



Τμήμα Μηχανολόγων  
Μηχανικών

Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

# Τεχνολογία Υλικών II

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Δρ. Σκλήρη Ευαγγελία

# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών

## ❑ Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών

- Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές (δομικά υλικά, παραγωγή εξαρτημάτων μικροηλεκτρονικής, συσκευασίες κ.ά.).
- Η κατανόηση των μηχανισμών βάση των οποίων τα πολυμερή παραμορφώνονται ελαστικά και πλαστικά μας επιτρέπει να ελέγχουμε το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή τους.
- Οι μηχανικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από:
  - τη δομή των αλυσίδων
  - τη θερμοκρασία
  - το περιβάλλον (παρουσία νερού, οξυγόνου, οργανικών διαλυτών)
- Η συμπεριφορά τους διαφέρει σημαντικά από εκείνη των μετάλλων και των κεραμικών.

# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών

## □ Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης Πολυμερών

Τα πολυμερή παρουσιάζουν τρεις βασικούς τύπους συμπεριφοράς:

### □ Ψαθυρή συμπεριφορά

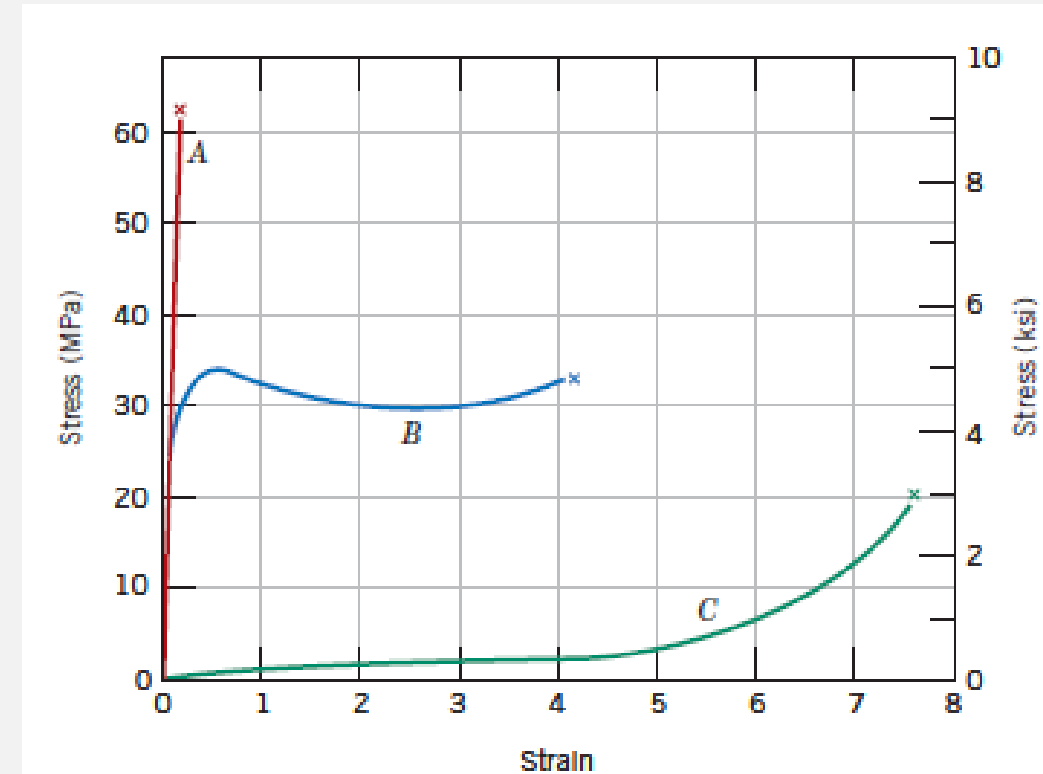
- Θραύση χωρίς σημαντική πλαστική παραμόρφωση.

### □ Πλαστική συμπεριφορά

- Αρχικά ελαστική περιοχή.
- Στη συνέχεια εμφανίζεται διαρροή και πλαστική παραμόρφωση.

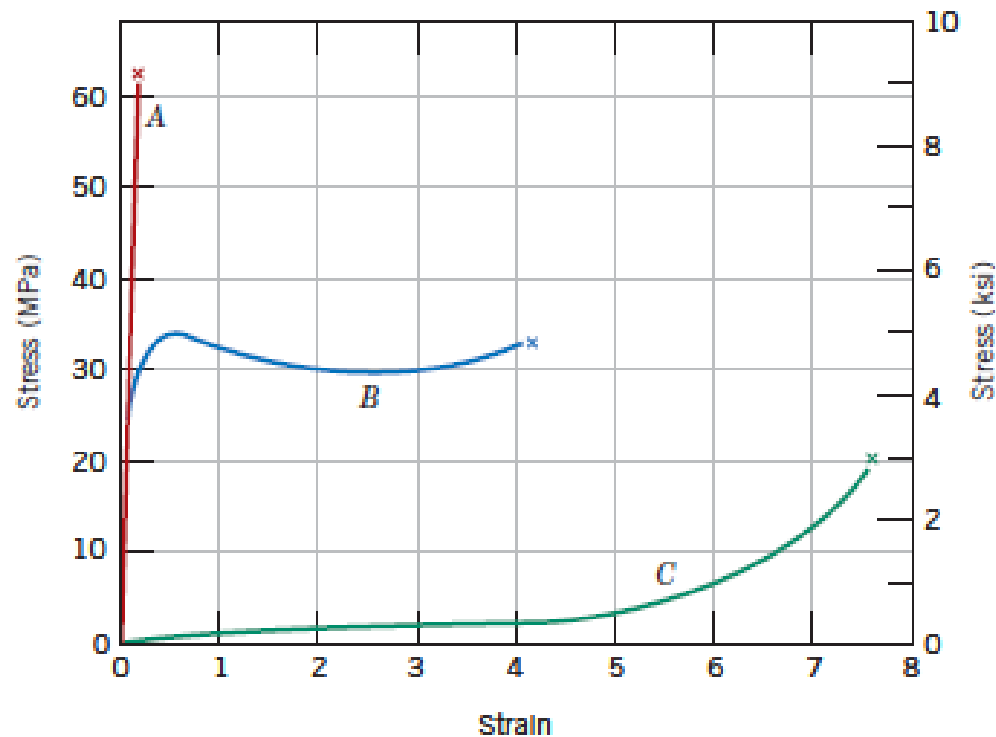
### □ Ελαστομερική συμπεριφορά

- Πολύ μεγάλη παραμόρφωση σε μικρές τάσεις.
- Το υλικό επανέρχεται στο αρχικό σχήμα.



**Figure 15.1** The stress–strain behavior for brittle (curve *A*), plastic (curve *B*), and highly elastic (elastomeric) (curve *C*) polymers.

# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών



**Figure 15.1** The stress-strain behavior for brittle (curve A), plastic (curve B), and highly elastic (elastomeric) (curve C) polymers.

## ❑ Καμπύλη A – Ψαθυρά πολυμερή

- Μεγάλη τάση με πολύ μικρή παραμόρφωση.
- Το υλικό σπάει γρήγορα χωρίς πλαστική παραμόρφωση.

Παράδειγμα: πολυστυρένιο

## ❑ Καμπύλη B – Πλαστικά πολυμερή

- Αρχικά υπάρχει ελαστική περιοχή.
- Μετά εμφανίζεται όριο διαρροής.
- Ακολουθεί πλαστική παραμόρφωση πριν τη θραύση.

Παράδειγμα: πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο.

## ❑ Καμπύλη C – Ελαστομερή

- Πολύ μεγάλη παραμόρφωση με μικρή τάση.
- Το υλικό μπορεί να επιμηκυνθεί πολύ και να επανέλθει στο αρχικό μήκος.

Παράδειγμα: καουτσούκ.

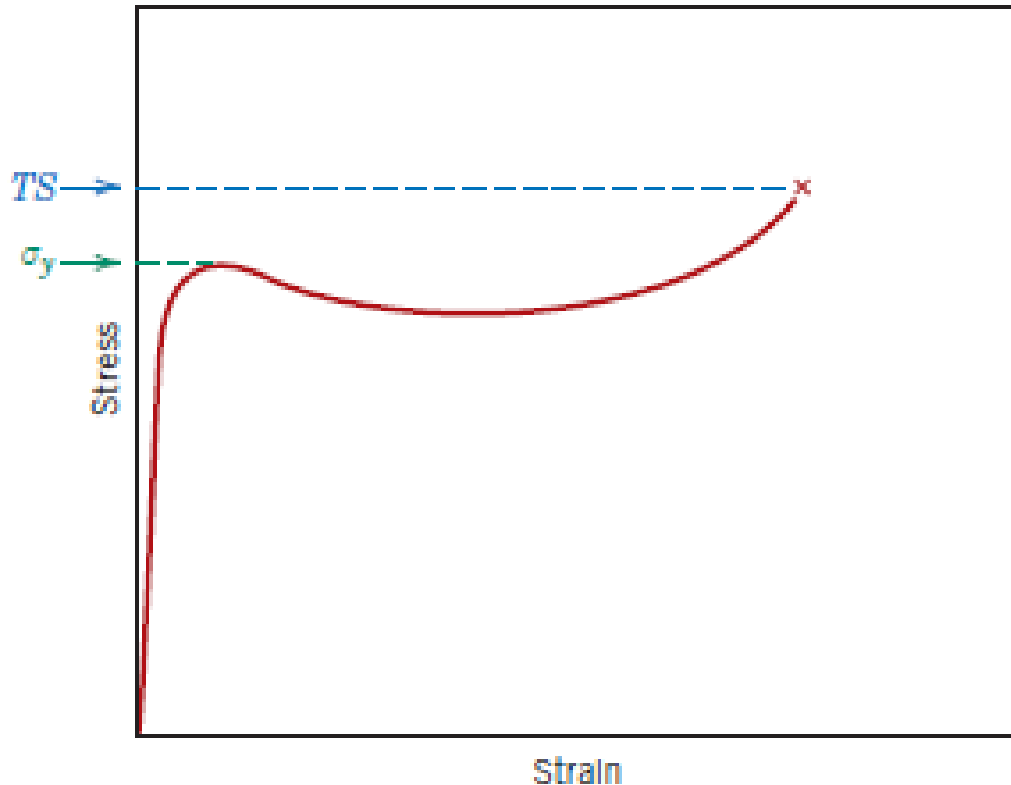
# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών

## ❑ Μηχανικές Παράμετροι Πολυμερών

Οι βασικές μηχανικές ιδιότητες είναι:

- **Μέτρο ελαστικότητας (E)**  
δείχνει τη δυσκαμψία του υλικού.
- **Όριο διαρροής ( $\sigma_y$ )**  
τάση στην οποία αρχίζει η πλαστική παραμόρφωση.
- **Αντοχή σε εφελκυσμό (TS)**  
η μέγιστη τάση πριν τη θραύση.
- **Επιμήκυνση στη θραύση**  
δείχνει την ολκιμότητα του πολυμερούς.

# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών



**Figure 15.2** Schematic stress–strain curve for a plastic polymer showing how yield and tensile strengths are determined.

- ❑ **Αρχική περιοχή (ελαστική παραμόρφωση)**  
Η τάση αυξάνεται γραμμικά με την παραμόρφωση. Το υλικό επιστρέφει στο αρχικό μήκος αν αφαιρεθεί η δύναμη.
  - ❑ **Όριο διαρροής ( $\sigma_y$ )**  
Το σημείο όπου αρχίζει η πλαστική παραμόρφωση. Από εδώ και πέρα η παραμόρφωση είναι μόνιμη.
  - ❑ **Πλαστική παραμόρφωση**  
Η τάση μειώνεται λίγο καθώς αρχίζει δημιουργία λαιμού (necking).
  - ❑ **Αύξηση τάσης ξανά**  
Οι αλυσίδες πολυμερούς ευθυγραμμίζονται, αυξάνοντας την αντοχή.
- 1. Τελικό σημείο (TS)**  
Η μέγιστη τάση πριν τη θραύση του υλικού.

# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών

**Table 15.1** Room-Temperature Mechanical Characteristics of Some of the More Common Polymers

<i>Material</i>	<i>Specific Gravity</i>	<i>Tensile Modulus [GPa (ksi)]</i>	<i>Tensile Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Yield Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Elongation at Break (%)</i>
Polyethylene (low density)	0.917–0.932	0.17–0.28 (25–41)	8.3–31.4 (1.2–4.55)	9.0–14.5 (1.3–2.1)	100–650
Polyethylene (high density)	0.952–0.965	1.06–1.09 (155–158)	22.1–31.0 (3.2–4.5)	26.2–33.1 (3.8–4.8)	10–1200
Poly(vinyl chloride)	1.30–1.58	2.4–4.1 (350–600)	40.7–51.7 (5.9–7.5)	40.7–44.8 (5.9–6.5)	40–80
Polytetrafluoroethylene	2.14–2.20	0.40–0.55 (58–80)	20.7–34.5 (3.0–5.0)	13.8–15.2 (2.0–2.2)	200–400
Polypropylene	0.90–0.91	1.14–1.55 (165–225)	31–41.4 (4.5–6.0)	31.0–37.2 (4.5–5.4)	100–600
Polystyrene	1.04–1.05	2.28–3.28 (330–475)	35.9–51.7 (5.2–7.5)	25.0–69.0 (3.63–10.0)	1.2–2.5
Poly(methyl methacrylate)	1.17–1.20	2.24–3.24 (325–470)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	53.8–73.1 (7.8–10.6)	2.0–5.5
Phenol-formaldehyde	1.24–1.32	2.76–4.83 (400–700)	34.5–62.1 (5.0–9.0)	—	1.5–2.0
Nylon 6,6	1.13–1.15	1.58–3.80 (230–550)	75.9–94.5 (11.0–13.7)	44.8–82.8 (6.5–12)	15–300
Polyester (PET)	1.29–1.40	2.8–4.1 (400–600)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	59.3 (8.6)	30–300
Polycarbonate	1.20	2.38 (345)	62.8–72.4 (9.1–10.5)	62.1 (9.0)	110–150

**Source:** Based on *Modern Plastics Encyclopedia '96*. Copyright 1995, The McGraw-Hill Companies.

- Specific gravity: ειδικό βάρος
- Tensile Modulus: εφελκυστικό μέτρο ελαστικότητας
- Tensile strength: αντοχή στον εφελκυσμό
- Yield Strength: αντοχή διαρροής
- Elongation at break: επιμήκυνση στο σημείο θραύσης

# Μηχανική Συμπεριφορά Πολυμερών

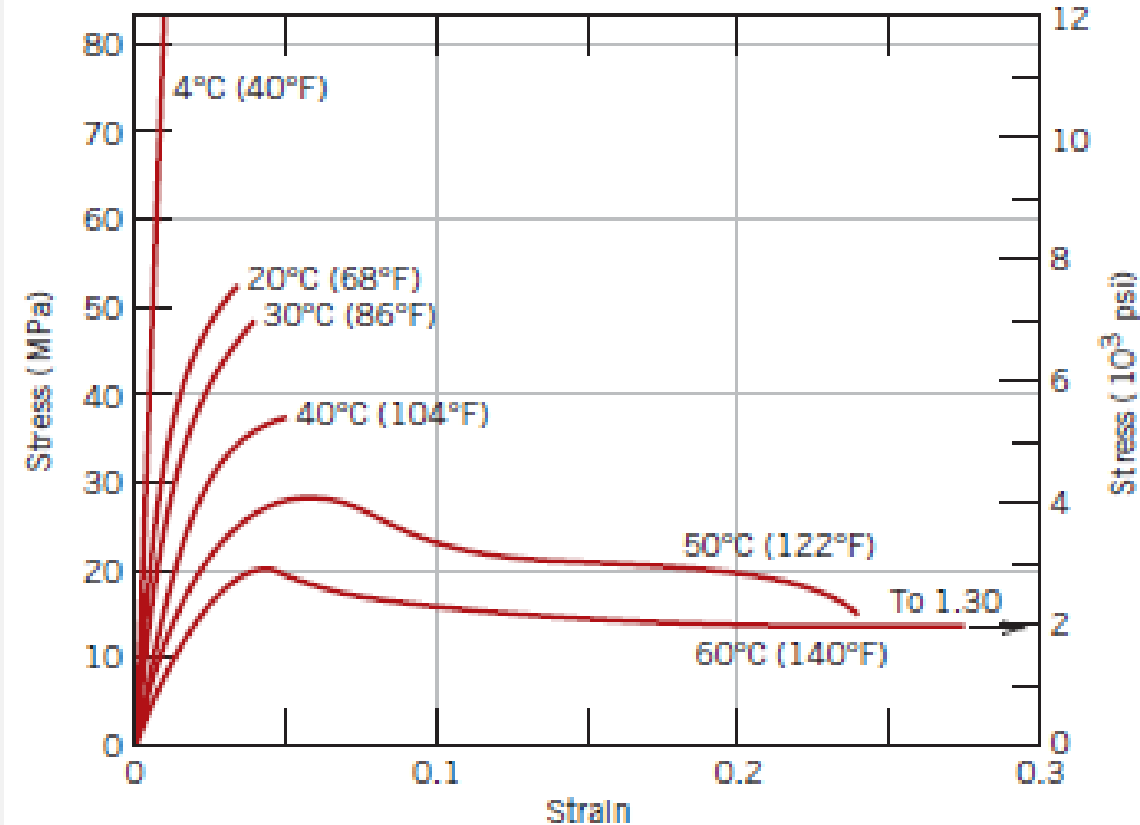
## □ Επίδραση Θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία επηρεάζει έντονα τις μηχανικές ιδιότητες:

Με αύξηση θερμοκρασίας:

- μειώνεται το **μέτρο ελαστικότητας**
- μειώνεται η **αντοχή**
- αυξάνεται η **ολκιμότητα**

Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα πολυμερή μπορεί να εμφανίζουν **ψαθυρή συμπεριφορά**.



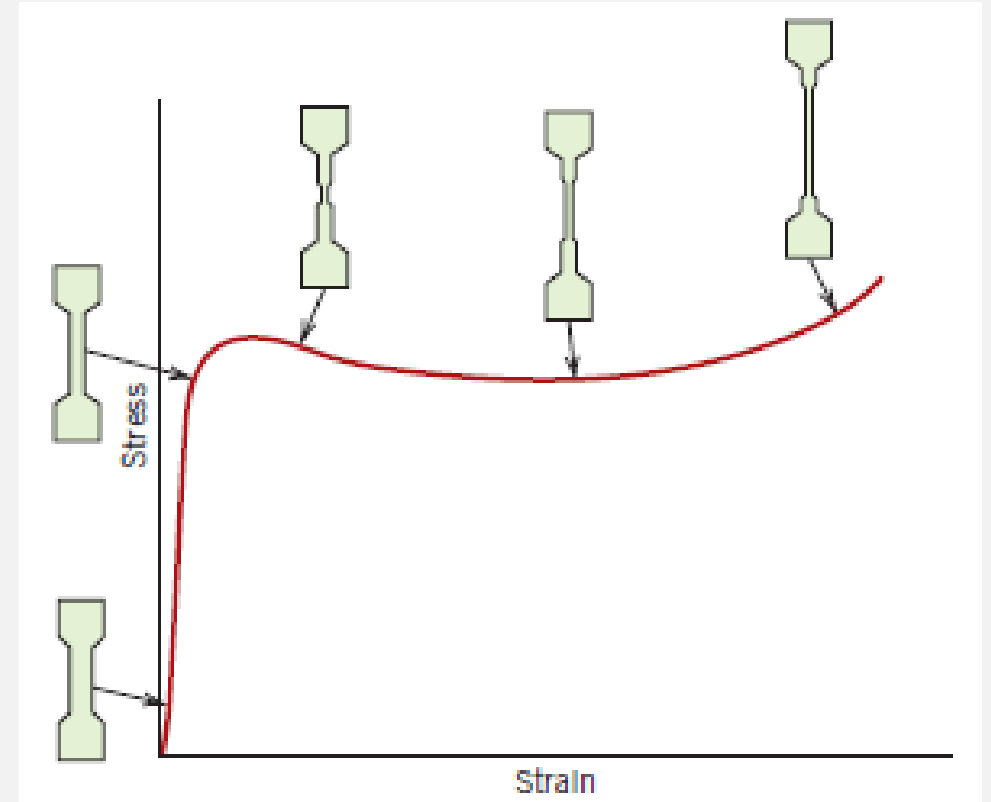
# Μακροσκοπική Παραμόρφωση Πολυμερών

## Μακροσκοπική Παραμόρφωση Ημικρυσταλλικών Πολυμερών

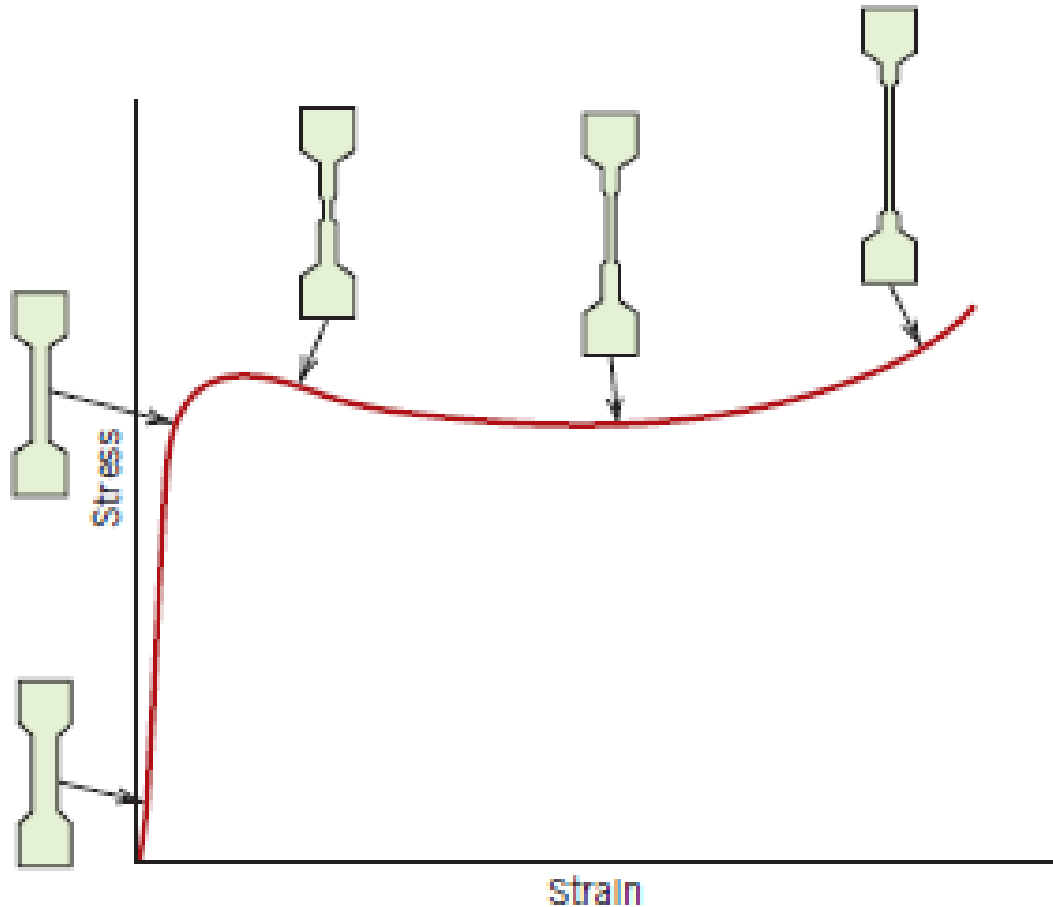
Κατά την εφελκυστική φόρτιση συμβαίνουν διαδοχικά:

- Ελαστική παραμόρφωση
- Δημιουργία λαιμού (necking)
- Προσανατολισμός των αλυσίδων προς τη διεύθυνση της φόρτισης
- Διάδοση του λαιμού κατά μήκος του δοκιμίου.

Ο προσανατολισμός των αλυσίδων αυξάνει την αντοχή του υλικού.



# Μακροσκοπική Παραμόρφωση Πολυμερών



- **Αρχική ελαστική περιοχή**  
Το υλικό παραμορφώνεται ελαστικά.
- **Ανώτατο σημείο διαρροής (upper yield point)**  
Είναι το πρώτο μέγιστο της καμπύλης.  
Εκεί αρχίζει η πλαστική παραμόρφωση και εμφανίζεται λαιμός στο δοκίμιο.
- **Κατώτατο σημείο διαρροής (lower yield point)**  
Είναι το ελάχιστο σημείο αμέσως μετά το πρώτο μέγιστο.  
Ο λαιμός έχει σχηματιστεί και αρχίζει να διαδίδεται κατά μήκος του δοκιμίου.
- **Περιοχή σχεδόν σταθερής τάσης**  
Το υλικό επιμηκύνεται – διάδοση λαιμού.
- **Τελική αύξηση τάσης**  
Οι πολυμερικές αλυσίδες ευθυγραμμίζονται και τεντώνονται.  
Η τάση αυξάνεται μέχρι τη θραύση.

# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

Ένα άμορφο πολυμερές μπορεί να συμπεριφέρεται ως ύαλος σε χαμηλές θερμοκρασίες, ως «καουτσικικό» στερεό σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης) και ως παχύρευστο υγρό όταν η θερμοκρασία αυξάνεται ακόμα περισσότερο.

Τα πολυμερή παρουσιάζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά, δηλαδή συνδυασμό:

- ελαστικής συμπεριφοράς (όπως τα στερεά)
- ιξώδους ροής (όπως τα υγρά)

Η παραμόρφωση εξαρτάται:

- από το χρόνο
- από τη θερμοκρασία.

# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

## ☐ Συμπεριφορά Παραμόρφωσης με τον Χρόνο

Τρεις βασικές περιπτώσεις:

### Ελαστική συμπεριφορά

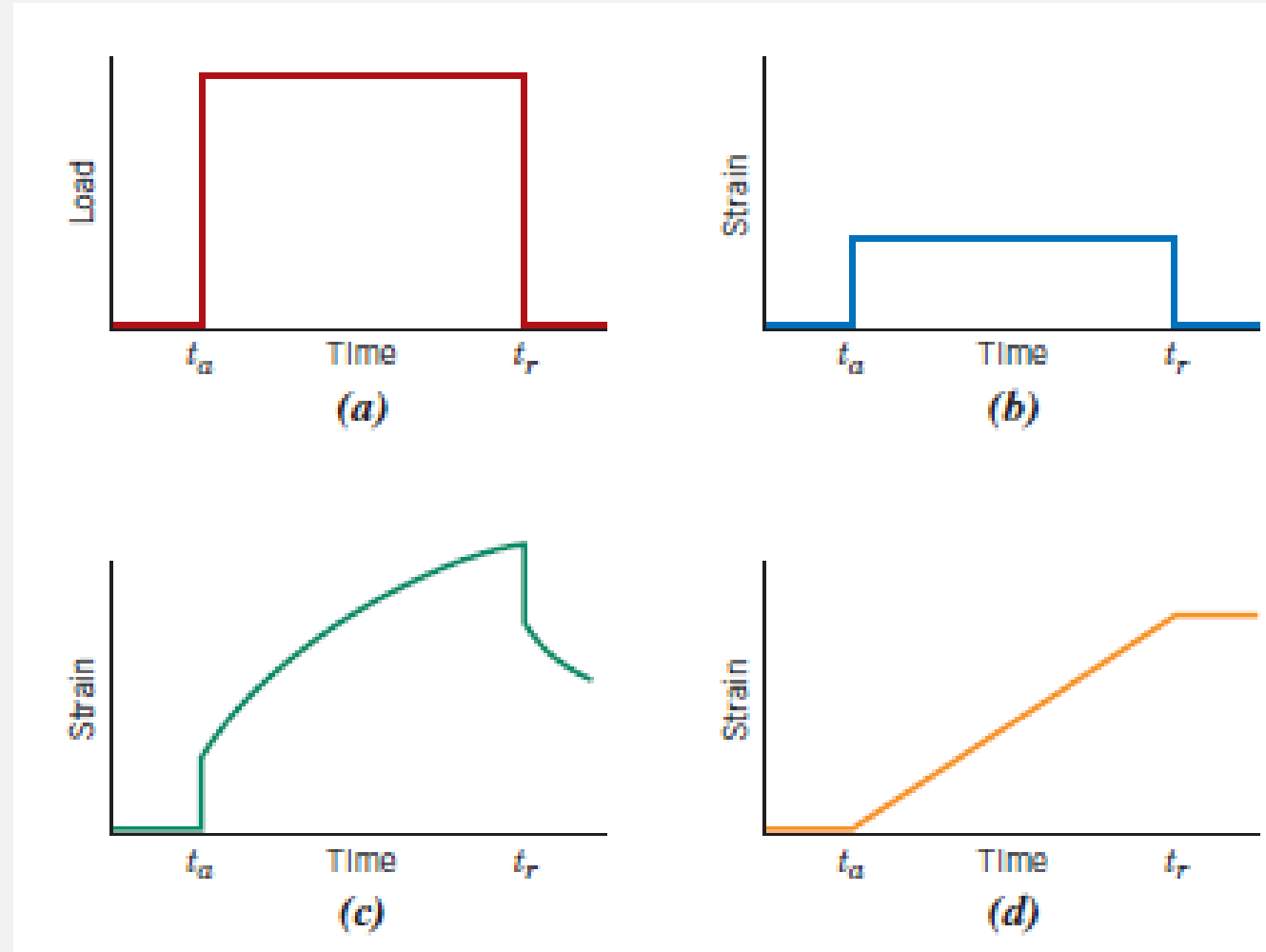
- η παραμόρφωση εμφανίζεται και εξαφανίζεται άμεσα. (σχήμα b)

### Ιξωδοελαστική συμπεριφορά

- στιγμιαία ελαστική παραμόρφωση η οποία ακολουθείται από μια ιξώδη, χρονικά εξαρτώμενη παραμόρφωση που αποτελεί μια μορφή ανελαστικότητας.  
ένα μέρος ανακτάται  
ένα μέρος παραμένει μόνιμο. (σχήμα c)

### Ιξώδης συμπεριφορά

- η παραμόρφωση εξαρτάται από τον χρόνο και δεν είναι αντιστρεπτή δηλαδή δεν συμβαίνει πλήρης ανάκτηση αφού τερματιστεί η τάση.  
▪ Μόνιμη παραμόρφωση (σχήμα d)



# Μέτρο Ιξωδοελαστικής Συμπεριφοράς

## ☐ Stress Relaxation

Σε πείραμα χαλάρωσης τάσης

- επιβάλλεται σταθερή παραμόρφωση
- μετράται η τάση ως συνάρτηση του χρόνου.

Ορίζεται το **μέτρο χαλάρωσης**:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

Όπου:

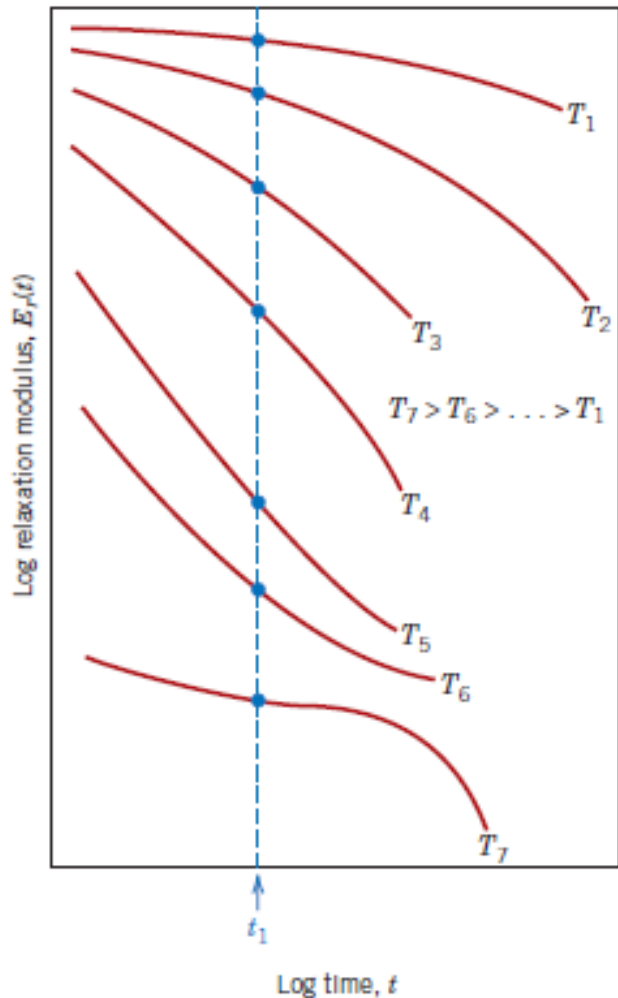
$\sigma(t)$ : η μετρούμενη, χρονικά εξαρτώμενη τάση

$\varepsilon_0$ : το επίπεδο παραμόρφωσης το οποίο διατηρείται σταθερό

Η τάση μειώνεται με τον χρόνο λόγω μοριακής αναδιάταξης των αλυσίδων.

# Μέτρο Ιξωδοελαστικής Συμπεριφοράς

➤ πώς μεταβάλλεται το μέτρο χαλάρωσης ενός πολυμερούς με τον χρόνο για διαφορετικές θερμοκρασίες.



- Με τον χρόνο το μέτρο χαλάρωσης μειώνεται το υλικό χαλαρώνει (stress relaxation).
- Με αύξηση θερμοκρασίας το μέτρο μειώνεται το πολυμερές γίνεται πιο μαλακό.

Οι καμπύλες μετατοπίζονται προς χαμηλότερες τιμές  $E$  και μικρότερους χρόνους καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

Η κατακόρυφη γραμμή  $t_1$

Δείχνει ότι μπορούμε να πάρουμε τιμές του μέτρου χαλάρωσης ( $E_r$ ) σε συγκεκριμένο χρόνο για όλες τις θερμοκρασίες και να δούμε πώς εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

# Μέτρο Ιξωδοελαστικής Συμπεριφοράς

➤ Διάγραμμα για ένα άμορφο ατακτικό πολυστυρόλιο

## ❑ Περιοχές Μηχανικής Συμπεριφοράς Πολυμερών

Με αύξηση θερμοκρασίας εμφανίζονται διαδοχικά:

### ▪ Υαλώδες (Glassy region)

σε χαμηλές θερμοκρασίες  
σκληρό και εύθραυστο υλικό  
Μεγάλο μέτρο ελαστικότητας

### ▪ Περιοχή υαλώδους μετάβασης ή δερματώδης (Glass transition region/Leathery) ( $T_g$ )

περιοχή κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$   
το υλικό γίνεται λιγότερο άκαμπτο  
απότομη μείωση του μέτρου ελαστικότητας

### ▪ Rubbery region (καουτσουκική)

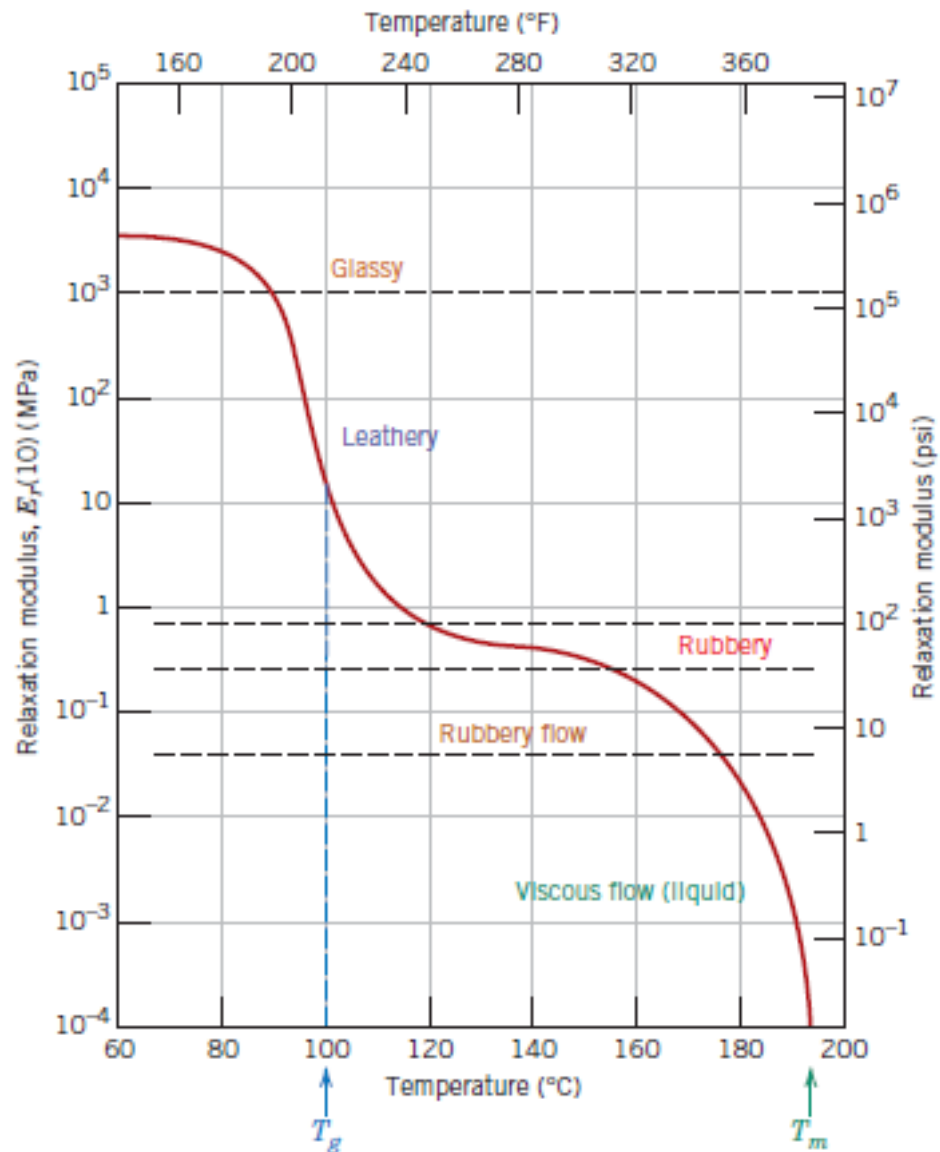
το πολυμερές γίνεται ελαστικό σαν καουτσούκ  
οι αλυσίδες μπορούν να κινηθούν.  
ελαστική συμπεριφορά

### ▪ Rubbery flow region (καουτσουκική ροή)

το υλικό αρχίζει να ρέει αργά.

### ▪ Viscous flow region (ιξώδης ροή)

το υλικό συμπεριφέρεται σαν ιξώδες υγρό.



# Ιξωδοελαστικός Ερπυσμός

Ο **ερπυσμός** είναι η χρονικά εξαρτώμενη παραμόρφωση όταν εφαρμόζεται **σταθερή τάση**.

Ορίζεται το **μέτρο ερπυσμού**:

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)}$$

$\sigma_0$  : σταθερή τάση που εφαρμόζουμε στο υλικό (παραμένει ίδια σε όλο το πείραμα).

$\varepsilon(t)$  : παραμόρφωση που εξαρτάται από τον χρόνο (αυξάνεται όσο περνά ο χρόνος).

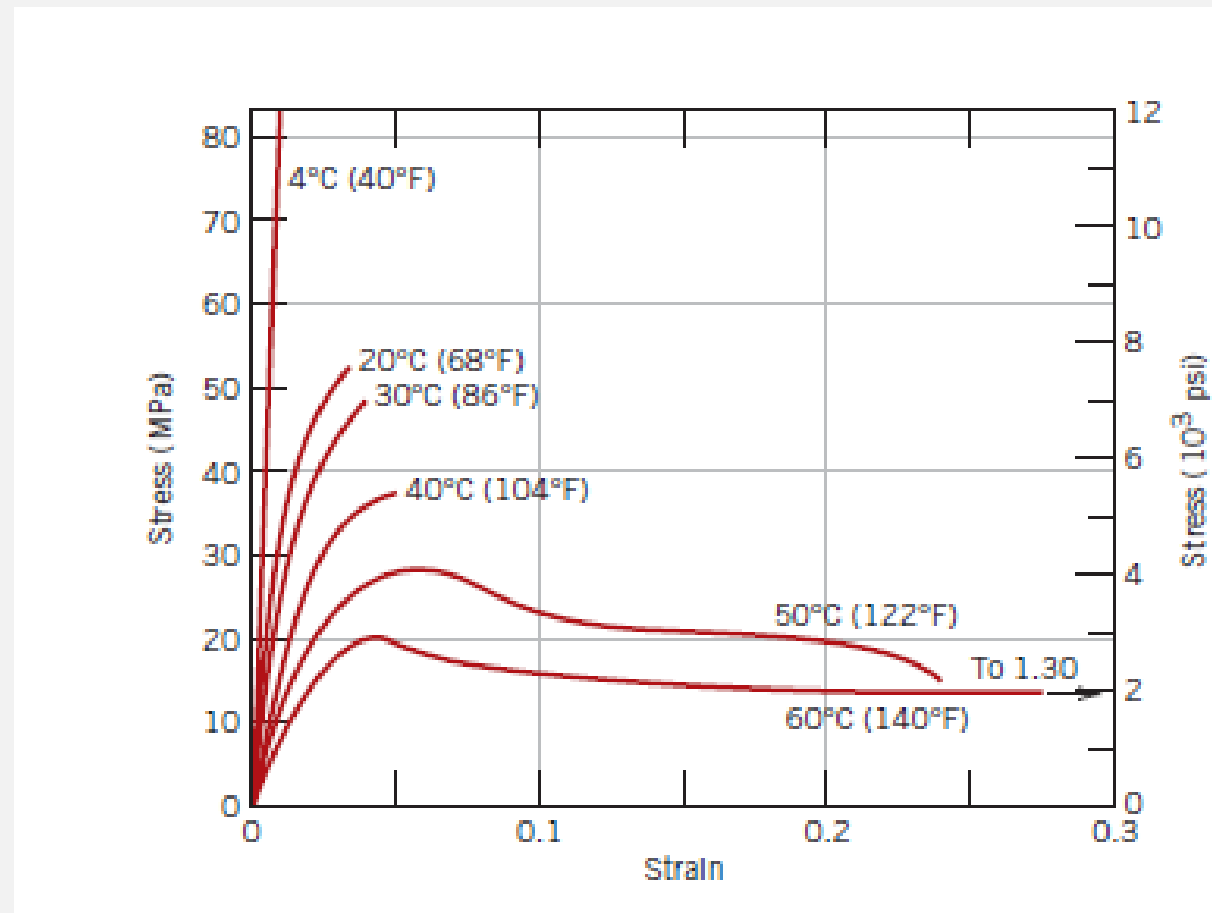
Ο ερπυσμός αυξάνεται:

- με αύξηση θερμοκρασίας
- με μείωση κρυσταλλικότητας.

# Συμπεριφορά Τάσης - Παραμόρφωσης

## Άσκηση:

Από τα δεδομένα τάσης – παραμόρφωσης για τον πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα που φαίνονται στο Σχήμα υπολογίστε το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή σε εφελκυσμό, σε θερμοκρασία δωματίου 20°C.



# Συμπεριφορά Τάσης - Παραμόρφωσης

## Απάντηση:

### Νόμος του Hooke:

Στην ελαστική περιοχή η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης.

$$\sigma = E\varepsilon$$

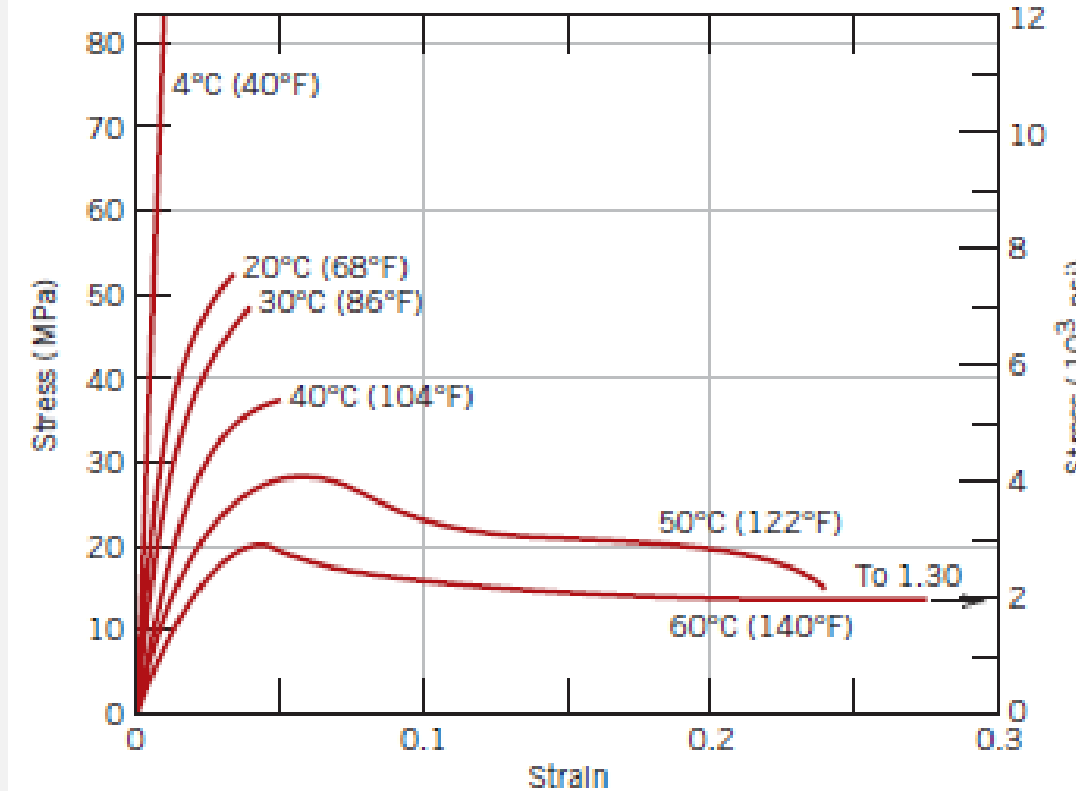
Το μέτρο ελαστικότητας  $E$  είναι η κλίση της γραμμικής περιοχής του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης και εκφράζει τη δυσκαμψία του υλικού.

Το μέτρο ελαστικότητας είναι η κλίση της γραμμικής (ελαστικής) περιοχής της καμπύλης:

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon}$$

$$E = \frac{30 - 0}{9 \times 10^{-3} - 0}$$

$$E = 3.3 \text{ GPa}$$



Η αντοχή σε εφελκυσμό αντιστοιχεί στην τάση στην οποία τελειώνει η καμπύλη, η οποία είναι 52 MPa (7500 psi).

# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

## Άσκηση:

Χρησιμοποιώντας τις καμπύλες του Σχήματος 15.5, σχεδιάστε ενδεικτικές καμπύλες τάσης–παραμόρφωσης για πολυστυρόλιο στις ακόλουθες θερμοκρασίες:

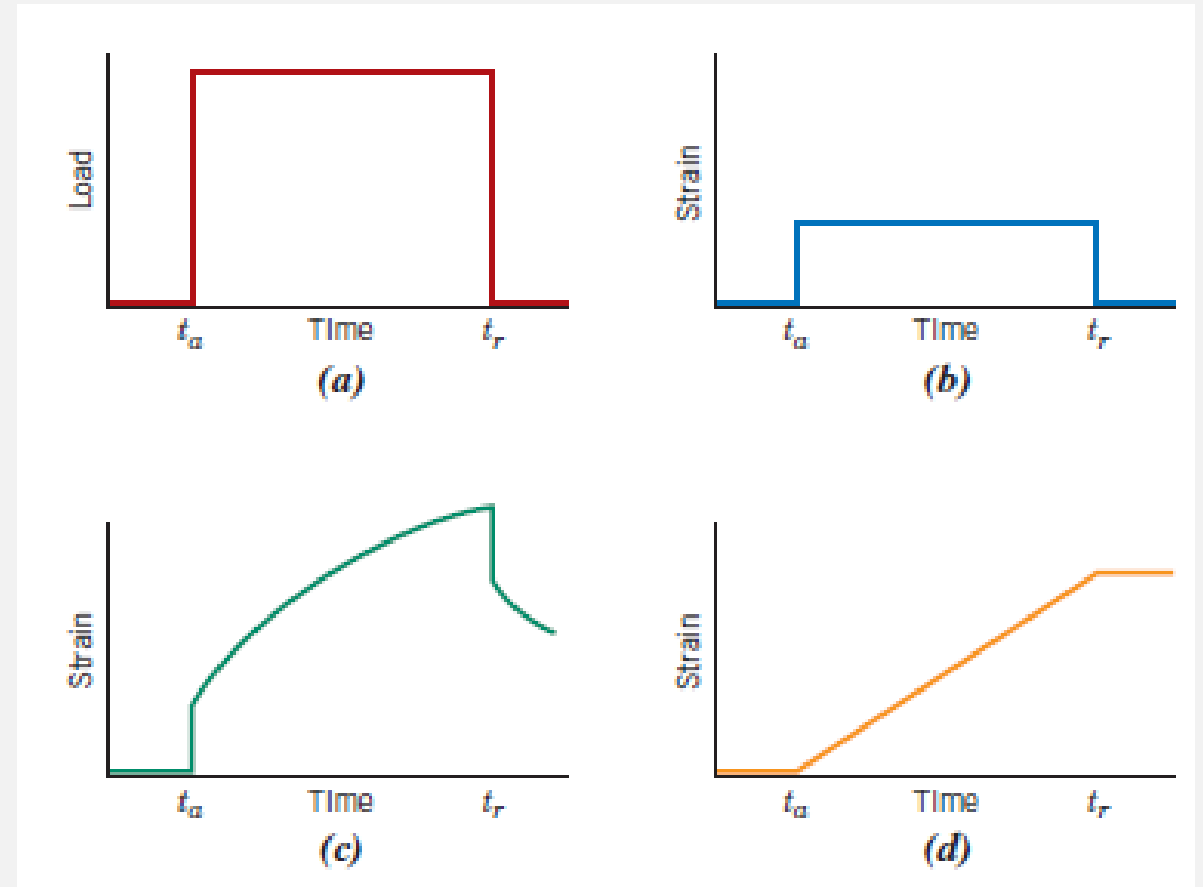
(α) άμορφο στους  $120^{\circ}\text{C}$

(β) διασταυρωμένο στους  $150^{\circ}\text{C}$

(γ) κρυσταλλικό στους  $230^{\circ}\text{C}$

(δ) διασταυρωμένο στους  $50^{\circ}\text{C}$

Δίνεται για το πολυστυρόλιο:  $T_g \sim 100^{\circ}\text{C}$  και  $T_m \sim 240^{\circ}\text{C}$



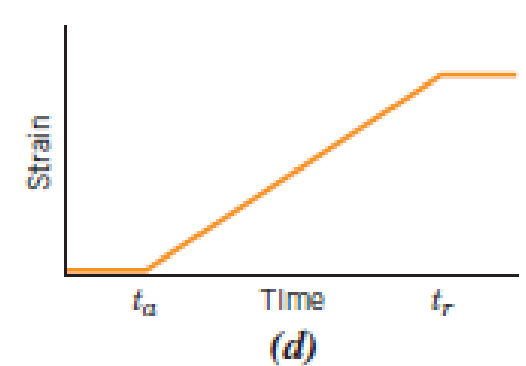
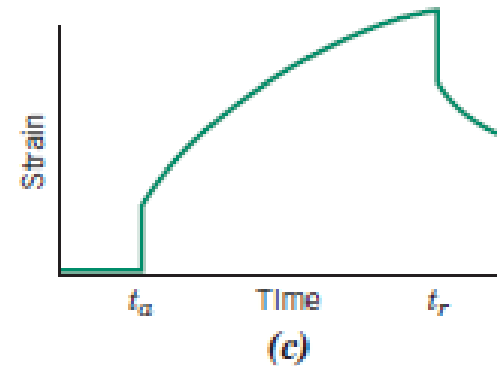
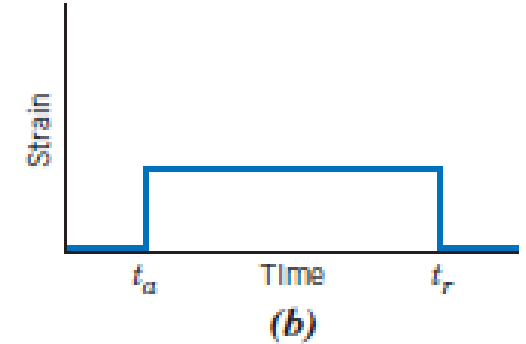
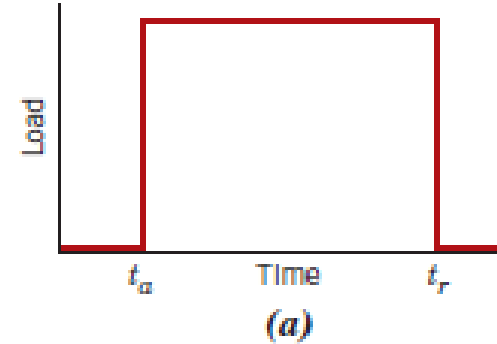
# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

Απάντηση:

(α) άμορφο στους 120°C

Είναι 120°C > T<sub>g</sub> → ιξωδοελαστική συμπεριφορά → σχήμα c

- όταν εφαρμόζεται φορτίο στο  $t_a$  → υπάρχει άμεση ελαστική παραμόρφωση
- μετά η παραμόρφωση συνεχίζει να αυξάνεται με τον χρόνο
- όταν αφαιρεθεί το φορτίο στο  $t_r$  → μέρος της παραμόρφωσης ανακτάται



# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

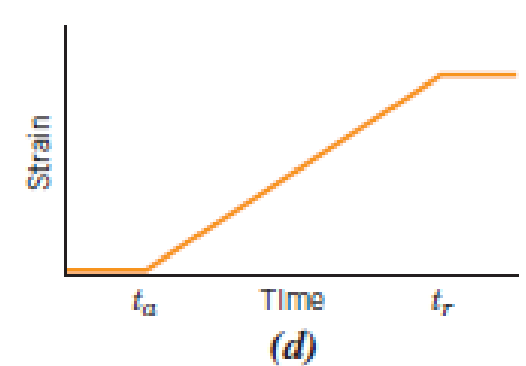
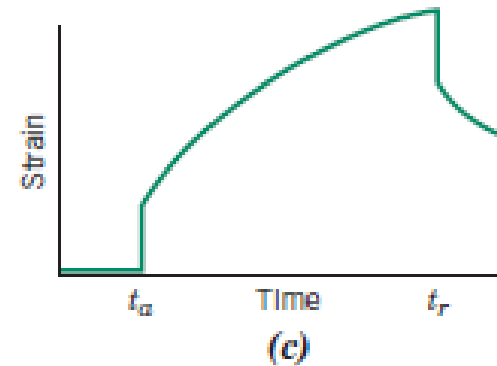
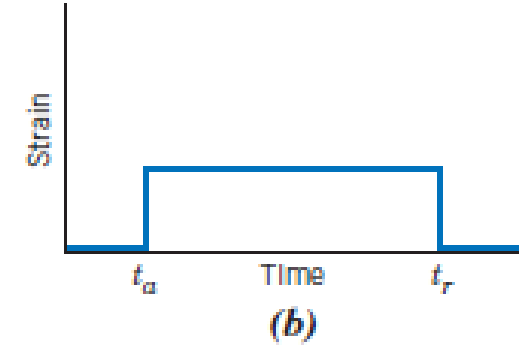
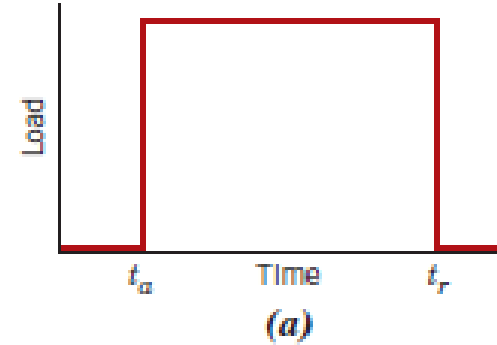
## (β) Διασταυρωμένο στους 150°C

Είναι  $150^{\circ}\text{C} > T_g$

Οι διασταυρώσεις εμποδίζουν τη ροή των αλυσίδων.

Άρα ελαστική συμπεριφορά – σχήμα b

- παραμορφώνεται αλλά επιστρέφει στο αρχικό σχήμα.
- σχεδόν πλήρης ανάκτηση όταν αφαιρεθεί η τάση.



# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

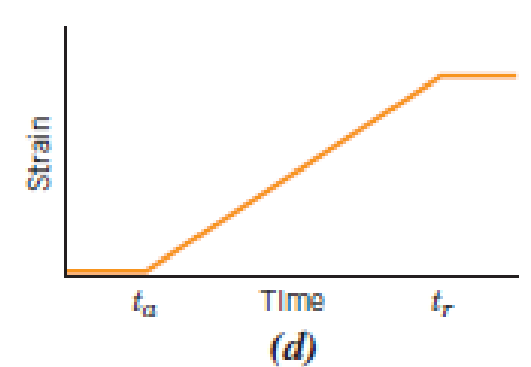
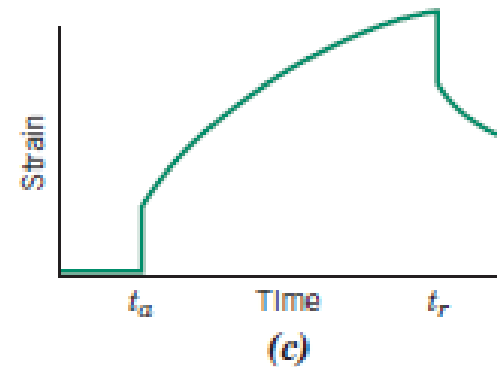
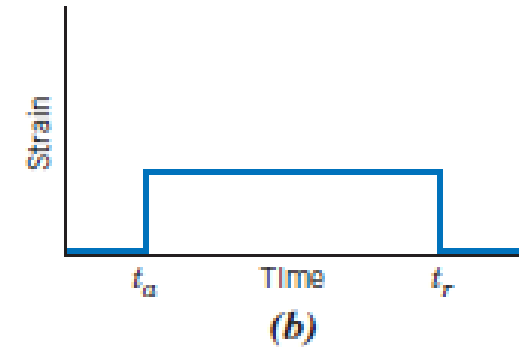
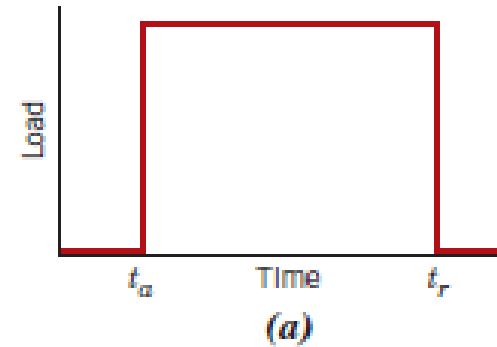
(γ) Κρυσταλλικό στους 230°C

Είναι  $230^{\circ}\text{C} < T_m$  ( $240^{\circ}\text{C}$ )

Το υλικό είναι πολύ μαλακό.

Παρουσιάζει ιξώδης ροή-σχήμα d

- συμπεριφέρεται σαν ιξώδες υγρό
- η παραμόρφωση αυξάνεται συνεχώς με τον χρόνο.



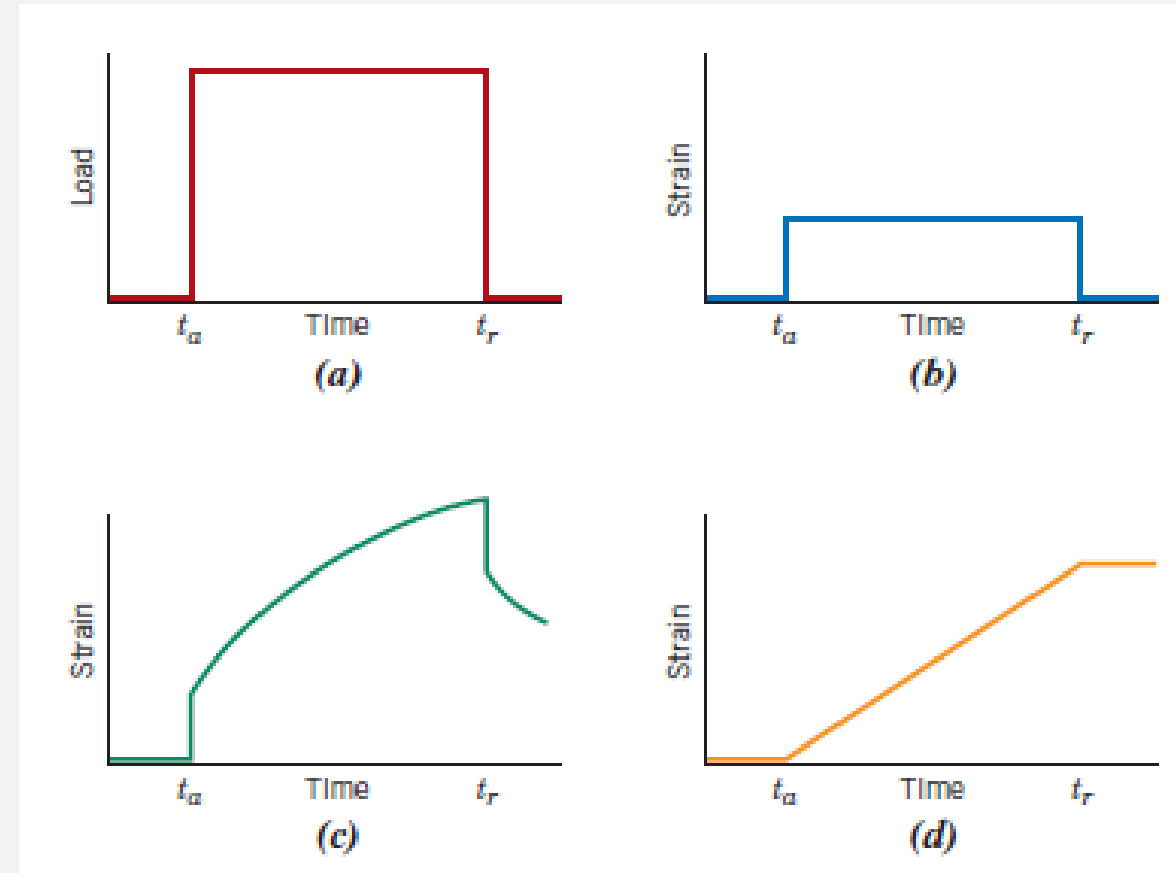
# Ιξωδοελαστική Συμπεριφορά Πολυμερών

(δ) Διασταυρωμένο στους 50°C

Είναι  $50^{\circ}\text{C} < T_g (100^{\circ}\text{C})$

Άρα υαλώδης (glassy) – σχήμα b

- μικρή και σχεδόν σταθερή παραμόρφωση



# Θραύση Πολυμερών

## □ Θραύση Πολυμερών (Fracture of Polymers)

Τα πολυμερή έχουν μικρότερη αντοχή σε θραύση σε σχέση με μέταλλα και κεραμικά.

Η θραύση ξεκινά συνήθως από περιοχές συγκέντρωσης τάσεων όπως:

- γρατζουνιές
- εγκοπές
- μικροατέλειες της δομής.

Στα σημεία αυτά δημιουργούνται ρωγμές, οι οποίες αναπτύσσονται και οδηγούν τελικά σε θραύση.

Κατά τη διάδοση της ρωγμής σπάζουν οι ομοιοπολικοί δεσμοί των πολυμερικών αλυσίδων.

# Θραύση Πολυμερών

## ☐ Εύθραυστη και όλκιμη θραύση

Στα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορούν να εμφανιστούν δύο τύποι θραύσης:

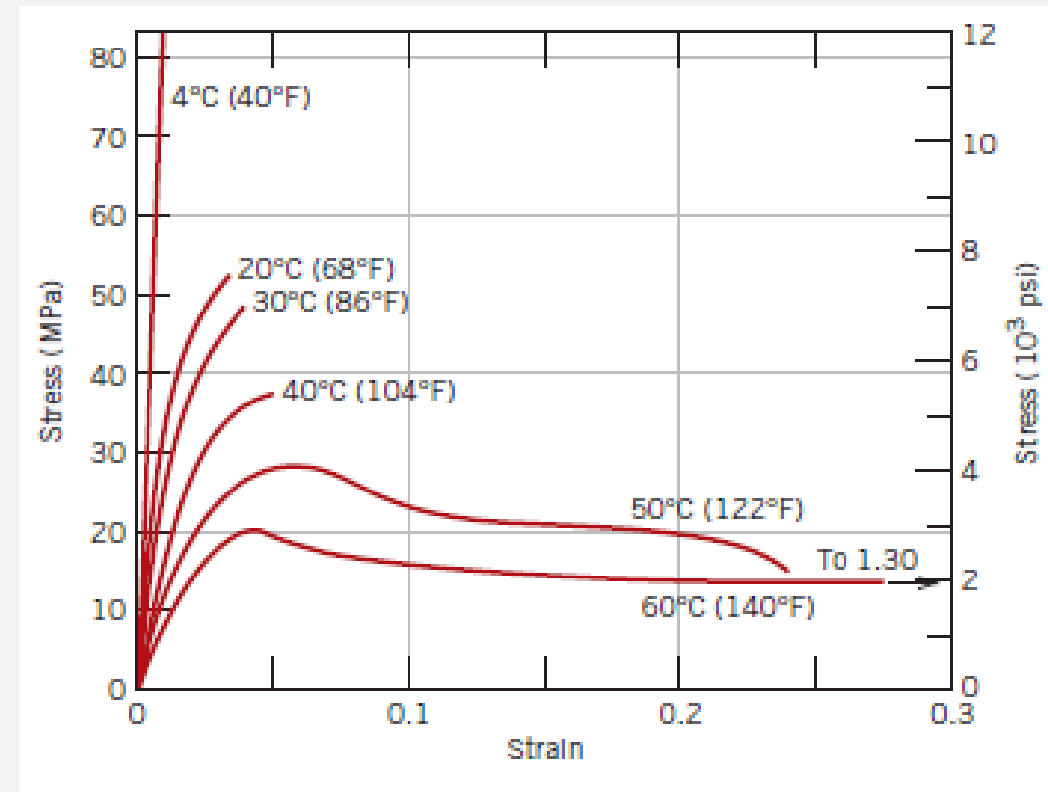
- εύθραυστη θραύση
- όλκιμη θραύση

## Παράγοντες που ευνοούν εύθραυστη θραύση

- μείωση θερμοκρασίας
- αύξηση ρυθμού παραμόρφωσης
- παρουσία αιχμηρής εγκοπής
- αυξημένο πάχος των δειγμάτων
- τροποποίηση δομής → αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ )

# Θραύση Πολυμερών

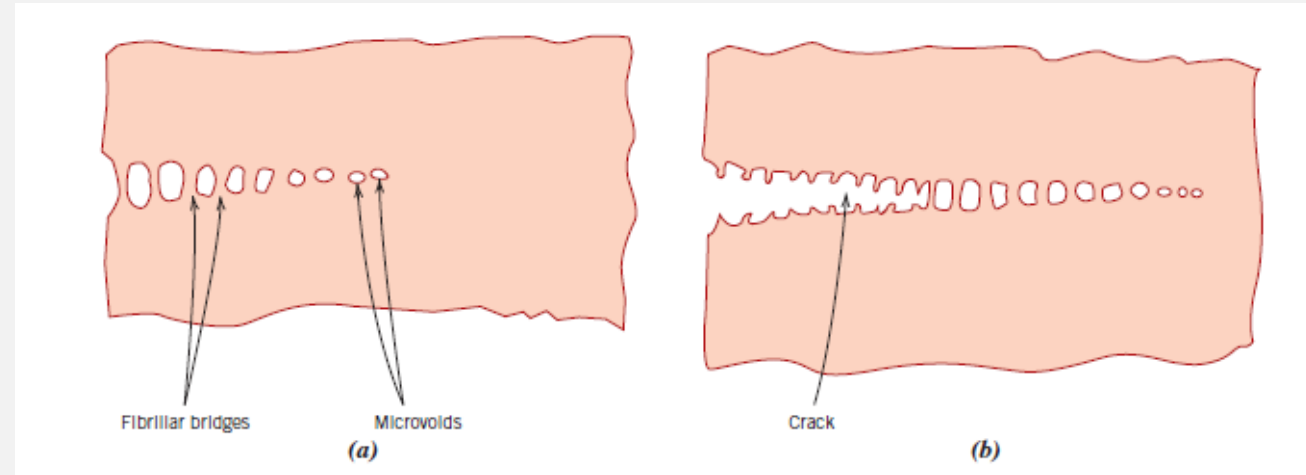
- Τα άμορφα θερμοπλαστικά είναι εύθραυστα σε θερμοκρασίες κάτω από  $T_g$ .
- Όταν η θερμοκρασία πλησιάζει ή ξεπερνά το  $T_g$  το υλικό γίνεται πιο όλκιμο εμφανίζεται πλαστική παραμόρφωση πριν τη θραύση.
- Παράδειγμα PMMA:  
στους  $4^\circ\text{C}$  → εύθραυστο  
στους  $60^\circ\text{C}$  → πολύ όλκιμο



# Θραύση Πολυμερών

- Σε πολλά θερμοπλαστικά πριν τη θραύση εμφανίζεται ο σχηματισμός **πορώδους ρωγμής (crazing)**.
  - περιοχή τοπικής πλαστικής παραμόρφωσης
  - που περιέχει μικροκενά (microvoids).

Μεταξύ των μικροκενών σχηματίζονται ινώδεις γέφυρες, εντός των οποίων οι μοριακές αλυσίδες προσανατολίζονται.



- Με αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης οι ινώδεις γέφυρες επιμηκύνονται και τελικά σπάνε.
- Τα μικροκενά μεγαλώνουν και ενώνονται μεταξύ τους.
- Όταν τα κενά συνενωθούν σχηματίζεται ρωγμή (crack).

# Θραύση Πολυμερών

## □ Διαφορά πορώδους ρωγμής και συνήθους ρωγμής

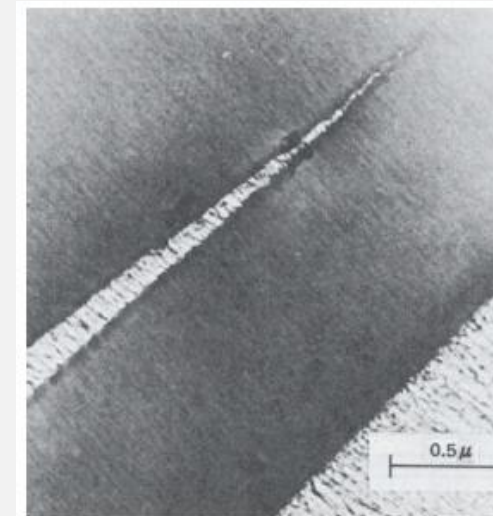
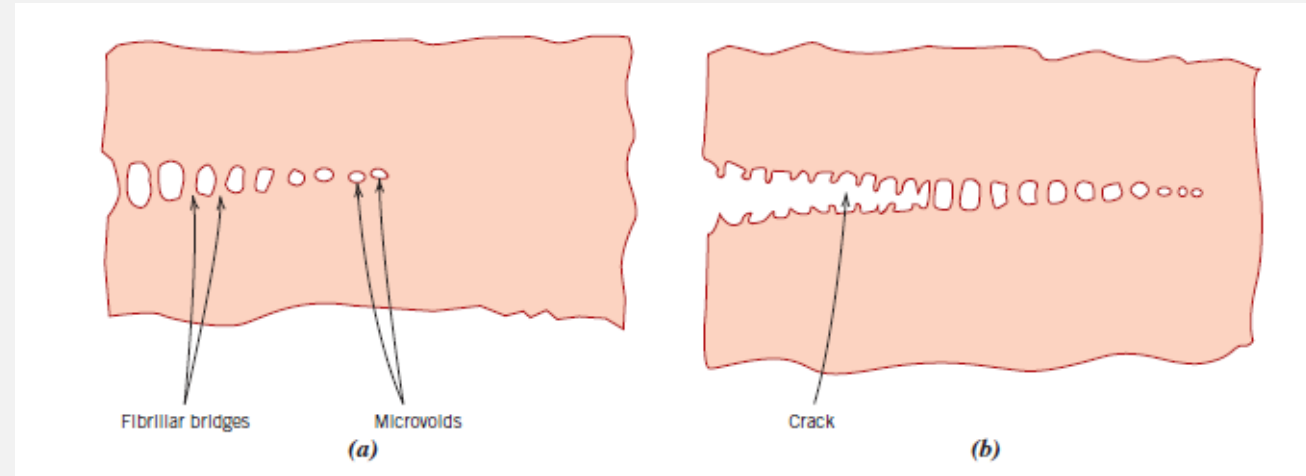
Η πορώδης ρωγμή:

- μπορεί να μεταφέρει φορτίο
- αυξάνει την ανθεκτικότητα σε θραύση
- σχηματίζεται πριν τη ρωγμή

Ενώ η συνήθης ρωγμή:

δεν μεταφέρει φορτίο

οδηγεί άμεσα σε θραύση του υλικού



# Αντοχή σε Κρούση

## ☐ Αντοχή σε κρούση (Impact Strength)

Η αντοχή σε κρούση δείχνει την ικανότητα ενός πολυμερούς να αντέχει ξαφνική φόρτιση.

Η συμπεριφορά εξαρτάται από:

- Θερμοκρασία
- μέγεθος δοκιμίου
- ρυθμό παραμόρφωσης
- τρόπο φόρτισης.

## ☐ Μεταβολή συμπεριφοράς με τη θερμοκρασία

Τα πολυμερή παρουσιάζουν μετάβαση όλκιμης–εύθραυστης συμπεριφοράς.

**Σε χαμηλές θερμοκρασίες:**

- η αντοχή σε κρούση είναι μικρή
- το υλικό είναι εύθραυστο.

**Σε υψηλότερες θερμοκρασίες:**

- το υλικό γίνεται πιο όλκιμο.

Τα δύο χαρακτηριστικά κρούσης που είναι περισσότερο επιθυμητά είναι:

**υψηλή αντοχή σε κρούση**

**θερμοκρασία μετάβασης κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου.**

# Κόπωση Πολυμερών

## ❑ Κόπωση πολυμερών (Fatigue)

Τα πολυμερή μπορούν να αστοχήσουν λόγω επαναλαμβανόμενης φόρτισης.

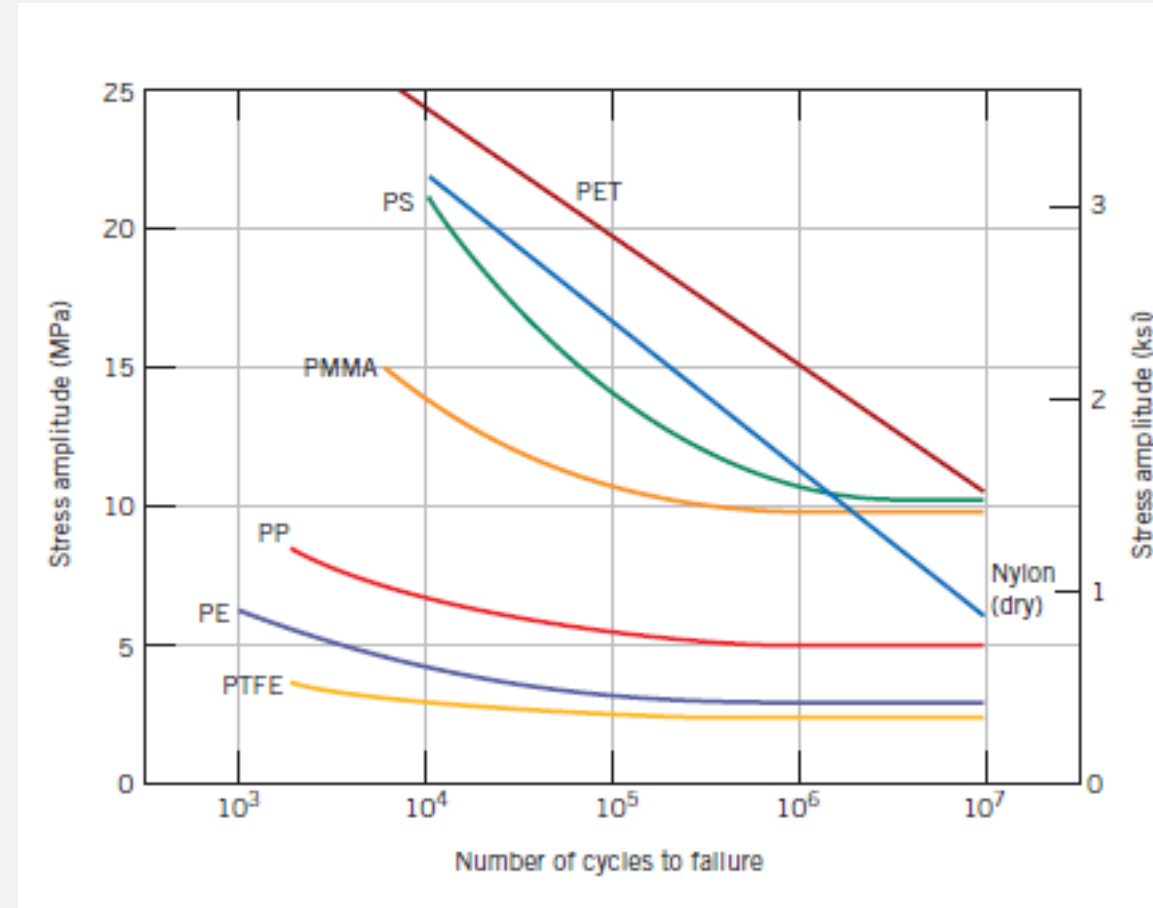
- η αστοχία συμβαίνει σε τάσεις μικρότερες από την αντοχή διαρροής (η τάση στην οποία το υλικό αρχίζει να παραμορφώνεται μόνιμα (πλαστικά))
- η συμπεριφορά περιγράφεται με καμπύλες τάσης- αριθμός κύκλων έως αστοχία

## ❑ Όριο κόπωσης

Ορισμένα πολυμερή εμφανίζουν **όριο κόπωσης (fatigue limit)**

- τάση κάτω από την οποία το υλικό δεν αστοχεί ανεξάρτητα από τον αριθμό κύκλων.

Ωστόσο σε πολλά πολυμερή δεν υπάρχει σαφές όριο κόπωσης.



# Διασχιστική Αντοχή και Σκληρότητα

## ❑ Αντοχή σε σχίσσιμο (Tear strength)

εκφράζει την αντίσταση ενός πολυμερούς στη διάσχιση σημαντική ιδιότητα για:

- λεπτές μεμβράνες
- υλικά συσκευασίας

## ❑ Σκληρότητα

Η σκληρότητα εκφράζει:

την αντίσταση σε **χάραξη, διείσδυση**

Συνήθεις δοκιμές:

Rockwell

Durometer

Barcol.

# Μηχανισμοί Παραμόρφωσης Πολυμερών

## ❑ Μηχανισμοί παραμόρφωσης πολυμερών

Η παραμόρφωση των πολυμερών εξαρτάται από τη δομή τους.

Δύο βασικές κατηγορίες:

- ημικρυσταλλικά πολυμερή
- ελαστομερικά

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή:

συνυπάρχουν

- κρυσταλλικές περιοχές
- άμορφες περιοχές.

## ❑ Δομή ημικρυσταλλικών πολυμερών

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από:

**lamellae** (κρυσταλλικές πλάκες)

**άμορφες περιοχές** μεταξύ τους

Οι lamellae οργανώνονται σε μεγαλύτερες δομές που → σφαιρουλίτες (spherulites).

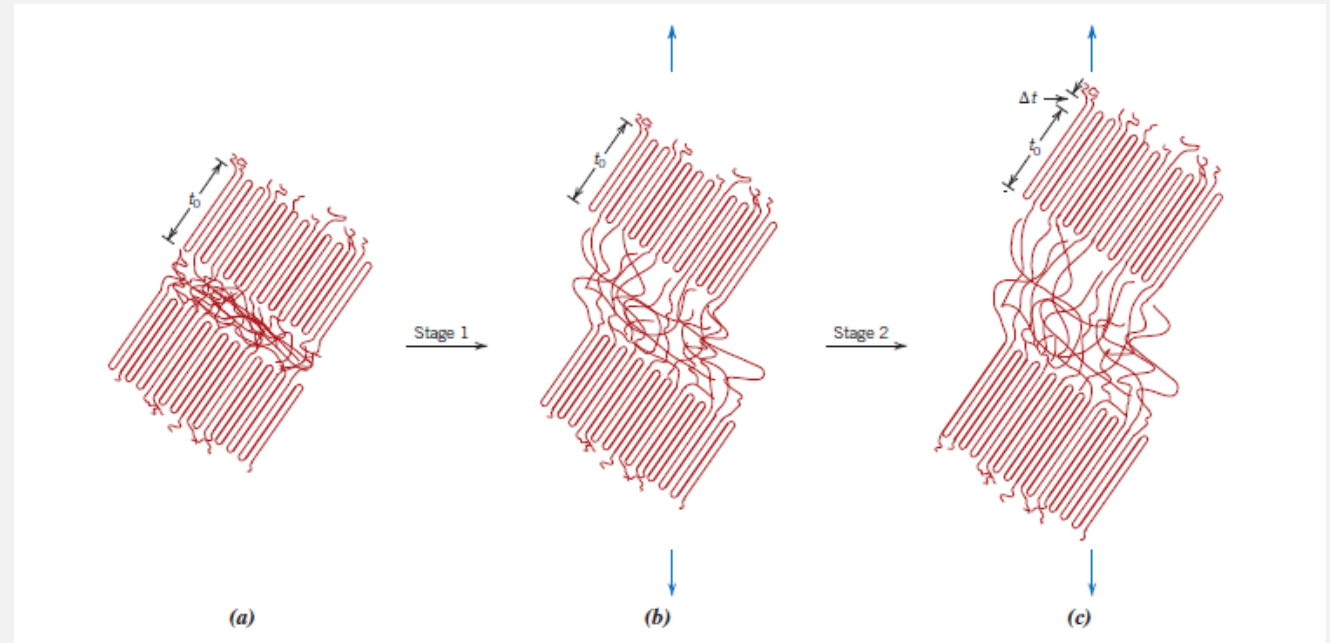
# Ελαστική Παραμόρφωση Πολυμερών

## □ Ελαστική παραμόρφωση

Η ελαστική παραμόρφωση εμφανίζεται σε **μικρές τάσεις**.

Οφείλεται κυρίως σε:

- επιμήκυνση των άμορφων συνδετικών αλυσίδων κατά το πρώτο στάδιο της παραμόρφωσης
- Αύξηση του πάχους των κρυσταλλιτών η οποία είναι αναστρέψιμη λόγω κάμψης και έκτασης των αλυσίδων στις κρυσταλλικές περιοχές.

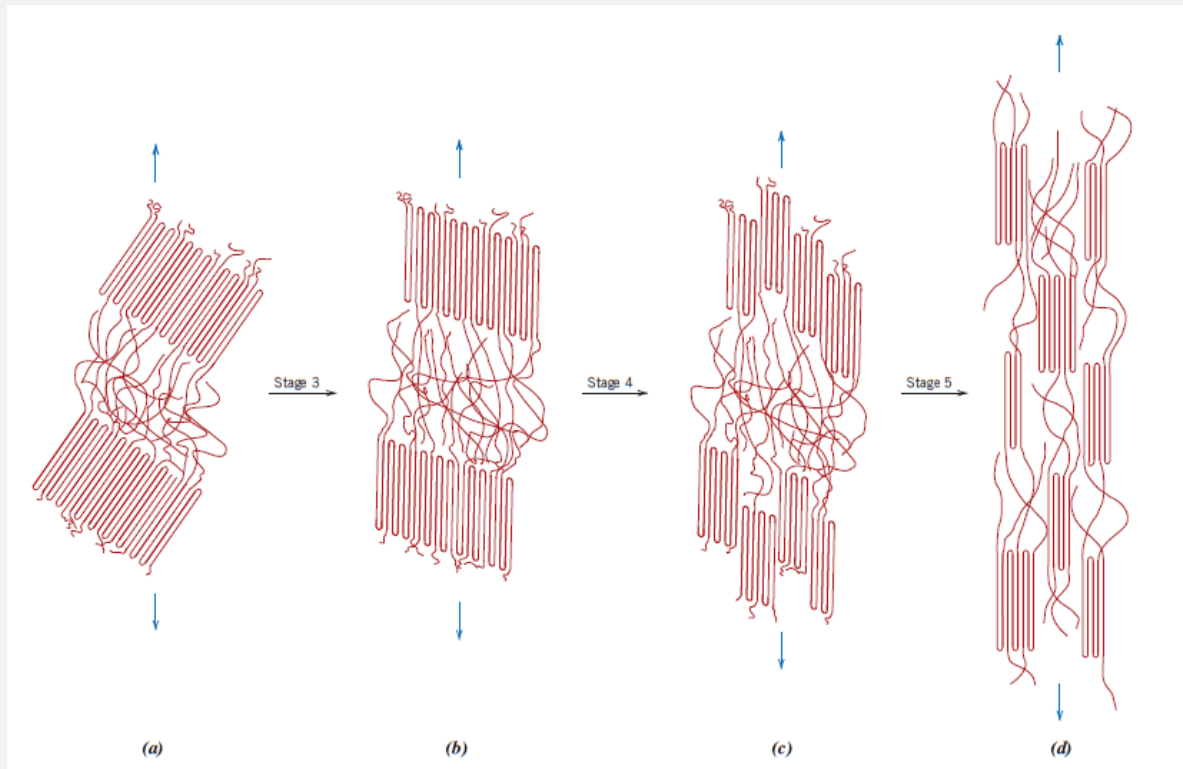


# Πλαστική Παραμόρφωση Πολυμερών

## □ Πλαστική παραμόρφωση

Όταν η τάση αυξηθεί περισσότερο:

- Κλίση των αναδιπλούμενων αλυσίδων
- Αποχώρηση συμπαγών κρυσταλλικών τμημάτων
- Προσανατολισμός των κρυσταλλικών τμημάτων και των συνδετικών αλυσίδων στη διεύθυνση του εφελκυσμού στο τελευταίο στάδιο πλαστικής παραμόρφωσης



## □ Εκτατική διέλκυση - προσανατολισμός αλυσίδων)

Η μεγάλη επιμήκυνση των πολυμερών οδηγεί σε εκτατική διέλκυση

- οι αλυσίδες γίνονται **ισχυρά προσανατολισμένες**
- η δομή γίνεται **ινώδης**

Το φαινόμενο χρησιμοποιείται για βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων σε πολυμερικές ίνες και υμένια.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## □ Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται από:

- μοριακό βάρος
- βαθμό κρυσταλλικότητας
- προσανατολισμό αλυσίδων
- θερμική κατεργασία.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## □ Μοριακό βάρος

Η αντοχή εφελκυσμού αυξάνεται με το μοριακό βάρος.

Ο λόγος είναι

μεγαλύτερος αριθμός αλυσίδων → δυσκολότερη ολίσθηση των αλυσίδων.

$$TS = TS_{\infty} - \frac{A}{M_n}$$

Όπου:

$TS$ : η αντοχή σε εφελκυσμό (MPa ή N/m<sup>2</sup>)

$TS_{\infty}$  : η αντοχή σε εφελκυσμό σε άπειρο μοριακό βάρος

$M_n$  : αριθμητικό μέσο μοριακό βάρος (g/mol)

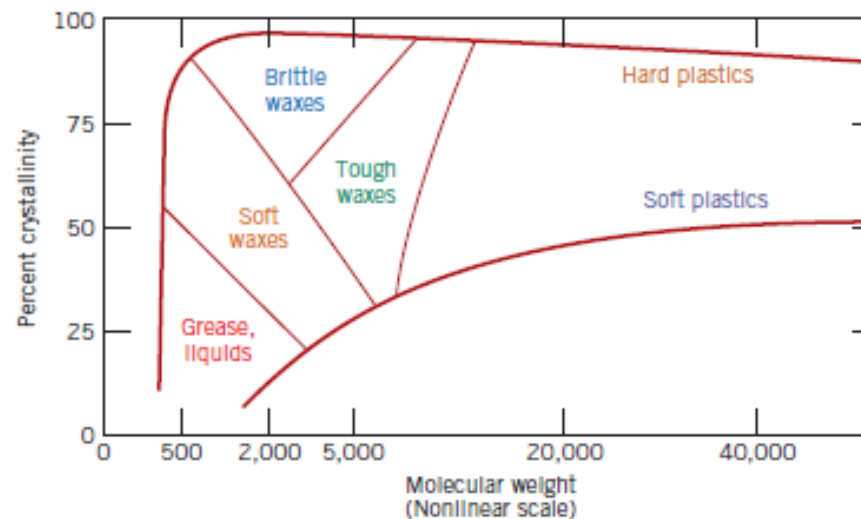
$A$  : σταθερά (MPa·g/mol)

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

- ❑ Βαθμός κρυσταλλικότητας – επηρεάζει το πλήθος των διαμοριακών δευτερευόντων δεσμών
  - στις κρυσταλλικές περιοχές οι αλυσίδες είναι πιο πυκνά συσκευασμένες
  - αυξάνονται οι δευτερογενείς διαμοριακές δυνάμεις.

Η αύξηση της κρυσταλλικότητας οδηγεί σε **αύξηση του μέτρου ελαστικότητας**

- Στο πολυαιθυλένιο το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό αυξάνεται περίπου κατά μια τάξη μεγέθους αν ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξηθεί από 0.3 σε 0.6.
  - **αύξηση της αντοχής**
  - **μείωση της ολκιμότητας.**



**Figure 15.14** The influence of degree of crystallinity and molecular weight on the physical characteristics of polyethylene. (From R. B. Richards, "Polyethylene—Structure, Crystallinity and Properties," *J. Appl. Chem.*, 1, 1951, p. 370.)

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## □ Προ-παραμόρφωση με έκταση

Η προ-παραμόρφωση με έκταση είναι μια σημαντική τεχνική για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών.

- Η διαδικασία περιλαμβάνει μόνιμη επιμήκυνση του πολυμερούς σε εφελκυσμό.
- οι πολυμερικές αλυσίδες ολισθαίνουν μεταξύ τους
- αποκτούν υψηλό προσανατολισμό προς τη διεύθυνση της τάσης.
- Η έκταση είναι ανάλογη της σκλήρυνσης λόγω παραμόρφωσης (strain hardening) στα μέταλλα.

Χρησιμοποιείται ευρέως στην παραγωγή:

- πολυμερικών ινών
- λεπτών μεμβρανών (films).

Ο βαθμός αύξησης της αντοχής και της ακαμψίας εξαρτάται από:

- το μέγεθος της επιμήκυνσης
- τον βαθμό προσανατολισμού των αλυσίδων.

Πολυμερή που έχουν υποστεί εφελκυστική προπαραμόρφωση παρουσιάζουν **ανισοτροπία ιδιοτήτων**.

- στη διεύθυνση προσανατολισμού

**αυξάνεται σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας**

**αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό**

σε άλλες διευθύνσεις οι ιδιότητες είναι μικρότερες.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## ❑ Προ-παραμόρφωση με έκταση

Το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό κατά την εκτατική διεύθυνση μπορεί να αυξηθεί έως και 3 φορές.

Σε γωνία  $45^\circ$  από τον άξονα εφελκυσμού

- το μέτρο μπορεί να είναι περίπου  $1/5$  του αρχικού.

Η αντοχή σε εφελκυσμό παράλληλα με τον προσανατολισμό μπορεί να αυξηθεί 2–5 φορές.

Κάθετα στη διεύθυνση προσανατολισμού

- η αντοχή μπορεί να μειωθεί κατά  $1/3$  έως  $1/2$ .

## ❑ Επίδραση θερμοκρασίας

Για άμορφα πολυμερή:

Αν μετά τον εφελκυσμό κατά την εκτατική διεύθυνση το υλικό ψυχθεί γρήγορα

- διατηρείται ο προσανατολισμός των αλυσίδων
- αυξάνεται η αντοχή και η δυσκαμψία.

Αν παραμείνει σε υψηλή θερμοκρασία:

- οι αλυσίδες χαλαρώνουν
- επιστρέφουν σε τυχαία διάταξη
- δεν επηρεάζονται τελικά οι ιδιότητες.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## ❑ Θερμική κατεργασία (Annealing)

Η θερμική κατεργασία μπορεί να προκαλέσει:

- αύξηση της κρυσταλλικότητας – τελειότητα κρυσταλλιτών
- αύξηση του μέτρου ελαστικότητας
- αύξηση της αντοχής διαρροής
- μείωση της ολκιμότητας.

Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά για **βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών.**

# Παραμόρφωση Ελαστομερών

## □ Παραμόρφωση Ελαστομερών (Deformation of Elastomers)

Τα ελαστομερή παρουσιάζουν ελαστικότητα τύπου καουτσούκ.

- μπορούν να υποστούν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις
- όταν αφαιρεθεί το φορτίο επιστρέφουν στο αρχικό σχήμα.

Αυτό οφείλεται:

στην παρουσία σταυροδεσμών (crosslinks) μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων.

Οι σταυροδεσμοί

- εμποδίζουν την ολίσθηση των αλυσίδων
- επιτρέπουν όμως την ελαστική επιμήκυνση.

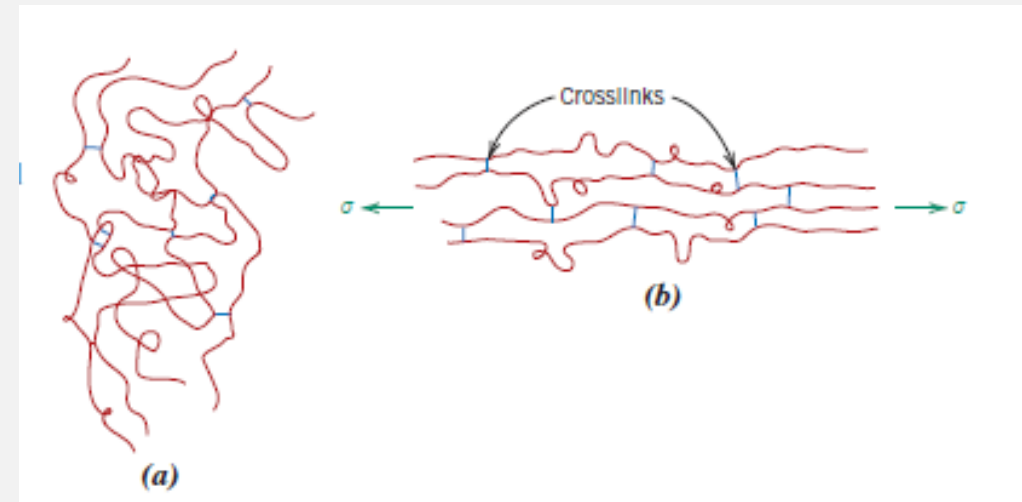
Σε κατάσταση χωρίς τάση

- τα ελαστομερή είναι άμορφα
- οι πολυμερικές αλυσίδες είναι έντονα μπλεγμένες και περιελιγμένες.

Όταν εφαρμοστεί εφελκυσμός

- οι αλυσίδες ξεδιπλώνονται
- ευθυγραμμίζονται με τη διεύθυνση της τάσης
- το υλικό επιμηκώνεται.

Με την αποφόρτιση οι αλυσίδες επανέρχονται στην αρχική τυχαία διάταξη.



# Παραμόρφωση Ελαστομερών

☐ Η ελαστική παραμόρφωση στα ελαστομερή συνδέεται με την **εντροπία**.

Η εντροπία είναι μέτρο:

- του βαθμού αταξίας ενός συστήματος.

Κατά την επιμήκυνση:

- οι αλυσίδες γίνονται πιο ευθυγραμμισμένες
- η αταξία μειώνεται.

Το σύστημα τείνει να επιστρέψει σε κατάσταση μεγαλύτερης αταξίας.

☐ Τα ελαστομερή εμφανίζουν δύο ιδιαίτερα φαινόμενα:

- **Όταν τεντώνονται, η θερμοκρασία τους αυξάνεται.**
- **Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με τη θερμοκρασία, σε αντίθεση με τα περισσότερα υλικά.**

# Παραμόρφωση Ελαστομερών

Για να εμφανίζει ένα πολυμερές ελαστομερικές ιδιότητες πρέπει:

- Να είναι κυρίως άμορφο (να μην κρυσταλλώνει εύκολα).
- Οι αλυσίδες να είναι ευέλικτες ώστε να μπορούν να ξεδιπλώνονται.
- Να υπάρχουν σταυροδεσμοί (crosslinks) που περιορίζουν την ολίσθηση των αλυσίδων.
- Το υλικό να βρίσκεται πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ).

Κάτω από  $T_g$ :

- το υλικό γίνεται ψαθυρό (εύθραυστο).

# Βουλκανισμός

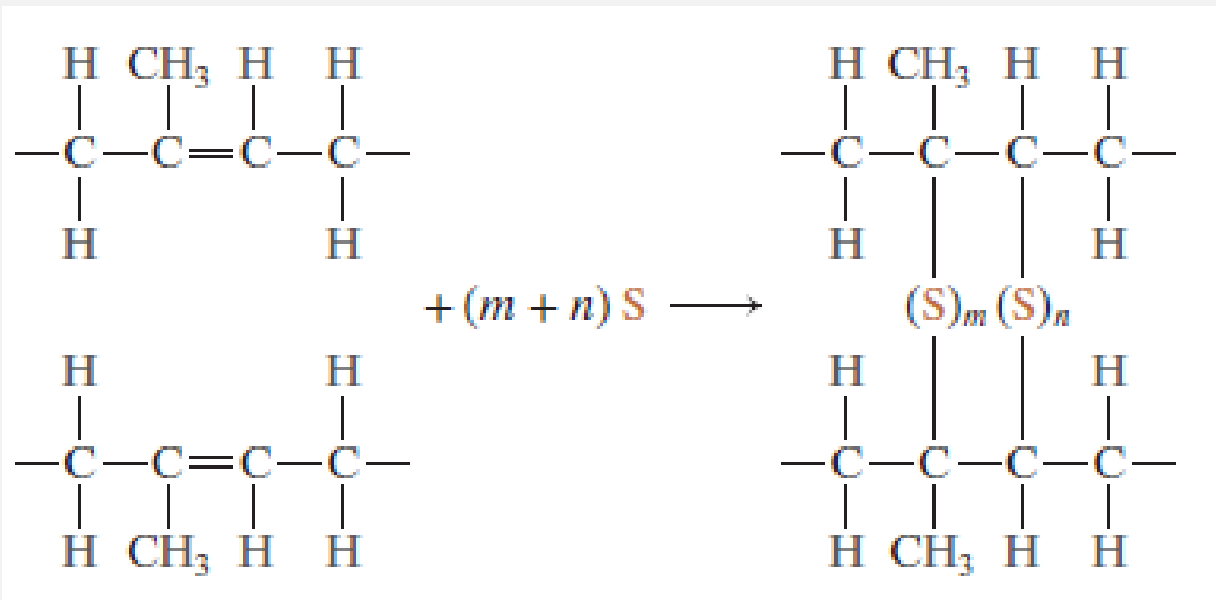
□ Η δημιουργία σταυροδεσμών στα ελαστομερή ονομάζεται **βουλκανισμός**

Είναι μια χημική μη αντιστρεπτή αντίδραση που γίνεται συνήθως σε υψηλή θερμοκρασία.

Στη διαδικασία:

- προστίθεται θείο (S) στο καουτσούκ
- δημιουργούνται δεσμοί θείου μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων.

Έτσι σχηματίζεται ένα σταυροδεσμωμένο δίκτυο.



# Βουλκανισμός

Το μη βουλκανισμένο καουτσούκ:

- είναι μαλακό
- κολλώδες
- έχει μικρή αντοχή.

Με τον βουλκανισμό:

- αυξάνεται το **μέτρο ελαστικότητας**
- αυξάνεται η **αντοχή σε εφελκυσμό**
- αυξάνεται η **αντοχή στη φθορά**.

Το μέτρο ελαστικότητας είναι **ανάλογο της πυκνότητας των σταυροδεσμών**.

**Μη βουλκανισμένο καουτσούκ**

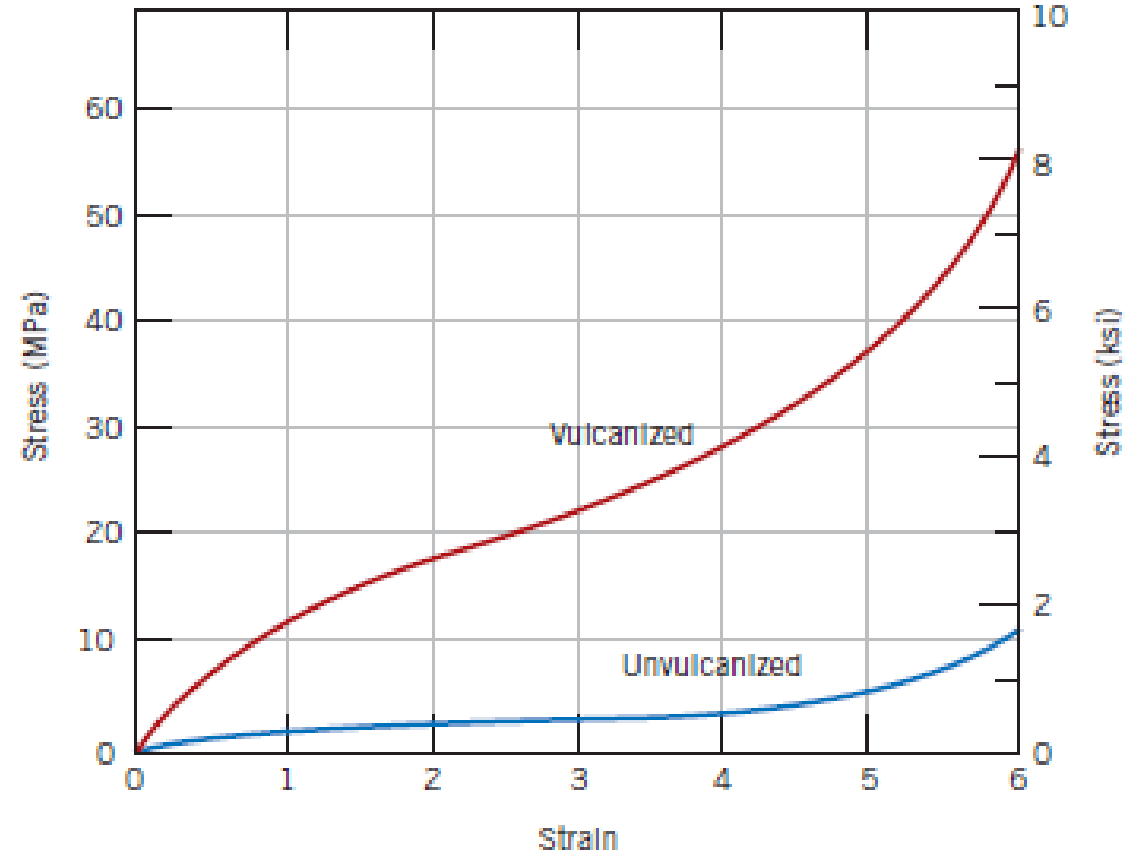
πολύ μικρή αντοχή  
μεγάλη επιμήκυνση.

**Βουλκανισμένο καουτσούκ**

μεγαλύτερη αντοχή  
υψηλότερη δυσκαμψία.

Οι σταυροδεσμοί:

επιτρέπουν μεγάλες παραμορφώσεις  
αποτρέπουν την ολίσθηση των αλυσίδων.



# Κρυστάλλωση Πολυμερών

- ❑ Η **κρυστάλλωση** είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα πολυμερές από την τήξη (στερεό → ιξώδες υγρό) μετατρέπεται σε **κρυσταλλική στερεά φάση** κατά την ψύξη.
  - οι πολυμερικές αλυσίδες ευθυγραμμίζονται
  - δημιουργούνται κρυσταλλικές περιοχές

- ❑ **Μηχανισμός κρυστάλλωσης**

Η κρυστάλλωση περιλαμβάνει δύο στάδια:

- **Πυρήνωση (nucleation)** → δημιουργία μικρών κρυσταλλικών πυρήνων.
- **Ανάπτυξη κρυστάλλων (growth)** → οι πυρήνες μεγαλώνουν με την προσθήκη αλυσίδων.

Στα πολυμερή δημιουργούνται **σφαιρουλίτες (spherulites)**

# Τήξη Πολυμερών

## ☐ Τήξη πολυμερών (Melting)

Η τήξη είναι η μετατροπή στερεού → ιξώδους υγρού.

Στα πολυμερή η τήξη

- δεν συμβαίνει σε μία θερμοκρασία αλλά σε **εύρος θερμοκρασιών**.

Αυτό συμβαίνει επειδή:

- τα πολυμερή έχουν **διαφορετικά μήκη αλυσίδων**
- **διαφορετικό βαθμό κρυσταλλικότητας**.

# Παραμόρφωση Ημικρυσταλλικών Πολυμερών

## Άσκηση:

Να περιγράψετε με δικά σας λόγια τους μηχανισμούς με τους οποίους:

- (α) τα ημικρυσταλλικά πολυμερή παραμορφώνονται ελαστικά
- (β) τα ημικρυσταλλικά πολυμερή παραμορφώνονται πλαστικά
- (γ) τα ελαστομερή παραμορφώνονται ελαστικά

## Απάντηση:

(α) Η ελαστική παραμόρφωση συμβαίνει σε μικρές τάσεις και είναι αναστρέψιμη. Οι αλυσίδες στις άμορφες περιοχές ξεδιπλώνονται και τεντώνονται και όταν αφαιρεθεί το φορτίο υπάρχει επαναφορά στο αρχικό σχήμα.

(β) Σε μεγαλύτερες τάσεις η παραμόρφωση είναι μόνιμη. Η πλαστική παραμόρφωση των ημικρυσταλλικών πολυμερών γίνεται μέσω ολίσθησης και αναδιάταξης των αλυσίδων και των lamellae, που οδηγεί σε εκτατική διέλκυση.

(γ) Τα ελαστομερή παραμορφώνονται ελαστικά μέσω ξεδιπλώματος και ευθυγράμμισης των αλυσίδων τους, με ταυτόχρονη μείωση της εντροπίας. Με την αποφόρτιση, οι σταυροδεσμοί επιτρέπουν την επιστροφή στην αρχική τυχαία διάταξη.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Άσκηση:

Να εξηγήσετε σύντομα πώς κάθε ένας από τους παρακάτω παράγοντες επηρεάζει το εφελκυστικό μέτρο ελαστικότητας ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς και γιατί:

- (a) μοριακό βάρος
- (b) βαθμός κρυσταλλικότητας
- (c) παραμόρφωση με έκταση
- (d) ανόπτηση μη παραμορφωμένου υλικού
- (e) ανόπτηση παραμορφωμένου υλικού

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Απάντηση:

(a) Το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό δεν επηρεάζεται άμεσα από το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

(b) Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται με την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή. Αυτό οφείλεται στην ενίσχυση των δευτερογενών δεσμών μεταξύ αλυσίδων, που προκύπτει από την ευθυγράμμιση γειτονικών τμημάτων αλυσίδων καθώς αυξάνεται η κρυσταλλικότητα. Οι ενισχυμένες αυτές αλληλεπιδράσεις περιορίζουν τη σχετική κίνηση των αλυσίδων.

(c) Η παραμόρφωση με έκταση (drawing) επίσης αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας.

Ο λόγος είναι ότι δημιουργεί μια έντονα προσανατολισμένη μοριακή δομή και υψηλό βαθμό δευτερογενών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων.

(d) Όταν ένα μη παραμορφωμένο ημικρυσταλλικό πολυμερές υποστεί ανόπτηση κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται.

(e) Ένα παραμορφωμένο ημικρυσταλλικό πολυμερές που υφίσταται ανόπτηση παρουσιάζει μείωση του μέτρου ελαστικότητας, λόγω μείωσης της κρυσταλλικότητας που έχει προκληθεί από τον προσανατολισμό των αλυσίδων, καθώς και μείωσης των δυνάμεων μεταξύ των αλυσίδων.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Άσκηση:

Η αντοχή στον εφελκυσμό και το μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος για τα δύο υλικά από πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα είναι ως εξής:

Υπολογίστε την αντοχή στον εφελκυσμό με μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος 30000 g/mol.

Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	Μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος (g/mol)
107	40,000
170	60,000

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

Απάντηση:

$$TS = TS_{\infty} - \frac{A}{M_n}$$

- Για  $M_n = 40000$ :

$$107 = TS_{\infty} - \frac{A}{40000}$$

- Για  $M_n = 60000$ :

$$170 = TS_{\infty} - \frac{A}{60000}$$

Υπολογισμός A:

$$\begin{aligned} 170 - 107 &= \frac{A}{40000} - \frac{A}{60000} \\ 63 &= A \left( \frac{1}{40000} - \frac{1}{60000} \right) \\ \frac{1}{40000} - \frac{1}{60000} &= \frac{1}{120000} \\ \text{Άρα:} \end{aligned}$$

$$63 = \frac{A}{120000} \Rightarrow A = 7.56 \times 10^6 \text{ MPa} \cdot \text{g/mol}$$

Οπότε:

$$107 = TS_{\infty} - \frac{7.56 \cdot 10^6}{30000}$$

$$107 = TS_{\infty} - 189 \Rightarrow TS_{\infty} = 296 \text{ MPa}$$

$$TS = 296 \text{ MPa} - \frac{7.56 \times 10^6 \text{ MPa} \cdot \text{g/mol}}{30000}$$

$$TS = 296 - 252 = 44 \text{ MPa}$$

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Άσκηση:

Ποια από τα ακόλουθα πολυμερή είναι κατάλληλα για την κατασκευή ποτηριών για ζεστό καφέ: πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), PVC, PET και πολυκαρβονικό (PC); Να αιτιολογήσετε.

<i>Material</i>	<i>Glass Transition Temperature</i> [°C (°F)]	<i>Melting Temperature</i> [°C (°F)]
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## **Απάντηση:**

Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ), ένα άμορφο πολυμερές αρχίζει να μαλακώνει. Η μέγιστη θερμοκρασία του ζεστού καφέ είναι πιθανότατα λίγο κάτω από τους  $100^{\circ}\text{C}$ .

Από τα πολυμερή που δίνονται, μόνο το πολυστυρένιο (PS) και το πολυκαρβονικό (PC) έχουν θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης περίπου  $100^{\circ}\text{C}$  ή μεγαλύτερες και συνεπώς είναι κατάλληλα για αυτή την εφαρμογή.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Άσκηση:

Ποια από τα πολυμερή του Πίνακα 15.2 είναι καταλληλότερα για χρήση ως παγοθήκες; Να αιτιολογήσετε.

<i>Material</i>	<i>Glass Transition Temperature</i> [°C (°F)]	<i>Melting Temperature</i> [°C (°F)]
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## **Απάντηση:**

Για να είναι ένα πολυμερές κατάλληλο για χρήση ως παγοθήκη, πρέπει να έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) κάτω από  $0^\circ\text{C}$ .

Από τα πολυμερή που δίνονται στον Πίνακα 15.2, μόνο το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), το PTFE και το πολυπροπυλένιο (PP) ικανοποιούν αυτό το κριτήριο.

# Τήξη Πολυμερών

## ❑ Τήξη πολυμερών (Melting)

Η τήξη είναι η μετατροπή στερεού → ιξώδους υγρού.

Στα πολυμερή η τήξη

- δεν συμβαίνει σε μία θερμοκρασία αλλά σε **εύρος θερμοκρασιών**.

Αυτό συμβαίνει επειδή:

- τα πολυμερή έχουν **διαφορετικά μήκη αλυσίδων**
- διαφορετικό **βαθμό κρυσταλλικότητας**.

## ❑ Παράγοντες που επηρεάζουν την $T_m$

Παχύτερη δομή (lamellae) → μεγαλύτερη  $T_m$

Ατέλειες/προσμίξεις → μειώνουν  $T_m$

Αύξηση ρυθμού θέρμανσης → αυξάνει  $T_m$

Ανόπτηση → αυξάνει  $T_m$

# Υαλώδης Μετάβαση

## ☐ Υαλώδης μετάβαση ( $T_g$ )

- Η θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές υφίσταται τη μετάβαση από την ελαστομερική στην άκαμπτη κατάσταση κατά την ψύξη ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Συμβαίνει σε:

άμορφα & ημικρυσταλλικά πολυμερή

- $T_g$  σημείο όπου οι αλυσίδες σταματούν να κινούνται
- Κάτω από  $T_g$  → άκαμπτο
- Πάνω από  $T_g$  → ελαστικό / μαλακό
  
- Με θέρμανση → Άκαμπτο (glassy) → ελαστικό (rubbery)
- Με ψύξη → Ελαστικό → άκαμπτο (glassy)

# Θερμοκρασίες Τήξης και Υαλώδους Μετάβασης

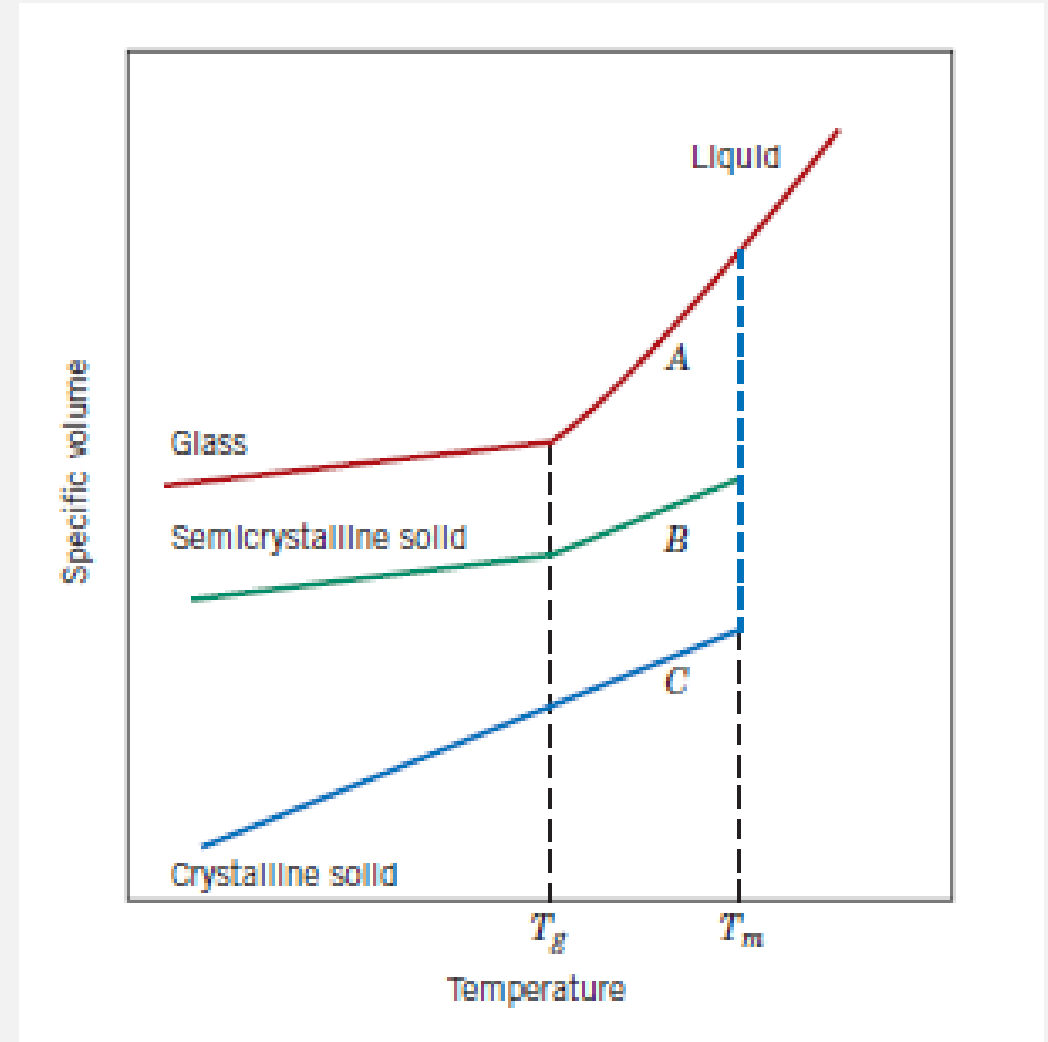
## □ Διάγραμμα όγκου–θερμοκρασίας

Το διάγραμμα δείχνει πώς αλλάζει ο όγκος ενός πολυμερούς με τη θερμοκρασία και δείχνει δύο βασικές μεταβάσεις: την υαλώδη μετάβαση ( $T_g$ ) και την τήξη ( $T_m$ ).

- **Κρυσταλλικά** → απότομη αλλαγή στο  $T_m$
- **Άμορφα** → αλλαγή κλίσης στο  $T_g$  λόγω αύξησης κινητικότητας των αλυσίδων
- **Ημικρυσταλλικά** → εμφανίζουν τόσο υαλώδη μετάβαση ( $T_g$ ) λόγω των άμορφων περιοχών όσο και τήξη ( $T_m$ ) λόγω των κρυσταλλικών περιοχών.

Καθορίζουν: όρια λειτουργίας υλικού

- $T_g$ : ανώτερο όριο για άμορφα
- $T_m$ : κρίσιμο για κατεργασία



# Θερμοκρασίες Τήξης και Υαλώδους Μετάβασης

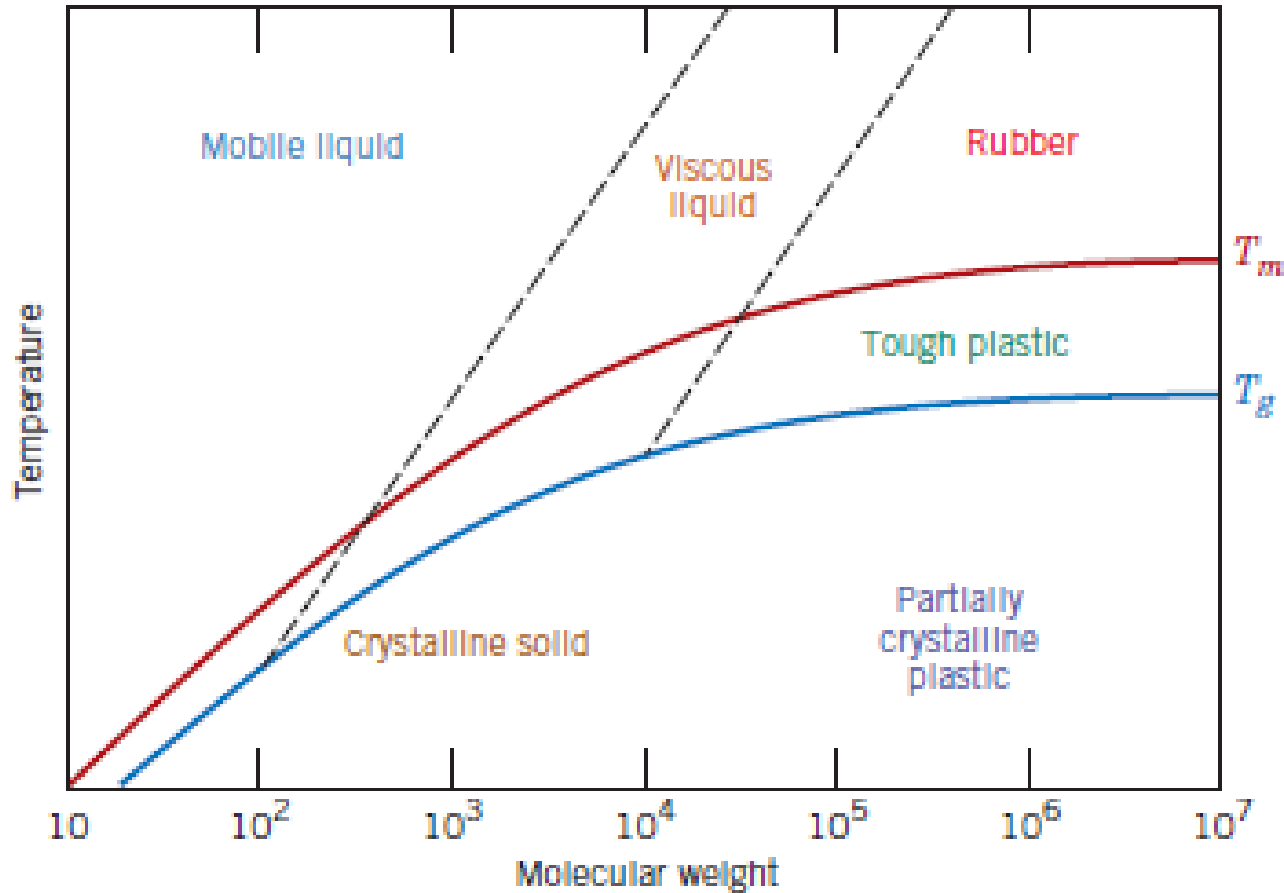
## Παράγοντες που επηρεάζουν $T_m$

- Δυσκαμψία αλυσίδας (διπλοί δεσμοί, αρωματικοί δακτύλιοι) → αυξάνουν  $T_m$
- Πολικές ομάδες (-Cl, -OH, -CN) → αυξάνουν  $T_m$
- Μεγάλες πλευρικές ομάδες → αυξάνουν  $T_m$
- Μεγαλύτερο μοριακό βάρος → αυξάνουν  $T_m$
- Διακλάδωση → μειώνει  $T_m$

## Παράγοντες που επηρεάζουν $T_g$

- Μεγάλες πλευρικές ομάδες → αυξάνουν  $T_g$
- Πολικές ομάδες → αυξάνουν  $T_g$
- Διπλοί δεσμοί → αυξάνουν  $T_g$
- Μεγαλύτερο μοριακό βάρος → αυξάνει  $T_g$
- Διασταύρωση (crosslinking) → αυξάνει  $T_g$

# Θερμοκρασίες Τήξης και Υαλώδους Μετάβασης



κάτω από  $T_g$  → άκαμπτο (glassy)  
μεταξύ  $T_g$  και  $T_m$  → πλαστικό / tough  
πάνω από  $T_m$  → υγρό (viscous / mobile liquid)

Όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος:

- αυξάνεται  $T_g$
- αυξάνεται  $T_m$

αλλά μέχρι ένα σημείο → μετά σταθεροποιούνται

# Είδη Πολυμερών

## Τύποι πολυμερών

- Πλαστικά
- Ελαστομερή
- Ίνες
- Επικαλύψεις / συγκολλητικά / αφροί

## Πλαστικά

Έχουν ακαμψία και αντοχή

Μπορεί να είναι:

- θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα

Παραδείγματα:

- PE, PP, PVC, PS

## Πλαστικά - παραδείγματα

### Συσκευασία τροφίμων

Πλαστικά όπως: **PE (πολυαιθυλένιο)** και **PET** (πολυαιθυλενο-τερεφθαλικό)

χρησιμοποιούνται για μπουκάλια και σακούλες γιατί

- χαμηλό βάρος
- καλή αντοχή
- καλή φραγή (ειδικά το PET για CO<sub>2</sub>)

### Ηλεκτρική μόνωση

Πλαστικά όπως **PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο)** και **πολυαιθυλένιο**

χρησιμοποιούνται σε καλώδια

γιατί:

- είναι μονωτές
- έχουν καλή αντοχή και ευκαμψία

# Είδη Πολυμερών

## ☐ Ελαστομερή

Μεγάλη ελαστικότητα

Συνήθως:

- διασταυρωμένα (crosslinked)

Παραδείγματα:

- φυσικό καουτσούκ
- Styrene-Butadiene Rubber(SBR), Nitrile Butadiene Rubber (NBR)

## ☐ Ιδιότητες ελαστομερών

- Μεγάλη επιμήκυνση
- Καλή αντοχή σε φθορά

Χρήσεις:

- ελαστικά, στεγανοποιήσεις

# Είδη Πολυμερών

## ☐ Ίνες

Μεγάλος λόγος μήκους/διαμέτρου

Υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας

Απαιτούν:

- ευθυγραμμισμένες αλυσίδες
- υψηλή κρυσταλλικότητα

## **Nylon (Πολυαμίδιο) και Πολυεστέρας**

χρησιμοποιείται σε υφάσματα και σχοινιά

- υψηλή αντοχή
- καλή ανθεκτικότητα

## **Kevlar (αραμίδιο)**

χρησιμοποιείται σε αλεξίσφαιρα γιλέκα και σύνθετα υλικά

- εξαιρετικά υψηλή αντοχή
- πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας

# Είδη Πολυμερών

## ❑ Επιχρίσματα και συγκολλητικά μέσα

### ❑ Επιχρίσματα (επικάλυψη)

1. Προστατεύουν το υλικό από το περιβάλλον όταν αυτό δημιουργεί διαβρωτικές αντιδράσεις
2. βελτιώνουν την εμφάνιση του υλικού
3. παρέχουν ηλεκτρική μόνωση

Παραδείγματα: χρώματα, βερνίκια, σμάλτα, λάκες, γαμολάκες

## ❑ Συγκολλητικά μέσα

Μια ουσία που χρησιμοποιείται για την συνένωση των επιφανειών δύο στερεών υλικών

### Μηχανισμοί συγκόλλησης

Υπάρχουν δύο βασικοί μηχανισμοί:

#### Μηχανική πρόσφυση

το συγκολλητικό εισχωρεί σε πόρους/ρωγμές

#### Χημική πρόσφυση

διαμοριακές δυνάμεις (van der Waals, δεσμοί

## Τύποι συγκολλητικών

Παραδοσιακά:

ζωική κόλλα, άμυλο, ρητίνες

Σύγχρονα (πολυμερή):

εποξικές ρητίνες

πολυουρεθάνες

σιλικόνες

ακρυλικά

# Είδη Πολυμερών

## ☐ Υμένια και Αφρώδη Υλικά

### Υμένια

- λεπτά φύλλα (συσκευασία)

Παραδείγματα:

Συσκευασία τροφίμων (σακούλες, περιτυλίγματα)

Πλαστικά μπουκάλια και δοχεία (π.χ. PET)

Μεμβράνες προστασίας

### Αφρώδη υλικά

- πορώδη υλικά με εγκλωβισμένο αέριο

Παραδείγματα:

Μαξιλάρια και καθίσματα (έπιπλα, αυτοκίνητα)

Θερμομόνωση κτιρίων Υλικά συσκευασίας (προστασία προϊόντων)

# Είδη Πολυμερών

## ❑ Πολυμερικά βιοϋλικά

Πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε  
ιατρικές και βιοϊατρικές εφαρμογές

Επιλέγονται γιατί

μοιάζουν με τους ιστούς (μηχανικά & χημικά)

## Κατηγορίες βιοϋλικών

### ▪ Συνθετικά (synthetic)

PLA (polylactic acid) → απορροφήσιμα ράμματα

PGA (polyglycolic acid) → βιοδιασπώμενα εμφυτεύματα

### ▪ Φυσικά (natural)

Κολλαγόνο (collagen) → ιστός δέρματος, εμφυτεύματα

Ζελατίνη (gelatin) → μεταφορά φαρμάκων, ικριώματα

Επίσης διακρίνονται σε:

▪ **βιοδιασπώμενα** - αποδομούνται στο σώμα

▪ **μη βιοδιασπώμενα (biostable)** - παραμένουν σταθερά για μεγάλο χρόνο

# Είδη Πολυμερών

## ❑ Συνθετικά πολυμερικά βιοϋλικά

### ▪ Πολυαιθυλένιο Υπερυψηλού Μοριακού Βάρους (UHMWPE)

πολύ υψηλό μοριακό βάρος

πολύ χαμηλή τριβή

αντοχή σε φθορά

Χρησιμοποιείται σε εμφυτεύματα ισχίου και γόνατος

### ▪ Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (PMMA)

Διαφανές και βιοσυμβατό

Σκληρό αλλά εύθραυστο

Χρήσιμοποιείται για οστικό τσιμέντο και ενδοφθάλμιους φακούς

### ▪ PET (πολυεστέρας)

Συμβατό με αίμα

δεν προκαλεί πήξη

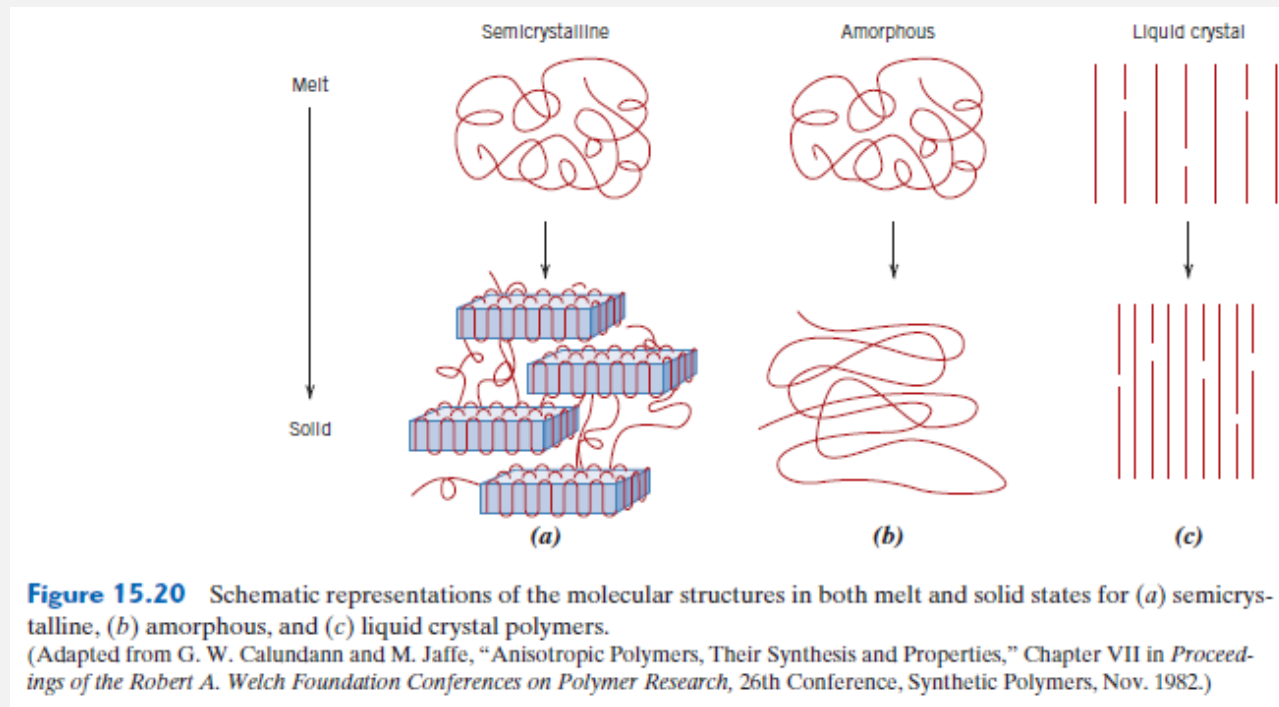
Χρησιμοποιείται σε αγγειακά μοσχεύματα και ράμματα

# Προηγμένα Πολυμερικά Υλικά

## Υγροκρυσταλλικά πολυμερή Liquid Crystal Polymers

- Ευθυγραμμισμένες άκαμπτες αλυσίδες
- Υψηλή αντοχή και θερμική σταθερότητα

Χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικά και οπτικές εφαρμογές (οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD))



Τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή δεν καθίστανται πλήρως άμορφα στην τήξη, διότι οι άκαμπτες και γραμμικές αλυσίδες τους διατηρούν προσανατολισμένη διάταξη.

# Προηγμένα Πολυμερικά Υλικά

## ❑ Θερμοπλαστικά Ελαστομερή - Thermoplastic Elastomers (TPEs)

-ελαστική συμπεριφορά (σαν καουτσούκ) αλλά και δυνατότητα τήξης (σαν θερμοπλαστικό)

-έχουν φυσικές διασταυρώσεις δηλαδή προσωρινές συνδέσεις μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων που οφείλονται σε φυσικές αλληλεπιδράσεις ή κρυσταλλικές περιοχές και μπορούν να αναστραφούν με αύξηση της θερμοκρασίας.

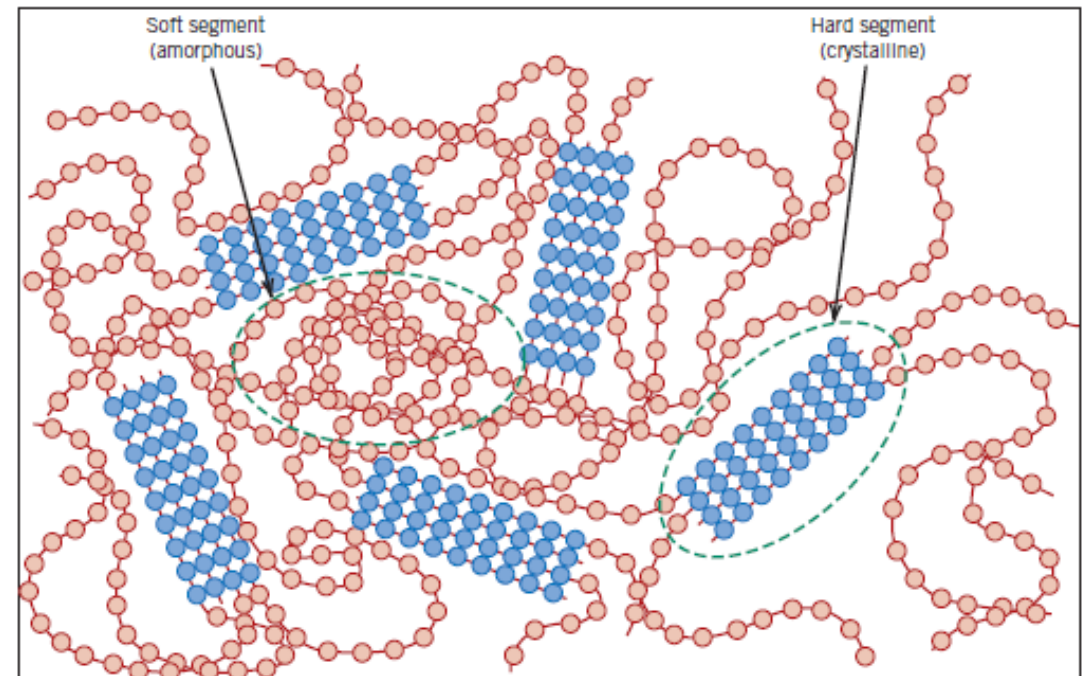
Πλεονεκτήματα:

- ανακυκλώσιμα
- εύκολη κατεργασία

## Χρήσεις Θερμοπλαστικών Ελαστομερών

- αυτοκίνητα (προφυλακτήρες)
- παπούτσια
- ιατρικά υλικά
- επικαλύψεις

**Figure 15.22**  
Schematic representation of the molecular structure for a thermoplastic elastomer. This structure consists of “soft” (i.e., butadiene or isoprene) repeat unit center-chain segments and “hard” (i.e., styrene) domains (chain ends), which act as physical crosslinks at room temperature.



# Πολυμερισμός

## ❑ Πολυμερισμός

- Είναι η διαδικασία κατά την οποία μικρά μόρια (μονομερή) ενώνονται μεταξύ τους
- Δημιουργούνται μεγάλες αλυσίδες (πολυμερή) με επαναλαμβανόμενες μονάδες

## ❑ Βασικοί τύποι πολυμερισμού:

### ▪ Πολυμερισμός προσθήκης (Addition)

Τα μονομερή προστίθενται διαδοχικά σε μια αλυσίδα

Δεν παράγεται κάποιο παραπροϊόν

Συνήθως οδηγεί σε γρήγορο σχηματισμό μακρών αλυσίδων

### ▪ Πολυμερισμός συμπύκνωσης (Condensation)

Τα μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους βήμα-βήμα

Παράγεται μικρό μόριο ως παραπροϊόν (π.χ. νερό)

Η ανάπτυξη της αλυσίδας γίνεται σταδιακά

# Τεχνικές Μορφοποίησης Πλαστικών

## ❑ Τεχνικές μορφοποίησης πολυμερών

Υπάρχουν πολλές τεχνικές για διαμόρφωση πολυμερών

Εξαρτώνται από:

- τύπο πολυμερούς (thermoplastic / thermoset)
- θερμοκρασία μαλάκυνσης
- γεωμετρία προϊόντος

Τα πολυμερή μορφοποιούνται:

- σε υψηλή θερμοκρασία
- με εφαρμογή πίεσης

Θέλουμε να ρέει το υλικό και να πάρει το σχήμα του καλουπιού

## Θερμοπλαστικά (Thermoplastics)

θερμαίνονται → ρέουν → ψύχονται → στερεοποιούνται  
ανακυκλώσιμα

## Θερμοσκληρυνόμενα (Thermosets):

υφίστανται σκλήρυνση με χημική αντίδραση (**curing**)  
δεν λιώνουν ξανά

# Τεχνικές Μορφοποίησης Πλαστικών

## ❑ Χύτευση σε καλούπι (Molding)

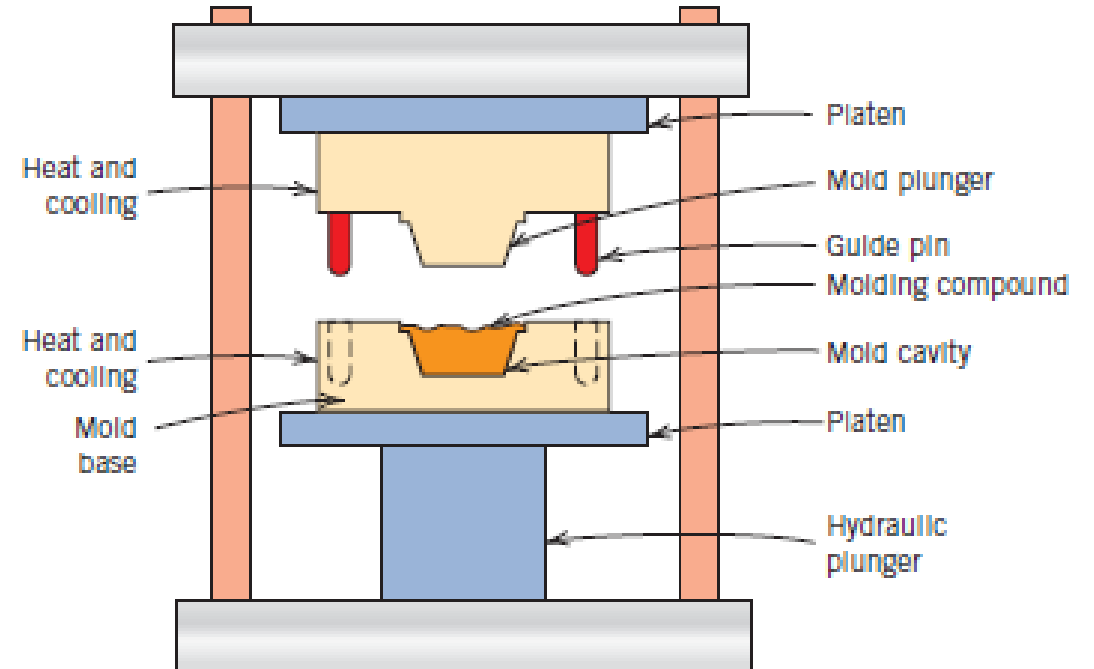
Η πιο κοινή τεχνική

Το λιωμένο πολυμερές:

- εισέρχεται στο καλούπι
- γεμίζει το σχήμα
- στερεοποιείται

## ❑ Χύτευση με συμπίεση και μεταφορά (Compression Molding)

Το υλικό τοποθετείται σε καλούπι και εφαρμόζεται θερμότητα και πίεση  
απλή μέθοδος  
κατάλληλη για θερμοσκληρυνόμενα



# Τεχνικές Μορφοποίησης Πλαστικών

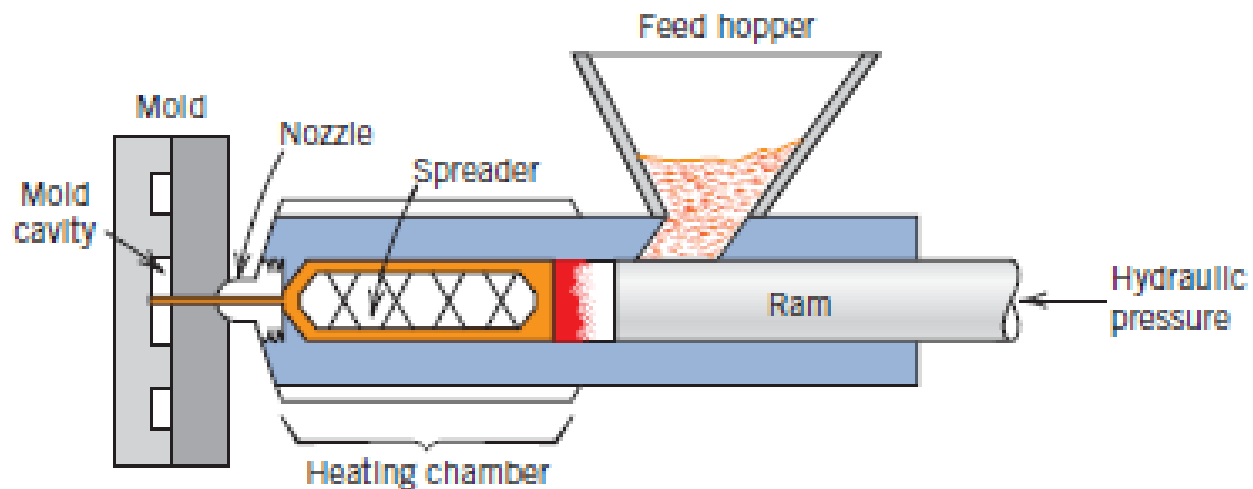
## ❑ Χύτευση με Έγχυση (injection molding)

Το πολυμερές:

- λιώνει
- εγχέεται σε καλούπι

Πλεονεκτήματα:

υψηλή ακρίβεια  
γρήγορη παραγωγή



# Επεξεργασία Ινών και Μεμβρανών

## ❑ Κατασκευή ινών (Spinning)

Το πολυμερές:

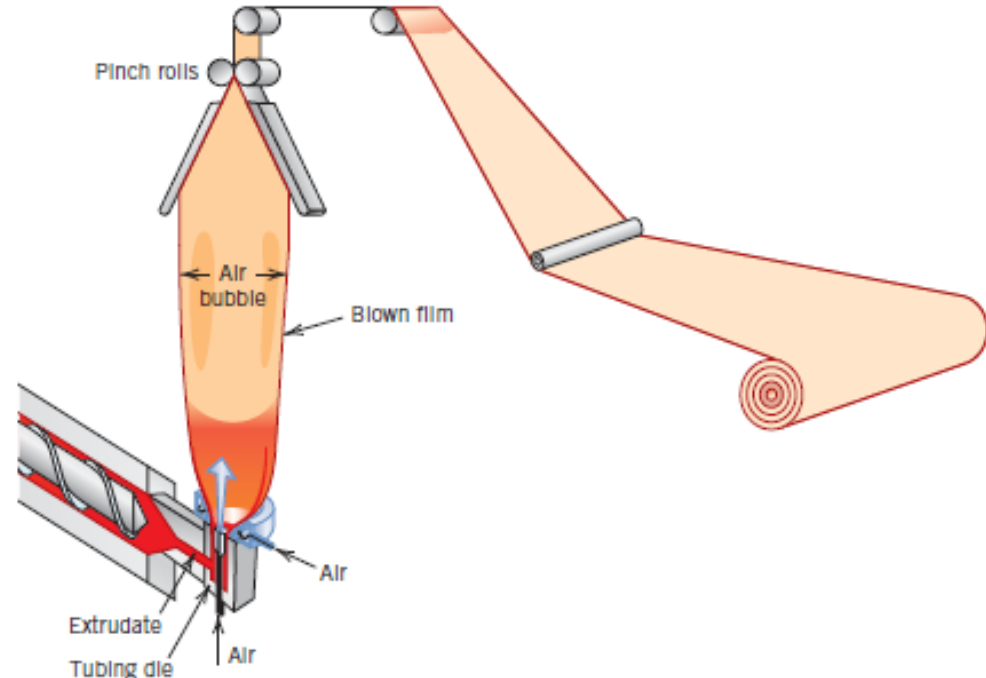
- λιώνει ή διαλύεται
- Η πρώτη ύλη αρχικά θερμαίνεται μεχρι να σχηματιστεί ένα παχύρευστο υγρό και έπειτα εξωθείται (στροβιλισμός) διαμέσου μιας πλάκας (τρυπητήρι) που φέρει πολλές μικρές στρογγυλές οπές
- σχηματίζονται ίνες καθώς ψύχεται με εμφύσηση ψυχρού αέρα

# Επεξεργασία Ινών και Μεμβρανών

## □ Μεμβράνες (Υμένια)

- Το πολυμερές θερμαίνεται → γίνεται **ιξώδες υγρό**
- Εξώθηση → περνά από κυκλική μήτρα (die) → σχηματίζει έναν σωλήνα
- Φύσημα → εισάγεται αέρας μέσα και δημιουργείται μια “φούσκα” (bubble)
- Τέντωμα → το υλικό τεντώνεται προς τα πάνω και προς τα έξω → γίνεται πιο λεπτό
- Ψύξη → στερεοποιείται
- Πιέζεται και τυλίγεται σε ρολό

Με τη μέθοδο αυτή πετυχαίνουμε  
πολύ λεπτά φύλλα  
μεγάλη επιφάνεια  
ελεγχόμενο πάχος



**Figure 15.26** Schematic diagram of an apparatus that is used to form thin polymer films.

# 3D Printing Πολυμερών

Τα πολυμερή:

- έχουν χαμηλές θερμοκρασίες τήξης/μαλάκυνσης
- είναι εύκαμπτα και όλκιμα
- μπορούν να είναι φωτοευαίσθητα (πολυμερίζονται με UV φως)

## Βασικές τεχνικές 3D printing

- FDM (Fused Deposition Modeling)
- Stereolithography (SLA)
- Polyjet printing
- CLIP (Continuous Liquid Interface Production)

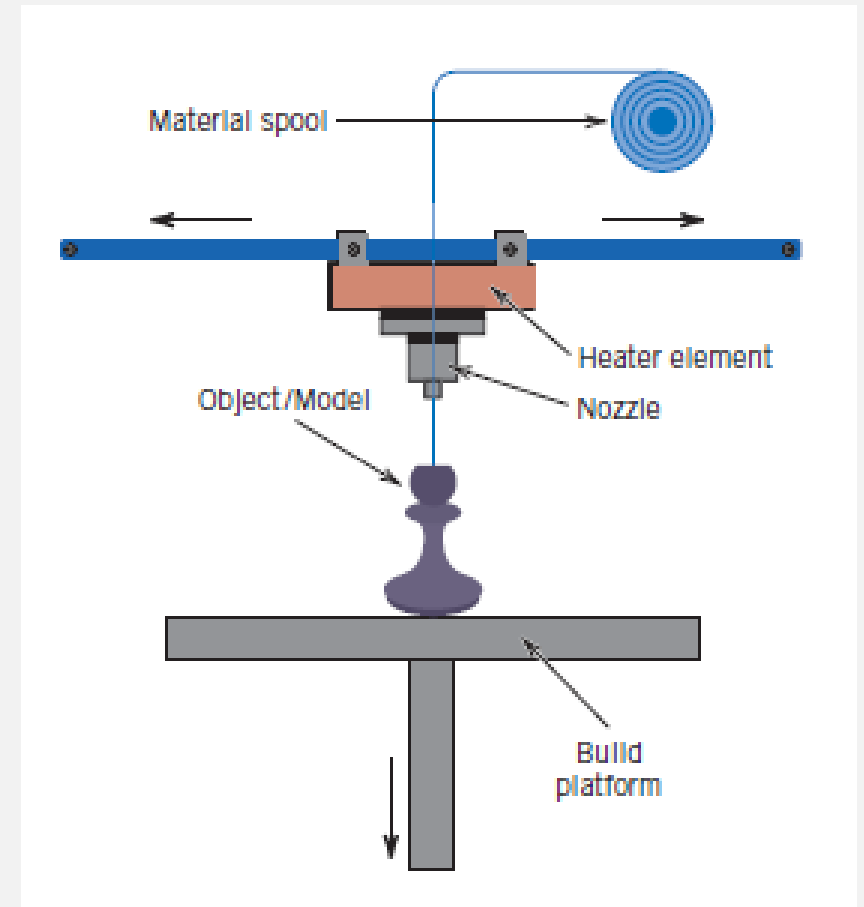
# 3D Printing Πολυμερών

## ❑ Μοντελοποίηση με εναπόθεση τηγμένου υλικού (Fused Deposition Modeling)

Τεχνική 3D printing για κυρίως **θερμοπλαστικά πολυμερή** δημιουργία αντικειμένου **στρώση-στρώση με εξώθηση** στερεοποιείται με ψύξη

### Υλικά FDM

- PLA
- PET
- Nylon
- Polycarbonate



# 3D Printing Πολυμερών

## ❑ Στερεολιθογραφία (SLA)

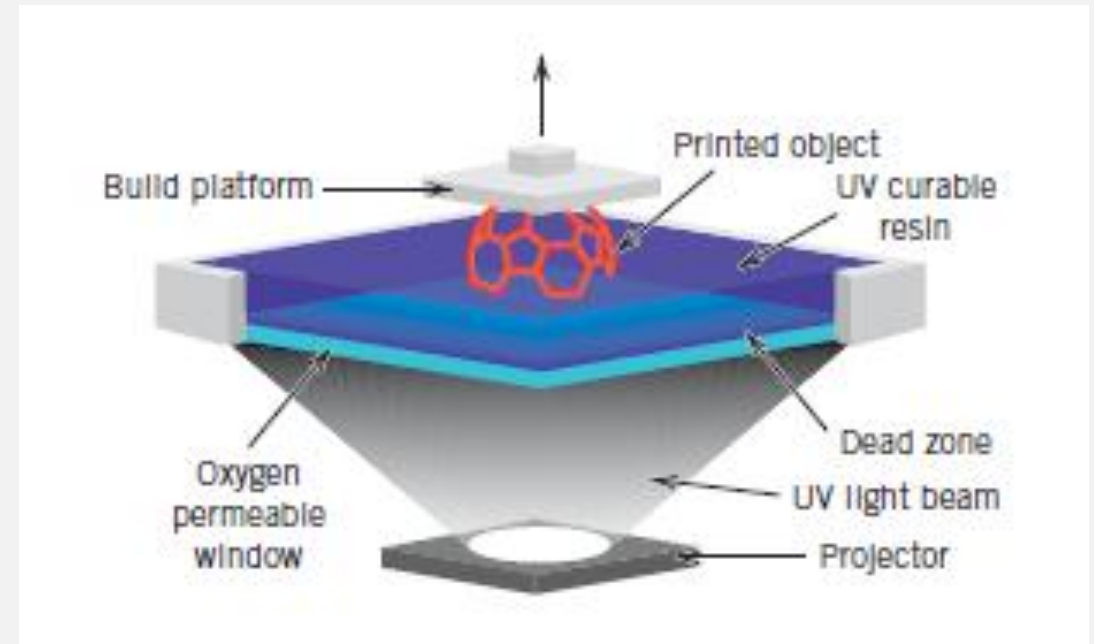
Τεχνική 3D printing που χρησιμοποιεί **υγρή φωτοευαίσθητη ρητίνη**

Η στερεολιθογραφία χρησιμοποιεί φωτοευαίσθητα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, τα οποία πολυμερίζονται και στερεοποιούνται υπό την επίδραση υπεριώδους ακτινοβολίας.

Το αντικείμενο βρίσκεται μέσα σε δεξαμενή με υγρή ρητίνη  
Το laser αποτυπώνει κάθε στρώση στην επιφάνεια  
Η ρητίνη πολυμερίζεται (σκληραίνει) με το φως  
Η πλατφόρμα κατεβαίνει και επαναλαμβάνεται η διαδικασία

## Εφαρμογές

ιατρικά μοντέλα  
εμφυτεύματα  
αρχιτεκτονικά μοντέλα



# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Άσκηση:

Ποια από τα παρακάτω υλικά αναμένεται να είναι **ελαστομερή** και ποια **θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (thermosets)** σε θερμοκρασία δωματίου; Να αιτιολογήσετε κάθε επιλογή.

(a) Εποξειδική ρητίνη με δομή δικτύου

(b) Ελαφρώς διασταυρωμένο τυχαίο συμπολυμερές πολυ(στυρένιο-βουταδιένιο) με  $T_g = -50^\circ\text{C}$

(c) Ελαφρώς διακλαδωμένο και ημικρυσταλλικό PTFE με  $T_g = -100^\circ\text{C}$

(d) Ισχυρά διασταυρωμένο τυχαίο συμπολυμερές πολυ(αιθυλένιο-προπυλένιο) με  $T_g = 0^\circ\text{C}$

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Απάντηση:

**(a)** Η εποξική ρητίνη με δομή δικτύου θα είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές, αφού διαθέτει δομή δικτύου.

**(b)** Ένα ελαφρώς διασταυρωμένο τυχαίο συμπολυμερές πολυ(στυρενίου-βουταδιενίου) με θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $-50^{\circ}\text{C}$  θα είναι ελαστομερές, επειδή είναι τυχαίο συμπολυμερές, είναι ελαφρώς διασταυρωμένο και χρησιμοποιείται σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Και τα τρία αυτά κριτήρια αποτελούν προϋποθέσεις για ένα ελαστομερές.

**(c)** Το ελαφρώς διακλαδισμένο και ημικρυσταλλικό PTFE δεν θα είναι ούτε ελαστομερές ούτε θερμοσκληρυνόμενο. Δεν είναι διασταυρωμένο ούτε διαθέτει δομή δικτύου.

**(d)** Ένα έντονα διασταυρωμένο τυχαίο συμπολυμερές πολυ(αιθυλενίου-προπυλενίου) θα είναι θερμοσκληρυνόμενο, δεδομένου ότι είναι έντονα διασταυρωμένο.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Άσκηση:

Για καθένα από τα παρακάτω ζεύγη πολυμερών:

1. Αποφανθείτε σχετικά με τη δυνατότητα να αποφασίσετε εάν το ένα πολυμερές έχει μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό από το άλλο.
2. Αν είναι δυνατό, να προσδιοριστεί ποιο έχει μεγαλύτερη αντοχή και να αιτιολογηθεί η απάντηση.
3. Αν δεν είναι δυνατό να αποφασίσετε, εξηγήστε γιατί.

**(α)** Συνδιοτακτικό πολυστυρένιο με αριθμητικό μέσο μοριακό βάρος 600.000 g/mol και ατακτικό πολυστυρένιο με μοριακό βάρος 500.000 g/mol.

**(β)** Συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου–βουταδιενίου τυχαίας δομής με 10% των πιθανών θέσεων διασταυρωμένες και block συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου–βουταδιενίου με 5% των πιθανών θέσεων διασταυρωμένες.

**(γ)** Δικτυωμένος Πολυεστέρας και ελαφρώς διακλαδωμένο πολυπροπυλένιο.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν τις Μηχανικές Ιδιότητες

## Απάντηση:

(α) Ναι, είναι δυνατό. Το συνδιοτακτικό πολυστυρένιο έχει τη μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό. Τα συνδιοτακτικά πολυμερή έχουν μεγαλύτερη τάση να κρυσταλλώνονται σε σύγκριση με τα ατακτικά. Όσο μεγαλύτερη είναι η κρυσταλλικότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι η αντοχή σε εφελκυσμό. Επιπλέον, το συνδιοτακτικό έχει επίσης μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Η αύξηση του μοριακού βάρους ενισχύει επίσης την αντοχή.

(β) Όχι, δεν είναι δυνατό. Το τυχαίο συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου–βουταδιενίου έχει περισσότερες διασταυρώσεις. Η αύξηση της διασταύρωσης οδηγεί σε αύξηση της αντοχής. Ωστόσο, το block συμπολυμερές υλικό πιθανότατα θα έχει μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας· και η αύξηση της κρυσταλλικότητας βελτιώνει την αντοχή.

(γ) Ναι, είναι δυνατό. Ο πολυεστέρας δικτύου θα παρουσιάζει μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό. Η σχετική κίνηση των αλυσίδων είναι πολύ πιο περιορισμένη σε σύγκριση με το ελαφρώς διακλαδωμένο πολυπροπυλένιο, καθώς στη δομή δικτύου υπάρχουν πολύ περισσότεροι ισχυροί ομοιοπολικοί δεσμοί.

# Παράγοντες που Επηρεάζουν Θερμοκρασία Τήξης και Υαλώδους Μετάβασης

## Άσκηση:

Για καθένα από τα παρακάτω ζεύγη πολυμερών:

- (1) να προσδιοριστεί εάν είναι δυνατό να αποφασιστεί ποιο έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ).
- (2) εάν αυτό είναι δυνατό, να προσδιοριστεί ποιο έχει τη μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης και να αναφερθούν οι λόγοι για αυτή την επιλογή
- (3) εάν δεν είναι δυνατό να αποφασιστεί, να εξηγηθεί γιατί.

**(α)** Ισοτακτικό πολυστυρένιο με πυκνότητα  $1.12 \text{ g/cm}^3$  και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος  $150.000 \text{ g/mol}$ , συνδιοτακτικό πολυστυρένιο με πυκνότητα  $1.10 \text{ g/cm}^3$  και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος  $125.000 \text{ g/mol}$ .

**(β)** Γραμμικό πολυαιθυλένιο με βαθμό πολυμερισμού  $5.000$  και γραμμικό, ισοτακτικό πολυπροπυλένιο με βαθμό πολυμερισμού  $6.500$ .

**(γ)** Διακλαδωμένο και ισοτακτικό πολυστυρένιο με βαθμό πολυμερισμού  $4.000$ , γραμμικό και ισοτακτικό πολυπροπυλένιο με βαθμό πολυμερισμού  $7.500$ .

# Παράγοντες που Επηρεάζουν Θερμοκρασία Τήξης και Υαλώδους Μετάβασης

## Απάντηση:

**(α)** Ναι, είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποιο από τα δύο πολυστυρένια έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης. Το ισοτακτικό πολυστυρένιο θα έχει τη μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης και επίσης μεγαλύτερο μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος.

**(β)** Ναι, είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποιο πολυμερές έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης. Το πολυπροπυλένιο θα έχει μεγαλύτερη  $T_m$ , επειδή διαθέτει πλευρική ομάδα στη δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας του, η οποία απουσιάζει από το πολυαιθυλένιο. Επιπλέον, το πολυπροπυλένιο έχει μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού.

**(γ)** Όχι, δεν είναι δυνατό να προσδιοριστεί ποιο από τα δύο πολυμερή έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία τήξης. Το πολυστυρένιο έχει πιο ογκώδη πλευρική ομάδα από το πολυπροπυλένιο· με βάση μόνο αυτό το χαρακτηριστικό, το πολυστυρένιο θα έπρεπε να έχει μεγαλύτερη  $T_m$ . Ωστόσο, το πολυστυρένιο έχει περισσότερη διακλάδωση και μικρότερο βαθμό πολυμερισμού οπότε και οι δύο αυτοί παράγοντες οδηγούν σε μείωση της θερμοκρασίας τήξης.