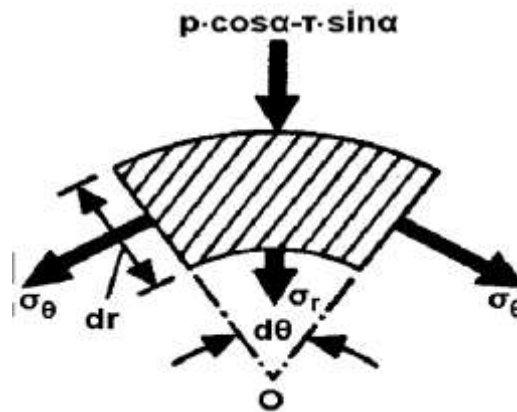


Σχήμα 3. 13: Ισοροπία στοιχειώδους λωρίδας κατά τον άξονα x.

Εισαγωγή κριτηρίου διαρροής

Κατά τα γνωστά, ισχύει $\sigma_1 - \sigma_3 = Y$

Θεωρώντας ως κύριες διευθύνσεις τις x και r, αντίστοιχα (δηλ. $\sigma_1 = \sigma_x$ και $\sigma_3 = \sigma_r$), με κατάλληλες τομές της στοιχειώδους λωρίδας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.14, ελευθερώνονται εσωτερικές τάσεις σ_r και σ_θ .



Σχήμα 3. 14: Ισοροπία κατά διεύθυνση r.

Από την ισοροπία κατά την ακτινική διεύθυνση r προκύπτει

$$-(p \cdot \cos \alpha - \mu p \cdot \sin \alpha)(r + dr)d\theta \cdot dx - \sigma_r \cdot r \cdot d\theta \cdot dx - 2\sigma_\theta \sin \frac{d\theta}{2} \cdot dr \cdot dx = 0$$

3.16

θέτοντας $\sigma_r = \sigma_\theta$ και αντικαθιστώντας το \sin με το τόξο του, μετά την εκτέλεση των πράξεων λαμβάνεται

$$\sigma_r = -p(1 - \mu \cdot \tan \alpha) \quad 3.17$$

και επειδή $\mu \cdot \tan \alpha \rightarrow 0$, τελικά θα είναι

$$\sigma_r = -p \quad 3.18$$

Με αντικατάσταση στο κριτήριο διαρροής παίρνουμε

$$\sigma_x - (-p) = Y$$

ή τελικά

$$p = Y - \sigma_x \quad 3.19$$

Επίλυση

Η εξ. (3.15) γίνεται λόγω της εξ. (3.19)

$$r \cdot d\sigma_x + 2 \cdot [\sigma_x + (Y - \sigma_x)(1 + \mu \cdot \cot \alpha)] \cdot dr = 0 \quad \text{ή θέτοντας } B = \mu \cdot \cot \alpha$$

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\sigma_x}{2 \cdot [\sigma_x + (Y - \sigma_x)(1 + B)]} \quad \text{ή}$$

$$\frac{dr}{r} = -\frac{d\sigma_x}{2 \cdot [Y(1 + B) - B\sigma_x]} \quad \text{ή}$$

$$\frac{dr}{r} = \frac{d[(1 + B)Y - B\sigma_x]}{2B \cdot [(1 + B)Y - B\sigma_x]} \quad \text{ή με ολοκλήρωση}$$

$$\ln r = \frac{1}{2B} \ln [(1 + B)Y - B\sigma_x] + c$$

3.20

Οριακή συνθήκη για τον προσδιορισμό της σταθεράς ολοκλήρωσης c .

Στην έξοδο $r = \frac{d_f}{2}$ η ροή είναι ελεύθερη, συνεπώς θα είναι $\sigma_x = 0$. Με αντικατάσταση στην εξ. (3.20) προκύπτει

$$c = \ln \frac{d_f}{2} - \frac{1}{2B} \ln [(1+B)Y] \quad 3.21$$

Από το συνδυασμό των εξ. (3.20) και (3.21) παίρνουμε

$$\ln \left(\frac{2r}{d_f} \right) = \frac{1}{2B} \ln \left[\frac{(1+B)Y - B\sigma_x}{(1+B)Y} \right] \quad \text{ή}$$

$$\left(\frac{2r}{d_f} \right)^{2B} = \frac{(1+B)Y - B\sigma_x}{(1+B)Y} \quad \text{ή μετά την εκτέλεση των πράξεων}$$

$$\sigma_x = Y \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[1 - \left(\frac{2r}{d_f} \right)^{2B} \right] \quad 3.22$$

Η αντίστοιχη τάση στην είσοδο της μήτρας ($2r=d_i$) είναι

$$\sigma_{xi} = Y \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_f} \right)^{2B} \right]$$

3.23

Β. Περιοχή II

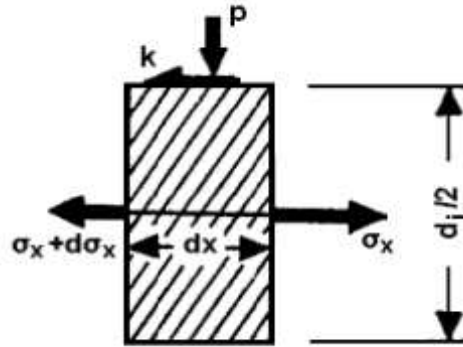
Ισορροπία στοιχειώδους λωρίδας

Από την ισορροπία κατά τον άξονα x προκύπτει (Σχήμα 3.15)

$$(\sigma_x + d\sigma_x) \cdot \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} - \sigma_x \cdot \frac{\pi \cdot d_i^2}{4} + k \cdot (\pi d_i) \cdot dx = 0$$

ή μετά την εκτέλεση των πράξεων

$$d\sigma_x = -\frac{4k}{d_i} \cdot dx \quad 3.24$$



Σχήμα 3. 15: Ισοροπία στοιχειώδους λωρίδας

Επίλυση

Η εξ. (3.24) με ολοκλήρωση δίνει

$$\sigma_x = -\frac{4kx}{d_i} + c_1 \quad 3.25$$

Οριακές συνθήκες

(i) Στη θέση $x=L_1$ είναι $\sigma_x = \sigma_{xi}$, από την οποία υπολογίζεται η σταθερά ολοκλήρωσης c_1

$$c_1 = Y \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_f} \right)^{2B} \right] + \frac{4kL_1}{d_i} \quad 3.26$$

(ii) Στη θέση $x=L+L_1$ είναι (θλιπτική), από την οποία υπολογίζεται η πίεση εμβόλου (σε συνδυασμό με τις εξ. (3.25) και (3.26))

$$p_e = Y \left(\frac{1+B}{B} \right) \left[\left(\frac{d_i}{d_f} \right)^{2B} - 1 \right] + \frac{4kL}{d_i} \quad 3.27$$

ή αντικαθιστώντας για το λόγο διέλασης $R = \frac{A_i}{A_f} = \left(\frac{d_i}{d_f} \right)^2$

$$p_e = Y \left(\frac{1+B}{B} \right) (R^B - 1) + \frac{4kL}{d_i} \quad 3.28$$

$$\text{Δύναμη εμβόλου: } P_e = p_e \cdot \frac{\pi \cdot d_i^2}{2} \quad 3.29$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται το πειραματικό μέρος πάνω στο οποίο βασίστηκε ολόκληρη η εργασία. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο εργαστήριο του Τομέα Τεχνολογίας των Κατεργασιών. Γίνεται μία εκτενής παρουσίαση του εργαλείου (έμβολο-μήτρα), αναφορά στα υλικά από τα οποία ήταν κατασκευασμένα το εργαλείο και τα δοκίμια, παράθεση των τεχνικών χαρακτηριστικών της πρέσσας στην οποία διεξήχθησαν τα πειράματα, την παρουσίαση των δοκιμών, τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας καθώς και κάποια σύντομα σχόλια.

4.2 ΕΡΓΑΛΕΙΟ (ΜΗΤΡΑ-ΕΜΒΟΛΟ)

α. Τμήμα εξόδου

Πρόκειται για κυλινδρικό δακτύλιο εξωτερικής διαμέτρου $D_{out}=90.00\text{mm}$, εσωτερικής διαμέτρου $D_{in}=21.00\text{mm}$ και ύψους $H=68.60\text{mm}$. Το πάνω μέρος του έχει διάμετρο 40 mm ώστε να εφαρμόζει με τον κυλινδρικό δακτύλιο της μήτρας. Στην κάτω πλάκα της πρέσσας τοποθετήθηκε ένας ξύλινος κυλινδρικός δακτύλιος με εσωτερική διάμετρο $D_{in}=90,00\text{mm}$ για τη συγκράτηση του εργαλείου και ευθυγράμμιση του με το έμβολο. Το υλικό κατασκευής του είναι κοινός χάλυβας, βλέπε Εικόνα 4.1.



Εικόνα 4. 1: Τμήμα εξόδου της μήτρας, φέρων διαμόρφωση για την τοποθέτηση του κωνικού δακτυλίου.

β. Κωνικό τμήμα

Η μήτρα ουσιαστικά αποτελείται από το άνω και κάτω μέρος. Το άνω μέρος είναι κόλουρος κωνικός δακτύλιος με ημιγωνία κωνικότητας 15° ενώ το κάτω κυλινδρικός δακτύλιος. Ο κόλουρος κωνικός δακτύλιος έχει εσωτερική και εξωτερική διάμετρο $D_{in}=25,00\text{mm}$ και $D_{out}=30,20\text{mm}$ αντίστοιχα ενώ το ύψος είναι $H=9,25\text{ mm}$. Ο δε κυλινδρικός δακτύλιος έχει εσωτερική διάμετρο $d_{in}=20,00\text{mm}$, εξωτερική $d_{out}=39,90\text{ mm}$. Το συνολικό ύψος και των δύο τμημάτων είναι $24,7\text{ mm}$. Η μήτρα ουσιαστικά καθορίζει τη διάμετρο που θα έχουν τα δοκίμια μετά το πέρας της κατεργασίας. Το υλικό κατασκευής της είναι χάλυβας CK 45, βλ. Εικόνα 4.2.



Εικόνα 4. 2: Κωνικό τμήμα της μήτρας και άποψη του συνόλου «τμήμα εξόδου-κωνικό τμήμα»

γ. Δακτύλιος συγκράτησης και τμήμα εισόδου

Το τμήμα εισόδου αποτελείται από τον μεταλλικό θάλαμο, το δακτύλιο συγκράτησης και το καπάκι βλ. Εικόνα 4.3

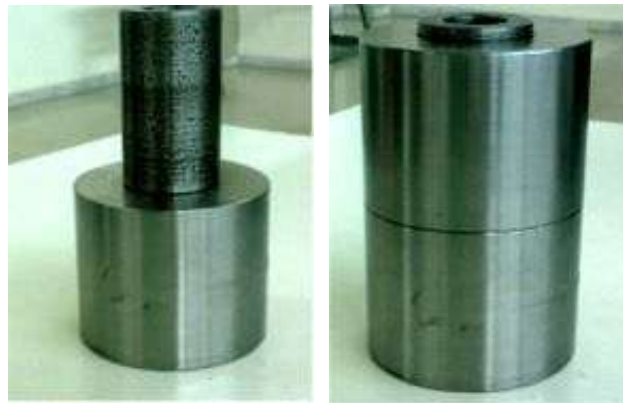


Εικόνα 4. 3: Τα επιμέρους τμήματα που απαρτίζουν το τμήμα εισόδου του εργαλείου διέλασης.

Από τον μεταλλικό θάλαμο εισάγεται το δοκίμιο και περνά το έμβολο όπου ασκεί πίεση δοκίμιο. Έχει εσωτερική διάμετρο $D_{in}= 25,00\text{mm}$, εξωτερική $D_{out}=45,00\text{mm}$, ύψος: $H=71,90\text{mm}$ και στο κάτω τμήμα έχει ειδική διαμόρφωση ώστε να προσαρμόζεται η μήτρα.

Ο δακτύλιος συγκράτησης συγκρατεί το μεταλλικό θάλαμο. Έχει ύψος: $H=67,30\text{ mm}$, εξωτερική διάμετρο $D_{out}=90,00\text{mm}$ ενώ η εσωτερική είναι $D_{in}= 45,00\text{mm}$ ώστε να εφαρμόζει ο μεταλλικός θάλαμος.

Το καπάκι εφαρμόζει στο πάνω μέρος του μεταλλικού θαλάμου. Είναι και αυτό κυλινδρικός δακτύλιος με διαστάσεις $D_{in}= 25,00\text{mm}$, $D_{out}=90,00\text{mm}$ και $H=71,90\text{mm}$. Από τη μεριά όπου εφαρμόζει με το μεταλλικό θάλαμο η διάμετρος είναι 45 mm . Το καπάκι και ο δακτύλιος συγκράτησης του θαλάμου είναι κατασκευασμένα από εργαλειοχάλυβα, ενώ ο θάλαμος από χάλυβα CK 45.



Εικόνα 4. 4: Άποψη του δακτυλίου συγκράτησης και του τμήματος εισόδου στο συναρμολογημένο σύνολο.

Στο όλο σύνολο τοποθετήθηκε ένας επιπλέον κυλινδρικός δακτύλιος για λόγους στιβαρότητας. Η τελική μορφή του συνόλου δίνεται στην επόμενη εικόνα:



Εικόνα 4. 5: Άποψη του συναρμολογημένου συνόλου των εξαρτημάτων της μήτρας

δ. Έμβολο

Στην πειραματική διαδικασία το έμβολο ήταν ένας συμπαγής κύλινδρος διαμέτρου

$D=25.00\text{mm}$ και ύψους $H=80.00\text{mm}$. Συνδέεται με την άνω πλάκα της πρέσας, εισέρχεται στο μεταλλικό θάλαμο και η διαδρομή που μπορεί να εκτελέσει φτάνει μέχρι το κωνικό τμήμα της μήτρας. Το έμβολο ήταν κατασκευασμένο από κοινό χάλυβα.



Εικόνα 4. 6: Το έμβολο



Εικόνα 4. 7: Συναρμολογημένου συνόλου των εξαρτημάτων της μήτρας και έμβολο

4.3 ΠΡΕΣΣΑ INSTRON 4482

Για την αξονική στατική καταπόνηση χρησιμοποιήθηκε η πρέσα δοκιμών Instron 4482 του εργαστηρίου. Πρόκειται για μηχανική πρέσα (μηχανισμού κοχλία – περικοχλίου) ονομαστικού φορτίου 10KNt.

Τα βασικά μέρη της πρέσας είναι:

- Το πλαίσιο, μορφής Ο, που περιλαμβάνει το τραπέζι στερέωσης του δοκιμίου και το μηχανισμό κίνησης του εργαλείου διαμόρφωσης
- Ο μηχανισμός της κινητής κεφαλής
- Ο πίνακας ελέγχου, ο οποίος διαθέτει θύρα επικοινωνίας συμβατή με το πρωτόκολλο IEEE , συνδεδεμένη μέσω παράλληλης θύρας με Η/Υ



Εικόνα 4. 8: Η πρέσσα Instron 4482

Τα βασικά χαρακτηριστικά της πρέσας είναι :

- Ονομαστική δύναμη : 10KNt
- Μέγιστη ταχύτητα κινητής κεφαλής : 500mm/min
- Ταχύτητα επιστροφής της κεφαλής : 600mm/min
- Μέγιστο αναπτυσσόμενο φορτίο στη μέγιστη ταχύτητα : 7,5KNt
- Μέγιστη ταχύτητα κινητής κεφαλής σε μέγιστο φορτίο : 250mm/min

Ο πίνακας ελέγχου έχει ενσωματωμένο που αναλαμβάνει τη ρύθμιση όλων των παραμέτρων κατεργασίας και την επεξεργασία των απαραίτητων υπολογισμών.

Ιδιαίτερη σημασία έχει η σωστή τοποθέτηση του δοκιμίου στην κάτω πλάκα της πρέσας, ώστε να αποφευχθεί τυχόν μετακίνηση του, και οι δύο πλάκες να μείνουν παράλληλες μεταξύ τους, κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Με τον τρόπο αυτόν αποφεύγεται η επιβολή μεγάλων φορτίων και εφαρμογή στρεπτικής δύναμης στην πλάκα βάσης.

Τέλος, με το κατάλληλο λογισμικό – στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το Instron Series IX Automated Material Tester – μας δίνεται η δυνατότητα να επεξεργαστούμε τα λαμβανόμενα αρχεία και να δημιουργήσουμε τα απαραίτητα γραφήματα και τους υπολογισμούς.

4.4 ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

Διέλαση των δοκιμίων έγινε στην πρέσσα INSTRON 4482, του εργαστηρίου. Το δοκίμιο τοποθετείται στην μήτρα (μεταλλικό θάλαμο), και συμπιέζεται μέσω ενός εμβόλου με ταχύτητα 8 mm/min και βάθος 37 mm μέχρι να εξέλθει από το άνοιγμα 20 mm της μήτρας.

4.5 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΥΛΙΚΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

4.5.1 PE-UHMW (ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΑΙΝΙΟ ΥΨΗΛΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ)


a) Γενικά χαρακτηριστικά: ο χαμηλός συντελεστής τριβής, η μηδενική απορρόφηση υγρασίας και η μεγάλη αντοχή στην κρούση αποτελούν τα κυριώτερα πλεονεκτήματα του υλικού.

b) Ιδιότητες:

- Χαμηλός συντελεστής τριβής
- Αντοχή στην κρούση
- Μηδενική απορρόφηση υγρασίας
- Αντοχή στα χημικά
- Υλικό κατάλληλο για τρόφιμα
- Εύκολη κατεργασία (ακόμα και από ξυλουργικά εργαλεία)
- Χαμηλό κόστος

c) Εφαρμογές: Εσωτερικές επενδύσεις σιλό, οδηγοί ολίσθησης αλλυσιδων, αστέρες μεταφοράς φιαλών, πάγκοι τροφίμων.

d) Μορφές:

-  Ράβδοι Γεμάτοι
-  Φύλλα-Πλάκες






Εικόνα 4. 9: Εφαρμογές PE - 1000

Πίνακας 4. 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά PE - 1000

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΑ	DIN	PE - 1000 (PE - UHMW)
ΦΥΣΙΚΕΣ			
Ειδικό βάρος	g/cm ³	53479	0.94
Μοριακό βάρος	εκατομ g/mol	53728 81.4	ca 4.5
Απορρόφηση υγρασίας	%		0
ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ			
Όριο εφελκυσμού	N/mm ²	53455	22
Τάση θραύσης	%	53455	>350
Όριο στρέψης +23°C	N/mm ²	53457	250
Όριο στρέψης -40°C	N/mm ²	53457	370
Ball - indentation hardness	N/mm ²	53456	38
Συντελεστής τριβής (με χάλυβα)			0.1 - 0.12
ΘΕΡΜΙΚΕΣ			
Σημείο τήξης	°C		135 - 138
Θερμική αγωγιμότητα	W/Km	52612	0.42
Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (20-100°C)	K ⁻¹		2 . 10 ⁻⁴
Θερμοκρασία λειτουργίας (συνεχώς)	°C		(-200 έως 70)
ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ			
Διηλεκτρική αντοχή	KV/mm	53481	90
Ειδική αντίσταση	Ω.cm	53482	>10 ¹⁶
Επιφανειακή αντίσταση	Ω	53482	>10 ¹³

4.4.2 PA 6 (ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ):

- a) Γενικά χαρακτηριστικά: ο επιτυχής συνδυασμός σκληρότητας, αντοχής στην φθορά και μηχανικής αντοχής, αποτελεί το βασικότερο χαρακτηριστικό των πολυαμιδων.
- b) Ιδιότητες:
- Είναι ένα σκληρό υλικό με μεγάλη αντοχή στην τριβή & κρούση
 - Καλές ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες
 - Καλή μηχανική κατεργασία
- c) Εφαρμογές: Ράουλα, Γρανάζια, Εδρανα, Τροχαλίες
- d) Μορφές:
-  Ράβδοι Γεμάτοι
 -  Ράβδοι Διάτρητοι
 -  Φύλλα-Πλάκες
- e) Κατεργασία: Για την κατεργασία απαιτούνται κοφτερά εργαλεία με μεγάλες ταχύτητες κοπής & μικρό βήμα. Ψύξη απαραίτητη.



Εικόνα 4. 10: Εφαρμογές PA 6

Πίνακας 4. 2: Τεχνικά χαρακτηριστικά PA 6

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΑ	DIN	ISO	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	PA 6
ΦΥΣΙΚΕΣ					
Ειδικό βάρος	g/cm ³	53479	1183	dry	1.14
Απορρόφηση υγρασίας σε: RH: 50%, 23°C	%	53714	1110		3.0 ± 0.4
	RH: 100%, 23°C	53495	62		9.5 ± 0.5
ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ					
Οριο εφελκυσμού	N/mm ²	53455	527	dry	80
				moist	50
Τάση θραύσης	%	53455	527	dry	50 - 100
				moist	200
Μέτρο ελαστικότητας	N/mm ²	53457	178	dry	3000
				moist	1500
Ball - indentation hardness	N/mm ²	53456	2039	dry	150
				moist	70
Συντελεστής τριβής (με χάλυβα)				dry	0.38-0.42
ΘΕΡΜΙΚΕΣ					
Σημείο τήξης	°C	53736			220
Θερμική αγωγιμότητα	W/Km	52612		dry	0.23
Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (20-100°C)	10 ⁻⁶ /K	53752		dry	70-100
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (για μικρό χρόνο)	°C	53461		dry	160
Θερμοκρασία λειτουργίας (συνεχώς)	°C				(-40 έως 100)
ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ					
Διηλεκτρική αντοχή	KV/mm	53481		dry	100 - 150
				moist	30 - 80
Ειδική αντίσταση	Ω.cm	53482		dry	10 ¹⁴
				moist	10 ¹²
Επιφανειακή αντίσταση	Ω	53482		dry	10 ¹²
				moist	10 ¹⁰

4.4.3 ACETAL POM (ΠΟΛΥΑΚΕΤΑΛΗ ΥΨΗΛΟΥ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ)

a) Γενικά χαρακτηριστικά: Η μεγάλη σταθερότητα διαστάσεων που επηρεάζονται ελάχιστα από την υγρασία, η μεγάλη μηχανική αντοχή κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς και η εξαιρετική αντίσταση στην κόπωση (μεταβαλλόμενες καταπονήσεις), αποτελούν τα κυριώτερα πλεονεκτήματα του υλικού.

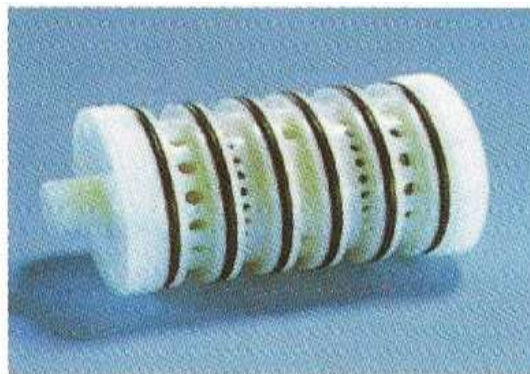
b) Ιδιότητες:

- Υψηλή μηχανική αντοχή
- Υψηλή σκληρότητα και ακμψία
- Υψηλή αντοχή στην κούραση
- Σταθερότητα διαστάσεων σε υγρό περιβάλλον
- Χαμηλός συντελεστής τριβής
- Αριστη κατεργασία
- Μέτρια αντοχή στις καιρικές συνθήκες

c) Εφαρμογές: Ράουλα μεγάλων φορτίων, Γρανάζια μικρού μόντουλ, Κουζινέτα με μικρές ανοχές.

d) Μορφές:

-  Ράβδοι Γεμάτοι (ασπρο)
-  Ράβδοι Διάτρητοι (μαυρο)
-  Φύλλα-Πλάκες (ασπρο)



Εικόνα 4. 11 : Εφαρμογές ACETAL

Πίνακας 4. 3: Τεχνικά χαρακτηριστικά ACETAL

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΜΟΝΑΔΑ	DIN	ISO	ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	ACETAL (POM)
ΦΥΣΙΚΕΣ					
Ειδικό βάρος	g/cm ³	53479	1183	dry	1.41
Απορρόφηση υγρασίας σε: RH: 50%, 23°C	%	53714	1110		0.2
	%	53495	62		0.9
ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ					
Όριο εφελκυσμού	N/mm ²	53455	527	dry	70
				moist	
Τάση θραύσης	%	53455	527	dry	40
				moist	
Μέτρο ελαστικότητας	N/mm ²	53457	178	dry	3000
				moist	
Ball - indentation hardness	N/mm ²	53456	2039		160
Συντελεστής τριβής (με χάλυβα)					0.32
ΘΕΡΜΙΚΕΣ					
Σημείο τήξης	°C	53736			170
Θερμική αγωγιμότητα	W/Km	52612		dry	0.31
Γραμμικός συντελεστής θερμικής διαστολής (20-100°C)	10 ⁻⁶ /K	53752		dry	80-100
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (για μικρό χρόνο)	°C	53461		dry	140
Θερμοκρασία λειτουργίας (συνεχώς)	°C				(-40 έως 100)
ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ					
Διηλεκτρική αντοχή	KV/mm	53481			>55
Ειδική αντίσταση	Ω.cm	53482			10 ¹⁵
Επιφανειακή αντίσταση	Ω	53482			10 ¹³

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πειραματική και η αναλυτική διαδικασία ελέγχου της διέλασης. Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικά δοκίμια κατασκευασμένα από PE-1000, PA-6 και ACETAL. Για κάθε υλικό κατασκευάστηκαν τρία δοκίμια, με μήκος 40 mm και διάμετρο 25 mm (Εικόνα 5.1). Η αναλυτική επίλυση έγινε με βάση την προσέγγιστική ανάλυση του λόφου τριβής του Hoffman και του Sachs [70]. Για καθένα εκ των τριών δοκιμίων (PE-1000, PA 6, ACETAL), τα αποτελέσματα ελήφθησαν με την βοήθεια του προγράμματος MATLAB και αφορούν τις φάσεις της κατεργασίας και το διάγραμμα φορτίου-μετατόπισης. Τα πειράματα αυτά έχουν σκοπό τη διερεύνηση της συμπεριφοράς των διαφόρων πλαστικών υλικών που χρησιμοποιήσαμε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας σύμφωνα με την μεθοδολογία της διέλασης.

Τα πειραματικά – αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα **σχήματα 5.1-5.3** και τους **πίνακες 5.1-5.5**. Στα σχήματα 5.1 – 5.3 δίνονται οι καμπύλες συμπεριφοράς που προκύπτουν από την πειραματική και αναλυτική διαδικασία, με **μπλέ χρώμα** απεικονίζονται οι δύο φάσεις της κατεργασίας (Μεταβατική Φάση, Φάση Ευστάθειας) που προκύπτουν από την αναλυτική επίλυση. Η Τρίτη φάση (ασταθής φάση) δεν απεικονίζεται επειδή δεν μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά. Το σημείο καμπής (εκεί που αλλάζει η κλίση), όπως φαίνεται στην καμπύλη του σχήματος, που προκύπτει από την αναλυτική επίλυση και αφορά στο σημείο εξόδου από τη κωνική μήτρα.

Στον **πίνακα 5.1** δίνονται οι τιμές Μέγιστου Φορτίου για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Στον **πίνακα 5.2**, δίνονται οι μεταβολές για το μήκος - διάμετρος των διαφόρων δοκιμίων που προέκυψαν κατά την πειραματική διαδικασία. Τέλος στους **πίνακες 5.3-5.5** παρουσιάζονται για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά οι αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμίων από PE-1000, PA-6 και Acetal.



Εικόνα 5. 1: Κυλινδρικά δοκίμια από PE-1000, PA-6 και ACETAL

5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Πίνακας 5. 1: Μέγιστο φορτίο δοκιμίου

Μέγιστο φορτίο (KN)	PE-1000			ACETAL			PA 6		
	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3	Δοκίμιο 1	Δοκίμιο 2	Δοκίμιο 3
Πειραματικά	13.24	13.51	13.05	36.70	36.32	35.80	44.78	45.68	44.19
Αναλυτικά	13.00			39.00			51.00		
Απόκλιση(%)	1.81	3.92	0.38	6.26	7.38	8.94	13.89	11.65	15.41

Πίνακας 5. 2: Μεταβολή μήκους – διαμέτρου δοκιμίων

ΑΡΧΙΚΟ ΜΗΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	ΑΡΧΙΚΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ			ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΜΗΤΡΑΣ					
40 mm	25 mm			20 mm					
	PE-1000			ACETAL			PA 6		
	Δοκ. 1	Δοκ. 2	Δοκ.3	Δοκ.1	Δοκ.2	Δοκ.3	Δοκ.1	Δοκ.2	Δοκ.3
ΤΕΛΙΚΟ ΜΗΚΟΣ (mm)	48	48.2	48.5	52.7	52.2	52.4	52.2	51.5	52
ΤΕΛΙΚΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ (mm)	23.57	23.54	23.51	21.18	21.19	21.06	21.55	21.54	21.47

5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ – ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.3.1 ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ PE-1000

Στις επόμενες φωτογραφίες φαίνεται η μορφή των δοκιμίων από PE-1000 πριν και μετά την διέλαση **Εικόνα 5.2**.



Εικόνα 5. 2: Μορφή των δοκιμίων από PE-1000 πριν και μετά την διέλαση

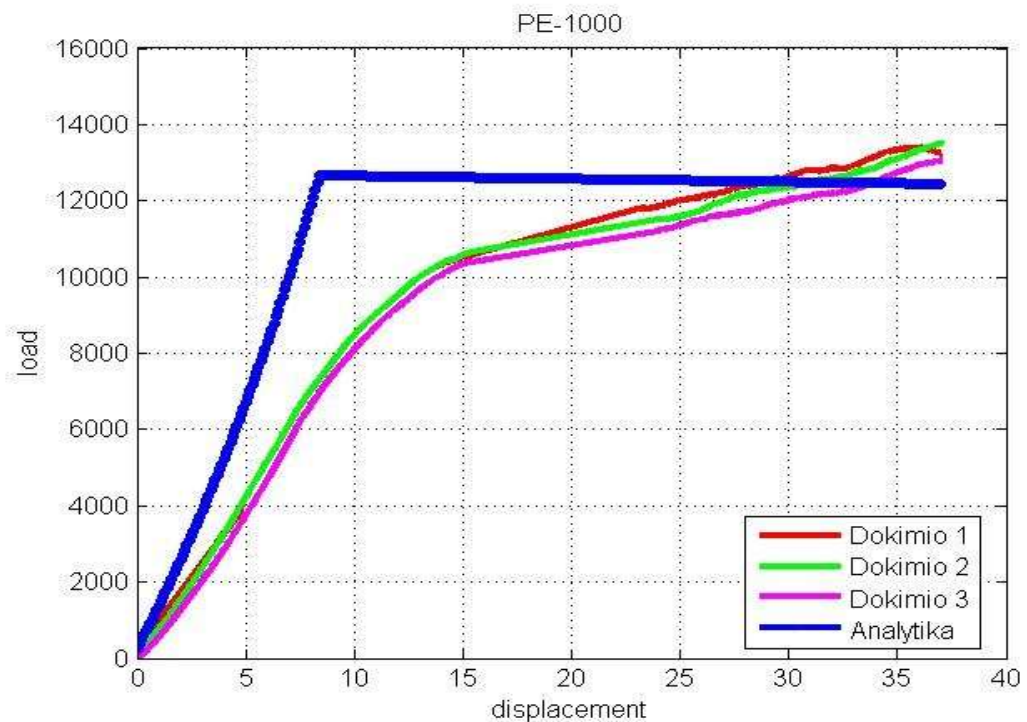
Πίνακας 5. 3: Αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμίων από PE-1000

PE-1000			
ΑΡΧΙΚΟ ΜΗΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	40 mm		
ΑΡΧΙΚΟ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	25 mm		
	ΔΟΚΙΜΙΟ 1	ΔΟΚΙΜΙΟ 2	ΔΟΚΙΜΙΟ 3
ΤΕΛΙΚΟ ΜΗΚΟΣ	48 mm	48.2 mm	48.5 mm
ΤΕΛΙΚΟ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ	23.57 mm	23.54 mm	23.51 mm

Η τελική μορφή του δοκιμίου απαρτίζεται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος παίρνει το σχήμα της κωνικής μήτρας (**Εικόνα 5.2**) και το δεύτερο μέρος έχει κυλινδρική μορφή διαφορετικής διαμέτρου. Επίσης παρατηρούνται κάποιες κυματώσεις στην επιφάνεια των δοκιμίων. Στο τμήμα όπου εξασκείται το θλιπτικό φορτίο, εξαιτίας του εμβόλου παρατηρείται έντονα ωοειδής τελική μορφή. Βέβαια, αυτό το κομμάτι δεν ενδιαφέρει τόσο, μιας και το τμήμα αυτό του δοκιμίου αποκόπτεται, έτσι ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν.

Για τα εν λόγω δοκίμια (PE-1000) παρατηρείται όπως φαίνεται στον **πίνακα 5.3** μεταβολή του μήκους 8, 8.2 και 8.5 mm για τα δοκίμια 1, 2 και 3 αντίστοιχα. Η διάμετρος των δοκιμίων έχει μειωθεί περίπου 1.50 mm για όλα τα δοκίμια, παρόλο που η διάμετρος εξόδου της μήτρας (20 mm) είναι κατά 5 mm μικρότερη από την αρχική διάμετρο των δοκιμίων.

Στο επόμενο διάγραμμα δίνεται οι καμπύλες φορτίου-μετατόπισης για τα συγκεκριμένα δοκίμια, **Σχήμα 5.1**.



Σχήμα 5. 1: καμπύλες φορτίου-μετατόπισης από διέλαση δοκιμίων PE-1000

Η συνολική μετατόπιση του εμβόλου ήταν 37 mm και το μέγιστο φορτίο το οποίο αναπτύχθηκε στο σημείο της μέγιστης μετατόπισης του εμβόλου, ήταν 13.24, 13.51 και 13.05 KN για τα δοκίμια 1, 2 και 3 αντίστοιχα .

Στο διάγραμμα του **σχήματος 5.1** παρατηρούνται η μεταβατική φάση της διέλασης (περίπου ως τα 15mm), η ευσταθής φάση (περίπου ως τα 35mm) και η ασταθής φάση μόνο για το δοκίμιο 1. (Για τις φάσεις διέλασης, βλ. Κεφάλαιο 3).

Το μέγιστο φορτίο διέλασης σύμφωνα με την αναλυτική μεθοδολογία φτάνει στα 13.00 KN στην θέση $x=10$ mm (**Σχήμα 5.1**), σημείο εξόδου από την κωνική μήτρα. Στο πείραμα το φορτίο αυξάνεται σταδιακά, με μικρό ρυθμό μέχρι που παίρνει μέγιστη τιμή 13.51kN στο τέλος της διεργασίας. Η απόκλιση όσον αφορά τα μέγιστα φορτία είναι της τάξης του 3.92% (**Πίνακας 5.1**). Η μορφή της καμπύλης δεν προσεγγίζει κατά πολύ την αντίστοιχη καμπύλη που προέκυψε από την πειραματική διαδικασία.

5.3.2 ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ PA-6

Στις επόμενες φωτογραφίες φαίνεται η μορφή των δοκιμών από PA-6 πριν και μετά την διέλαση **Εικόνα 5.3**.



Εικόνα 5. 3: Μορφή των δοκιμών από PA-6 πριν και μετά την διέλαση

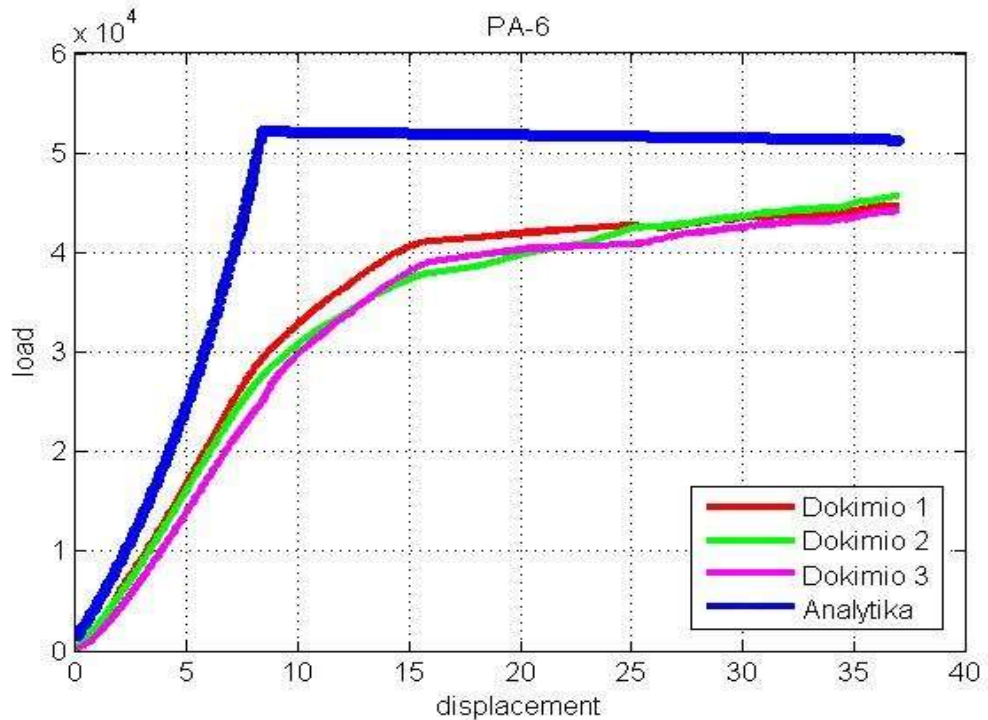
Πίνακας 5. 4: Αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμών από PA 6

PA 6			
ΑΡΧΙΚΟ ΜΗΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	40 mm		
ΑΡΧΙΚΟ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	25 mm		
	ΔΟΚΙΜΙΟ 1	ΔΟΚΙΜΙΟ 2	ΔΟΚΙΜΙΟ 3
ΤΕΛΙΚΟ ΜΗΚΟΣ	52.2 mm	51.5 mm	52 mm
ΤΕΛΙΚΟ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ	21.55 mm	21.54 mm	21.47 mm

Η τελική μορφή του δοκιμίου απαρτίζεται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος παίρνει το σχήμα της κωνικής μήτρας (**Εικόνα 5.3β**) και το δεύτερο μέρος έχει κυλινδρική μορφή διαφορετικής διάμετρος. Επίσης παρατηρούνται κάποιες κυματώσεις στην επιφάνεια των δοκιμών. Στο τμήμα όπου εξασκείται το θλιπτικό φορτίο, εξαιτίας του εμβόλου παρατηρείται έντονα ωοειδής τελική μορφή. Βέβαια, αυτό το κομμάτι δεν ενδιαφέρει τόσο, μίας και το τμήμα αυτό του δοκιμίου αποκόπτεται, έτσι ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν.

Για τα εν λόγω δοκίμια (PA 6) παρατηρείται όπως φαίνεται στον **πίνακα 5.2** μεταβολή του μήκους 12.2, 11.5 και 12 mm για τα δοκίμια 1, 2 και 3 αντίστοιχα. Η διάμετρος των δοκιμών έχει μειωθεί περίπου 3.50 mm για όλα τα δοκίμια, παρόλο που η διάμετρος εξόδου της μήτρας (20 mm) είναι κατά 5 mm μικρότερη από την αρχική διάμετρο των δοκιμών.

Στο επόμενο διάγραμμα δίνεται οι καμπύλες φορτίου-μετατόπισης για τα συγκεκριμένα δοκίμια, **Σχήμα 5.2**.



Σχήμα 5. 2: καμπύλες φορτίου-μετατόπισης από διέλαση δοκιμίων PA-6

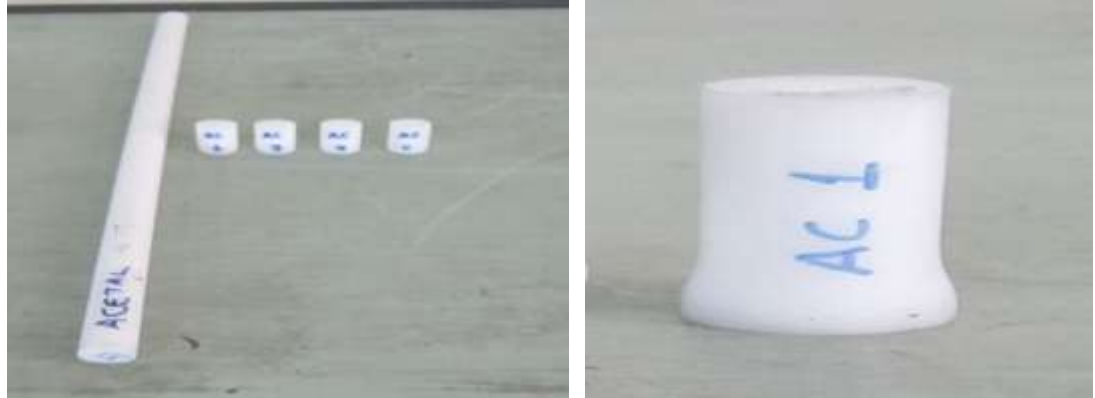
Η συνολική μετατόπιση του εμβόλου ήταν 37 mm και το μέγιστο φορτίο το οποίο αναπτύχθηκε στο σημείο της μέγιστης μετατόπισης του εμβόλου, ήταν 44.78, 45.68 και 44.19 kN για τα δοκίμια 1, 2 και 3 αντίστοιχα . Ωστόσο, το φορτίο πριν από αυτό το σημείο ήταν σταθερό και περίπου ίσο με 44 kN.

Στο διάγραμμα του **σχήματος 5.2** διακρίνονται η μεταβατική φάση της διέλασης (περίπου ως τα 15mm) και η ευσταθής φάση (περίπου ως τα 37mm). (Για τις φάσεις διέλασης, βλ. Κεφάλαιο 3).

Το μέγιστο φορτίο διέλασης σύμφωνα με την αναλυτική μεθοδολογία φτάνει στα 51.00kN στην θέση $x=10$ mm (**Σχήμα 5.2**), σημείο εξόδου από την κωνική μήτρα. Στο πείραμα το φορτίο αυξάνεται σταδιακά, με μικρό ρυθμό μέχρι πού παίρνει μέγιστη τιμή 44.19kN, στο τέλος της διεργασίας. Η απόκλιση όσον αφορά τα μέγιστα φορτία είναι της τάξης του 15.41%. Η μορφή της καμπύλης δεν προσεγγίζει κατά πολύ την αντίστοιχη καμπύλη που προέκυψε από την πειραματική διαδικασία.

5.1.3 ΔΟΚΙΜΙΑ ΑΠΟ ACETAL

Στις επόμενες φωτογραφίες φαίνεται η μορφή των δοκιμών από ACETAL πριν και μετά την διέλαση **Εικόνα 5.4**.



Εικόνα 5. 4: Μορφή των δοκιμών από ACETAL πριν και μετά την διέλαση

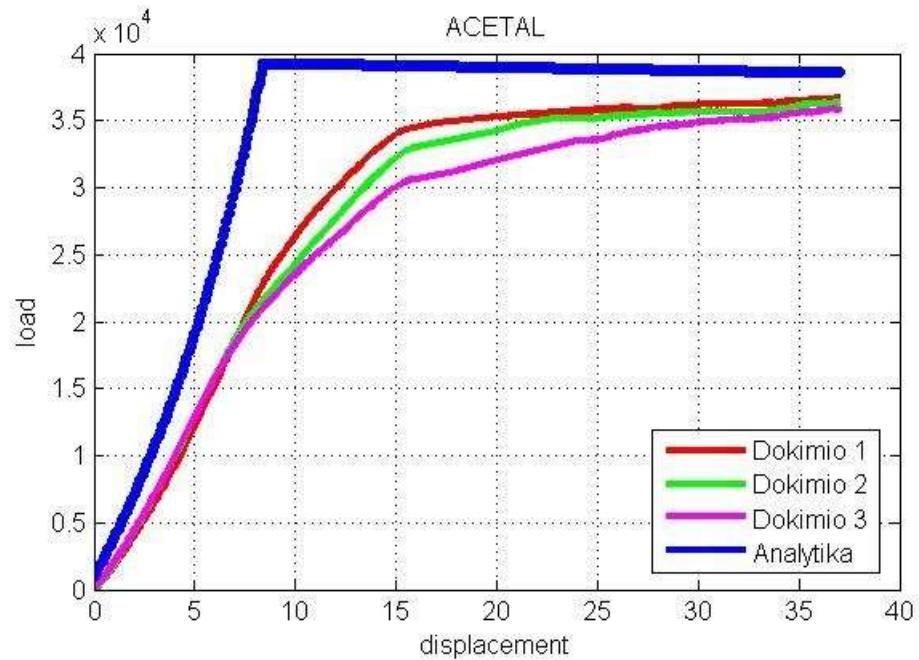
Πίνακας 5. 5: Αρχικές και τελικές τιμές (μήκος / διάμετρος) δοκιμών από ACETAL

ACETAL			
ΑΡΧΙΚΟ ΜΗΚΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	40 mm		
ΑΡΧΙΚΟ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	25 mm		
	ΔΟΚΙΜΙΟ 1	ΔΟΚΙΜΙΟ 2	ΔΟΚΙΜΙΟ 3
ΤΕΛΙΚΟ ΜΗΚΟΣ	52.7 mm	52.2 mm	52.4 mm
ΤΕΛΙΚΟ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ	21.18 mm	21.19 mm	21.06 mm

Η τελική μορφή του δοκιμίου απαρτίζεται από δύο μέρη. Το πρώτο μέρος παίρνει το σχήμα της κωνικής μήτρας (**Εικόνα 5.7**) και το δεύτερο μέρος έχει κυλινδρική μορφή διαφορετικής διάμετρος. Επίσης παρατηρούνται κάποιες κυματώσεις στην επιφάνεια των δοκιμών. Στο τμήμα όπου εξασκείται το θλιπτικό φορτίο, εξαιτίας του εμβόλου παρατηρείται έντονα ωοειδής τελική μορφή. Βέβαια, αυτό το κομμάτι δεν ενδιαφέρει τόσο, μίας και το τμήμα αυτό του δοκιμίου αποκόπτεται, έτσι ώστε να προκύψει το τελικό προϊόν.

Για τα εν λόγω δοκίμια (ACETAL) παρατηρείται όπως φαίνεται στον **πίνακα 5.3** μεταβολή του μήκους 12.7, 12.2 και 12.4 mm για τα δοκίμια 1, 2 και 3 αντίστοιχα. Η διάμετρος των δοκιμών έχει μεταβληθεί περίπου 3.90 mm για όλα τα δοκίμια, παρόλο που η διάμετρος εξόδου της μήτρας (20 mm) είναι κατά 5 mm μικρότερη από την αρχική διάμετρο των δοκιμών.

Στο επόμενο διάγραμμα δίνεται οι καμπύλες φορτίου-μετατόπισης για τα συγκεκριμένα δοκίμια, **Σχήμα 5.3**.



Σχήμα 5. 3: καμπύλες φορτίου-μετατόπισης από διέλαση δοκιμών ACETAL

Η συνολική μετατόπιση του εμβόλου ήταν 37 mm και το μέγιστο φορτίο το οποίο αναπτύχθηκε στο σημείο της μέγιστης μετατόπισης του εμβόλου, ήταν 36.70, 36.32 και 35.80kN για τα δοκίμια 1, 2 και 3 αντίστοιχα . Ωστόσο, το φορτίο πριν από αυτό το σημείο ήταν σταθερό και περίπου ίσο με 35 kN.

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.3 παρατηρούνται η μεταβατική φάση της διέλασης (περίπου ως τα 15mm), η ευσταθής φάση (περίπου ως τα 37mm). (Για τις φάσεις διέλασης, βλ. Κεφάλαιο 3).

Το μέγιστο φορτίο διέλασης σύμφωνα με την αναλυτική μεθοδολογία φτάνει στα 39.00kN στην θέση $x=10$ mm (**Σχήμα 5.3**), σημείο εξόδου από την κωνική μήτρα. Στο πείραμα το φορτίο αυξάνεται σταδιακά, με μικρό ρυθμό μέχρι που παίρνει μέγιστη τιμή 35.80kN, στο τέλος της διεργασίας. Η απόκλιση όσον αφορά τα μέγιστα φορτία είναι της τάξης του 8.94%. Η μορφή της καμπύλης δεν προσεγγίζει κατά πολύ την αντίστοιχη καμπύλη που προέκυψε από την πειραματική διαδικασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΧΟΛΙΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο έβδομο και τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής, παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την πειραματική-αναλυτική διαδικασία της κατεργασίας διέλασης πλαστικού υλικού. Μέσω της απ' ευθείας παρατήρησης και καταγραφής της συμπεριφοράς των δοκιμίων, όπως η τριβή και η ελαστικότητα που προσδιορίστηκαν πειραματικά, παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τις προβλέψεις των μεθόδων υπολογισμού (αναλυτική επίλυση).

6.2 ΓΕΝΙΚΑ ΣΧΟΛΙΑ

α) Τριβή

Από την μελέτη των παραμέτρων της αναλυτικής επίλυσης για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά, έγινε φανερό ότι ο συντελεστής τριβής μεταξύ μεταλλικής μήτρας και δοκιμίου επηρεάζει την καμπύλη φορτίου–μετατόπισης και ειδικά τις τιμές του φορτίου που αναπτύσσεται στο δοκίμιο. Αύξηση του συντελεστή αυτού οδηγεί σε αύξηση του φορτίου (ακόμα και κατά τάξη μεγέθους).

β) Χαρακτηριστικά ροής

Η κάθε ανομοιογένεια στην ταχύτητα ροής του δοκιμίου μειώνεται κοντά στα τοιχώματα της μήτρας εξαιτίας των δυνάμεων τριβής που αναπτύσσονται, καθώς επίσης και εξαιτίας της αύξησης της αντίστασης ροής του εξωτερικού στρώματος.

γ) Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία του υλικού επηρεάζει την συμπεριφορά του, αφού με την αύξησή της το υλικό γίνεται πιο μαλακό με αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής του και την παραλαβή ακόμη μεγαλύτερων παραμορφώσεων. Στην αντίθετη περίπτωση, με μείωση της θερμοκρασίας το υλικό γίνεται λιγότερο πλαστικό, με αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής του.

δ) Παρατηρήσεις Πειραματικών αποτελεσμάτων

Κατά την παρατήρηση των δοκιμίων που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές εξάγουμε τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Σε όλα τα δοκίμια παρατηρείται έντονη παραμόρφωση, κυρίως στο επάνω μέρος του δοκιμίου εξαιτίας της ανάπτυξης ισχυρών θλιπτικών φορτίων στην περιοχή αυτή καθ'όλη

τη διάρκεια της κατεργασίας. Αυτό το τμήμα του δοκιμίου δεν υφίσταται διέλαση, αλλά μόνο συμπίεση (σφυρηλάτηση).

- Το μήκος του δοκιμίου αυξάνεται λόγω της μείωσης της διαμέτρου.
- Η διάμετρος του τελικού δοκιμίου έχει ελαχιστοποιηθεί από τη αρχική του διάμετρο. Σημαντική παρατήρηση είναι ότι η διάμετρος του τελικού προϊόντος είναι μεγαλύτερη (το υλικό έχει φουσκώσει) από τη διάμετρο εξόδου της μήτρας, αυτό έχει να κάνει με τη μεγάλη ελαστικότητα των υλικών. (ελαστικότητα του PE-1000>PA 6>ACETAL)
- Μεταξύ δοκιμίου-μήτρας υπάρχει μεγάλη τριβή, η οποία συνεχίζει να ισχυρεί στην περίπτωση τις διαίρετες μπιγέτες διέλασης, και στο τμήμα εξόδου της μήτρας λόγω του φουσκώματος. Για αυτό παρατηρείται στο διάγραμμα μία θετική κλίση στην ευσταθή φάση ενώ σύμφωνα με την θεωρία θα έπρεπε να είναι σχεδόν οριζόντια.

ε) Παρατηρήσεις της επίλυσης με αναλυτικό τρόπο

- Η ταχύτερη άνοδος του φορτίου μπορεί να αποδοθεί στην εξάρτηση του φορτίου από την ροή πίεσης που σημαίνει ότι οποιαδήποτε προσπάθεια για την επίτευξη υψηλών ταχυτήτων διέλασης με την αύξηση του φορτίου γίνεται αντιπαραγωγική.
- Μετά το σημείο καμψής, η μείωση του μήκους του δοκιμίου μέσα στο θάλαμο μειώνει την αντίσταση τριβών για αυτό έχουμε βαθμιαία μείωση του φορτίου διέλασης σε μικρό βαθμό.
- Αυτή η θεωρία δεν μοντελοποιεί με ακρίβεια την πολύ μεγάλη αύξηση του φορτίου για τα υψηλά ποσοστά διέλασης, διότι δεν λαμβάνει υπόψη τις σημαντικές συνέπειες του ποσοστού παραμόρφωσης και της ροής πίεσης

6.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εν κατακλειδί, ένα εξέχον χαρακτηριστικό και μέσο σύγκρισης υπήρξε το διάγραμμα φορτίου – μετατόπισης (πειραματική καμπύλη και το αντίστοιχο διάγραμμα που παρήχθη από το MatLab). Υπάρχει μια απόκλιση προσέγγισης των πειραματικών αποτελεσμάτων, από αποψη μορφής της καμπύλης και κυρίως από αποψη ζευγών τιμών.

Στο πειραματικό διάγραμμα η αρχική φάση τελειώνει λίγο αργότερα από την αντίστοιχη αναλυτική καμπύλη .

Το μέγιστο φορτίο στο σημείο καμψής (τέλος αρχικής φάσης) είναι μικρότερο από αυτό που προβλέπει η αναλυτική μεθοδολογία.

◆—————◆

Στην ευσταθή φάση κατά την πειραματική διαδικασία το φορτίο συνεχίζει να αυξάνεται με σταθερό ρυθμό εξαιτίας των τριβών μεταξύ μήτρας – δοκιμίου σε αντίθεση με το διάγραμμα που προκύπτει από την αναλυτική μεθοδολογία που το φορτίο πέφτει σταδιακά.

Η διαφορετικότητα ανάμεσα στην πειραματική και αναλυτική μεθοδολογία μπορούν να αποδοθούν στις συνθήκες της πειραματικής διαδικασίας, ιδιότητες των υλικών καθότι έχουν ληφθεί υπόψη από πρότυπους πίνακες και τέλος πολύ σημαντική παρατήρηση είναι το γεγονός ότι κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας οι τριβές συνεχίζονται ακόμα και μετά την έξοδο του υλικού από την μήτρα γεγονός που δεν λαμβάνεται υπόψη στην αναλυτική-αριθμητική διαδικασία.

A.1 ΚΩΔΙΚΑΣ MATLAB

Στο παρών κεφαλαίο δίνεται αναλυτικά ο κώδικας για το Matlab που χρησιμοποιήθηκε για την επίλυση του προβλήματος της Διέλασης.

A.1.1 ΚΩΔΙΚΑΣ 1: ΓΙΑ PE-1000

```
A=xlsread('PE.xlsx','1','J2:J4428');
B=xlsread('PE.xlsx','1','M2:M4482');
C=xlsread('PE.xlsx','2','J2:J4482');
D=xlsread('PE.xlsx','2','L2:L4287');
E=xlsread('PE.xlsx','3','J2:J4207');
F=xlsread('PE.xlsx','3','L2:L4207');
plot(A,B,'-r','linewidth',3);
hold on
plot(C,D,'-g','linewidth',3);
hold on
plot(E,F,'-m','linewidth',3);
hold on
Y=22;
m=0.1;
k=Y/3^0.5;
a=15*pi/180;
B=m*cot(a);
d0=25;
L0=40;
for i=0:0.1:40,
    L=L0-i;
M=(L0-L)*d0*tan(a);
df=(d0^2-4*M)^0.5;
if df<20;
    df=20;
end
x=L0-L;
X=L0-L;
C1=Y*((1+B)/B)*(1-(d0/df)^(2*B))+4*m*L1/d0;
N=Y*((1+B)/B)*((d0/df)^(2*B)-1);
O=4*m*x/d0;
sx=C1-O;
pe=-sx;
Pe=pe*pi*d0^2/4;
title('PA-6');
axis([0 40 0 16000]);
plot(X,Pe,'-ob','linewidth',3,'markerfacecolor','b');
xlabel('displacement');
ylabel('load');
hold on
legend('Dokimio 1','Dokimio 2','Dokimio 3','Analytika','Location','best');
end
hold off
```

A.1.2 ΚΩΔΙΚΑΣ 2: ΓΙΑ PA-6

```

A=xlsread('PA6.xlsx','1','J2:J4213');
B=xlsread('PA6.xlsx','1','L2:L4213');
C=xlsread('PA6.xlsx','2','J2:J4208');
D=xlsread('PA6.xlsx','2','L2:L4208');
E=xlsread('PA6.xlsx','3','J2:J4206');
F=xlsread('PA6.xlsx','3','L2:L4206');
plot(A,B,'-r','linewidth',3);
hold on
plot(C,D,'-g','linewidth',3);
hold on
plot(E,F,'-m','linewidth',3);
hold on
k=40;
m=0.38;
Y=3^0.5*k;
a=15*pi/180;
B=m*cot(a);
d0=25;
L0=40;
for i=0:0.1:40,
    L=L0-i;
M=(L0-L)*d0*tan(a);
df=(d0^2-4*M)^0.5;
if df<20;
    df=20;
end
x=L0-L;
X=L0-L;
C1=Y*((1+B)/B)*(1-(d0/df)^(2*B))+4*m*L1/d0;
N=Y*((1+B)/B)*((d0/df)^(2*B)-1);
O=4*m*x/d0;
sx=C1-O;
pe=-sx;
Pe=pe*pi*d0^2/4;
title('PA-6');
axis([0 40 0 60000]);
plot(X,Pe,'-ob','linewidth',3,'markerfacecolor','b');
xlabel('displacement');
ylabel('load');
hold on
legend('Dokimio 1','Dokimio 2','Dokimio 3','Analytika','Location','best');
end
hold off

```

A.1.3 ΚΩΔΙΚΑΣ 3 : ΓΙΑ ACETAL

```

A=xlsread('ACETAL.xlsx','1','J2:J3881');
B=xlsread('ACETAL.xlsx','1','L2:L3881');
C=xlsread('ACETAL.xlsx','2','J2:J4524');
D=xlsread('ACETAL.xlsx','2','L2:L4524');
E=xlsread('ACETAL.xlsx','3','J2:J4359');
F=xlsread('ACETAL.xlsx','3','L2:L4359');
plot(A,B,'-r','linewidth',3);
hold on
plot(C,D,'-g','linewidth',3);
hold on
plot(E,F,'-m','linewidth',3);
hold on
k=35;
m=0.32;
Y=3^0.5*k;
a=15*pi/180;
B=m*cot(a);
d0=25;
L0=40;
L1=12.5/tan(a);
for i=0:0.1:37,
    L=L0-i;
M=(L0-L)*d0*tan(a);
df=(d0^2-4*M)^0.5;
if df<20;
    df=20;
end
x=L0+L;
X=L0-L;
C1=Y*((1+B)/B)*(1-(d0/df)^(2*B))+4*m*L1/d0;
N=Y*((1+B)/B)*((d0/df)^(2*B)-1);
O=4*m*x/d0;
sx=C1-O;
pe=-sx;
Pe=pe*pi*d0^2/4;
title('ACETAL');
grid on
plot(X,Pe,'-ob','linewidth',3,'markersize',3);
xlabel('displacement');
ylabel('load');
hold on
legend('Dokimio 1','Dokimio 2','Dokimio 3','Analytika','Location','best');
end
hold off

```


BIBΛIOΓPAΦIA

1. D.J. Sikkema, *Polymer*, 39, 5981 (1998)
2. I.M. Ward & P.J. Hine, *Polym. Eng. Sci.*, 37, 1809 (1997).
3. D.J. Lacks & G.C. Rutledge, *J. Phys. Chem.*, 98, 1222 (1994).
4. S.J. Deteresa and R.J. Farris, *Mater. Res. Soc. Proc.*, 134, 375 (1989).
5. P.J. Hine, B. Brew & I.M. Ward, *Composites Science & Technology* 59, 1109 (1999).
6. S.D. Long & I.M. Ward, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 1911 (1991).
7. H. Brody, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B22, 19 (1983).
8. P.D. Coates, I.M. Ward, *J. Mater. Sci.*, 15,2897 (1980).
9. N.W. Brooks, A.P. Unwin, R.A. Duckett & I.M. Ward, *J. Polymer Sci., Polymer Physics* 35, 545 (1997).
10. W. Kuhn and F. Griin, *Kolloid Z.*, 101, 248 (1942).
11. J.H. Nobbs, D.I. Bower & I.M. Ward, *J. Polymer Sci., Polymer Physics Edn.*, 17, 259 (1979).
12. O. Kratky, *Kolloid Z.*, 64, 213 (1933).
13. Michaela W., "Extrusion Dies", Hager, Munch (1992).
14. Rauwendaal C., "Polymer Extrusion", Hanser, Munich (1986).
15. Birley A.W., B. Haworth and J. Batchelor, "Physics of Plastics", Hanser, New York (1992).
16. Sperling L.H., "Introduction to Physical Polymer Science", Wiley, New York (1992).
17. Corish P.J. (Editor), "Concise Encyclopedia of Polymer Processing and Applications", Pergamon Press, New York (1992).
18. Καραγιαννίδης , Γ., Σιδερίδου Ειρ., "Χημεία Πολυμερών", Β' Έκδοση, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2006).
19. Μανωλάκος Δημήτριος, Σημειώσεις διαλέξεων στα πλαίσια του μαθήματος "Προηγμένα Υλικά", 9ου εξαμήνου, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών Ε.Μ.Π .
20. Cottrell, A.H., *The Mechanical Properties of Matter*, 1964, Wiley.
21. Hadley, D.W.; Ward, I.M., *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers* 1993, Wiley.
22. Butler, M.F.; Donald, A.M.; Ryan, A.J., *Polymer* 1998, 39, 39-52.
23. Bunn, C.W.; Alcock, T.C., *Trans. Faraday Soc.* 1945,41, 317-325.
24. Horsley, R.A.; Nancarrow, H.A., *Brit. J. Appl. Phys.* 1951, 2, 345-351.
25. Frank, F.C.; Keller, A.; O'Connor, A., *Phil. Mag.* 1958,3,64-74.
26. Keller, A., *Phil Mag.* 1957,.2, 1171-1175.
27. Keith, H.D.; Passaglia, E., *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 1964, 68A 513-518.
28. Peterlin, A., *J. Polym. Sci. A-2*, 1969, 7, 1151-1163.

29. Haas, K.; Geil, P.H., *J. Polym. Sci. A-2*, 1966, 289-298.
30. Allan, P.; Bevis, M., *Proc. Roy. Soc. A*, 1974, 341,75-90.
31. *Faraday Disc. R Soe. Chern.* 1979, 68.
32. Bowden, P.B.; Young, R.J., *J. Mat. Sci.* 1974,9,2034-2051.
33. Bowden, P.B.; Young, R.J.; Ritchie, J.M.; Rider, J.G., *J. Mat. Sci.* 1973,8,23-36.
34. Galeski, A.; Bartczak, Z.; Argon, A.S.; Cohen, R.E., *Macromolecules*, 1992, 25, 5705-5718.
35. Peterlin, A., *J. Mat. Sci.* 1971,6,490-508.
36. Amomsakchai, T.; Bassett, D.C.; Olley, R.H.; Al-Hussein, M.O.M.; Unwin, A. P.; Ward, I.M., submitted to *Polymer*.
37. Freedman, A.M.; Bassett, D.C.; Vaughan, A.S.; Olley, R.H., *Polymer* 1986, 27, 1163-1169.
38. Bassett, D.C.; Freedman, A.M., *Progr. Colloid Polym. Sci.* 1993, 92, 23-31.
39. Lee, S-Y.; Bassett, D.C.; Olley, R.H., unpublished work.
40. Abo el Maaty, M.I.; Bassett, D.C.; Olley, R.H.; Dobb, J.G.; Tomka, J.G.; Wang, I-C., *Polymer*, 1996, 37, 213-218.
41. Αθ. Μάμαλης: Κατεργασίες των υλικών Ι, Αθήνα 1998.
42. Δ.Ε.Μανωλάκος: Κατεργασίες Ι, Σημειώσεις Παραδόσεων, Αθήνα 2004.
43. K. Imada, Y. Yamamoto, K. Shigematsu and M. Takayanagi, *J. Mater. Sci.*, 6, 537 (1971).
44. N.E. Weeks and R.S. Porter, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, Ed. 12, 635 (1974).
45. O . Hoffman & G. Sachs, *Introduction to the Theory of Plasticity* New York: McGraw Hill, 1953.
46. J.H. Southern & R.S. Porter, *J. Appls. Polym. Sci.*, 14, 2305 (1970).
47. C.J. Farrell & A.Keller, *J. Mater. Sci.*, 12, 966 (1977).
48. P.D. Griswold, A.E. Zachariades & R.S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 861 (1978).
49. T. Kanamoto, A. Tsuruta, K. Tanaka, M. Takeda & R.S. Porter, *Polym. J.* 15, 327 (1983).
50. R.S. Porter, T. Kanamoto & A.E. Zachariades, *Polymer*, 35,4979 (1994).
51. R. Endo, T. Kanamoto & R.S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Physics*, 36, 1419 (1998).
52. B. Appelt & R.S. Porter, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B20, 21 (1981).
53. J.R.C. Pereira & R.S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* 21, 1133 (1983).
54. J.R.C. Pereira & R.S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* 21 1147, (1983).
55. T. He and R.S. Porter, *Polymer*, 28, 946 (1987).
56. A.E. Zachariades & R.S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1371 (1979).
57. R. Ball & R.S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed.n.*, 15, 519 (1977).
58. C.J. Farrell and A. Keller, *J. Mater. Sci.*, 12, 966 (1977).
59. A. Buckley and H.A. Long, *Polym. Eng. Sci.*, 91, 115 (1969).
60. J.M. Alexander and P.J. Wormell, *Ann. C.I.R.P.*, 19, 28, (1971).
61. Nakayama K. & Kanetsuma H., *Eng. Ed.n.*, 3, 1489, (1974).
62. T. Williams, *J. Mater. Sci.*, 8, 59 (1973).

63. A.G. Gibson, I.M. Ward, B.N. Cole & B. Parsons, *J. Mater. Sci.*, 9, 1193 (1974).
64. B. Parsons & I.M. Ward, *Plast. Rubber. Proc. Applns.*, 2, 215, (1982).
65. A.G. Gibson & I.M. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 2015, (1978).
66. P.S. Hope & B. Parsons, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 589, (1980).
67. N. Inoue, *Hydrostatic Extrusion: Theory & Applications*: N. Inoue, M. Nishihara (Eds.) London: Applied Sci. Publ., (1985).
68. P.D. Coates, A.G. Gibson and I.M. Ward, *J. Mater. Sci.*, 15, 359, (1980).
69. P.S. Hope & I.M. Ward, *J. Mater. Sci.*, 16, 1511 (1981).
70. O. Hoffmann & G. Sachs, *Introduction to the Theory of Plasticity*, New York: McGraw Hill, 1953.
71. B. Azitzur, *Metal Forming: Process & Analysis*, McGraw Hill, New York, 1968.
72. B.J. Briscoe & D. Tabor, *Polymer Surfaces*: D.J. Clark and W.J. Feast (Eds) New York, Wiley, Chapter 1.
73. R. Gupta & P.G. McCormick, *J. Mater. Sci.*, 15, 619, (1980).
74. N. Inoue, T. Nakayama & T. Ariyama, *J. Macromol. Sci. Phys., B*, 19, 543 (1981).
75. Web sites containing up to date listings of specialty Fibers include www.textileworld.com and www.amfa.com