

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

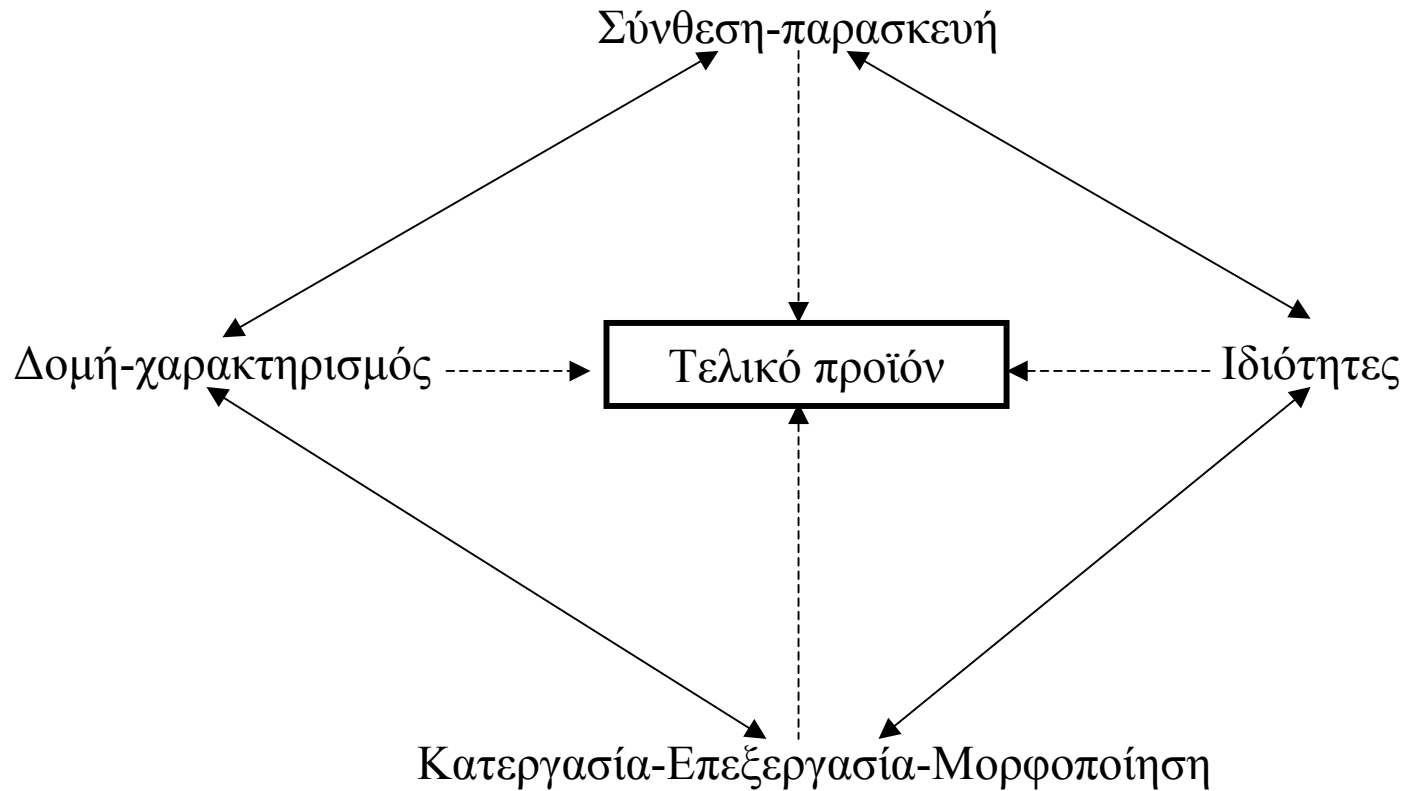
Η διαφορά μεταξύ τεχνολογίας και επιστήμης έγκειται στο γεγονός ότι η επιστήμη προσπαθεί να κατανοήσει τη φύση, ενώ η τεχνολογία προσπαθεί είτε να την μιμηθεί, είτε να την υποκαταστήσει.

Ύλη μαθήματος:

1. Εισαγωγή – Γενικά για τις σχέσεις δομής ιδιοτήτων
2. Δομή πολυμερών (διαμορφώσεις μακρομορίων, διαλύματα πολυμερών, μεταπτώσεις (κρυστάλλωση-υαλώδη μετάπτωση), χαρακτηρισμός (θερμική ανάλυση, σκέδαση ακτινών X, μικροσκοπία (ηλεκτρονική, ατομικής δύναμης, οπτική)
3. Μηχανικές ιδιότητες (ελαστικότητα, ιξωδοελαστικότητα, μηχανική της θραύσεως, ρεολογία)
4. Βιομηχανικές διεργασίες (Μηχανική διεξαγωγής πολυμερισμού, κατεργασία και μορφοποίηση)
5. Βιομηχανικά πολυμερή-πρόσθετα-σχεδιασμός προϊόντων
6. Ειδικά θέματα-Πολυμερή σε επιφάνειες, υβριδικά νανοσύνθετα, υδροπηκτές, εφαρμογές στη νανοτεχνολογία

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Η τεχνολογία αποσκοπεί στο σχεδιασμό προϊόντων με σαφή έλεγχο των ιδιοτήτων τους και με χαμηλό κόστος.



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

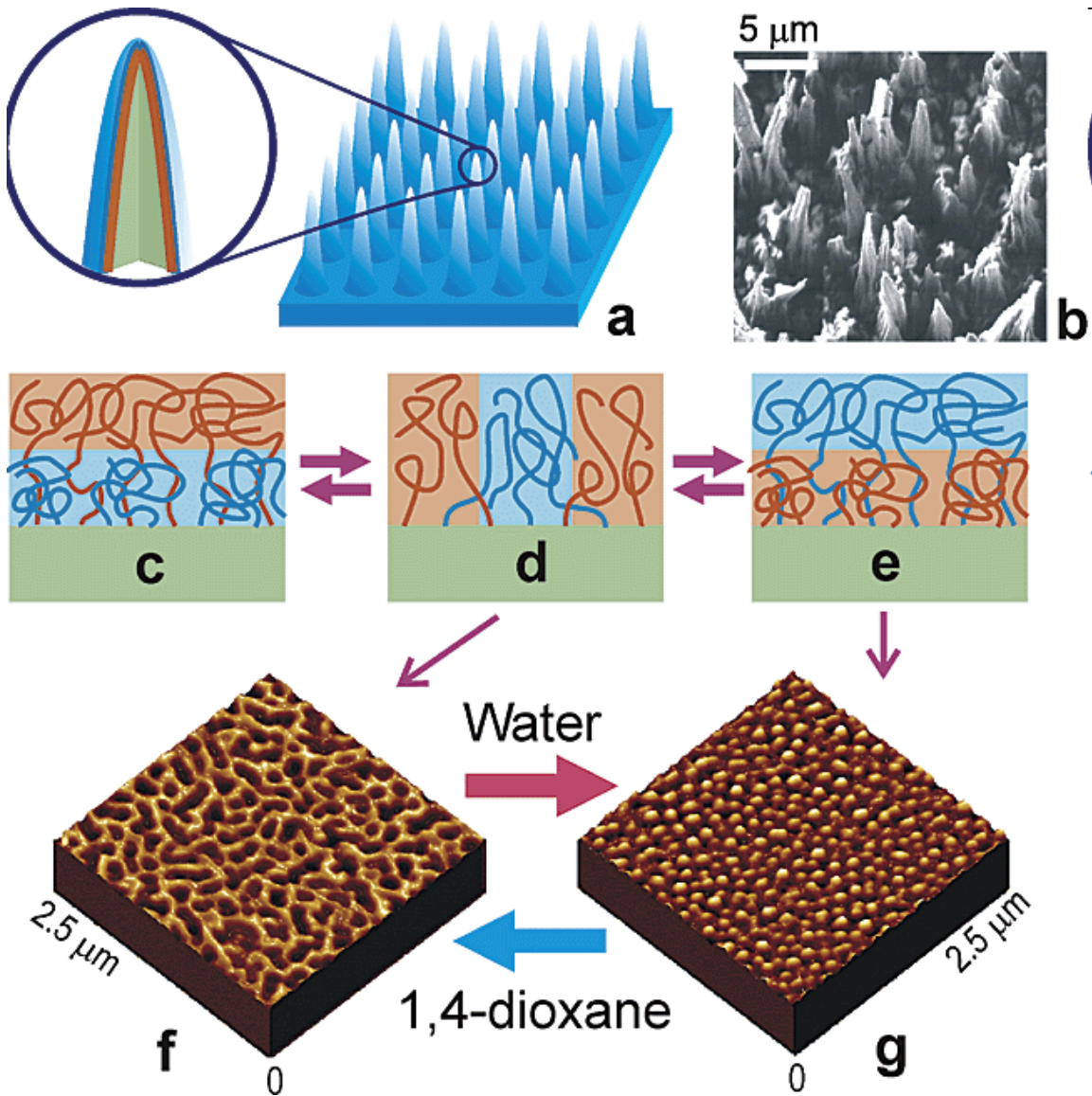
Παράδειγμα:

Η αδιαβροχοποίηση επιφανειών είναι σημαντική σε πολλές εφαρμογές (υφάσματα, παρμπρίζ αυτοκινήτων, εξωτερικοί τοίχοι κτιρίων, κ.ο.κ). Σχεδιάστε και κατασκευάστε μία τέτοια επιφάνεια.

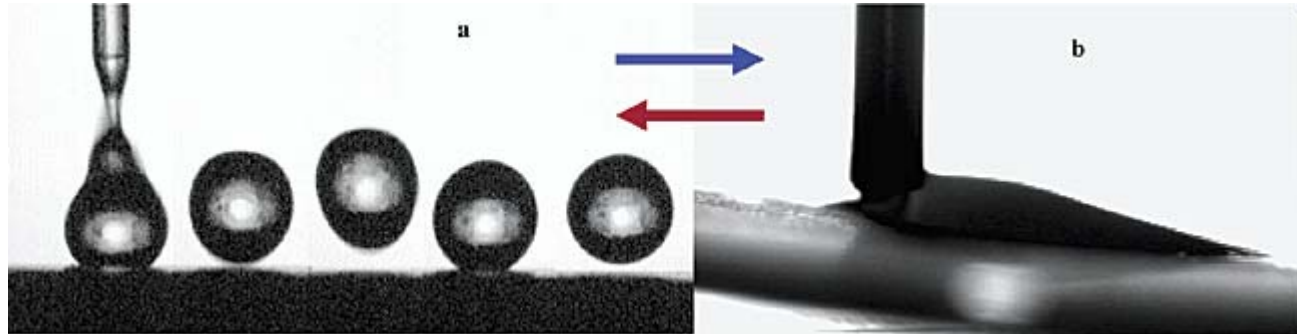
Στρατηγική ενός μηχανικού:

1. Χρειαζόμαστε μία επικάλυψη που να είναι υδρόφοβη, άρα να απωθεί το νερό → Το νερό είναι πολική ένωση, άρα χρειαζόμαστε μία εξαιρετικά μη πολική ένωση
2. Η επικάλυψη πρέπει να έχει καλή πρόσφυση στην επιφάνεια, ήτοι να μην αποκολλάται εύκολα
3. Η διεργασία οφείλει να έχει χαμηλό κόστος

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

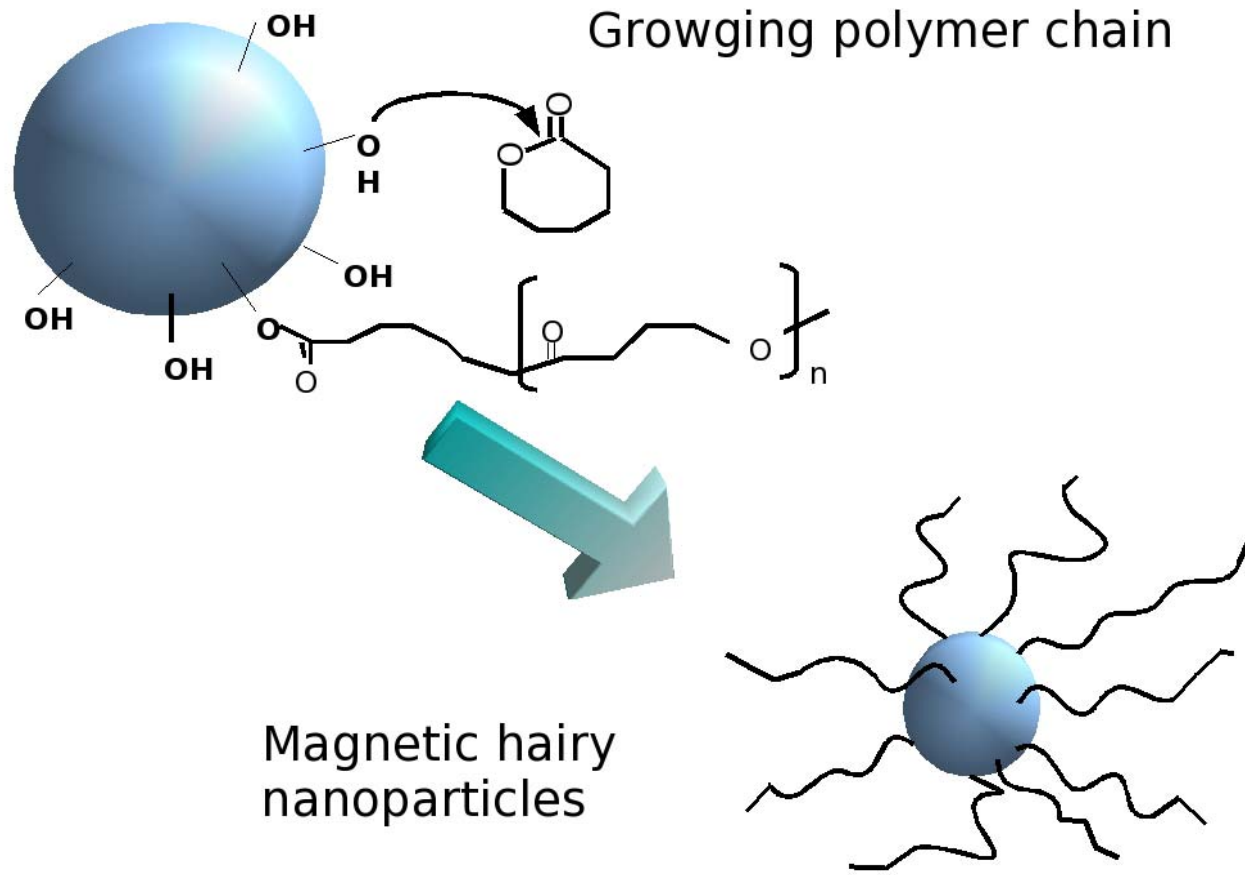
Παράδειγμα:

Στη σύγχρονη ιατρική είναι επιθυμητή η χρήση υλικών που να είναι βιοσυμβατά, βιοαποικοδομήσιμα, να έχουν ευκολία στη χρήση και να φτιάχνονται σε μαζική παραγωγή. Ζητείται να σχεδιαστεί ένα που να πληροί αυτές τις προϋποθέσεις για χρήση σε εγχειρήσεις τένοντιτιδας.

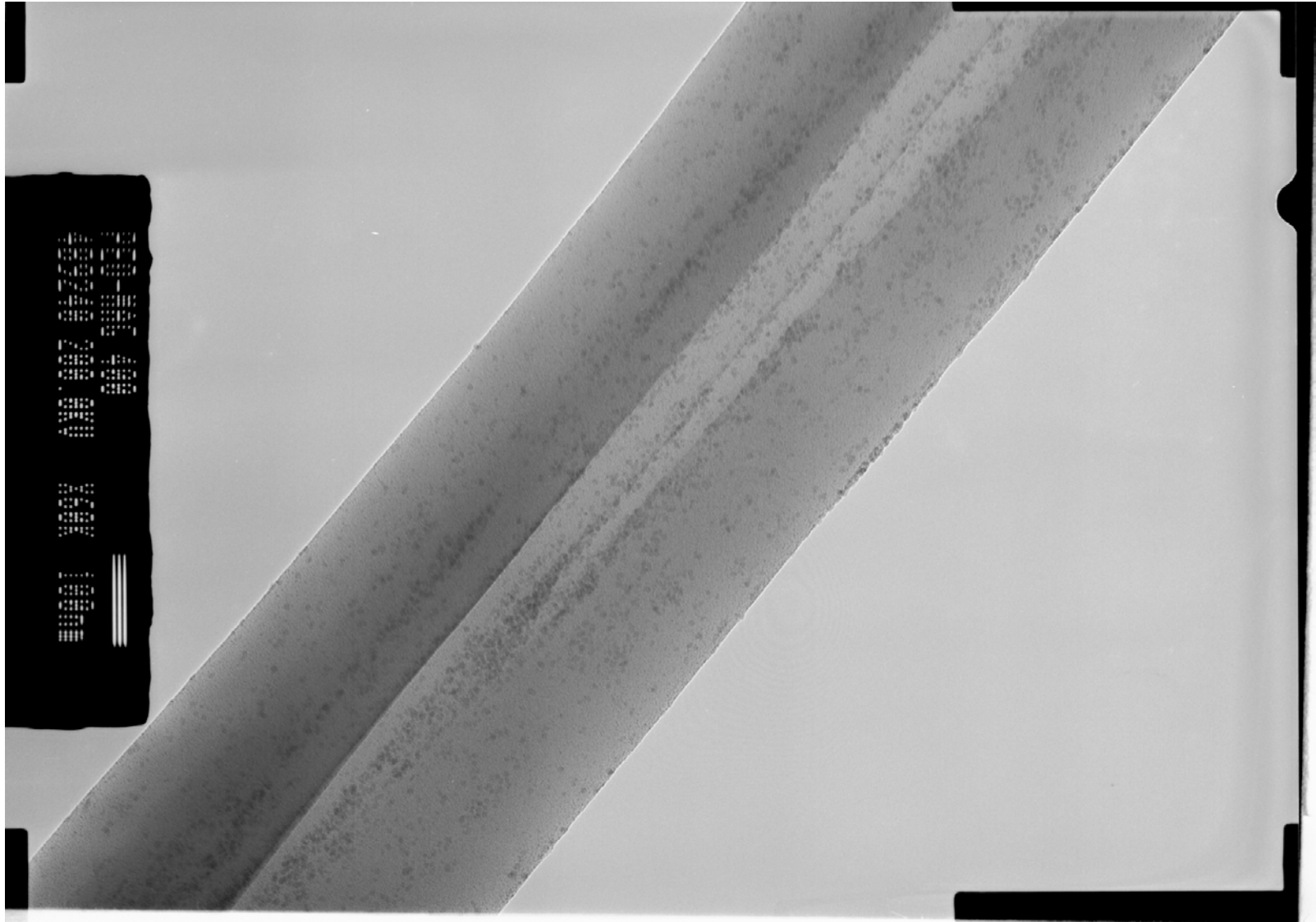
Στρατηγική ενός μηχανικού:

1. Το υλικό να είναι βιοσυμβατό αλλά και βιοαποικοδομήσιμο (τα πολυμερή μπορούν να είναι και τα δύο!)
2. Πρέπει να μπορεί να ινοποιηθεί
3. Για να είναι εύκολο στη χρήση πρέπει να έχει επιπρόσθετες ιδιότητες (π.χ. Μαγνητικές ιδιότητες)

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

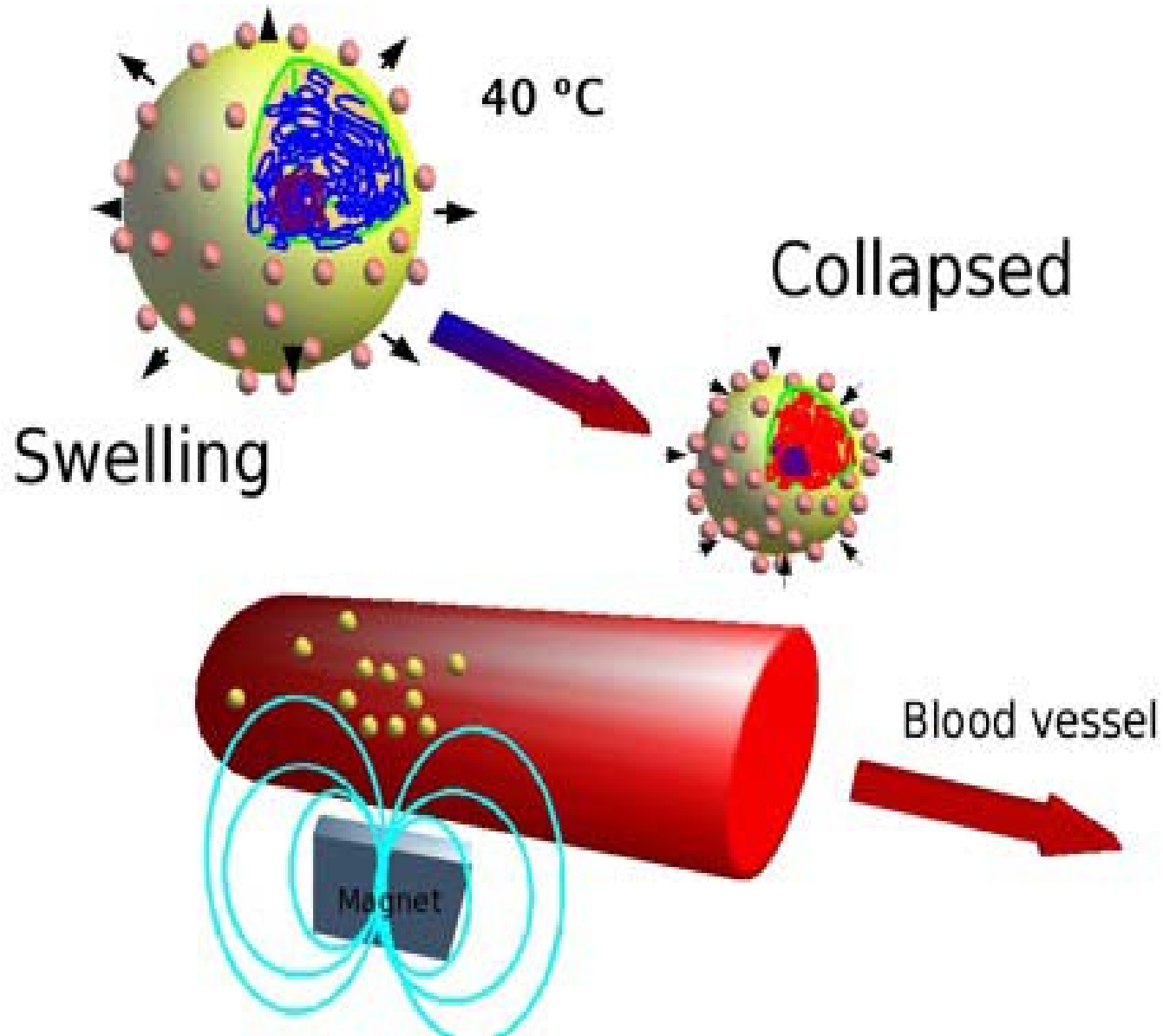
Παράδειγμα:

Στη σύγχρονη ιατρική είναι επιθυμητή η χρήση υλικών ως προηγμένοι ξενιστές φαρμάκων. Τέτοιοι ξενιστές οφείλουν να είναι βιοσυμβατοί, να έχουν ευκολία στη χρήση, να φτιάχνονται σε μαζική παραγωγή και να είναι έξυπνα υλικά. Ζητείται να σχεδιαστεί ένας ξενιστής που να πληροί αυτές τις προϋποθέσεις.

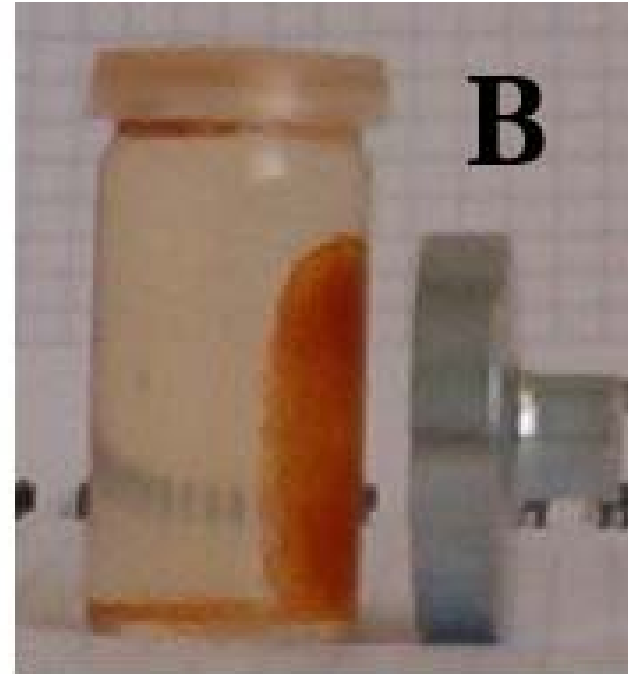
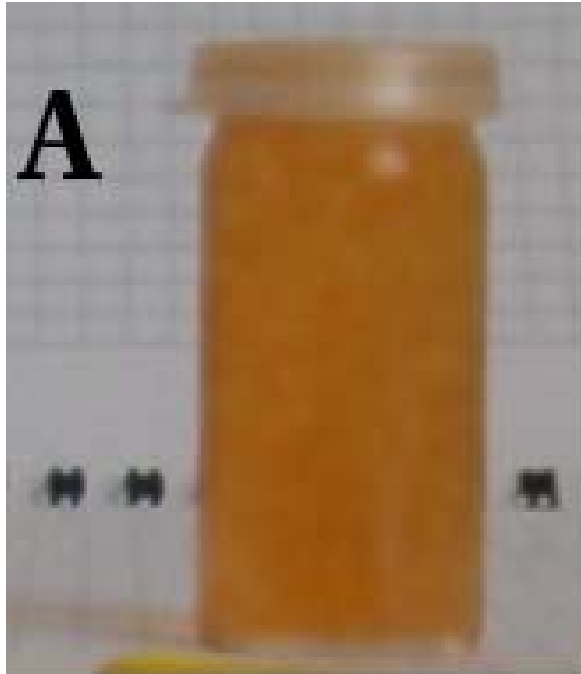
Στρατηγική ενός μηχανικού:

1. Το υλικό να είναι βιοσυμβατό
2. Πρέπει να μπορεί να χορηγηθεί στον οργανισμό (άρα πρέπει να είναι μικρών διαστάσεων)
3. Για να είναι εύκολο στη χρήση και έξυπνο πρέπει να έχει επιπρόσθετες ιδιότητες (π.χ. Μαγνητικές ιδιότητες, θερμική απόκριση)

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



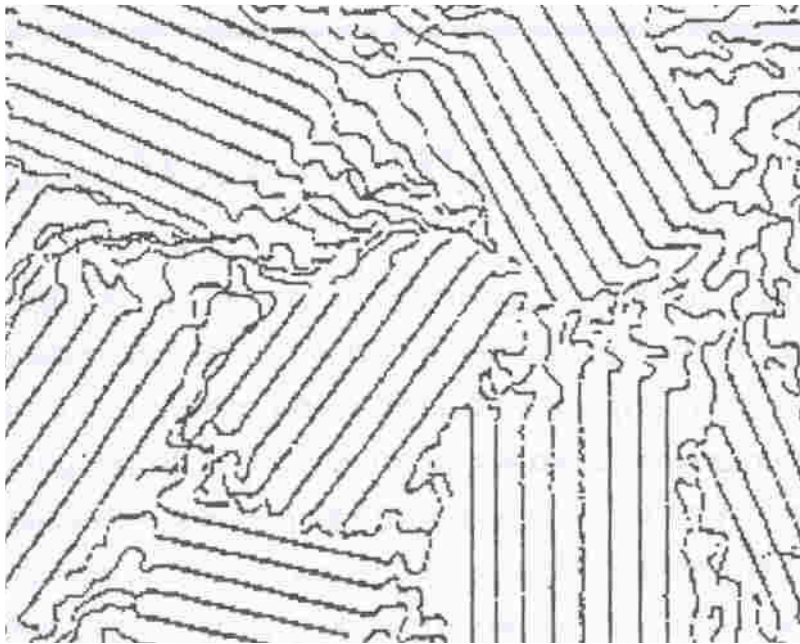
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ- ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ

- Διάφοροι τύποι μεταπτώσεων συμβαίνουν στην φυσική κατάσταση των πολυμερών με μεταβολή της T , της εξωτερικής μηχανικής τάσης, του χρόνου κλπ.
- Τέτοιες μεταπτώσεις είναι: *τήξη κρυστάλλων, κρυσταλλικές μεταπτώσεις 1ης τάξης, υαλώδεις μεταπτώσεις και δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις.*
- Άμεση εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων από αυτές τις μεταπτώσεις και την θερμοκρασία που γίνονται.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ- ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ

Τα πολυμερή σε στερεά κατάσταση είναι:

- Πλήρως άμορφα
- Μερικώς κρυσταλλικά
- Σχεδόν τέλεια κρυσταλλικά (σπανίως)



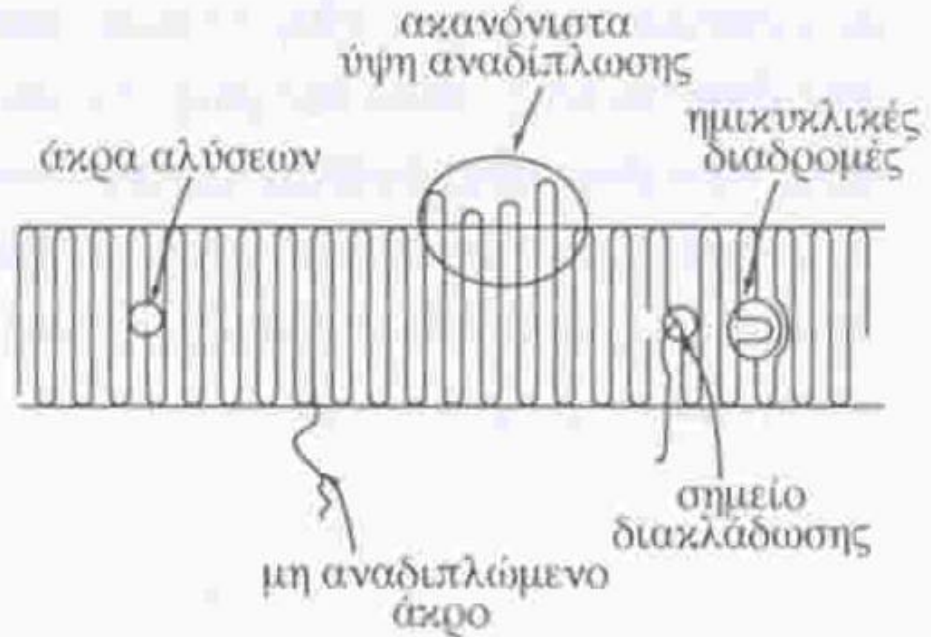
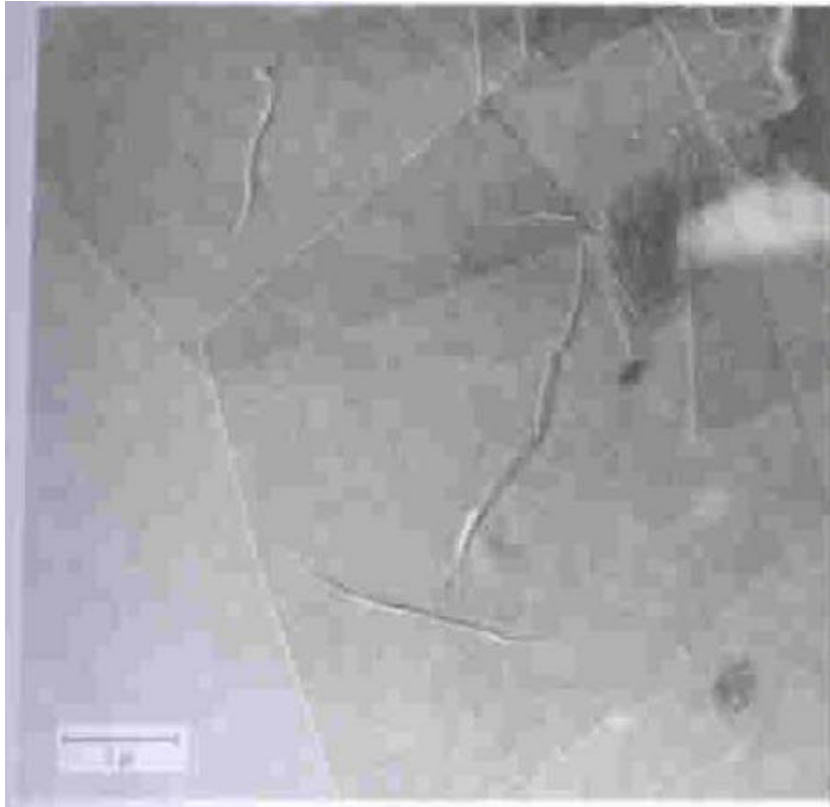
Μοντέλο κρυστάλλωσης θυσανωτού μικκυλίου

Το μακρομόριο περιφέρεται ή εκτείνεται διαδοχικά από άμορφες σε κρυσταλλικές περιοχές, ξανά σε άμορφες κλπ.

Η απότομη αλλαγή της πυκνότητας από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή στα όρια μικροκρυσταλλίτη-μικκυλίου είναι εντελώς απίθανη. Πιθανή αναδίπλωση μακρομορίων εξηγεί την συμπεριφορά αυτή.

Μοντέλο μονοκρυστάλλων πολυμερών

(ο άξονας των ομοιοπολικών δεσμών των μακροαλυσίδων είναι κάθετος προς την πλευρά των μεγαλύτερων διαστάσεων των κρυστάλλων και εξηγείται με την συνεχή αναδίπλωση του μακρομορίου)



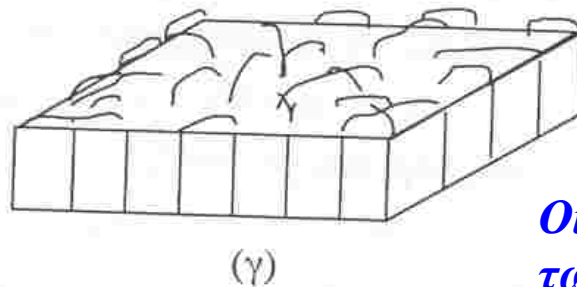
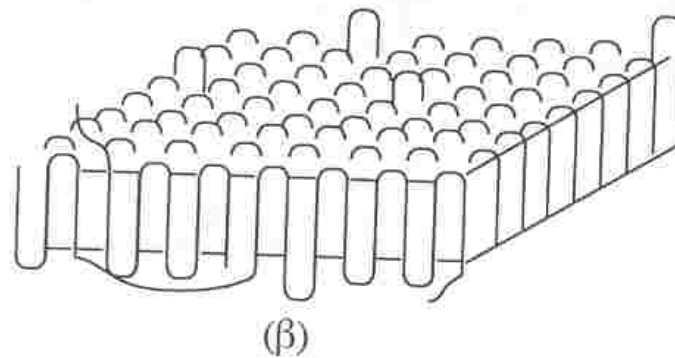
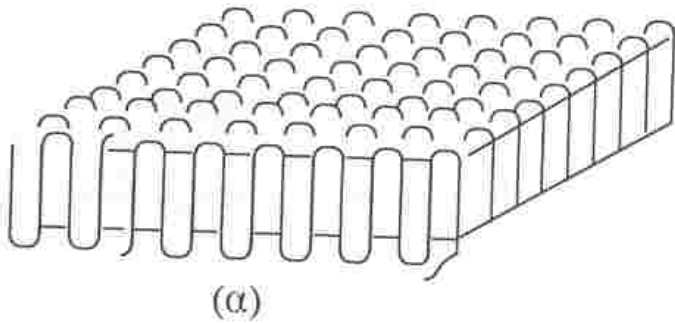
Μοντέλο αναδιπλούμενης αλυσίδας για την κρυστάλλωση των πολυμερών

TEM εικόνα μονοκρυστάλλου PE

- Πολλές οι αταξίες στην κρυσταλλική δομή των πολυμερών
- Το πάχος του κρυστάλλου αυξάνεται με την T κατά την κρυστάλλωση ή την γήρανση σε μεγαλύτερη T.
- Η αναδίπλωση κατά την κρυστάλλωση αυξάνει σημαντικά τον ρυθμό κρυστάλλωσης, γίνεται αποδεκτό για μερικώς κρυσταλλικά πολυμερή.

➤ Σε πολυμερή χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας οι μονοκρυσταλλίτες θεωρούνται ογκώδεις σταυροδεσμοί. Διαφορετικοί από τους ομοιοπολικούς αφού τήκονται όταν το δείγμα υποστεί εφελκυσμό πάνω από το σημείο διαρροής στην ασκούμενη τάση.

➤ Σε πολυμερή υψηλού βαθμού κρυσταλλικότητας οι μονοκρυσταλλίτες θεωρούνται καθαροί κρύσταλλοι με πολλές αταξίες. Σχηματίζονται φυλλίδια με διαφορετικούς προσανατολισμούς που καταλαμβάνουν όλο τον όγκο του δείγματος.



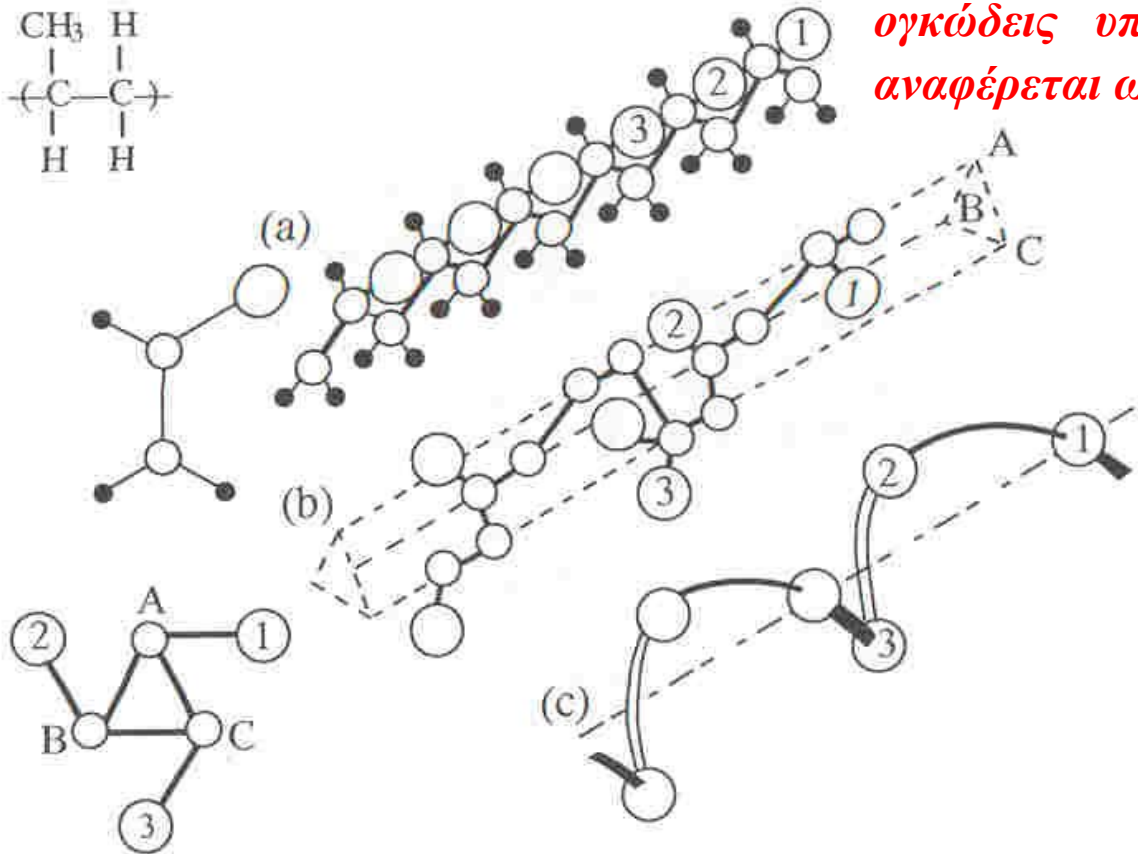
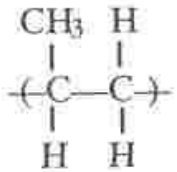
Οι διαφορές στα φυλλίδια είναι στο μήκος των αναδιπλώσεων και στην απόσταση μεταξύ διαδοχικών αναδιπλώσεων

Κρυσταλλογραφία Πολυμερών

Η διαμόρφωση zig zag δεν ακολουθείται από όλα τα πολυμερή στον κρύσταλλο. Μόνο το PE και το 1,4-cis-PBd εμφανίζουν την διαμόρφωση αυτή. Τα ισοτακτικά πολυμερή με ογκώδεις υποκαταστάτες εμφανίζουν έλικες κατά την κρυστάλλωση όπως το ισοτακτικό PP.

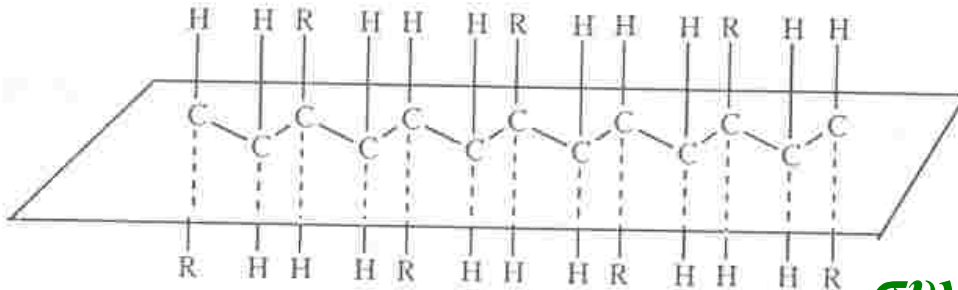
Οι μεγάλες άσπρες σφαίρες: $-CH_3$. Οι μικρές άσπρες τα C και οι μαύρες τα H. Σε κάθε βήμα της έλικας διευθετούνται 3 ογκώδεις υποκαταστάτες και η έλικα αναφέρεται ως: $H,3_1$

Ισοτακτικό
πολυπροπυλένιο



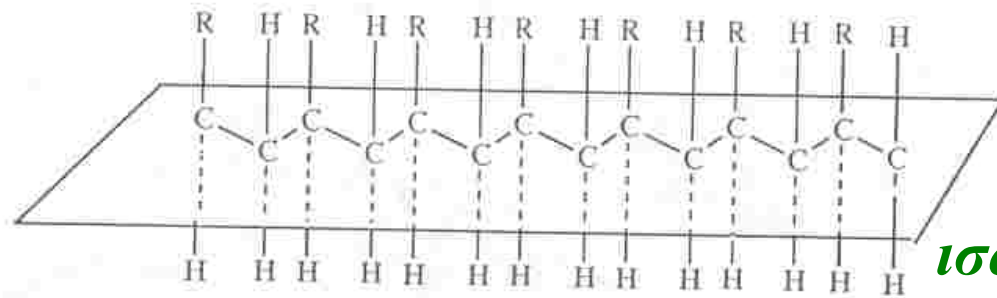
Στερεοκανονικότητα Πολυμερών

Τα πολυβινύλια τύπου $-(CH_2CHR)-$ εμφανίζουν ασύμμετρα άτομα C. Δυνατότητα κανονικής διεύθεσης των υποκαταστατών R κατά μήκος της αλυσίδας:



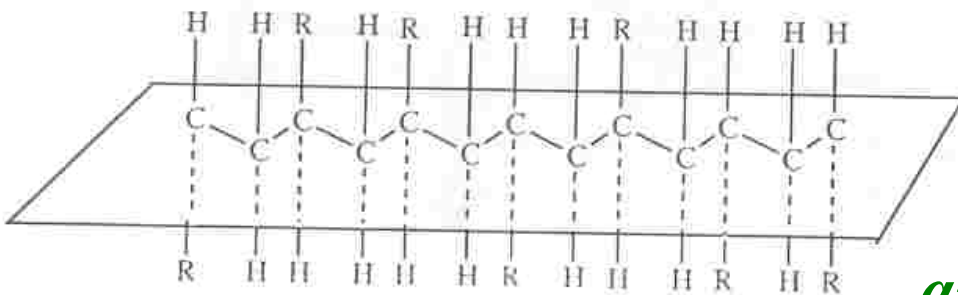
στερεοκανονικά πολυμερή

συνδυοτακτικό



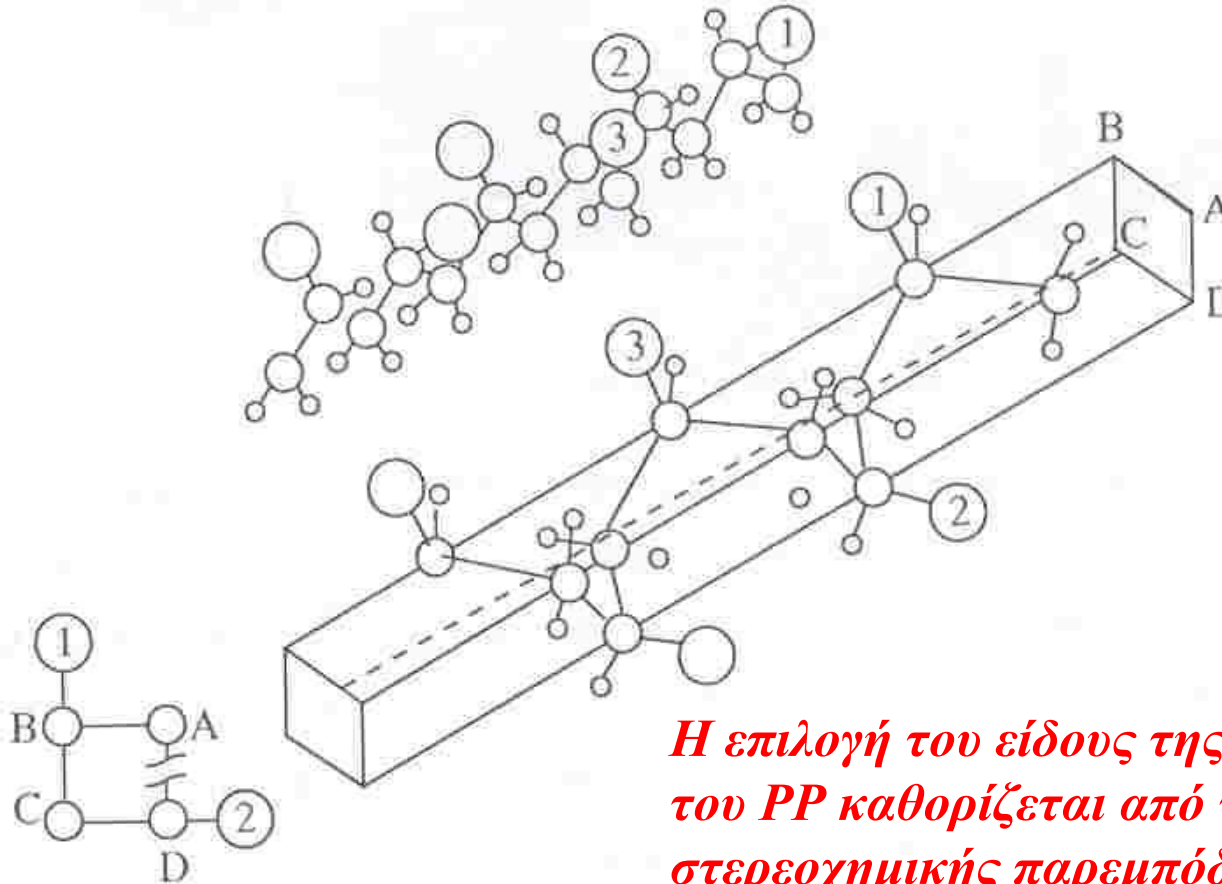
ισοτακτικό

Όταν ογκώδεις οι R η κρυσταλλικότητα και η στερεοκανονικότητα σχετίζονται. Όταν μη ογκώδεις οι R τότε και τα ατακτικά πολυμερή κρυσταλλώνονται.



ατακτικό

Συνδιοτακτικό PP στον κρύσταλλο



Οι ομοιοπολικοί δεσμοί της κεντρικής αλυσίδας τοποθετούνται στις πλευρές ράβδου με διατομή εγκάρσια και τετραγωνική.

Το συνδιοτακτικό PP ακολουθεί την έλικα:

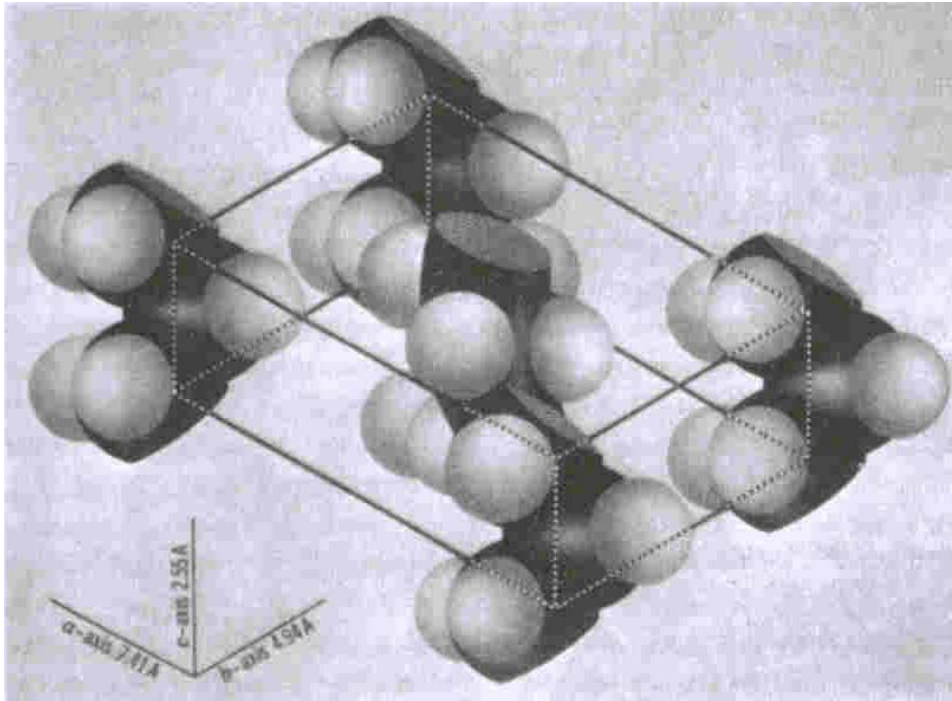


Η επιλογή του είδους της έλικας στον κρύσταλλο του PP καθορίζεται από την ελαχιστοποίηση της στεreoχημικής παρεμπόδισης των R.

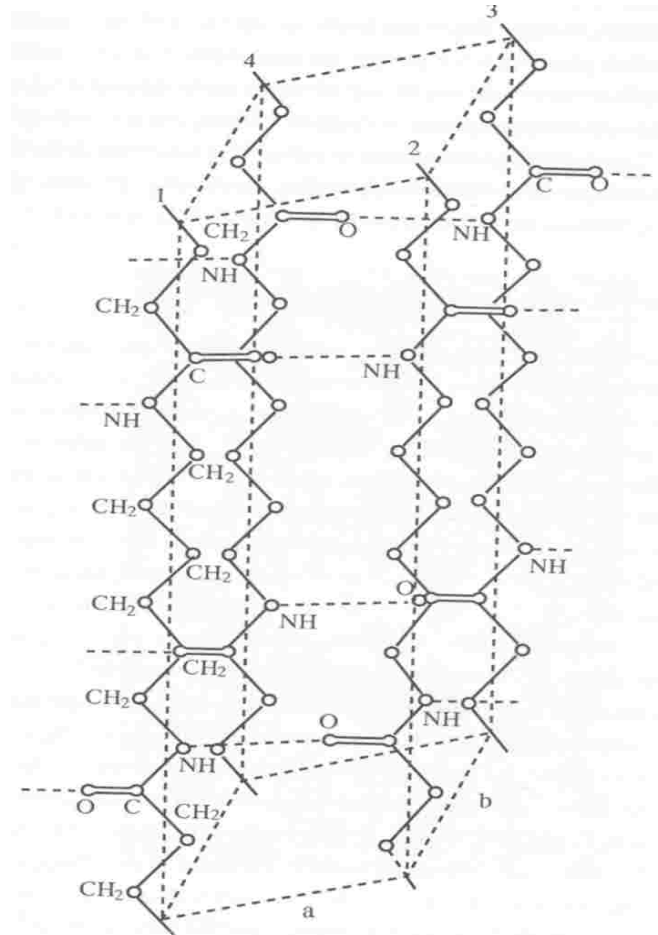
Αλληλεπιδράσεις μεταξύ των R κατά μήκος της αλυσίδας παίζουν σημαντικό ρόλο στον τύπο κρυστάλλωσης που θα ακολουθηθεί από το πολυμερές. Για παράδειγμα δεσμοί υδρογόνου.

ΓΙΝΕΤΑΙ ΕΠΙΛΟΓΗ ΤΗΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΠΟΥ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΕΙ ΤΗΝ ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Η ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΤΑΥΤΙΖΕΤΑΙ ΜΕ ΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΓΡΑΦΙΑ ΜΙΚΡΩΝ ΜΟΡΙΩΝ (μοναδιαία κυψελίδα και κρυσταλλογραφικά συστήματα όπως για μικρά μόρια)

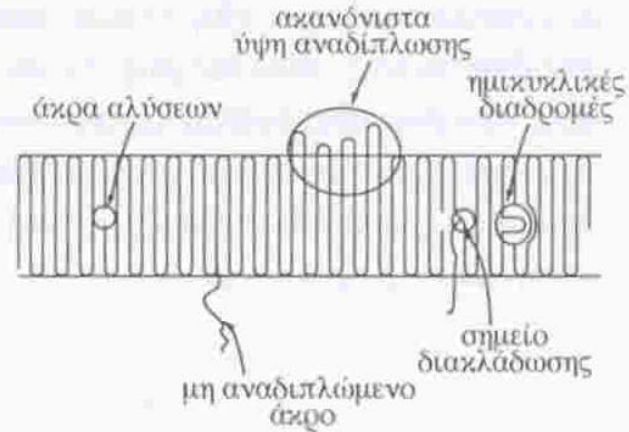
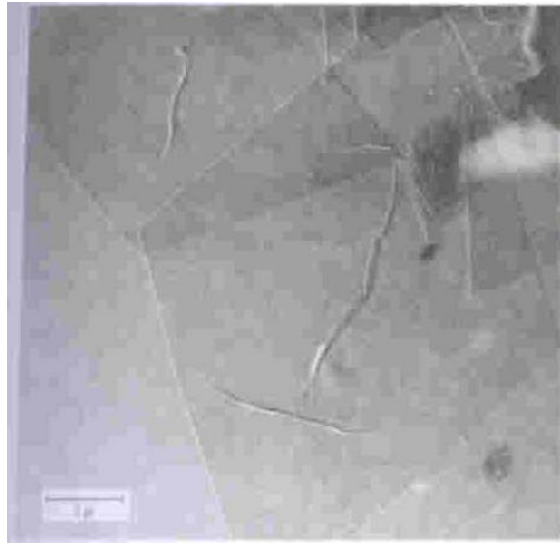


Μοναδιαία κυψελίδα PE που είναι ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο με συγκεκριμένες διαστάσεις αξόνων και γωνίες $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



Μοναδιαία κυψελίδα Nylon 66 που είναι τρικλινές. Οι υποκαταστάτες τοποθετούνται ώστε να ευνοούνται δεσμοί H (διακεκομμένες γραμμές).

ΤΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ ΕΜΦΑΝΙΖΟΥΝ ΟΙ ΜΙΚΡΟΚΡΥΣΤΑΛΛΙΤΕΣ;



Η μορφολογία των φυλλιδίων ακολουθείται από απλές αλυσίδες όπως PE.

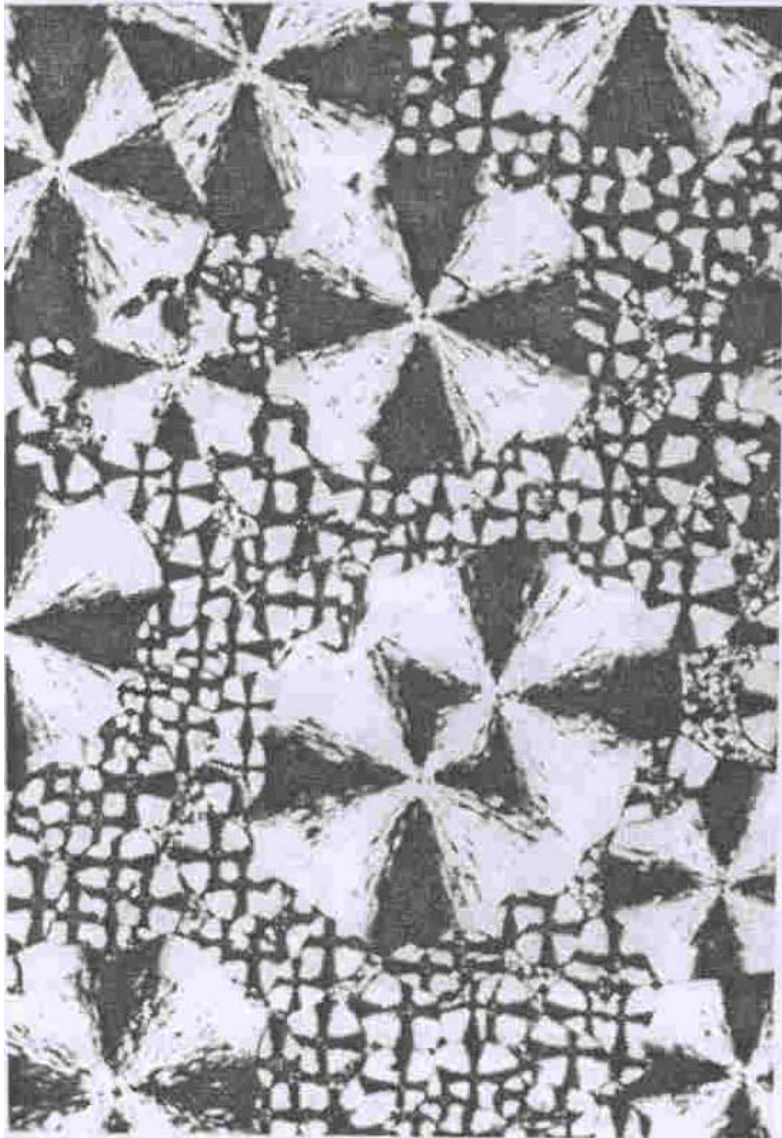
- Πιο πολύπλοκες αλυσίδες εμφανίζουν κρυσταλλίτες που ακολουθούν και πολύπλοκες μορφολογίες.
- Η ίδια μακρομοριακή αλυσίδα κρυσταλλώνεται και αυτή υπό πολύπλοκες μορφολογίες. Σημαντικό ρόλο εδώ παίζουν: διαλύτης, θερμοκρασία, MB και η συγκέντρωση του διαλύματος. Προκύπτουν μορφολογίες: διαμάντι, κοίλη πυραμίδα, σπειροειδής ανάπτυξη, δενδρίτες κλπ.

Κρυστάλλωση από Τήγματα Πολυμερών

- Όταν το πολυμερές κρυσταλλώνεται από το τήγμα του η μορφολογία που ακολουθείται είναι της σφαιρουλιτικής ανάπτυξης
- Οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται ακτινωτά από το κέντρο προς τα έξω σε δομές γνωστές ως **σφαιρουλίτες**
- Οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται μέχρι συνάντησης με γειτονικούς και είναι διαφορετικού μεγέθους ενώ τείνουν να καταλάβουν όλο τον όγκο του κρυσταλλικού υλικού
- Οι σφαιρουλίτες στα πολυμερή έχουν ρόλο ανάλογο με τους κρυσταλλικούς κόκκους στα πολυκρυσταλλικά μέταλλα

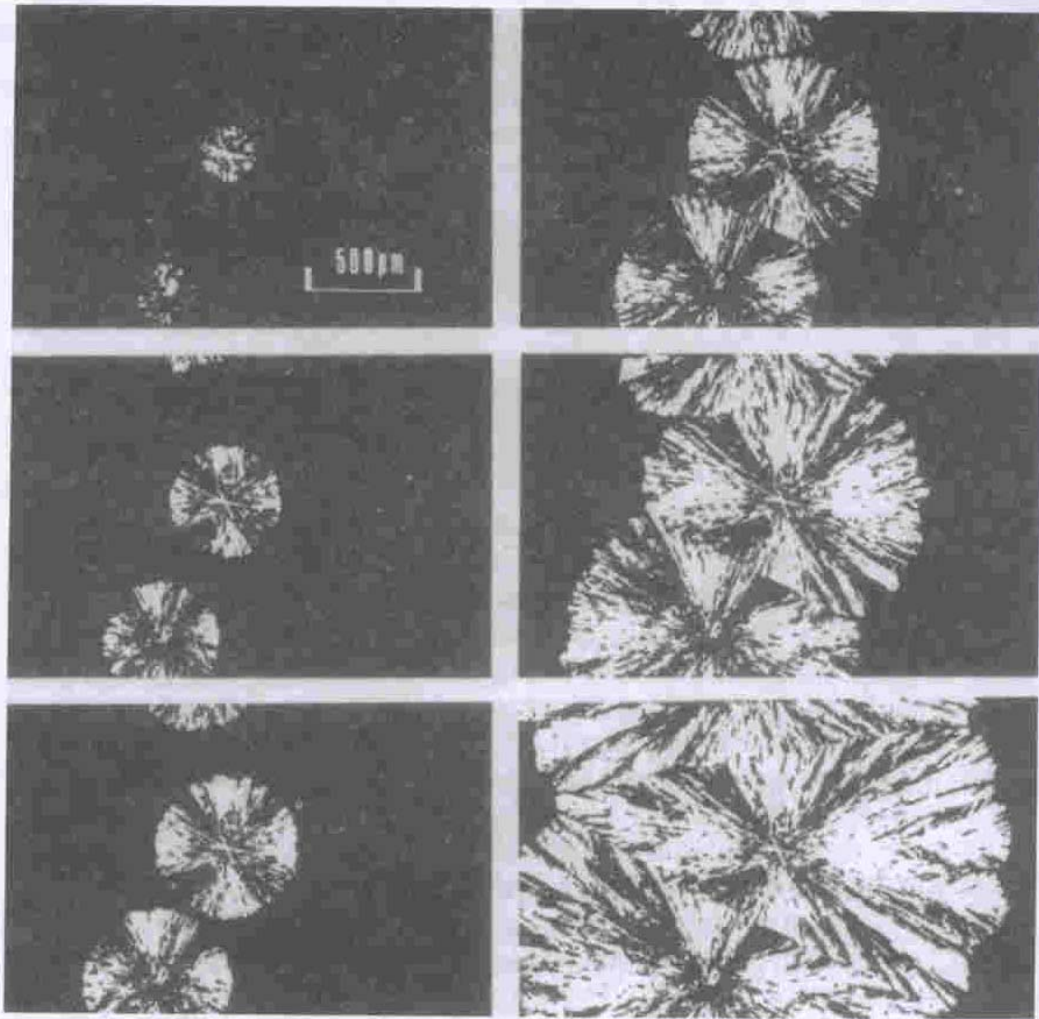
**Ο ΕΛΕΓΧΟΣ ΤΩΝ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΩΝ ΑΥΤΩΝ ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΟΣ
ΓΙΑ ΤΟΝ ΜΗΧΑΝΙΚΟ ΠΟΥ ΑΣΧΟΛΕΙΤΑΙ
ΜΕ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

Κρυστάλλωση από Τήγματα Πολυμερών



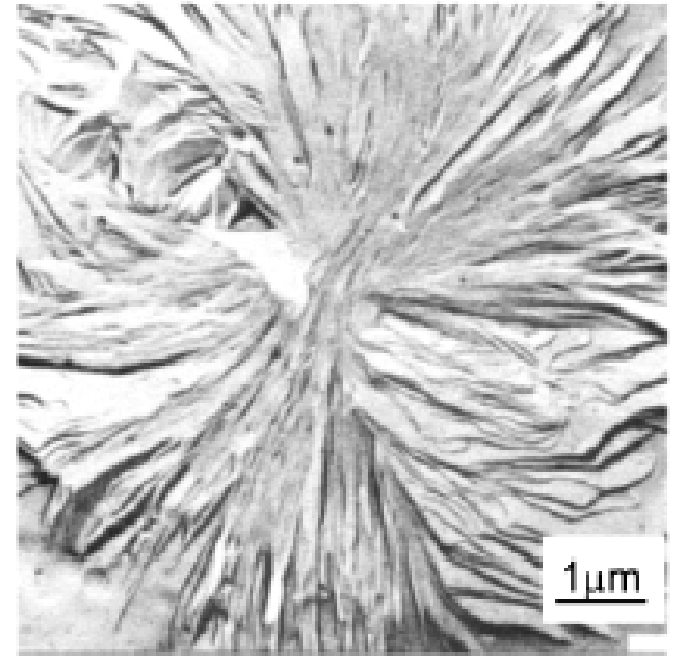
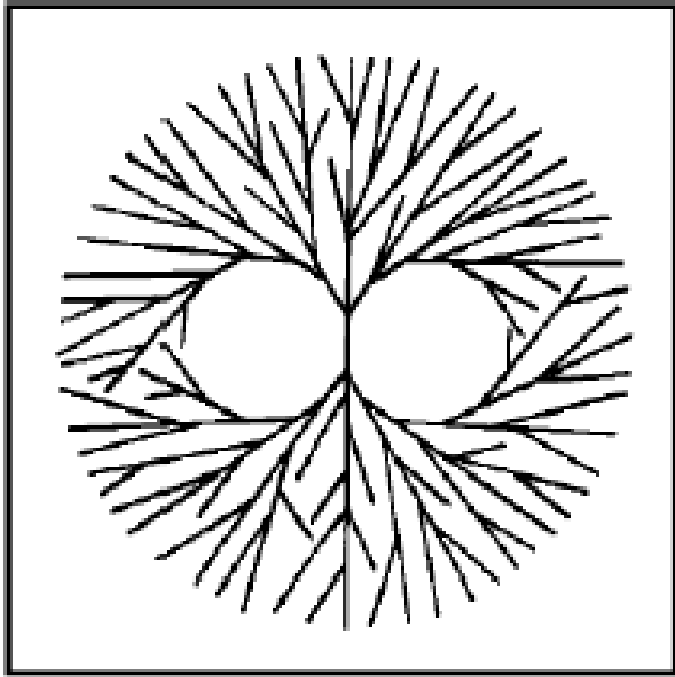
- Είναι δυνατή η μακροσκοπική μελέτη σφαιρουλιτών με οπτικό μικροσκόπιο μέσω διασταυρωμένων πολωτών
- Παρατήρηση του σταυρού τύπου Μάλτας
- Αν το μικροσκόπιο έχει και συσκευή για ρύθμιση της θερμοκρασίας είναι δυνατή η μελέτη της κινητικής της κρυστάλλωσης
- Το δείγμα θερμαίνεται μέχρι $T > T_m$ και κατόπιν ψύχεται μέχρι 10-150 κάτω από το T_m

Κρυστάλλωση από Τήγματα Πολυμερών



- Μικρογραφήματα (OM) για διαφορετικούς χρόνους κρυστάλλωσης για το PEO
- Οι φωτογραφίες από 1-6 διαφέρουν 1 min
- Σφαιρικής συμμετρίας ανάπτυξη αρχικά
- Σύγκρουση στα τελευταία στάδια ακανόνιστη η ανάπτυξη και κατάληψη όλου του όγκου
- Μικροσκοπική μελέτη με TEM και SAXS που δείχνουν ότι οι σφαιρουλίτες αποτελούνται από φύλλα που αναπτύσσονται ακτινωτά και είναι παράλληλα κοντά στον πυρήνα ενώ όταν απομακρύνονται αποκλίνουν και σχηματίζουν την σφαιρική δομή

Δομή των σφαιρουλιτών



- Η αρχική δομή των σφαιρουλιτών αποτελείται από φύλλα κρυσταλλιτών τα οποία έχουν δενδροειδή διάταξη (sheaf-like)
- Η διάταξη αυτή που είναι αρχικώς επίπεδη, αναπτύσσεται κατόπιν τρισδιάστατα, με τα κρυσταλλικά φύλλα να σχηματίζουν σφαιρουλιτική δομή.

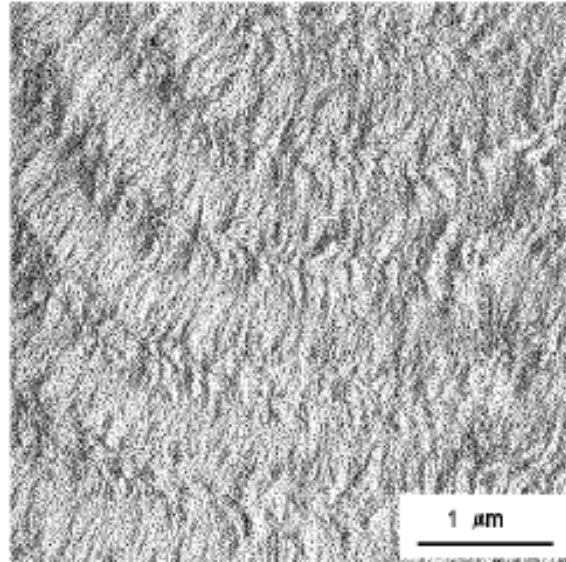
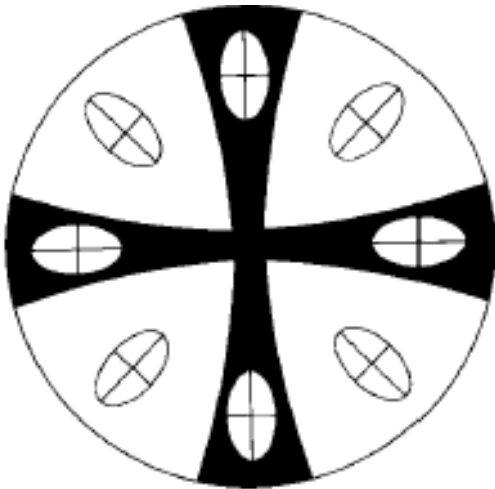
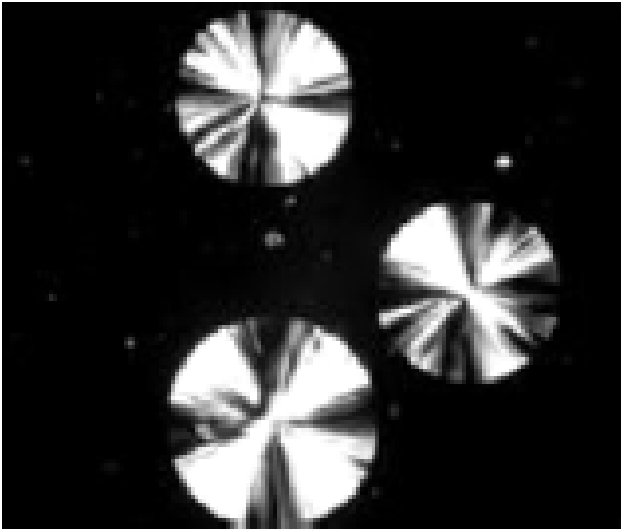
Δομή των σφαιρουλιτών

➤ Η εμφάνιση του σταυρού της Μάλτας προκύπτει από την ανισοτροπία των κρυσταλλιτών λόγω προσανατολισμού εντός του σφαιρουλίτη

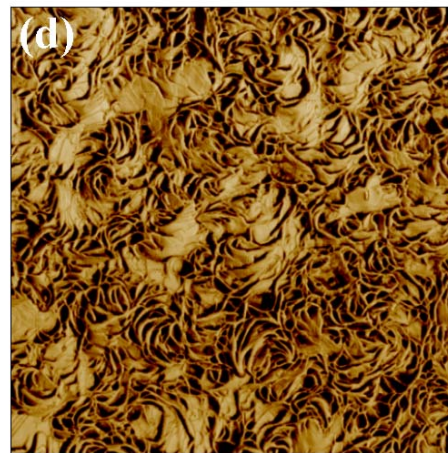
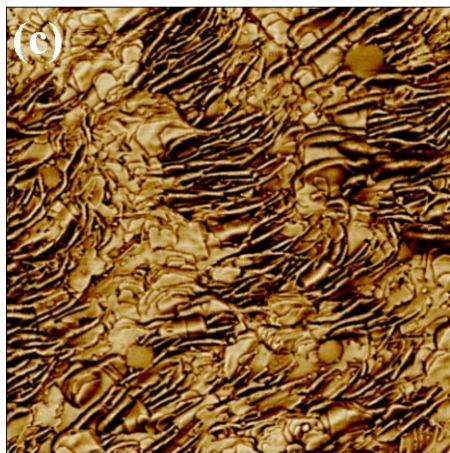
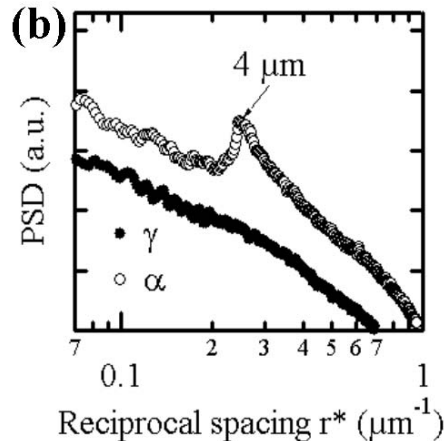
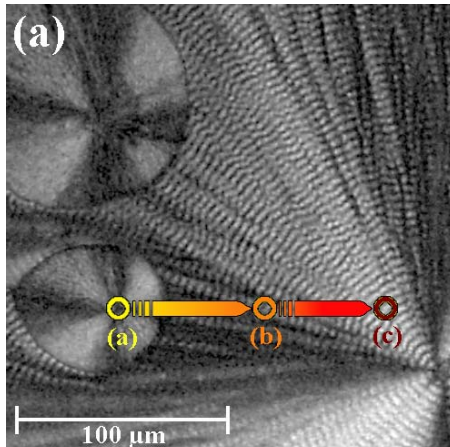
➤ Περαιτέρω μελέτη της δομής έχει αποδείξει ότι οι κρυσταλλίτες είναι πάντα τοποθετημένοι

/προσανατολισμένοι κάθετα στη διεύθυνση της ακτίνας του σφαιρουλίτη.

➤ Η δομή με το σταυρό της Μάλτας είναι η πιο τυπική, αλλά υπάρχουν και άλλες όπως αυτή των ομόκεντρων κύκλων μαζί με το σταυρό της Μάλτας, που δεικνύει μία περιστροφή των κρυσταλλικών φύλλων (lammelar twist).



Δομή των σφαιρουλιτών



➤ Η κρυσταλλική δομή των πολυμερών αλλά και η μορφολογία των σφαιρουλιτών μπορεί να είναι πολύπλοκη. Π.χ. Στο πολυβινυλοφθορίδιο (PVDF) μπορούν να συνυπάρχουν δύο κρυσταλλικές φάσεις (η α και η γ)

➤ Η ανάπτυξη των διαφόρων φάσεων είναι συνάρτηση των παραμέτρων του πολυμερούς (MB, θερμοκρασία και πρωτόκολλο κρυστάλλωσης, αρχιτεκτονική της αλυσίδας, παρουσία ετερογενών σωματιδίων, κλπ.)

Προσδιορισμός Βαθμού Κρυσταλλικότητας

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας πολυμερούς προσδιορίζεται με τις εξής μεθόδους:

➤ Περίθλαση Ακτίνων Χ

$$I = \phi_C I_C + (1 - \phi_C) I_A \quad \text{ή} \quad \phi_C = \frac{I - I_A}{I_C - I_A}$$

ϕ_C =κλάσμα όγκου του κρυσταλλικού υλικού, I_C , I_A και I =εντάσεις περιθλώμενης ακτινοβολίας του καθαρού κρυσταλλικού, καθαρού άμορφου και του δείγματος του πολυμερούς αντίστοιχα → Υπάρχουν όμως πιο ακριβής μέθοδοι.

➤ Ηλεκτρονική Μικροσκοπία

➤ Μέτρηση Ειδικού Όγκου

$$v = w_C v_C + (1 - w_C) v_A \quad \text{ή} \quad w_C = \frac{v - v_A}{v_C - v_A}$$

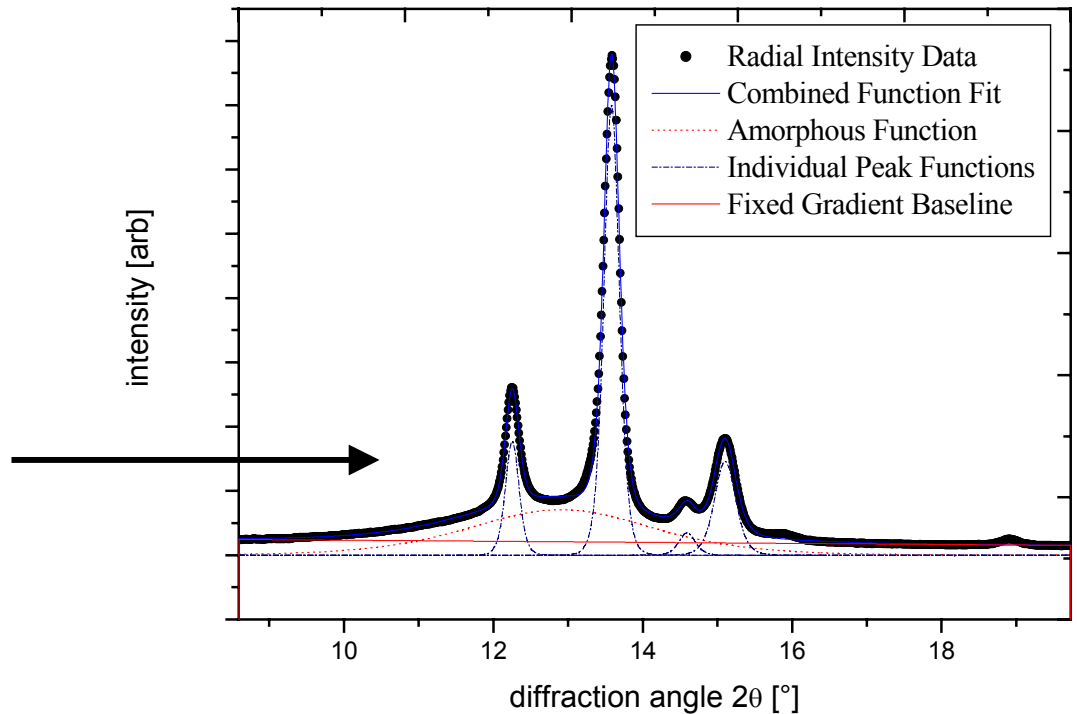
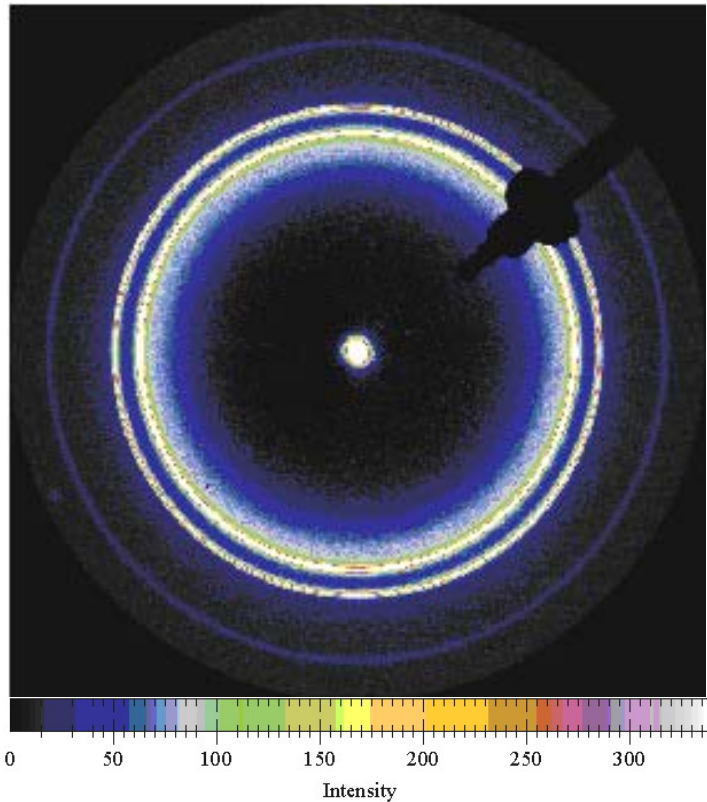
w_C =κλάσμα βάρους του κρυσταλλικού υλικού, v_C , v_A και v =ειδικός όγκος του καθαρού κρυσταλλικού, καθαρού άμορφου και του δείγματος του πολυμερούς αντίστοιχα

➤ Με την Μέθοδο NMR

➤ Μέτρηση της Ενθαλπίας Τήξης

$$\phi_C = \frac{\Delta H_{specim.}}{\Delta H_{perf.c}}$$

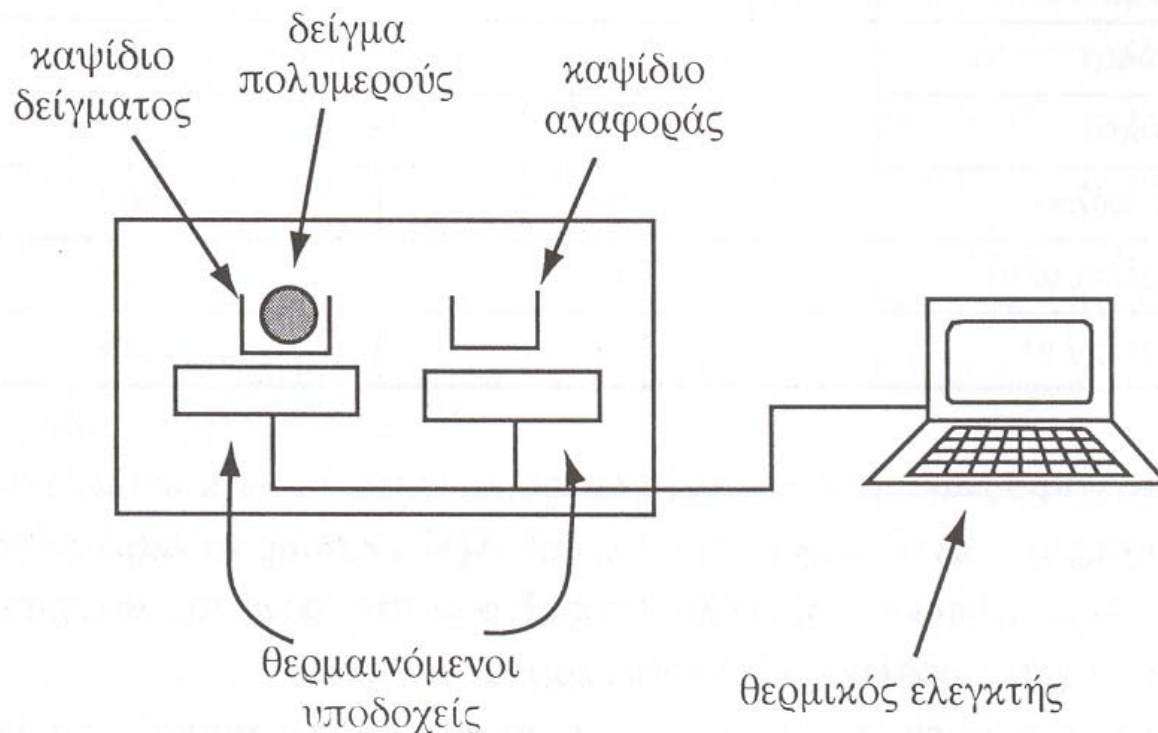
Προσδιορισμός Βαθμού Κρυσταλλικότητας



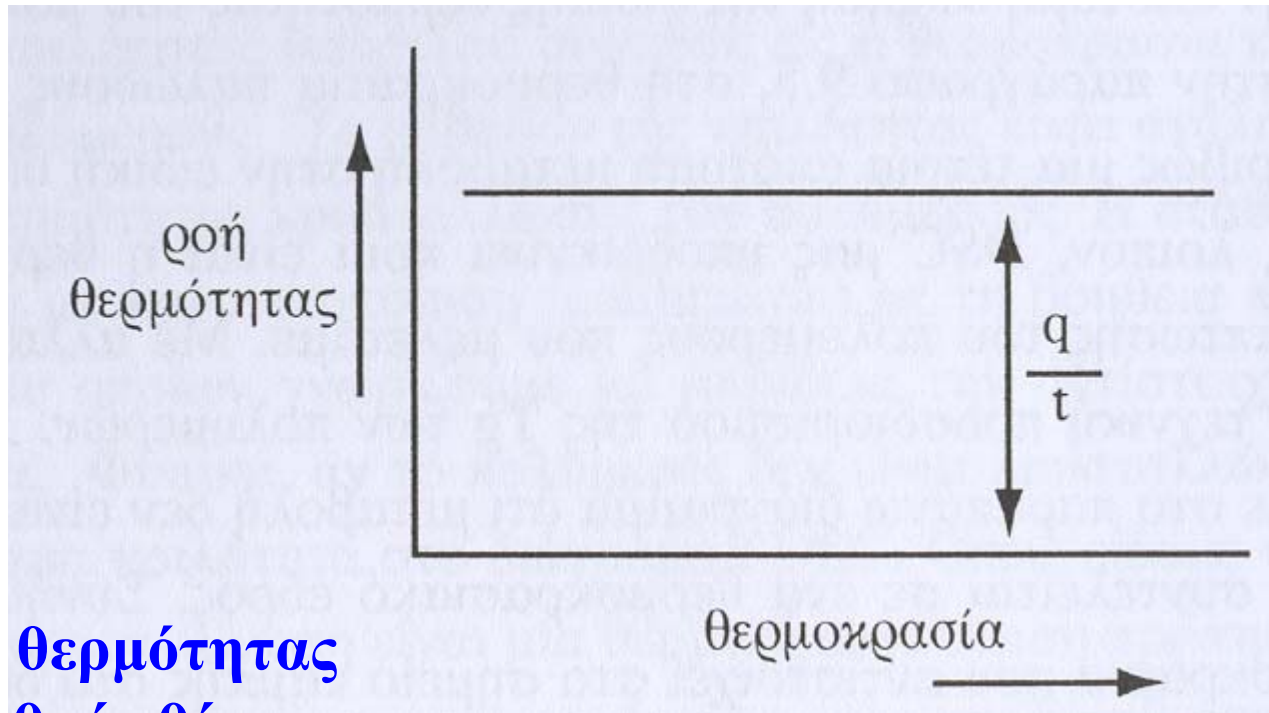
- Η ευκολότερη μέθοδος προσδιορισμού κρυσταλλικότητας είναι γενικά με χρήση της έντασης των κορυφών, είναι όμως χαμηλής ακρίβειας
- Καλύτερη και πιο ακριβής μέθοδος είναι αυτή με χρήση της επιφάνειας που περικλείεται από τις κορυφές.
- Το πρόβλημα γενικά έγκειται στον προσδιορισμό του αμόρφου μέρους του πολυμερούς. Γενικά είναι δύσκολη η κτήση πολλών πολυμερών σε τελεία άμορφη φάση (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, κλπ.).

Πειραματική μελέτη της κρυστάλλωσης των πολυμερών με την μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)

Το DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά πως αποκρίνεται το πολυμερές κατά την θέρμανση. Σε θερμαινόμενους υποδοχείς βάζουμε δύο καψίδια: το ένα έχει το πολυμερές και το άλλο είναι κενό (αναφοράς). Ροή αζώτου και θέρμανση υπό σταθερό ρυθμό, 10 K/min. Εξασφάλιση ίδιου ρυθμού θέρμανσης και στους 2 υποδοχείς. Το πολυμερές απαιτεί μεγαλύτερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης του T σε σχέση με το αναφοράς.



Το διάγραμμα DSC κατά την έναρξη θέρμανσης στους υποδοχείς $q/t = \varphi(T)$

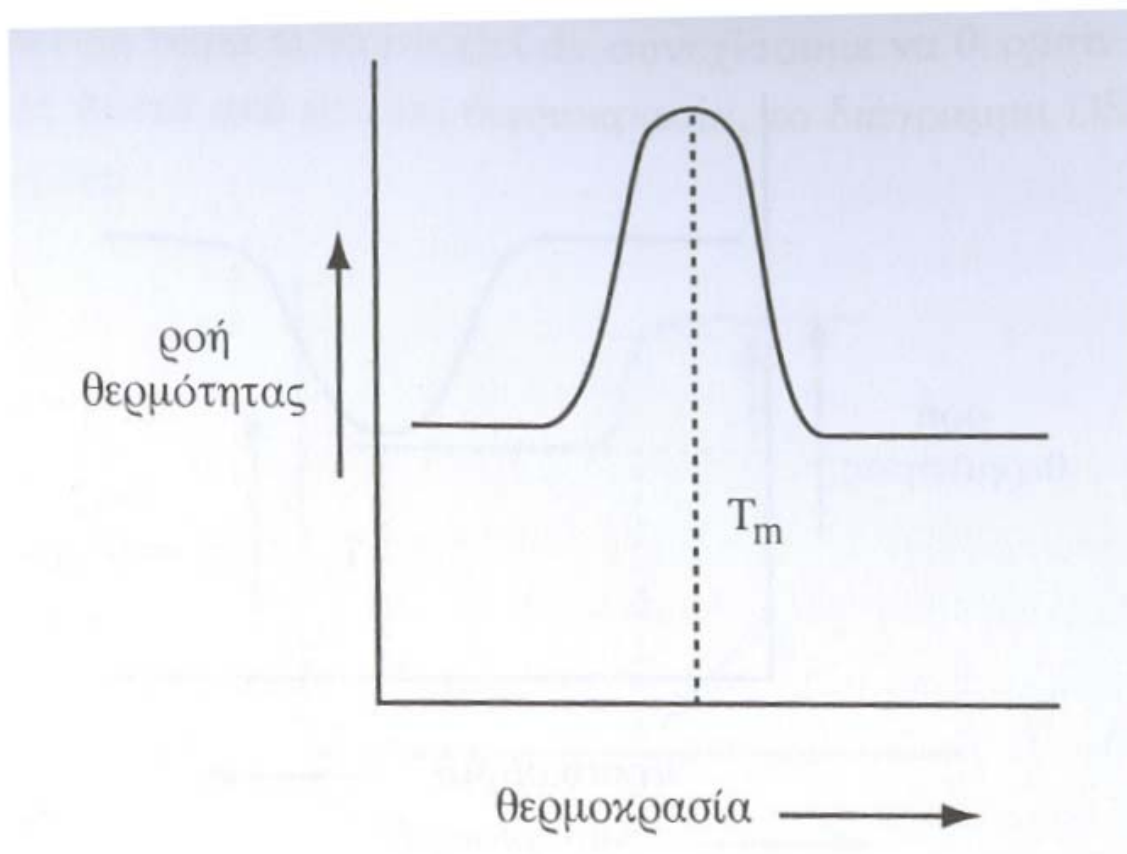


q/t : ροή θερμότητας

$\Delta T/t$: ρυθμός θέρμανσης

$$\frac{\frac{q}{t}}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Ειδική θερμότητα}$$

Το διάγραμμα DSC $q/t = \varphi(T)$ μετά από θέρμανση πέρα της T_C θα φτάσουμε στην τήξη του πολυμερούς, ενδόθερμη διεργασία, απορρόφηση θερμότητας για διατήρηση σταθερού ρυθμού θέρμανσης:



Η θερμοκρασία στο ανώτατο πάνω μέρος της καμπύλης είναι η T_m . Ο βαθμός κρυσταλλικότητας προκύπτει από τη διαίρεση της μετρούμενης ενθαλπίας τήξης δια την ενθαλπία τήξης ενός τελείου κρυστάλλου του ίδιου πολυμερούς

Προσδιορισμός Βαθμού Κρυσταλλικότητας

- Ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας με περίθλαση ακτινών X είναι γενικά πιο ακριβής, αλλά είναι προβληματικός λόγω των εξής:
 1. Αδυναμία προσδιορισμού της σκέδασης από το άμορφο υλικό
 2. Μεγάλη δυσκολία προσδιορισμού όταν οι κρυσταλλίτες είναι εξαιρετικά πολύ μικρού μεγέθους.
 3. Η οργανολογία είναι υψηλού κόστους

- Ο προσδιορισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας με τη χρήση διαφορικής θερμιδομετρίας είναι γενικά λιγότερο ακριβής, αλλά είναι ελκυστικός λόγω των εξής:
 1. Μικρό κόστος εξοπλισμού
 2. Ευκολία χρήσης
 3. Ακριβής μέτρηση σε υλικά με πολύ μικρούς κρυσταλλίτες.

- Ο βαθμός κρυσταλλικότητας διαφέρει μεταξύ των δύο μεθόδων. Σε περίπτωση μεγάλης εμπειρίας του πειραματιστή, προτιμάται η περίθλαση ακτινών X, αλλιώς προτιμάται η χρήση DSC.

Θερμοδυναμική Κρυστάλλωσης Πολυμερών

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u}$$

Η τήξη κρυσταλλικού πολυμερούς θεωρείται μετάπτωση φάσης 1ης τάξης, ΔH_u και ΔS_u ενθαλπία και εντροπία τήξης αντίστοιχα ανά mol δομικής μονάδας

Η ενθαλπία τήξης εξαρτάται από τον βαθμό κρυσταλλικότητας (x_c). Δh και Δh_c η ενθαλπία τήξης του δείγματος και καθαρού κρυσταλλικού ανά γραμμάριο αντίστοιχα:

$$x_c = \frac{\Delta h}{\Delta h_c}$$

Το σημείο τήξης στερεού A μειώνεται με διάλυση του σε τήγμα του B σύμφωνα με την σχέση:

T_m, T_m^0 = σημεία τήξης μίγματος και καθαρού στερεού, a_A = ενεργότητα του A στο μίγμα A+B και R = παγκόσμια σταθερά των αερίων

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln a_A$$

Αν C_B πολύ χαμηλή τότε: $a_A \sim x_A$ (γραμμομοριακό κλάσμα του A στο διάλυμα)

Θεωρώντας ότι A : πολυμερές, B : διαλύτης και ϕ_B = κλάσμα όγκου του B τότε:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_B} (\phi_B - \chi \phi_B^2)$$

V_B = γραμμομοριακός όγκος διαλύτη
 V_u = γραμμομοριακός όγκος δομικής μονάδας του πολυμερούς
 χ = παράμετρος Flory - Huggins

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{DP_n} \quad DP_n = \text{κατά αριθμό μέσος βαθμός πολυμερισμού}$$

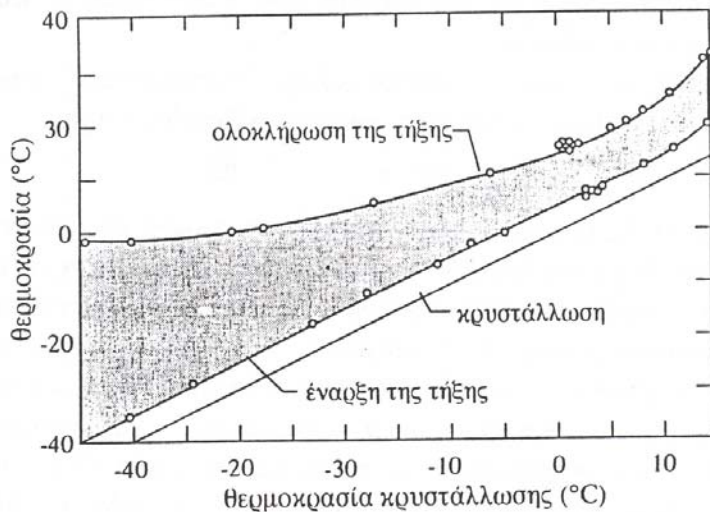
Εάν μονάδες B συμπολυμεριστούν τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας του A η σχέση με το σημείο τήξης του A μετατρέπεται σε:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln z_A \quad z_A = \text{γραμμομοριακό κλάσμα μονάδων A στο συμπολυμερές}$$

$x_B = \text{γραμμομοριακό κλάσμα του B, εάν } C_A \sim 1 \text{ τότε ισχύει ότι:}$

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_u} x_B$$

Ένα δείγμα πολυμερούς δεν εμφανίζει ένα T_m αλλά περιοχή T_m



Η περιοχή αυτή επηρεάζεται από την θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Φαίνεται στο σχήμα η μεταβολή της T_m με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PI-cis 1,4

Το σημείο τήξης με το σημείο κρυστάλλωσης δεν ταυτίζονται ποθενά

Γιατί περιοχή T_m και όχι σημείο T_m ;

Σε δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς εμφανίζεται κατανομή μεγεθών των κρυστάλλων. Οι πολύ μικροί κρύσταλλοι τήκονται ευκολότερα από τους μεγαλύτερους με αποτέλεσμα εμφάνιση περιοχής τήξης. Σε μεγάλες θερμοκρασίες αναπτύσσονται ευκολότερα μεγαλύτεροι κρύσταλλοι οπότε αυξάνεται το T_m .

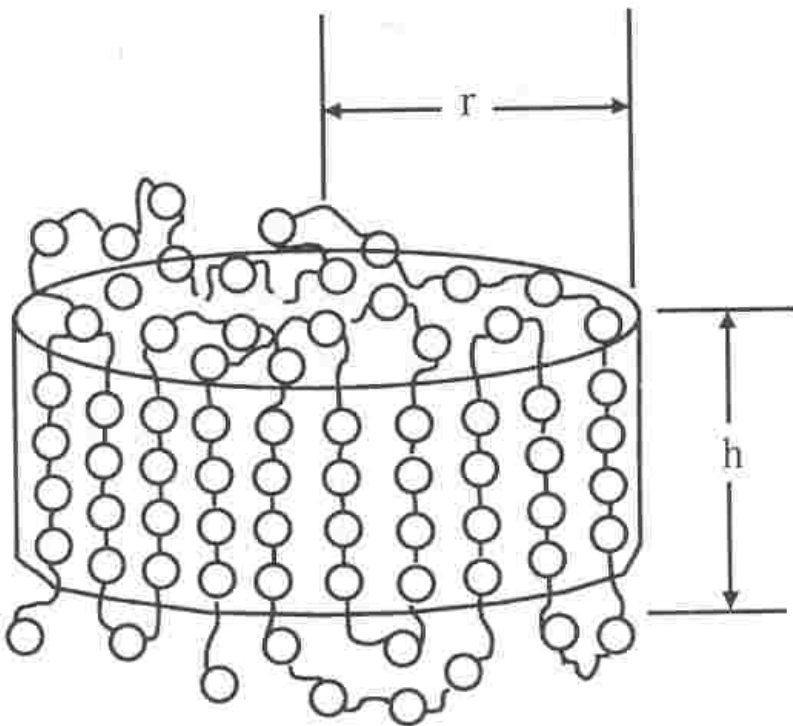
Άρα το T_m του πολυμερούς τείνει προς οριακή τιμή T_m^∞ όταν το μέγεθος του κρυστάλλου γίνεται άπειρα μεγάλο.

**Επίδραση του μεγέθους κρυστάλλων
στο T_m μέσω μελέτης της
διεπιφανειακής ενέργειας**

Έστω εξιδανικευμένος κυλινδρικός κρύσταλλος πολυμερούς ακτίνας r και ύψους h .

$$E_{\text{επιφάνειας}} = 2\pi r h + 2\pi r^2$$

Πλήθος τέτοιων κρυστάλλων έχει τεράστια διεπιφάνεια κρυστάλλου – άμορφου σε σχέση με την διεπιφάνεια μεγάλου κρυστάλλου όγκου ίσου με το άθροισμα των όγκων των μικρών κρυστάλλων.



γ = διεπιφανειακή ενέργεια της διεπιφάνειας κρυστάλλου – αμόρφου, τότε ο κάθε κρύσταλλος συμβάλλει στην διεπιφανειακή ενέργεια κατά:

$$\gamma(2\pi r h + 2\pi r^2)$$

Κατά την τήξη η διεπιφάνεια εξαφανίζεται και η συμβολή του κρυστάλλου στην ελεύθερη ενέργεια τήξης είναι:

$$- 2\pi r^2 \gamma \left(1 + \frac{h}{r} \right)$$

Άρα η ύπαρξη της διεπιφάνειας θα μειώσει το T_m του κρυστάλλου σε σχέση με το T_m^∞ του κρυστάλλου απείρων διαστάσεων και ισχύει ότι:

$$\Delta T = T_m^\infty - T_m = \frac{2\gamma}{h\Delta H_v^\infty} \left(1 + \frac{h}{r} \right) T_m^\infty$$

ΔH_v^∞ : Η ενθαλπία τήξης στη μονάδα όγκου

Μικρές τιμές h ή / και r οδηγούν σε μεγάλες διαφορές ΔT

Κινητική Κρυστάλλωσης Πολυμερών

Η κρυστάλλωση γίνεται σε θερμοκρασία μικρότερη του T_m για λόγους κινητικής. Θα εξεταστούν τα 2 βασικά στάδια μετατροπής σε κρύσταλλο:

- Στάδιο εμπυρήνωσης (δημιουργία κέντρων κρυστάλλωσης)
- Στάδιο αύξησης κρυσταλλιτών

Εμπυρήνωση

Ομογενής εμπυρήνωση: Πυρήνες σχηματίζονται λόγω θερμικών διαταραχών του συστήματος κατά τις οποίες γίνεται αυθόρμητη συσπείρωση τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Αντιστρεπτές οι συσπειρώσεις μέχρι ένα κρίσιμο μέγεθος του συσπειρώματος. Για μεγαλύτερο μέγεθος είναι αναντιστρεπτές και αναπτύσσεται ο κρυσταλλίτης.

Ετερογενής εμπυρήνωση: Πυρήνες είναι ξένα σώματα: σκόνη, τα τοιχώματα του δοχείου, προϋπάρχοντες μικροκρυσταλλίτες του πολυμερούς.

Η ταχύτητα κρυστάλλωσης μάζας τήγματος με σφαιρικά συμμετρική αύξηση του κρυστάλλου (δημιουργία σφαιρουλιτών) δίνεται από την σχέση:

$$x_C = x_\infty \left[1 - \exp(-kt^n) \right]$$

x_C και x_∞ : κατά βάρος κλάσματα του κρυσταλλικού υλικού σε χρόνο t και σε ισορροπία ($t = \infty$)

n και k : σταθερές εξαρτώμενες από το είδος εμπυρήνωσης και της διάστασης αύξησης του κρυστάλλου (1D, 2D, 3D). Για 3D αύξηση έχουμε:

Ομογενής εμπυρήνωση

$$n = 4 \quad k = \frac{\pi}{3} \cdot \frac{d_C}{d_1} \cdot \frac{G^3 N(\tau)}{x_\infty}$$

Ετερογενής εμπυρήνωση

$$n = 3 \quad k = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d_C}{d_1} \cdot \frac{G^3 N_0}{x_\infty}$$

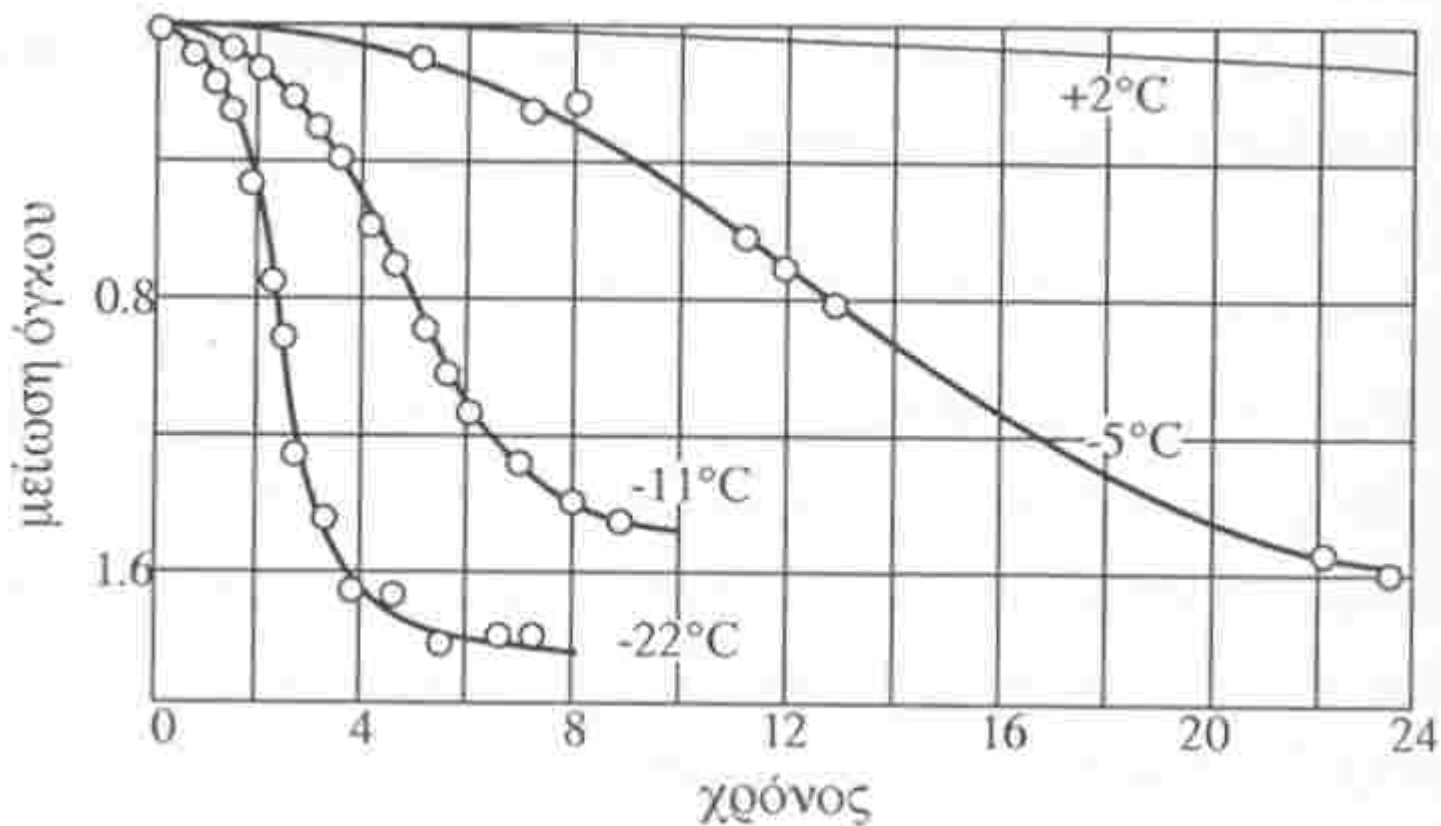
d_C και d_1 : οι πυκνότητες της κρυσταλλικής και της υγρής φάσης αντίστοιχα

G : ο ρυθμός αύξησης του κρυστάλλου

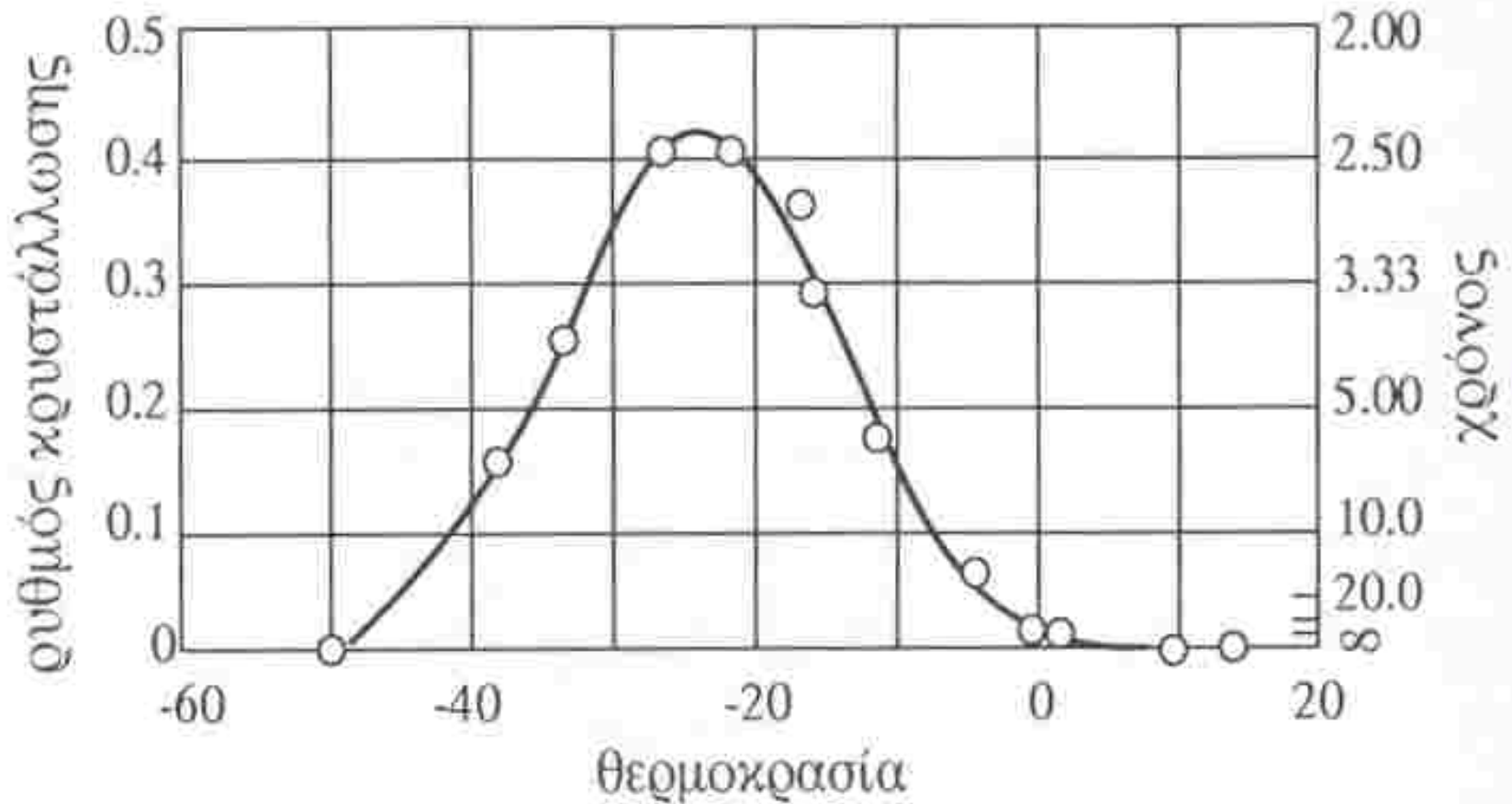
N_0 : αριθμός ετερογενών πυρήνων ανά μονάδα όγκου

$N(\tau)$: ο ρυθμός ομογενούς εμπυρήνωσης

Η μελέτη της ταχύτητας κρυστάλλωσης γίνεται συνήθως με μέτρηση της μεταβολής του όγκου του τήγματος με το χρόνο, μέσω ειδικών ογκομετρικών συσκευών των διασταλόμετρων. Τυπικό διάγραμμα μέτρησης της ταχύτητας κρυστάλλωσης με διασταλόμετρο φαίνεται παρακάτω για φυσικό ελαστικό.



- Η κρυστάλλωση (όπου οφείλεται η μείωση του όγκου) γίνεται ταχύτατα σε περιοχή θερμοκρασιών χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές
- Η ταχύτητα κρυστάλλωσης είναι πολύ χαμηλότερη σε υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες



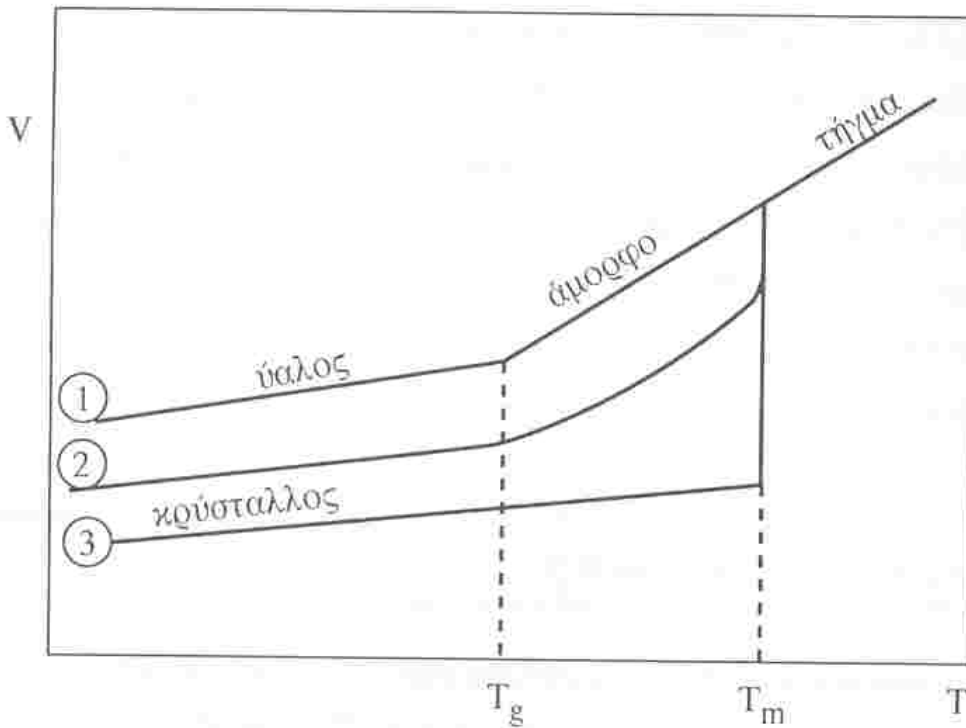
ΤΥΠΙΚΗ ΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΑΣΤΑΣΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗΣ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

- Σε χαμηλές T το ιζώδες είναι υψηλό δυσκολεύοντας μεταφορά τμημάτων από την άμορφη φάση στον αναπτυσσόμενο κρύσταλλο
- Σε υψηλές T λόγω της θερμικής κίνησης δύσκολος ο σχηματισμός πυρήνων κρυστάλλωσης

Υαλώδης Μετάπτωση Πολυμερών

Μερικά υγρά κατά την ψύξη μετατρέπονται σε γυαλί χωρίς να κρυσταλλωθούν. Σε στενή περιοχή T γύρω από το T_g ιδιότητες των υλικών αυτών όπως: ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής κλπ. υφίστανται απότομη αλλαγή ενώ άλλες όπως: ενθαλπία, εντροπία αλλάζουν βαθμιαία.

T_g : θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης



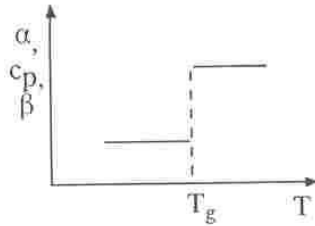
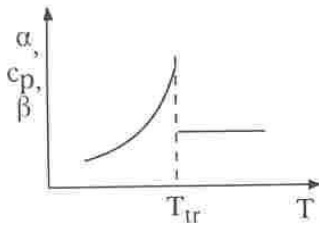
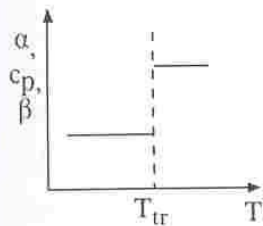
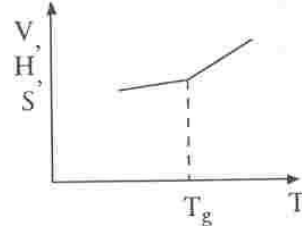
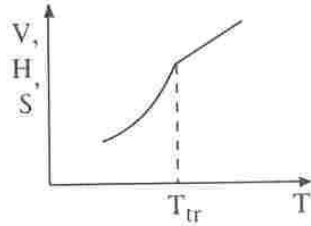
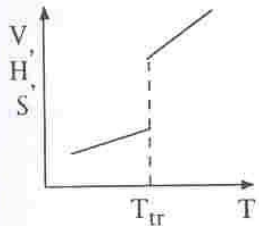
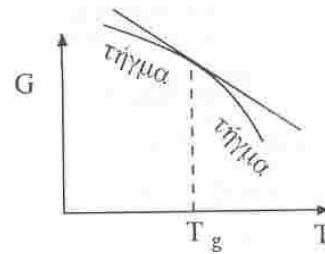
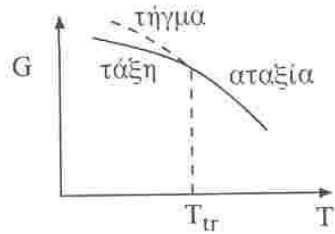
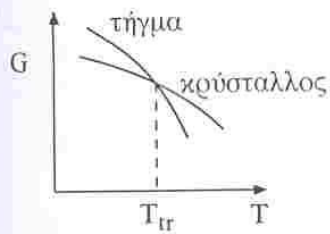
Διάγραμμα ειδικού όγκου (V) – θερμοκρασίας (T) πολυμερούς που μεταπίπτει σε μορφή είτε κρυσταλλική (αργή ψύξη) είτε υαλώδη (γρήγορη ψύξη)

T_m : ένα σημείο τήξης όπου ο όγκος υφίσταται ασυνεχή μεταβολή

T_g : εμφανίζεται μόνο κλίση της καμπύλης $V - T$

3 : ιδανική κατάσταση τέλειου κρυστάλλου

2 : τυπική περίπτωση μερικά κρυσταλλικού πολυμερούς (T_m και T_g)



μετάπτωση
πρώτης τάξης

μετάπτωση
δεύτερης τάξης

υαλώδης μετάπτωση

➤ Η υαλώδης μετάπτωση έχει ομοιότητες και διαφορές από τις μεταπτώσεις 2ης τάξης.

➤ Η υαλώδης μετάπτωση είναι τόσο κινητικό όσο και θερμοδυναμικό φαινόμενο, εξαρτάται δε σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό θέρμανσης του υλικού.

G : ελεύθερη ενέργεια ενός υλικού

V, H, S : όγκος, ενθαλπία, εντροπία του υλικού

α, β, C_p : συντελεστής θερμικής διαστολής, συμπιεστότητα, ειδική θερμότητα του υλικού

T_{tr} : θερμοκρασία που γίνεται η μετάπτωση φάσεων

Θεωρίες Υαλώδους Μετάπτωσης Πολυμερών

Θεωρητικές προσεγγίσεις υαλώδους μετάπτωσης με έμφαση στην θεωρία ελεύθερου όγκου

Ελεύθερος όγκος: Ισούται με την διαφορά του όγκου του υγρού σε θερμοκρασία T από τον όγκο του περισσότερο πυκνού πακεταρίσματος στους 0°K : $V_F = V_T - V_0$

Υαλώδης μετάπτωση γίνεται όταν ο ελεύθερος όγκος υλικού πλησιάζει μια χαμηλή σταθερή τιμή που δεν αλλάζει όταν $T < T_g$
Ο ελεύθερος όγκος είναι ένα μικρό κλάσμα του συνολικού όγκου

$$f = \frac{V_F}{V_0 + V_F} \cong \frac{V_F}{V_0} \quad f : \text{κλάσμα ελεύθερου όγκου}$$

$$\eta = c \cdot \exp\left(\frac{BV_0}{V_F}\right) \Rightarrow \ln \eta = \ln c + \frac{BV_0}{V_F} \quad \eta : \text{ιξώδες υγρών}$$

$$\ln \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \ln a_T = B \left(\frac{1}{f_T} - \frac{1}{f_{T_g}} \right) \quad f_T = f_{T_g} + \Delta\alpha(T - T_g)$$

$$\Delta\alpha = \alpha_T - \alpha_g$$

α : συντελεστής θερμικής διαστολής
 α_g : συντελεστής στην υαλώδη κατάσταση

$$\log \alpha_T = \log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = -\frac{B}{2.303f_{T_g}} \cdot \frac{(T - T_g)}{\left(\frac{f_{T_g}}{\Delta\alpha}\right) + (T - T_g)}$$

$$\log \alpha_T = \log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)} \quad \begin{array}{l} c_1 = 17.44 \\ c_2 = 51.60 \end{array}$$

α_T : παράγοντας μετατόπισης και υπολογίζεται μέσω θεωρίας της ιξωδοελαστικότητας

$$\log a_T = \log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.60 + (T - T_g)}$$

Εξίσωση WLF (Williams-Landel-Ferry)

$T_g < T < T_g + 100$ K και $B \sim 1$

$f_{T_g} \sim 0.025$ και $\Delta\alpha \sim 4.8 \times 10^{-4}$ K⁻¹

Θεωρίες Υαλώδους Μετάπτωσης Πολυμερών

Η προσέγγιση της υαλώδους μετάπτωσης με βάση τη του θεωρία ελεύθερου όγκου παρουσιάζει δύο πολύ σημαντικά προβλήματα:

1. Οι υποθέσεις σχετικά με τη ύπαρξη ελεύθερου όγκου είναι αυθαίρετες και δεν στηρίζονται σε θεωρητική βάση, αν και κάποιες πειραματικές μετρήσεις φαίνονται να επιβεβαιώνουν την ύπαρξη ελεύθερου όγκου.
2. Μερικές από τις προβλέψεις της θεωρίας δεν επιβεβαιώνονται από το πείραμα. Συγκεκριμένα, είναι δυνατό με τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας ταυτόχρονα, να μεταβεί το πολυμερές από τη θερμοκρασία της υαλώδους μεταπτώσεως χωρίς μεταβολή του ελεύθερου όγκου!

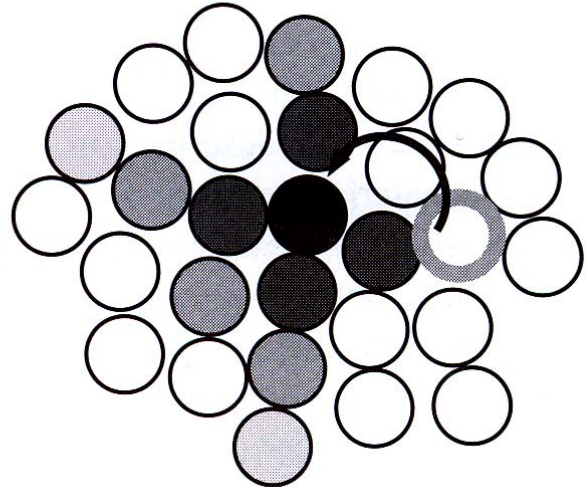
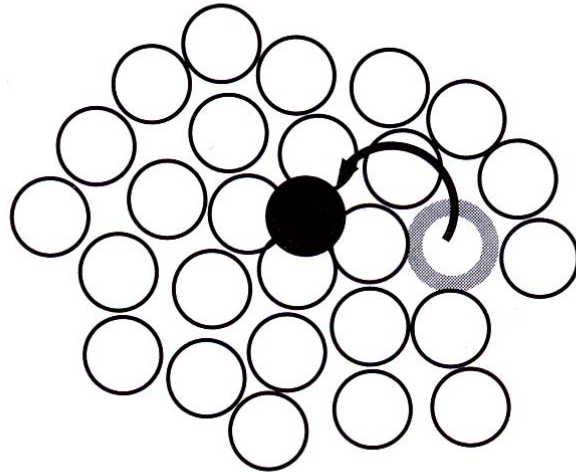
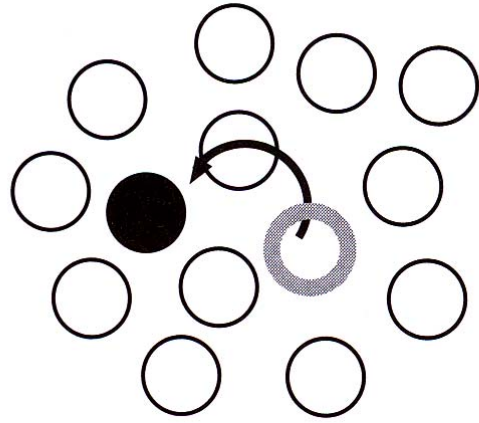
Θεωρίες Υαλώδους Μετάπτωσης Πολυμερών

Μία διαφορετική προσέγγιση βασίζεται στην ιδέα της συνεργισιμότητας. Η ιδέα βασίζεται στο γεγονός ότι σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πυκνότητες, ο χώρος που απαιτείται για να κινηθεί ένα μόριο από τη θέση του γίνεται προσβάσιμος με την τοπική ασύζευκτη κίνηση λόγω ταλατντώσεων των γειτονικών μορίων.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πυκνότητες η κίνηση των γειτονικών μορίων δεν είναι επαρκής για να αφήσει χώρο σε ένα μόριο ώστε να κινηθεί. Σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να υπάρχει συνεργατική κίνηση ενός συνόλου γειτονικών μορίων.

Η ιδέα αυτή αναπτύχθηκε από τους Adams & Gibbs (1965) όπου εισήχθη η έννοια της περιοχής που ανακατατάσσεται συνεργατικά για να περιγραφεί ο ελάχιστος αριθμός των μορίων που πρέπει να κινηθούν συζευγμένα ώστε να επιτρέψουν την μετατόπιση άλλων μορίων.

Θεωρίες Υαλώδους Μετάπτωσης Πολυμερών



Η T_g τυχαίου συμπολυμερούς με δομικές μονάδες 1 και 2 δίνεται από την σχέση:

$$T_g = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2} \quad \text{ή} \quad \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

T_{g1} και T_{g2} : οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών 1 και 2

ϕ_1 και ϕ_2 : τα κλάσματα όγκου των συστατικών 1 και 2 στο συμπολυμερές

w_1 και w_2 : τα κλάσματα μάζας των συστατικών 1 και 2 στο συμπολυμερές

Η εξάρτηση της T_g από το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό πολυμερούς δίνεται από την εξίσωση Fox:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n}$$

T_g^∞ : T_g για πολυμερές άπειρου M_n

K : σταθερά χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές

Πάνω από ορισμένο M_n η T_g προσεγγίζει την τιμή T_g^∞

Συνήθως τα πολυμερή δεν αναμειγνύονται μεταξύ τους. Αν αναμιχθούν πλήρως τότε εμφανίζεται μόνο ένα T_g . Ισχύει ότι:

$$T_g^{12} = \frac{\phi_1 \Delta\alpha_1 T_{g1} + \phi_2 \Delta\alpha_2 T_{g2} - \lambda \phi_1 \phi_2}{\phi_1 \Delta\alpha_1 + \phi_2 \Delta\alpha_2} \quad \lambda = \frac{V^E}{\phi_1 \phi_2 V_{12}}$$

T_{g1} και T_{g2} : οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών 1 και 2

ϕ_1 και ϕ_2 : τα κλάσματα όγκου των συστατικών 1 και 2 στο συμπολυμερές

$\Delta\alpha_1$ και $\Delta\alpha_2$: Η διαφορά στον συντελεστή θερμικής διαστολής των συστατικών 1 και 2

V^E : η μεταβολή του όγκου ανά μονάδα βάρους του μίγματος κατά την ανάμειξη

V_{12} : ο ειδικός όγκος του μίγματος

Στερεοχημικοί παράγοντες και θερμοκρασίες μεταπτώσεων

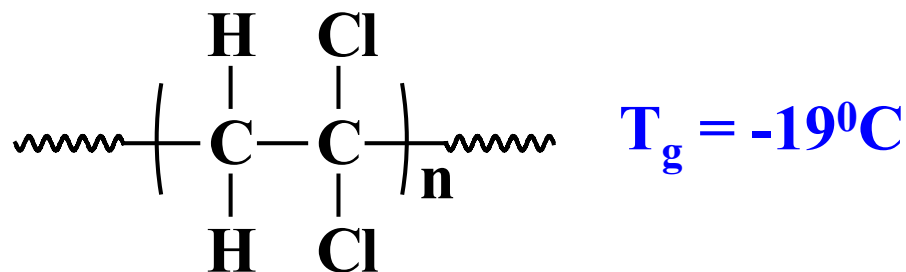
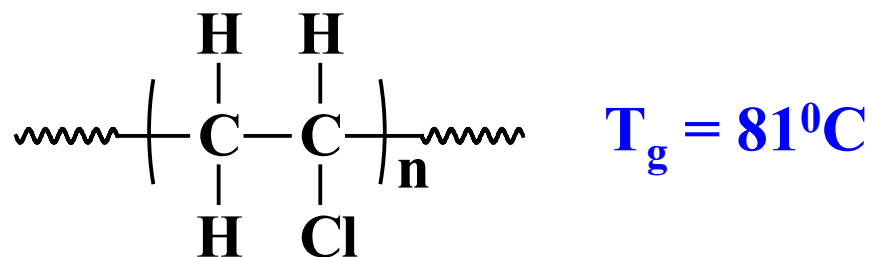
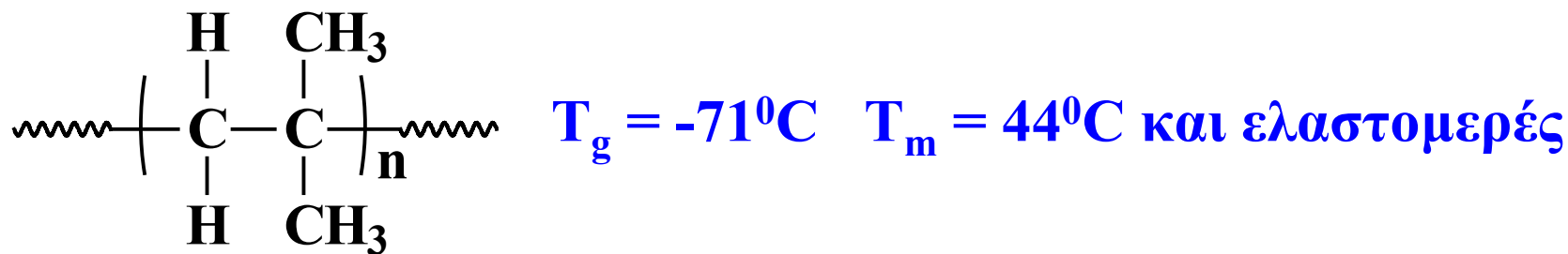
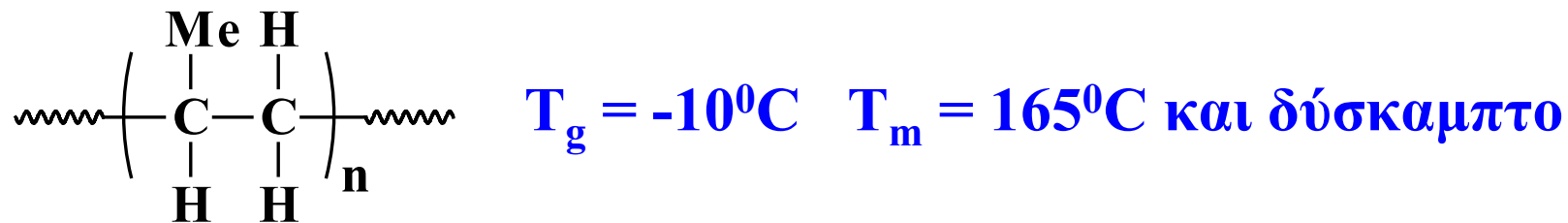
- Ευκαμψία και πυκνή σύνταξη πολυμερικών αλυσίδων επηρεάζουν τα T_m και T_g τους.
- Δύσκαμπτα πολυμερή: υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλές θερμοκρασίες μετάπτωσης.
- Όσο πυκνότερη η σύνταξη των αλυσίδων τόσο μεγαλύτερη η διαμοριακή αλληλεπίδραση.
- Μεγάλος βαθμός στερεοκανονικότητας οδηγεί σε πυκνή σχεδόν παράλληλη σύνταξη άρα και σε μεγάλη κρυστάλλωση.
- Ογκώδεις υποκαταστάτες, πιθανώς ολική μη κρυστάλλωση λόγω πολύ ασθενούς διαμοριακής αλληλεπίδρασης.
- Γραμμικό $-R$, όσο αυξάνει το μήκος, μείωση της πυκνής σύνταξης άρα και μείωση της κρυσταλλικότητας, συνεπώς μείωση του T_m .
- Μη γραμμικό $-R$ και διακλάδωση κοντά στην κύρια αλυσίδα, αύξηση του T_m , λόγω αυξημένης δυσκαμψίας εξαιτίας των διακλαδώσεων.

Υποκαταστάτης (-R)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
$-\text{CH}_3$	165
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	125
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	75
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-55
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	196
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	350

Επίδραση του μήκους των υποκαταστατών στο T_g για πολυRA και πολυRMA, μείωση της όταν αυξάνεται το μήκος του R αλλά ως ορισμένο σημείο. Μετά από αυτό αύξηση αφού δυνατότητα κρυστάλλωσης των πλευρικών αλυσίδων λόγω αύξησης της δυσκαμψίας της αλυσίδας.

Υποκαταστάτης	Πολυ(ακρυλικοί εστέρες) T_g	Πολυ(μεθακρυλικοί εστέρες) T_g
Μεθύλιο	279	378
Αιθύλιο	249	338
Προπύλιο	225	308
Βουτύλιο	218	293
Εξύλιο	216	268
Οκτύλιο	208	253
Δεκύλιο	--	203
Δωδεκύλιο	270	263
Δεκατετράλιο	293	264
Δεκαεξύλιο	308	288

Επίδραση της συμμετρίας στα T_g και T_m



Φανερή η ευαισθησία των μεταπτώσεων πολυμερών στο είδος των υποκαταστατών κατά μήκος των αλυσίδων

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Τα πολυμερή υλικά αποτελούν μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών σε ότι αφορά την απόκρισή τους καθώς και τη συμπεριφορά τους υπό την επίδραση μηχανικών φορτίων.

- Τα πολυμερή αποτελούν ιξωδοελαστικά υλικά.

Η συμπεριφορά των πολυμερών είναι ενδιάμεση αυτή των τέλειων ελαστικών υλικών που υπακούουν το νόμο του Hooke ($\sigma = G\gamma$) και της συμπεριφοράς νευτωνικών ιξωδών ρευστών ($\sigma = \eta \, d\gamma/dt$). Στα τέλεια ελαστικά σώματα η ενέργεια αποθηκεύεται και αποδίδεται καθώς το υλικό μεταβαίνει προς και από την παραμορφούμενη κατάσταση. Στα ιξώδη υγρά όλη η ενέργεια 'χάνεται' με τη μορφή θερμικής ενέργειας σε μία μη αντιστρεπτή παραμόρφωση.

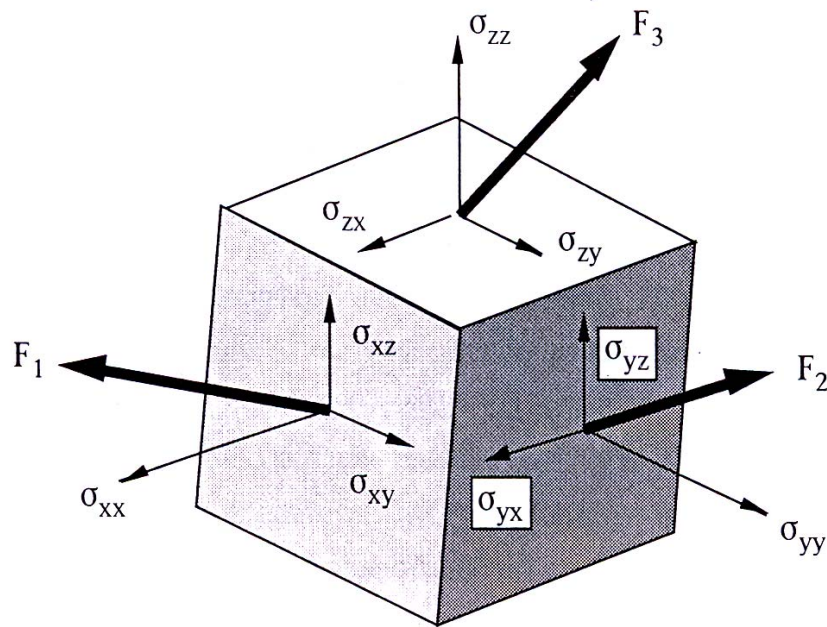
Στα πολυμερή, μέρος της ενέργειας αποθηκεύεται μηχανικά ενώ ένα άλλο μέρος μετατρέπεται σε θερμότητα λόγω ιξώδους ροής.

Τα ελαστικά και ιξωδοελαστικά στερεά χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, αυτά που εμφανίζουν γραμμική ελαστική (ή ιξωδοελαστική) συμπεριφορά και αυτά που εμφανίζουν μη γραμμική ελαστική (ή ιξωδοελαστική) συμπεριφορά.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ένα ασκούμενο φορτίο πάνω σε ένα σώμα έχει εκτός από το μέτρο του και κάποια κατεύθυνση. Οι συνιστώσες της τάσης διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φορά της ασκούμενης δύναμης και τον προσανατολισμό της επιφάνειας.

Όταν γνωρίζουμε αυτές τις συνιστώσες για κάθε σημείο του σώματος γνωρίζουμε την κατάσταση της τάσης στο σώμα.



$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Γνωρίζοντας τις επιμέρους συνιστώσες της τάσης μπορεί να περιγραφεί η κατάσταση της τάσης του σώματος.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ο τανυστής τάσης σ διαχωρίζεται σε δύο τανυστές \rightarrow έναν ισότροπο (της υδροστατικής πίεσης) και έναν αποκλίνοντα ή ανισότροπο ως εξής:

$$\sigma = -P\mathbf{U} + \tau \quad \text{ή}$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{bmatrix}$$

Προκύπτει λοιπόν ότι η υδροστατική πίεση ορίζεται ως εξής:

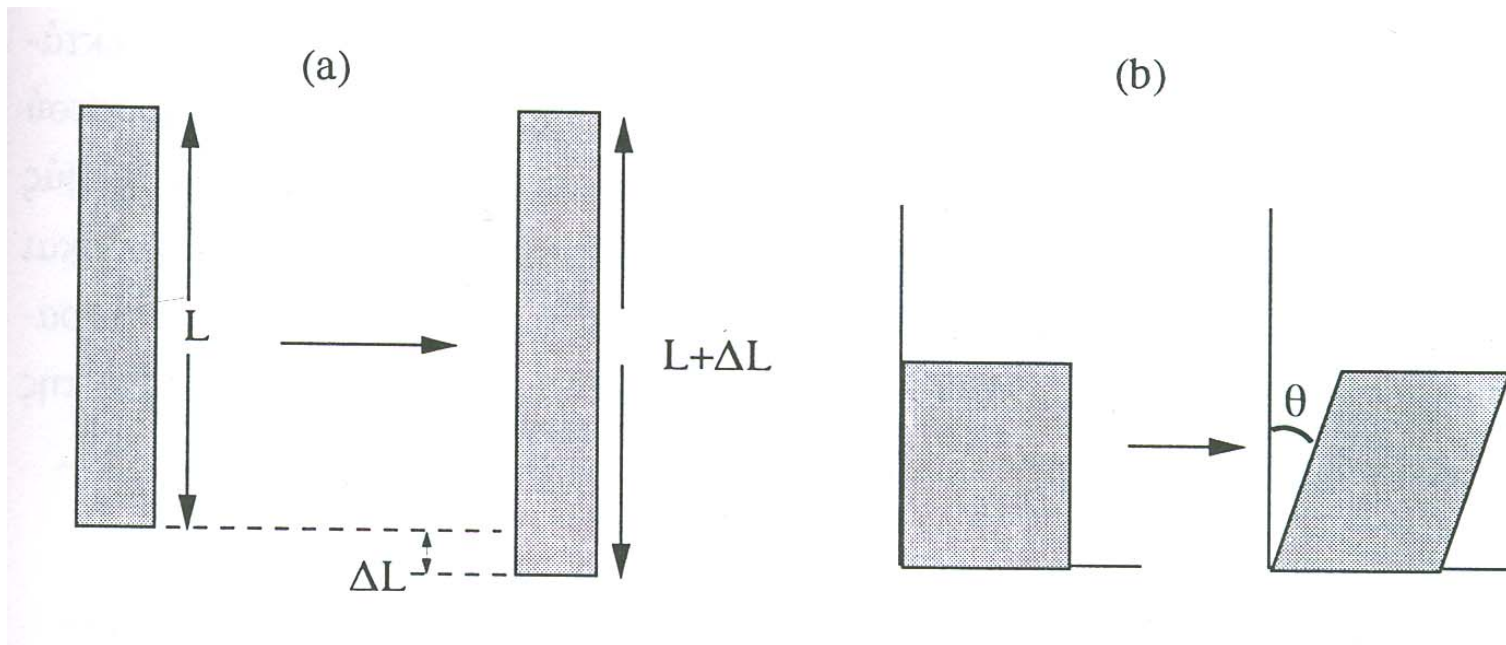
$$P = - \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3}$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Από την αντοχή των υλικών (μηχανική του συνεχούς μέσου) γνωρίζουμε ότι υφίστανται δύο είδη παραμόρφωσης: η εκτατική και η διατμητική

Η εκτατική παραμόρφωση είναι η κλασματική μεταβολή του μήκους ($\Delta L/L$) στην κατεύθυνση του εφελκυσμού.

Η διατμητική παραμόρφωση ορίζεται με την μετατόπιση παράλληλων επιπέδων



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στη γενικευμένη μορφή του νόμου του Hooke ισχύει (μιλώντας πάντα για γραμμικώς ελαστικά στερεά) ότι:

Η εκτατική παραμόρφωση συνδέεται με την εφελκυστική τάση :

$$\varepsilon_{ii} = \sigma / E$$

Όπου E είναι το μέτρο ελαστικότητας (μέτρο Young)

Η διατμητική παραμόρφωση συνδέεται με τη διατμητική τάση :

$$\varepsilon_{ij} = \tau / G$$

Όπου G είναι το μέτρο διάτμησης

Ορίζεται επίσης ένα ακόμα μέγεθος, ο λόγος Poisson ως εξής:

$$\nu = -\varepsilon_{ij} / \varepsilon_{ii}$$

Τέλος ορίζεται κι ένα ακόμα μέγεθος που αφορά τη συμπιεστότητα του υλικού, το ελαστικό μέτρο $B \rightarrow$

$$B = -P / (\Delta V / V_0) = -P V_0 / \Delta V$$

με άλλα λόγια το μέτρο B είναι το αντίστροφο του συντελεστή συμπιεστότητας.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Όλα τα ελαστικά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους αφού μόνο δύο από τα 4 είναι ανεξάρτητα και ισχύουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$G = E/[2(1+\nu)] \quad \text{και} \quad B = E/[3(1-2\nu)]$$

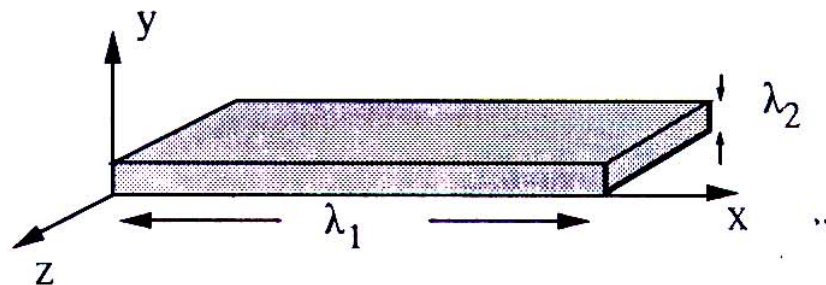
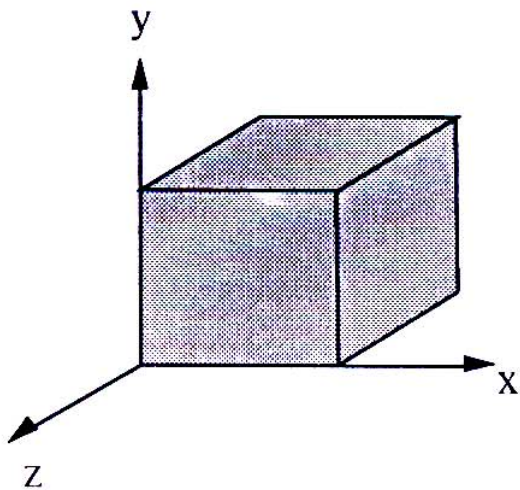
Ελαστικότητα ελαστομερών (κοινώς λάστιχων)

Ότι αναφέραμε μέχρι τώρα ισχύει για τα περισσότερα ελαστικά σώματα. Όμως τα περισσότερα ελαστικά σώματα υφίστανται μικρές σχετικά παραμορφώσεις. Σε σχετικά μεγαλύτερες παραμορφώσεις τα περισσότερα υλικά, είτε αστοχούν με θραύση είτε παραμορφώνονται μόνιμα (αναντίστρεπτα).

Υπάρχει μία ειδική κατηγορία υλικών που ανήκουν στα πολυμερή, τα ελαστομερή ελαστικά. Αυτά τα υλικά έχουν την ιδιότητα να παραμορφώνονται σε μεγάλες τιμές ακόμα και υπό την επίδραση σχετικά μικρών τάσεων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε ελαστικότητα σε μεγάλες παραμορφώσεις οπότε οι ορισμοί που δώσαμε πρέπει να γενικευθούν.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στην γενική μορφή της ελαστικότητας ο κύβος που εξετάσαμε λόγω της μικρής παραμόρφωσης παρέμενε σχετικά σταθερός διαστατικά, οπότε δεν είχε σημασία σε ποια κατάσταση αναφερόμασταν για τον υπολογισμό των συνιστωσών της τάσεως. Στα ελαστομερή ο κύβος λόγω της μεγάλης παραμόρφωσης μεταβάλλεται διαστατικά οπότε πρέπει να διευκρινιστεί σε ποιον στοιχειώδη κύβο αναφέρονται οι συνιστώσες της δύναμης.



Όπου λ_1 , λ_2 , και λ_3 είναι οι λόγοι παραμόρφωσης.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Έστω τώρα μία δύναμη f_1 που ασκείται παράλληλα στον άξονα x . Η τάση θα είναι $\sigma_{a1}=f_1/l$ ενώ η πραγματική τάση θα είναι $\sigma_{xx}=f_1/(\lambda_2\lambda_3)=\sigma_{a1}/(\lambda_2\lambda_3)$

Θεωρώντας ότι ο όγκος του ελαστικού παραμένει σταθερός κατά την επιμήκυνση τότε ισχύει ότι $\lambda_1\lambda_2\lambda_3=1$ οπότε έχουμε $\rightarrow \sigma_{xx}=f_1\lambda_1=\sigma_{a1}\lambda_1$
Κατά τον ίδιο τρόπο οι πραγματικές τάσεις στους έταιρους δύο άξονες είναι:

$$\sigma_{yy}=f_2\lambda_2=\sigma_{a2}\lambda_2 \text{ και } \sigma_{zz}=f_3\lambda_3=\sigma_{a3}\lambda_3$$

Μπορούμε τώρα να υπολογίσουμε το έργο ανά μονάδα όγκου για μία στοιχειώδη μετατόπιση το οποίο είναι:

$$dW= f_1d\lambda_1+ f_2d\lambda_2+ f_3d\lambda_3= \sigma_{xx}/\lambda_1d\lambda_1+ \sigma_{yy}/\lambda_2d\lambda_2+ \sigma_{zz}/\lambda_3d\lambda_3$$

Στο ελαστικό σώμα όλο το παραγόμενο έργο της παραμόρφωσης αποθηκεύεται με μορφή ελαστικής ενέργειας. Επειδή ο όγκος θεωρείται σταθερός η μεταβολή στην ελαστική ενέργεια ισούται με την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz $A \rightarrow \Delta U=\Delta A$.

Η συνάρτηση U (συνάρτηση ενέργειας παραμόρφωσης) εξαρτάται από την έκταση της παραμόρφωσης $\rightarrow U=U(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Τα ελαστομερή είναι ισότροπα υλικά οπότε η μορφή της συνάρτησης U θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του συστήματος των συντεταγμένων. Για απλούστευση μπορούμε να θεωρήσουμε ότι μηδενίζεται όταν το υλικό είναι στην αρχική του κατάσταση ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 = 1$). Επιπλέον για μικρές παραμορφώσεις θα πρέπει να ισχύει ο νόμος του Hooke. Μία τέτοια συνάρτηση είναι η:

$$U = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

Για να εξαχθεί μία σχέση τάσης-παραμόρφωσης από την ανωτέρω εξίσωση ας πάρουμε ένα εφελκυστικό φορτίο f . Αν τώρα $\lambda_1 = \lambda$ επειδή το υλικό θεωρείται ισότροπο και ασυμπίεστο ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$) τότε $\lambda_2 = \lambda_3 = \lambda^{-1/2} \rightarrow$

$$U = C_1(\lambda^2 + 2/\lambda - 3)$$

Οπότε τότε

$$f = \partial W / \partial \lambda = \partial U / \partial \lambda = 2 C_1(\lambda - 1/\lambda^2)$$

Η εξίσωση αυτή που προέκυψε φαινομενολογικά αποτελεί μία από τις κλασικότερες εξισώσεις της ελαστικότητας. Τα υλικά που υπακούουν σε αυτή καλούνται νεοχουκικά (NeoHookean) υλικά.

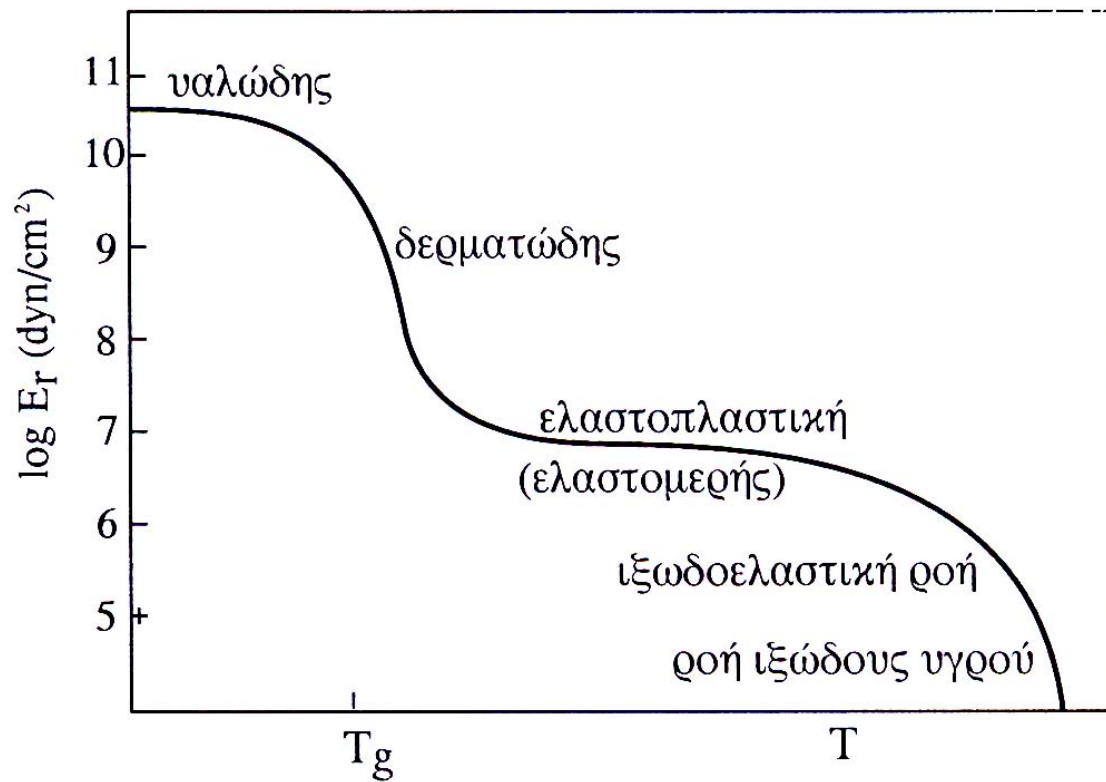
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Τα πολυμερή υλικά γενικά χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες με βάση τη μηχανική τους απόκριση: ύαλοι, ιξωδοελαστικά και ελαστομερή. Οι ύαλοι όταν υπόκεινται σε εφελκυστικό φορτίο εμφανίζουν ελαστική παραμόρφωση που σπάνια ξεπερνά το 1%. Τα ιξωδοελαστικά υλικά εμφανίζουν μεγαλύτερες παραμορφώσεις, μέρος αυτών όμως είναι μη αντιστρεπτές. Τα ελαστομερή αντίθετα μπορούν να υποστούν μεγάλες και αντιστρεπτές παραμορφώσεις (έως και 1000%) χωρίς θραύση).

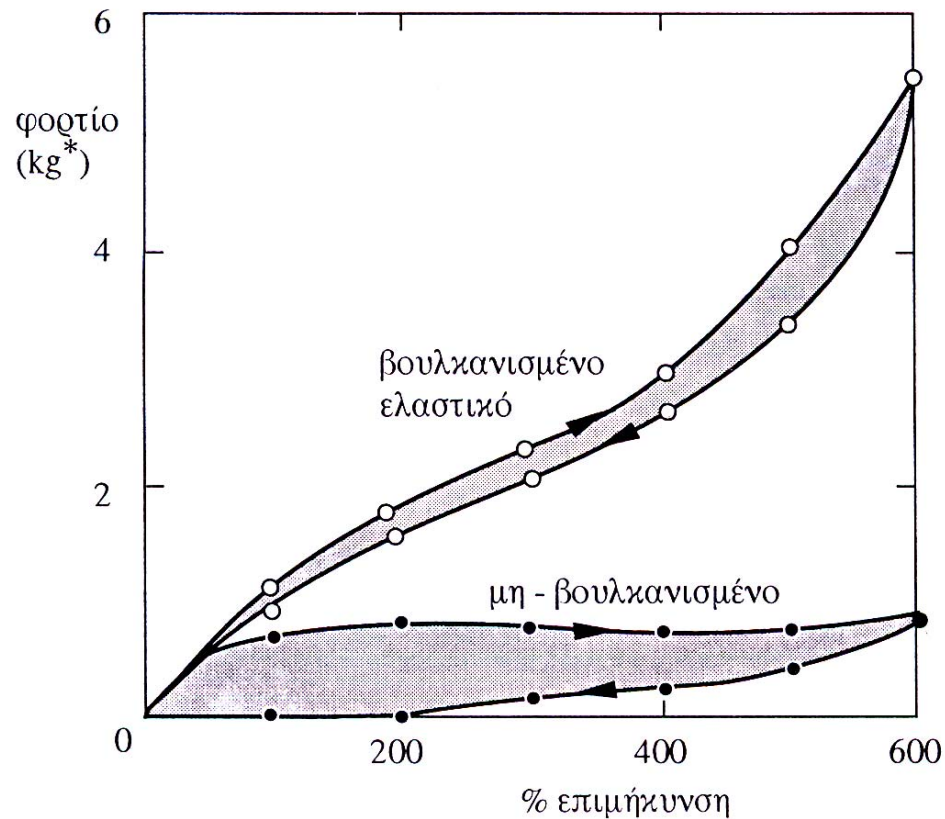
Τα ελαστομερή έχουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Ευρίσκονται πάνω από τη θερμοκρασία της υαλώδους μεταπτώσεως
- Εκτείνονται ακαριαία και επανέρχονται στην αρχική κατάσταση επίσης ακαριαία
- Στη εκτεταμένη κατάσταση εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και υψηλή εφελκυστική αντοχή
- Έχουν μικρό έως αμελητέο βαθμό κρυσταλλικότητας
- Το μοριακό τους βάρος είναι υψηλό ή μεταξύ των μορίων εισάγονται σταυροδεσμοί για το σχηματισμό τρισδιάστατου δικτύου.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

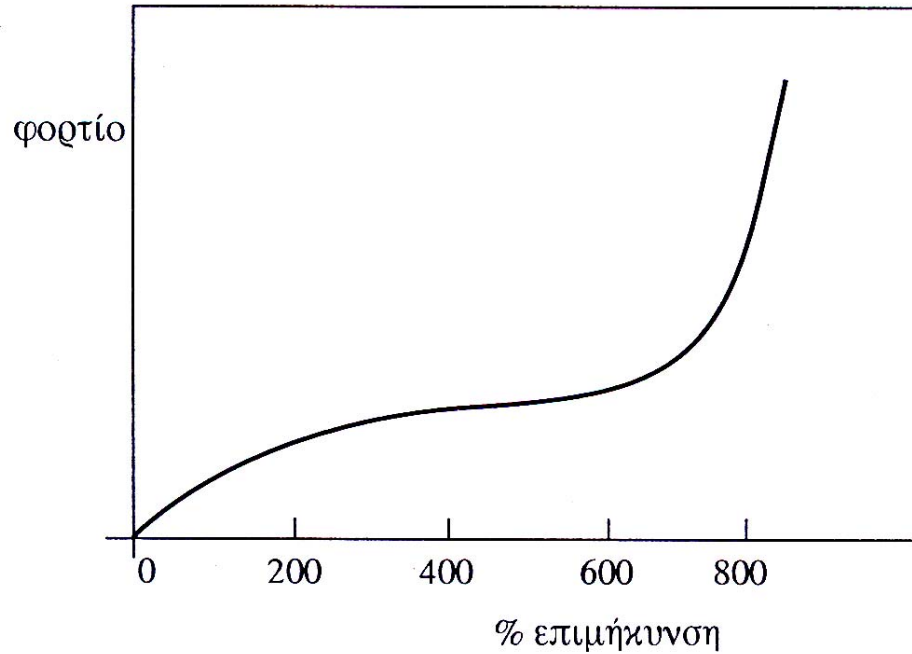


Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



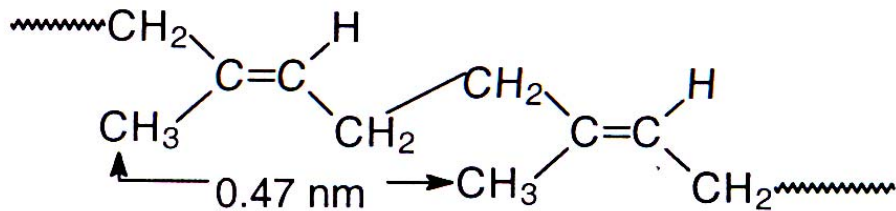
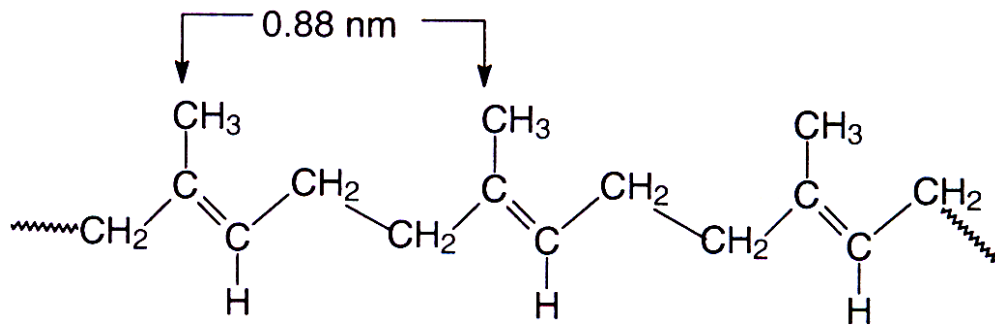
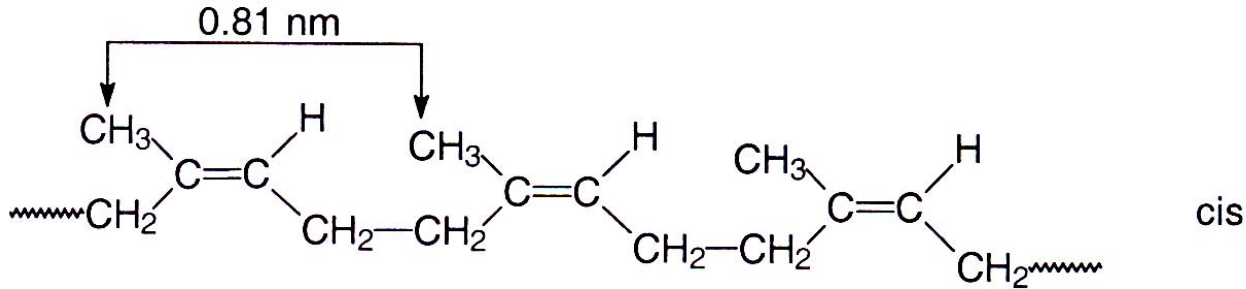
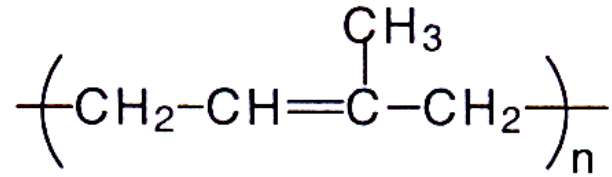
Επειδή γενικά κατά τον εφελκυσμό γραμμικών άμορφων πολυμερών υφίσταται ολίσθηση των αλυσίδων με συνέπεια την εμφάνιση μόνιμων παραμορφώσεων, τα μακρομόρια συνδέονται μεταξύ τους με σταυροδεσμούς ή με διαμοριακές διασυνδέσεις που οδηγούν στην ανάπτυξη τρισδιάστατου δικτύου.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Η αύξηση της αντοχής σε θραύση οφείλεται γενικά στην κρυστάλλωση που προκαλείται από τη μεγάλη επιμήκυνση του ελαστομερούς, καθώς η επιμήκυνση διευκολύνει την παράλληλη σύνταξη των αλυσίδων. Αν η τάση αφαιρεθεί πριν τη θραύση τότε η κρυσταλλική δομή τήκεται και το ελαστομερές επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση.

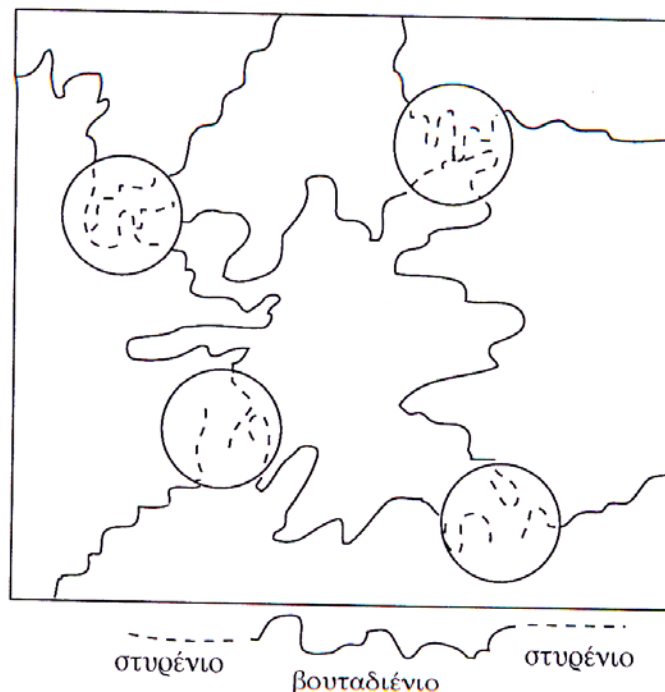
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



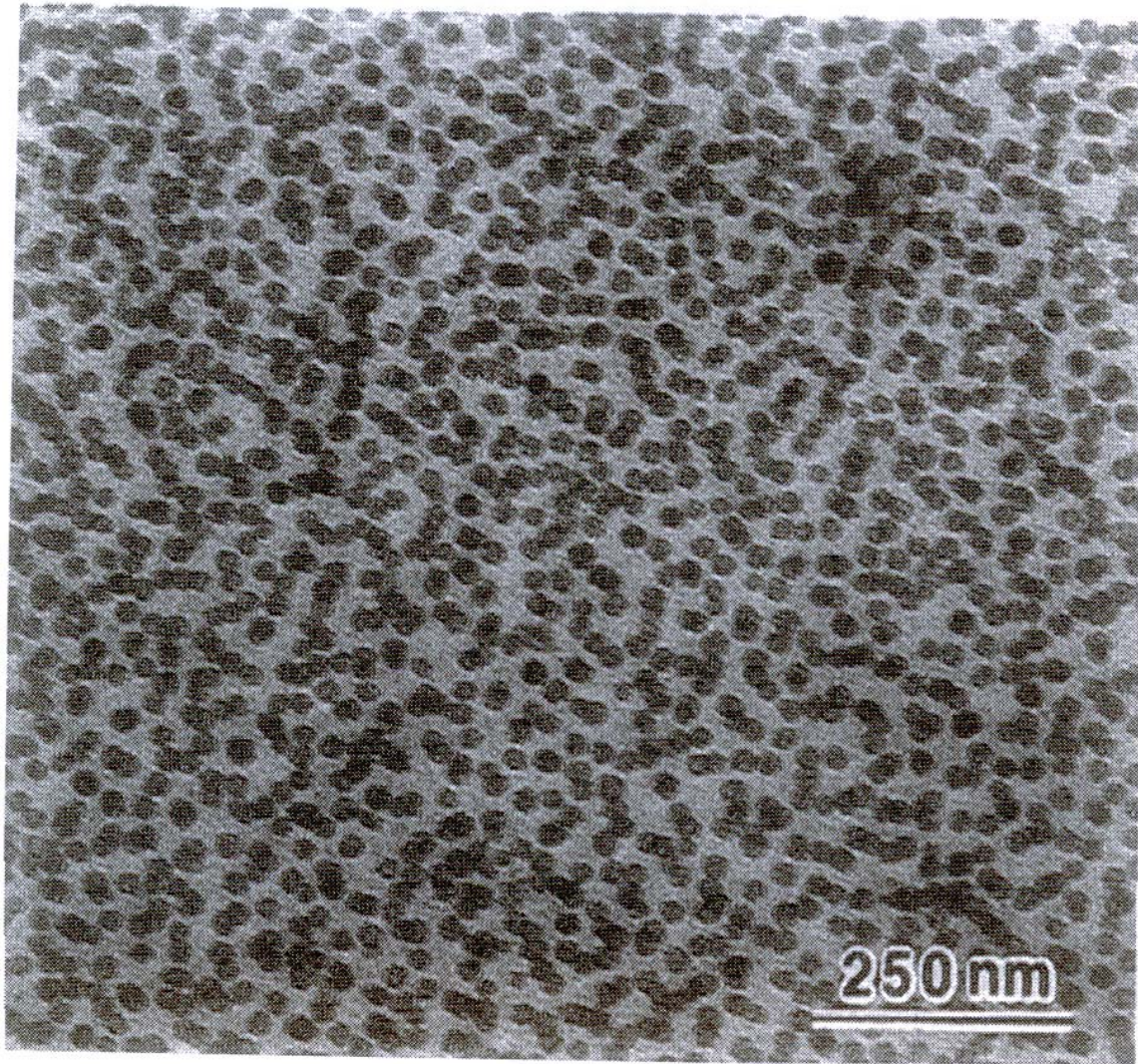
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Μία ειδική κατηγορία ελαστομερών είναι τα θερμοπλαστικά ελαστομερή. Αυτά εμφανίζουν όλα τα πλεονεκτήματα των θερμοπλαστικών και έχουν ιδιότητες ελαστομερών. Οι αλυσίδες αυτών των πολυμερών αποτελούνται από εύκαμπτα και άκαμπτα ή σκληρά τμήματα τα οποία επέχουν ρόλο σταυροδεσμών.

Κατά κανόνα πρόκειται για συμπολυμερή τύπου A-B-A ή (A-B)_n όπου το A είναι το σκληρό τμήμα και το B το εύκαμπτο.



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



SEBS (styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-styrene

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Τα ελαστομερή έχουν και άλλες ασυνήθιστες ιδιότητες οφειλόμενες στη μακρομοριακή τους δομή:

- Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το μέτρο Young.
- Όταν το ελαστομερές εκτείνεται θερμαίνεται.
- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής είναι θετικός όταν το ελαστομερές δεν υπόκειται σε εφελκυσμό, αλλά αρνητικός όταν το ελαστομερές εφελκύεται.

Οι ιδιότητες αυτές είναι εντελώς διαφορετικές από τις αντίστοιχες άλλων συνήθων ελαστικών στερεών. Η ελαστικότητα των ελαστομερών είναι κατά κύριο λόγο εντροπικού χαρακτήρα → η επιμήκυνση λόγω εφελκυσμού οδηγεί σε μείωση της εντροπίας και κατά συνέπεια συντελεί στην εμφάνιση τάσης η οποία επιχειρεί να επαναφέρει το σύστημα στην αρχική του κατάσταση της αυξημένης εντροπίας.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Από τη θερμοδυναμική γνωρίζουμε ότι :

$$dU=dq+dW$$

Για αντιστρεπτές μεταβολές γνωρίζουμε επίσης ότι

$$dq=TdS$$

Στην περίπτωση της εφαρμογής τάσης στο σύστημα έχουμε δύο περιπτώσεις έργου. Η μία αφορά το κλασικό έργο λόγω μεταβολής όγκου υπό την επίδραση εξωτερικής πίεσης, και το έργο μετατόπισης λόγω της εφαρμογής της ασκούμενης εφελκυστικής δύναμης οπότε έχουμε ότι:

$$dW=-PdV+fd\gamma$$

Αντικαθιστώντας από τις εξισώσεις παίρνουμε;

$$dU=TdS-PdV+ fd\gamma$$

Οι τιμές P και f είναι τιμές ισορροπίας για την πίεση και την τάση.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Για την ευχερέστερη αξιοποίηση της εξίσωσης είναι βολικό να χρησιμοποιηθεί η ενέργεια Helmholtz

$$A=U-TS \rightarrow dA=dU-TdS-SdT$$

Οπότε με αντικατάσταση προκύπτει:

$$dA=-PdV +fd\gamma-SdT$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι :

$$f = \left(\frac{\partial A}{\partial \gamma} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial \gamma} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,V}$$

Αυτό που μας ενδιαφέρει είναι το πως προσδιορίζονται οι μερικές παράγωγοι της ανωτέρω εξίσωσης. Η απάντηση σχετίζεται με το γεγονός ότι η εντροπία είναι καταστατική συνάρτηση και ως εκ τούτου μπορεί να προσδιοριστεί πλήρως με τη γνώση των τριών καταστατικών μεταβλητών T, P, και γ . \rightarrow

$$S=S(T, P, \gamma)$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Για ισοθερμοκρασιακές μεταβολές ισχύει ότι $S=S(P, \gamma)$ οπότε τότε έχουμε:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,V} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,P} d\gamma \Rightarrow$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial P}{\partial \gamma} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,P}$$

Επειδή όμως είναι εξαιρετικά απίθανο να αλλάξει η εξωτερική πίεση με σταθερό τον όγκο του συστήματος προκύπτει ότι

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,P}$$

Θα πρέπει τώρα να επιστρέψουμε στον ορισμό της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ($G=H-TS=U+PV-TS$) το τέλει διαφορικό της οποίας είναι:

$$dG=dU+PdV+VdP+-TdS-SdT$$

Το οποίο συνδυαζόμενο με την αρχική εξίσωση της ενέργειας δίνει:

$$dG=VdP-SdT+fd\gamma$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Από την εξίσωση αυτή προκύπτουν εύκολα οι σχέσεις:

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial \gamma} \right)_{T,P} \quad \text{και} \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,\gamma}$$

Διαφορίζοντας μία ακόμη φορά τις ανωτέρω εξισώσεις παίρνουμε:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,\gamma} = - \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial \gamma} \right)$$

Οπότε η εξίσωση σε συνδυασμό γίνεται τελικά :

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial \gamma} \right)_{T,V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,\gamma}$$

Η εξίσωση αυτή είναι κεφαλιώδους σημασίας στην κατανόηση της ελαστικότητας των ελαστομερών

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Αν τα πειραματικά δεδομένα f ως προς T υπό σταθερή πίεση και παραμόρφωση δίνουν ευθεία γραμμή τότε από την κλίση της και την τετμημένη για $T=0K$ μπορούν να προσδιοριστούν οι τιμές των μερικών παραγώγων. Προσεκτικά πειραματικά δεδομένα έχουν επιβεβαιώσει αυτή τη γραμμική εξάρτηση.

Ας δούμε τώρα την εξάρτηση της παραμόρφωσης του ελαστομερούς από τη θερμοκρασία. Το ζητούμενο είναι ο υπολογισμός της παραγώγου της θερμοκρασίας T ως προς γ . Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική οι τρεις καταστατικές ιδιότητες T, S, γ υπακούουν στην εξίσωση:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\gamma,P} \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{T,P}$$

ομως

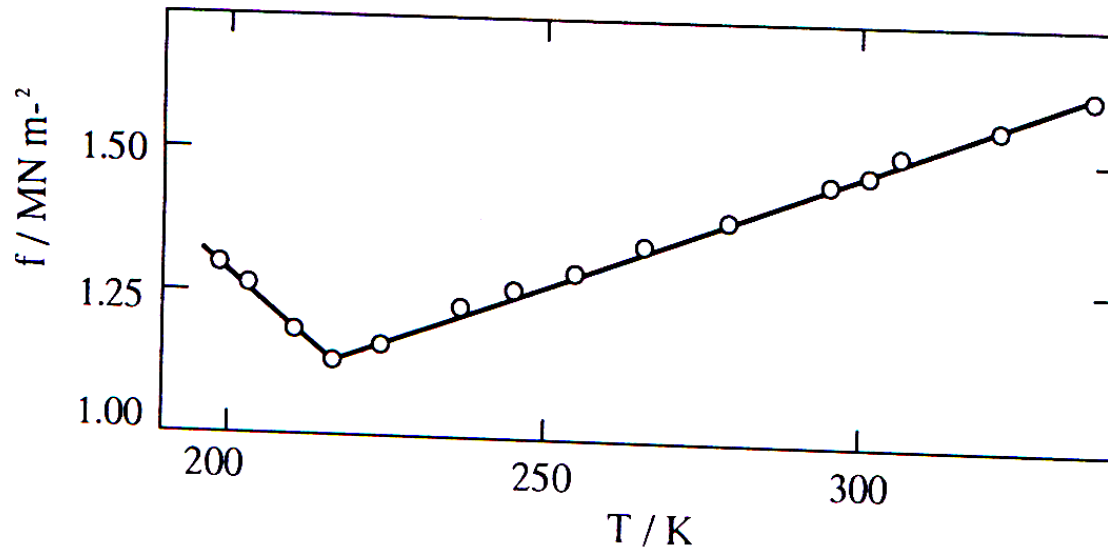
$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{\gamma,P} = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{\gamma,P} \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{\gamma,P} = \frac{T}{C_{P,\gamma}}$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Οπότε τελικά προκύπτει:

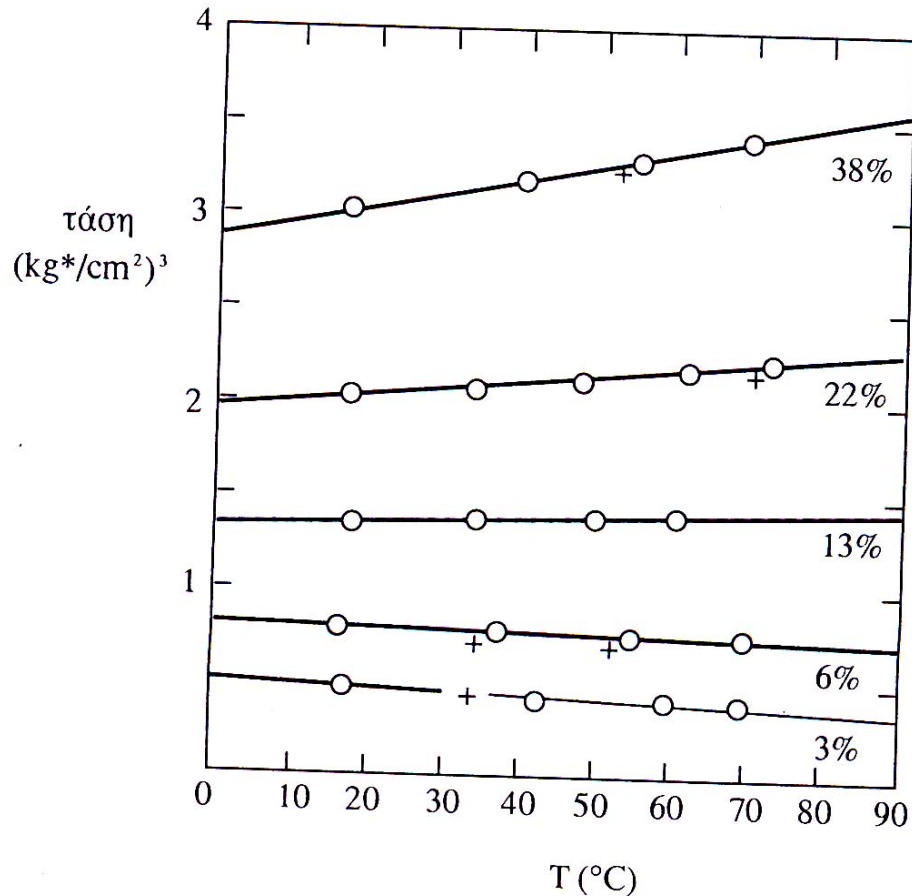
$$\left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_{S,P} = \frac{T}{C_{P,\gamma}} \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{\gamma,P}$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι για μία ταχεία αντιστρεπτή αδιαβατική επιμήκυνση του ελαστομερούς όταν ο όρος $\theta f / \theta T$ είναι θετικός η θερμοκρασία του ελαστομερούς αυξάνει.



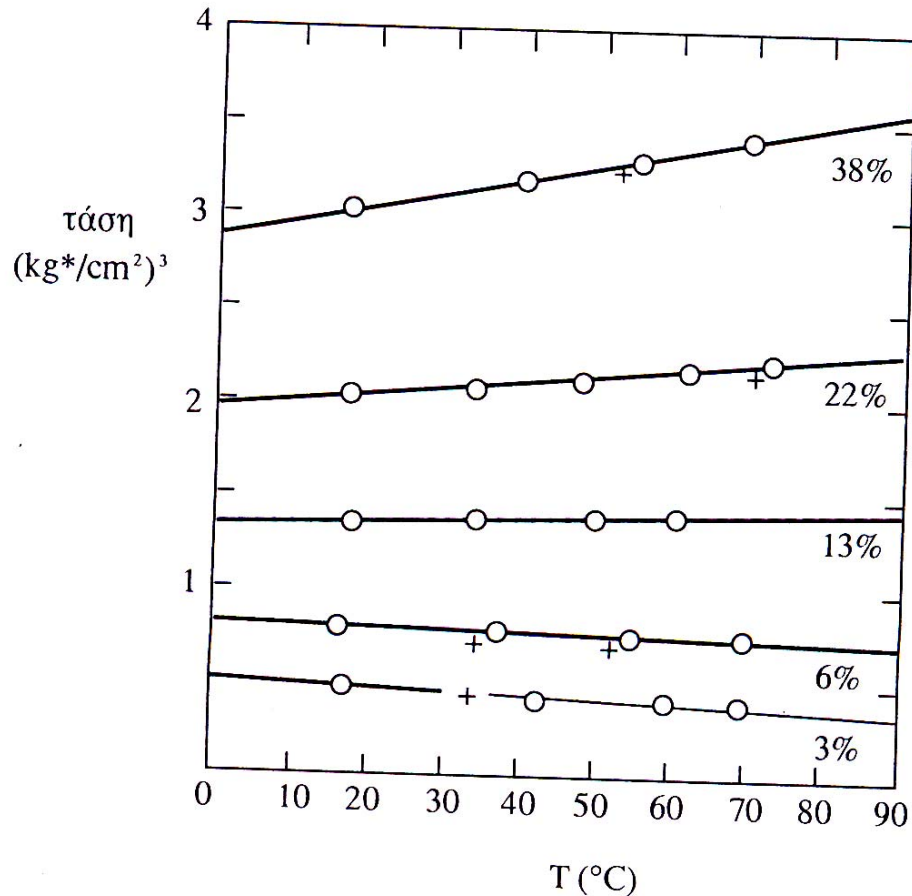
όνα 9: Η μεταβολή της δύναμης με την

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



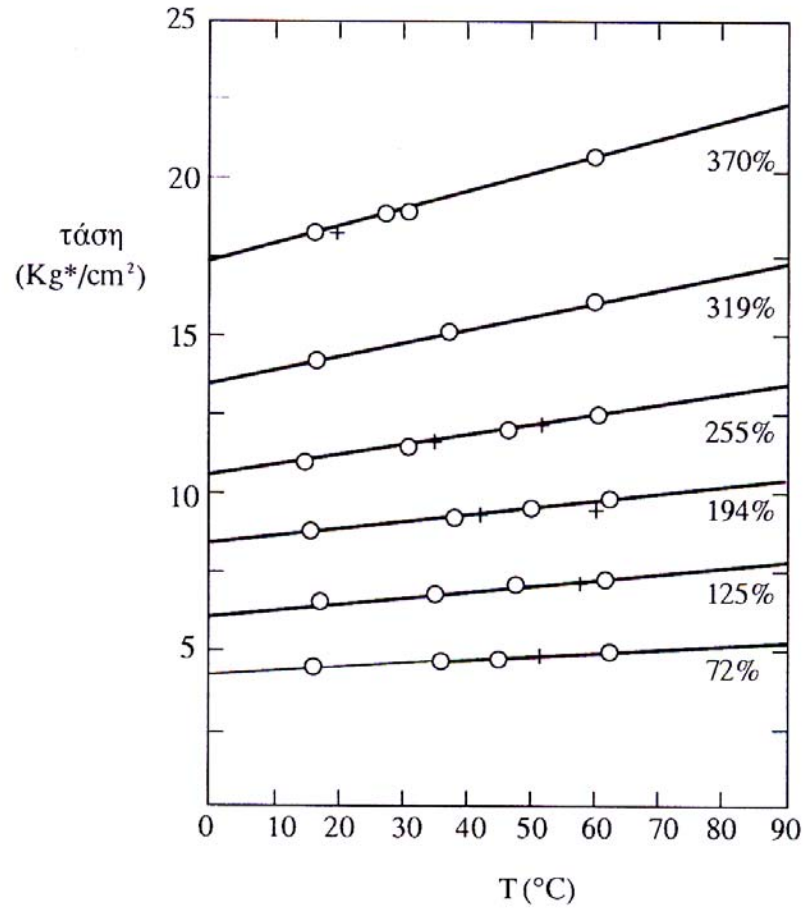
Στην ανωτέρω εικόνα φαίνονται καμπύλες τάσης –θερμοκρασίας για διάφορες επιμηκύνσεις από 3% 38% . Οι σταυροί δείχνουν μετρήσεις που ελήφθησαν με αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τη εξίσωση της ελαστικότητας όλες οι καμπύλες εμφανίζονται ως ευθείες γραμμές. Για επιμηκύνσεις μικρότερες από 10% οι κλίσεις είναι αρνητικές αλλά αυτό δεν είναι σε αντίθεση με την εξίσωση

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

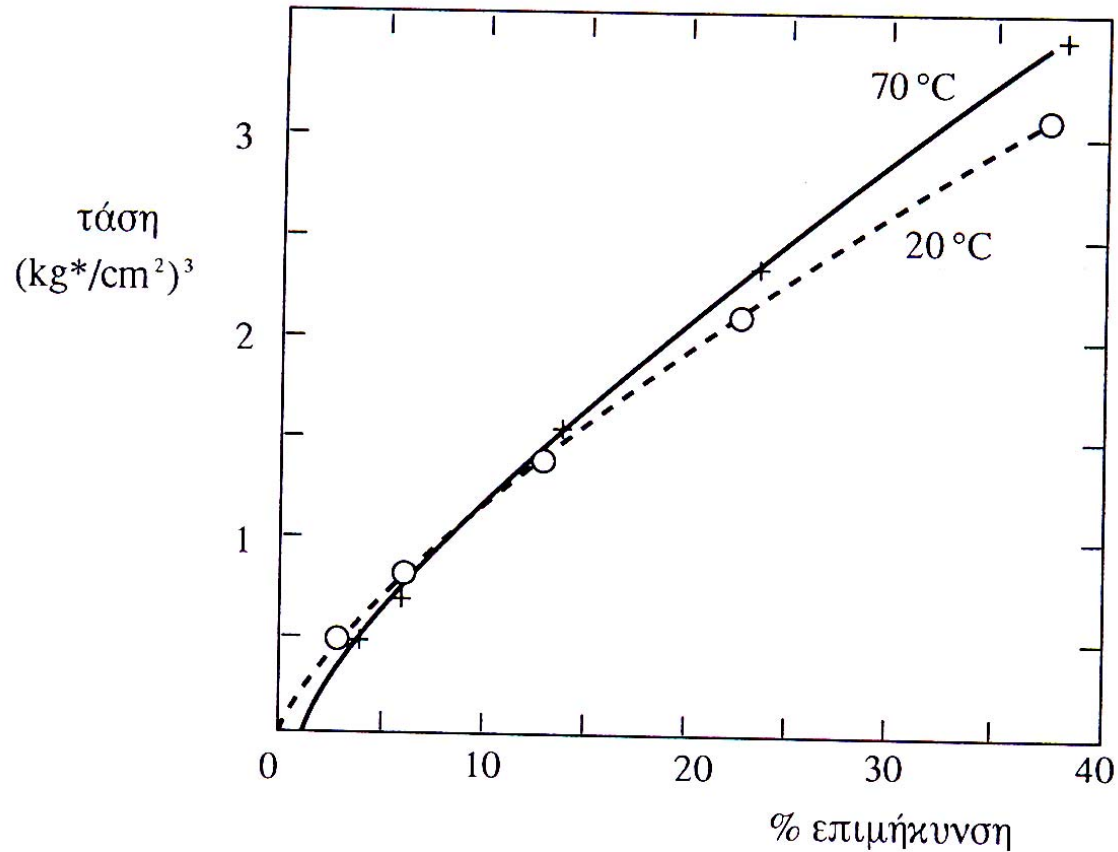


Στην ανωτέρω εικόνα φαίνονται καμπύλες τάσης –θερμοκρασίας για διάφορες επιμηκύνσεις από 3% 38% . Οι σταυροί δείχνουν μετρήσεις που ελήφθησαν με αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τη εξίσωση της ελαστικότητας όλες οι καμπύλες εμφανίζονται ως ευθείες γραμμές. Για επιμηκύνσεις μικρότερες από 10% οι κλίσεις είναι αρνητικές αλλά αυτό δεν είναι σε αντίθεση με την εξίσωση

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



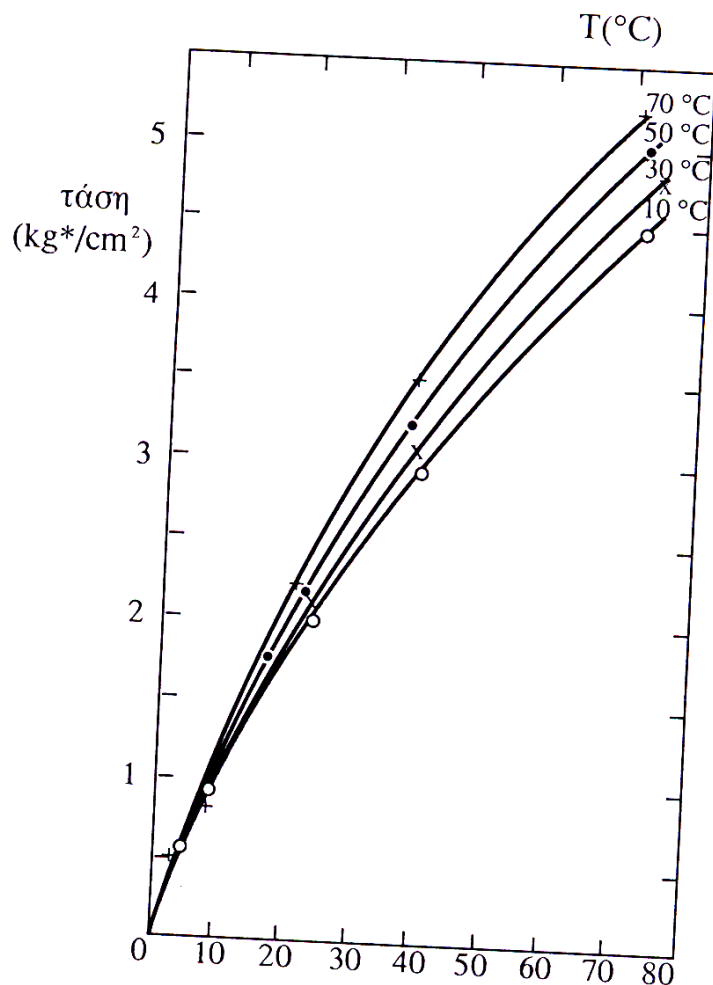
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Αν πάρουμε τώρα τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης σε σταθερή θερμοκρασία μπορούμε να δούμε ότι οι δύο καμπύλες τέμνονται για επιμήκυνση 10%. Αυτό το σημείο αναστροφής οφείλεται στη θερμική διαστολή του ελαστομερούς υπό τάση ή μη. → Αυτό σημαίνει ότι αν τα δείγματα διατηρούνταν σε σταθερή επιμήκυνση θα ήταν διαφορετικό σε διάφορες θερμοκρασίες λόγω θερμικής διαστολής.

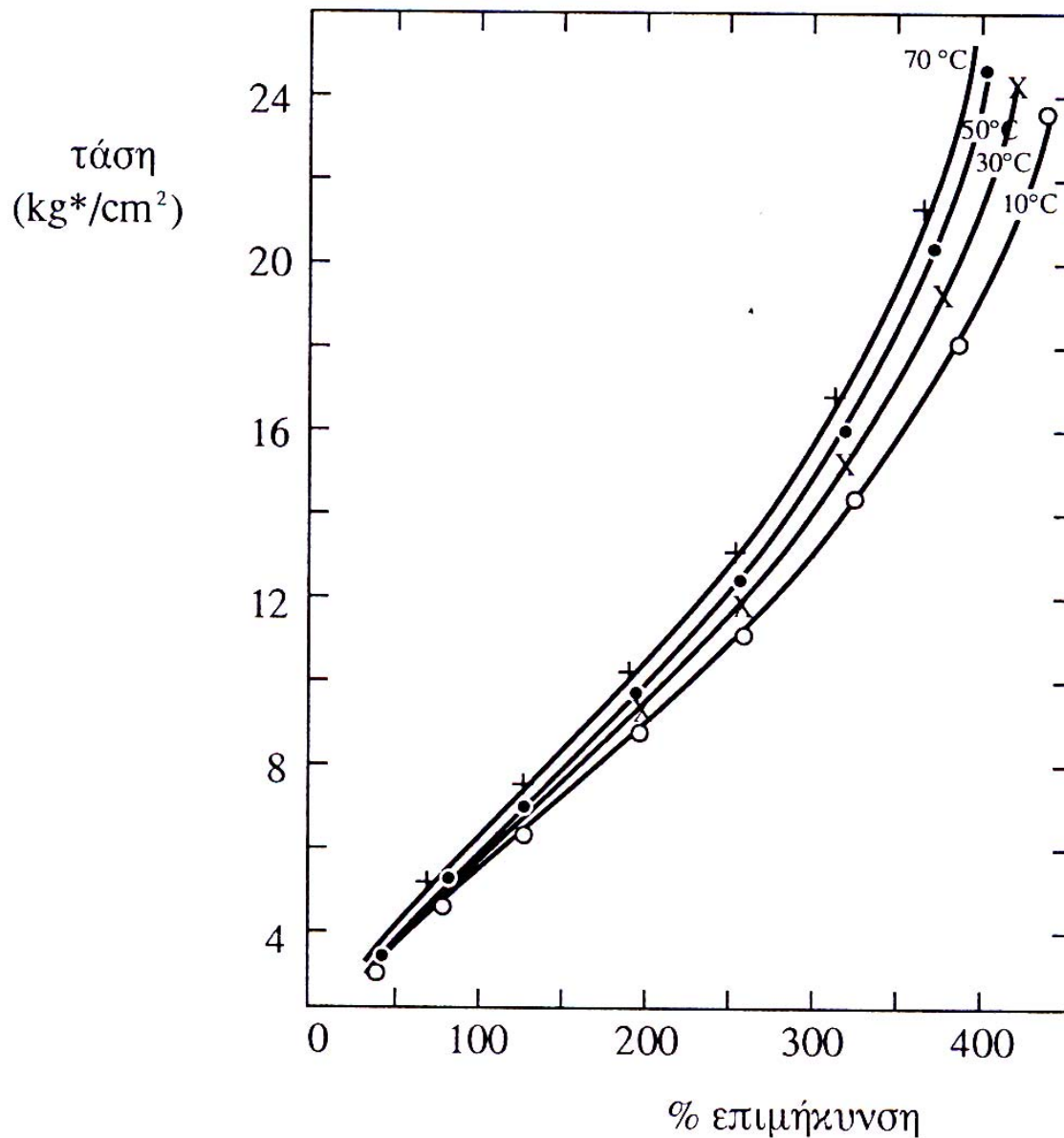
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

--- Συμμετρική τάση - παραμόρφωσης για θερμοκρασίες 20 και 70°

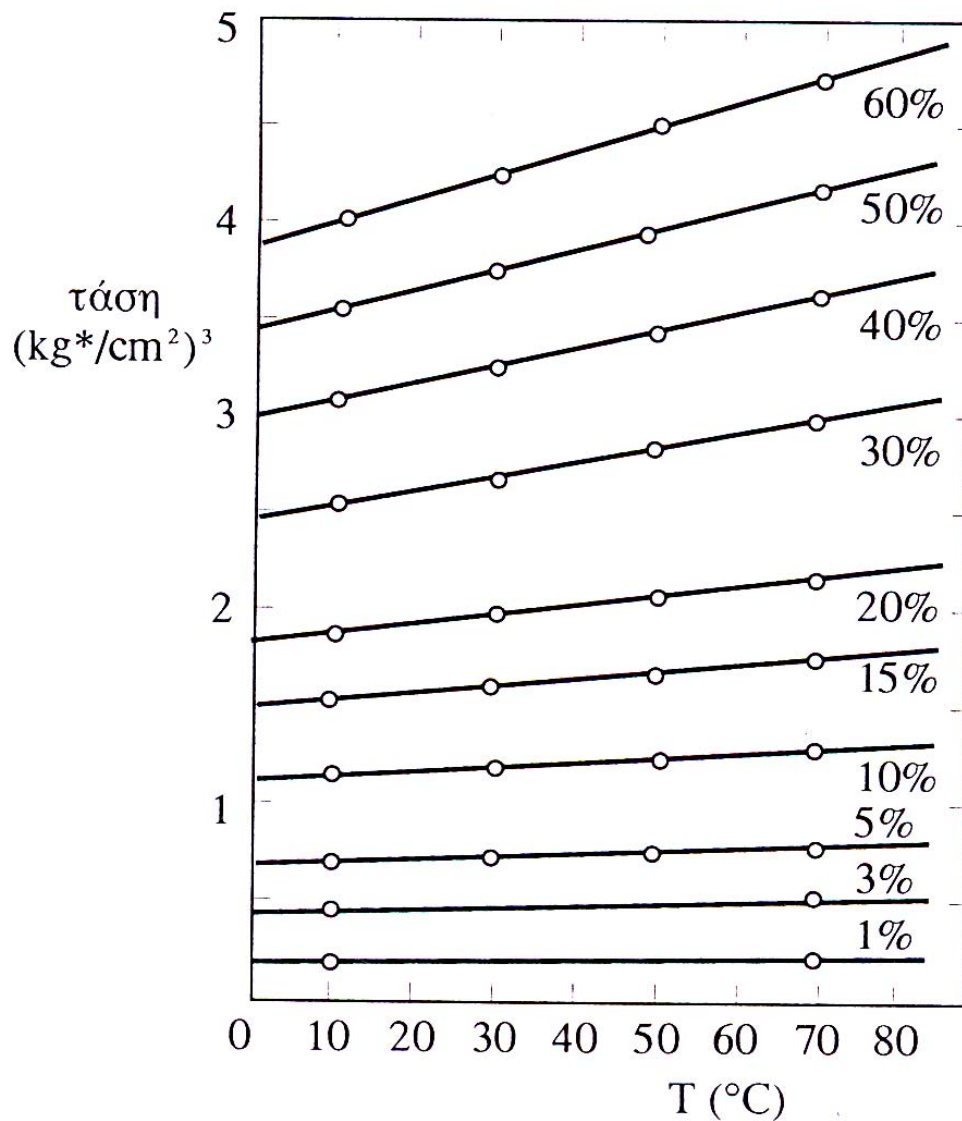


Αν οι καμπύλες τώρα διορθωθούν με το συντελεστή θερμικής διαστολής :
Διορθωμένο $\gamma = (\gamma - \alpha \Delta T) / (1 + \alpha \Delta T)$

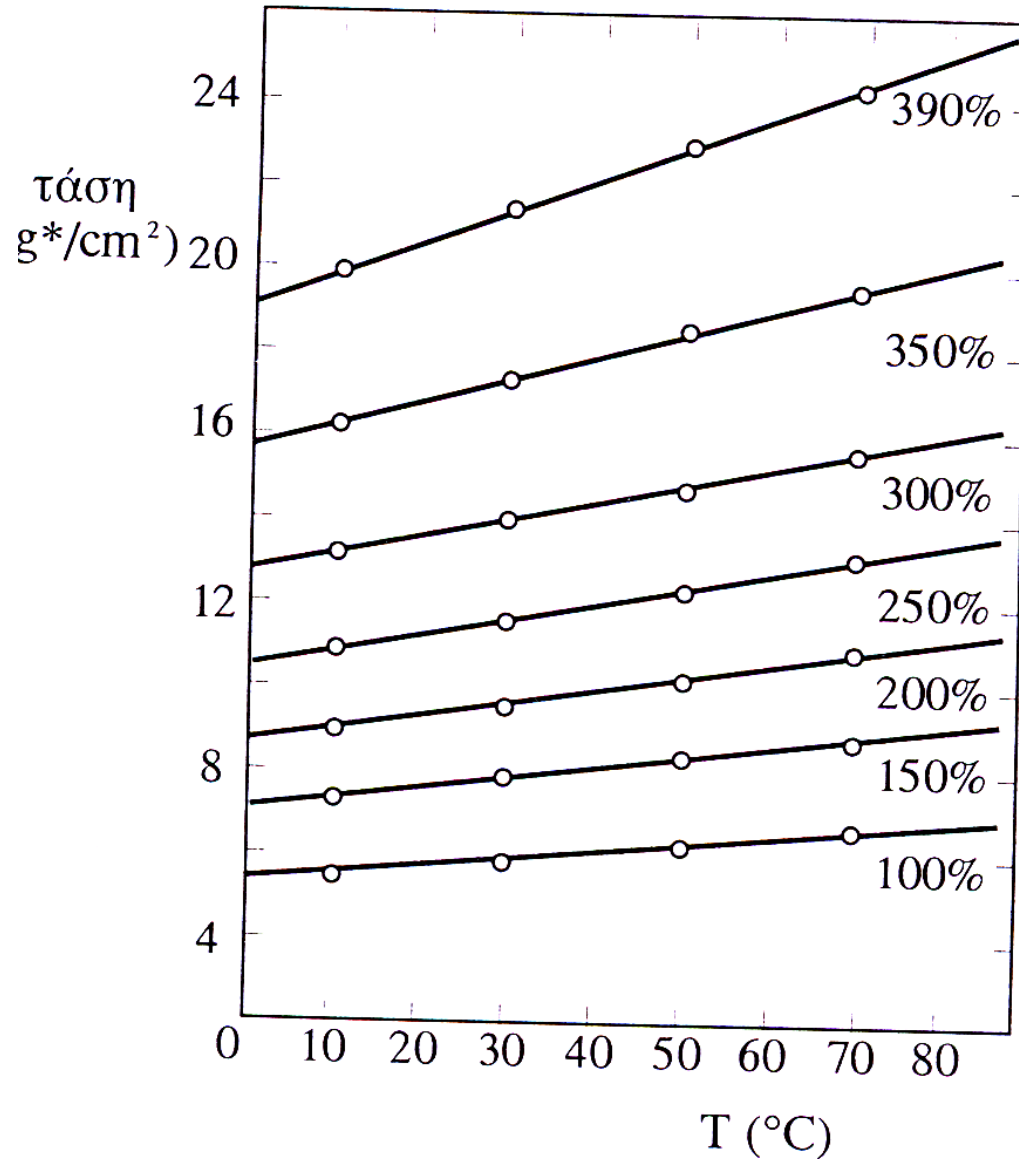
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



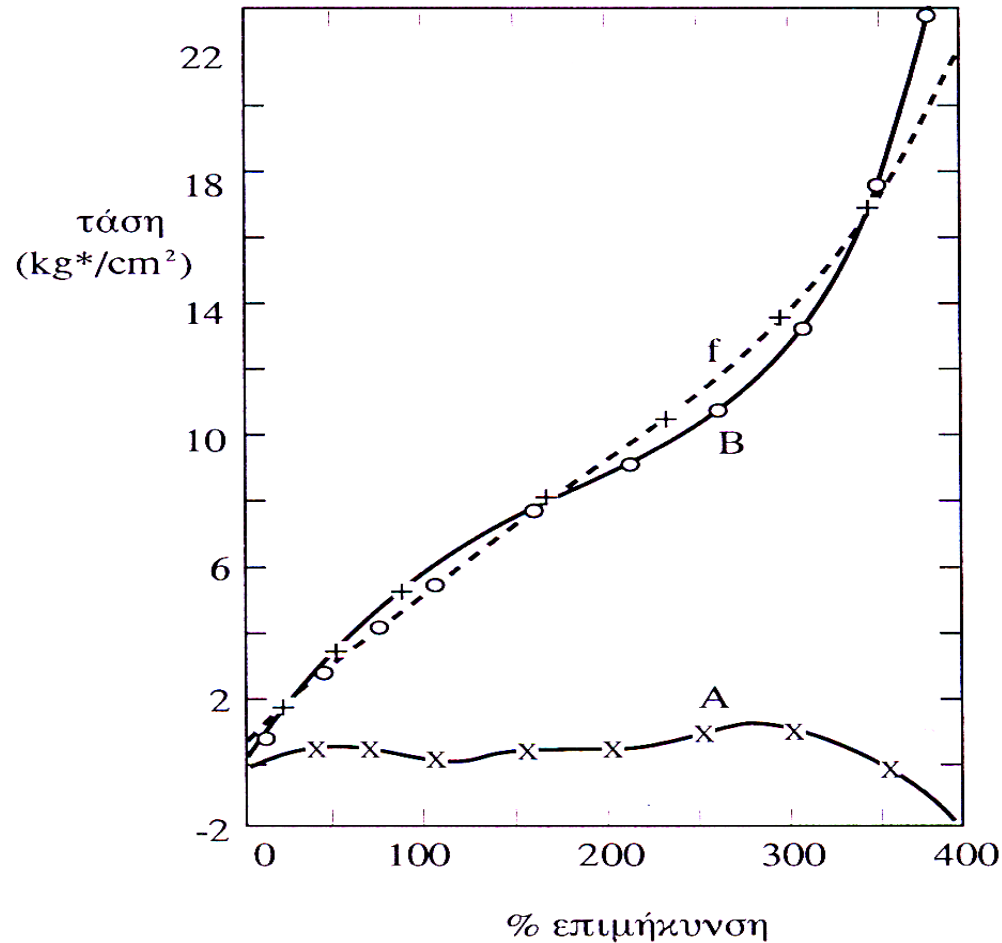
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Από τα δεδομένα είναι ξεκάθαρο πως η συμβολή του εντροπικού παράγοντα είναι μεγαλύτερη από το 90% για επιμηκύνσεις μέχρι 350%. Για πάνω από 350% λόγω κρυστάλλωσης η ανάλυση δεν ισχύει.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Αν το ελαστομερές αποτελούταν από ιδανικές αλυσίδες με καθορισμένα μήκη και γωνίες δεσμών και με ελεύθερη περιστροφή περί όλους τους δεσμούς της κυρίας αλυσίδας –χωρίς παραμόρφωση των δεσμών-θα περιμέναμε μηδενική μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας.

Ορίζουμε το ιδανικό ελαστομερές ως εκείνο για το οποίο ισχύει ότι η μερική παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς την επιμήκυνση είναι 0 και η τάση στην ισορροπία δίνεται από την εξίσωση:

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P, \gamma} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial \gamma} \right)_{T, V}$$

Το αποτέλεσμα αυτό έχει το ανάλογο του στα ιδανικά αέρια. Και στις δύο περιπτώσεις η μεταβολή στην τάση προκύπτει αποκλειστικά από της μεταβολές στην εντροπία.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Εκτός από τη θερμοδυναμική προσέγγιση της ελαστικότητας ελαστομερών υπάρχει και η μοριακή προσέγγιση μέσω στατιστικής μηχανικής. Από την προσέγγιση αυτή προκύπτει ότι:

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{kTv}{V_o} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Για μικρές παραμορφώσεις η ανωτέρω σχέση γίνεται θέτοντας $\lambda=1+e_{xx}$

$$\sigma=3 (kTv)/(V_o)e_{xx}=Ee_{xx}$$

Για το μέτρο διάτμησης G γνωρίζουμε ότι $G=0.5E(1+\nu')$ με $\nu'=0.5$ (επειδή το ελαστομερές είναι πλήρως ασυμπίεστο) οπότε $G=E/3$ και τότε έχουμε

$$G = \frac{kTv}{V_o} = \frac{\rho RT}{M_c}, \nu = \frac{\rho V_o N_A}{M_c}$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Όπου ρ είναι η πυκνότητα, N_A ο αριθμός Avogadro και M_c το μέσο μοριακό βάρος των αλυσίδων μεταξύ σταυροδεσμών.

Εάν αντικαταστήσουμε το λ με L/L_0 στην εξίσωση της τάσης και διαφορίσουμε ως προς L τότε προκύπτει ότι:

$$E = \frac{kT\nu}{V} \left(\lambda + \frac{2}{\lambda^2} \right), \lambda \cong 1 \Rightarrow$$

$$E_{\lambda \cong 1} = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

Η ανωτέρω εξίσωση προβλέπουν τη συσχέτιση του μέτρου ελαστικότητας με τη θερμοκρασία. Επιπροσθέτως προκύπτει ότι αυτή η συσχέτιση είναι ευθέως ανάλογη. Το μέτρο ελαστικότητας είναι επίσης αντιστρόφως ανάλογο του M_c και εξαρτάται και από την παραμόρφωση του δοκιμίου.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Τα πραγματικά ελαστομερή μπορεί να αποκλίνουν από την ιδανική συμπεριφορά για πολλούς λόγους. Π.χ. αν ένα ποσοστό των αλυσίδων είναι πολύ μικρές σε μήκος ή έχουν πέραν ενός ορίου. Επίσης δεν είναι ιδανική η συμπεριφορά αν υπάρχουν ισχυρές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ή διαπλοκές των αλυσίδων.

Αντίθετα η ιδανική συμπεριφορά ισχύει όταν:

- Το μοριακό βάρος προ βουλκανισμού είναι πολύ υψηλό
- Ο βαθμός μοριακής διασύνδεσης είναι πολύ χαμηλός
- Οι αλυσίδες διασυνδέονται στην άμορφη κατάσταση, μη εκτεταμένη
- Ο τανυσμός είναι αρκετά χαμηλός

Άποκλιση από την ιδανική συμπεριφορά προκύπτει επίσης όταν υπάρχουν ατέλειες όπως τα αποληκτικά τμήματα (ένα ελεύθερο άκρο), οι κλειστοί λοβοί και οι μόνιμες περιπλοκές.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η σημαντικότερη ίσως ατέλεια είναι αυτή των αποπληκτικών τμημάτων. Επειδή τα αποπληκτικά τμήματα δεν συμμετέχουν στον εφελκυσμό πρέπει να αντικατασταθεί ο αριθμός των τμημάτων v με τον αποτελεσματικό αριθμό v_e .

Το v_e το βρίσκουμε ως εξής: Αν N ο αριθμός των πρωτογενών αλυσίδων πριν το βουλκανισμό ανά μονάδα όγκου, τότε $N-1$ είναι ο ελάχιστος αριθμός των διασυνδέσεων στη μονάδα του όγκου που απαιτείται για το σχηματισμό ενός γιγαντιαίου μορίου. Κάθε πρόσθετος σταυροδεσμός οδηγεί στη δημιουργία τρισδιάστατου δικτύου. Μόνο αυτοί οι πρόσθετοι σταυροδεσμοί συμβάλλουν στην εμφάνιση ελαστοελαστικότητας. Σε ένα τέλειο δίκτυο ο αριθμός των σταυροδεσμών είναι $v/2$ οπότε ο αριθμός των αποτελεσματικών σταυροδεσμών είναι :

$$v_e/2 = v/2 - N$$

Όμως $v = (\rho N_A)/M_c$ οπότε προκύπτει ότι:

$$v_e = \left(\frac{\rho N_A}{M_c} \right) \left(1 - \frac{2M_c}{\bar{M}_n} \right)$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Από τη βασική εξίσωση των ελαστομερών :

$$\sigma = \frac{f}{A} = \frac{kTv}{V_o} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

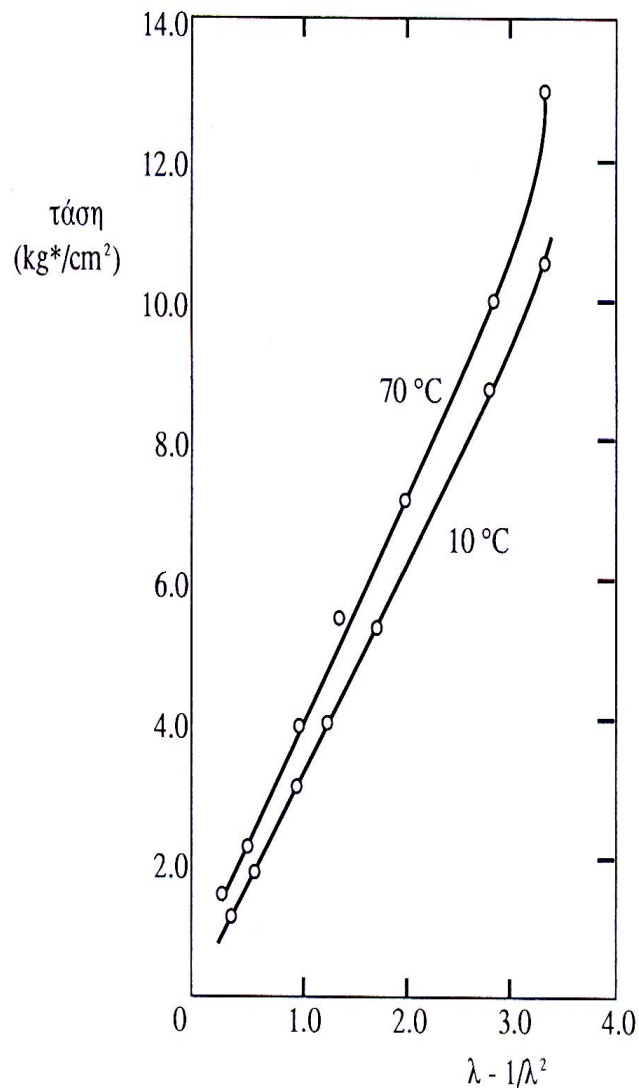
Μπορούμε να υπολογίσουμε τη δύναμη από την τάση πολλαπλασιάζοντας με το εμβαδό της διατομής A οπότε προκύπτει:

$$f = \frac{kTv}{L_o} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Με βάση αυτή την εξίσωση συνάγεται ότι η γραφική παράσταση της f ως προς $(\lambda - \lambda^{-2})$ θα πρέπει να δίνει ευθεία γραμμή με σταθερή κλίση για κάθε δοκίμιο και θερμοκρασία. Μία κρισιμότερη δοκιμή είναι η γραφική παράσταση του λόγου $f/[T(\lambda - \lambda^{-2})]$ ως προς λ ο οποίος θα πρέπει να παραμένει σταθερός για κάθε συνθήκη.

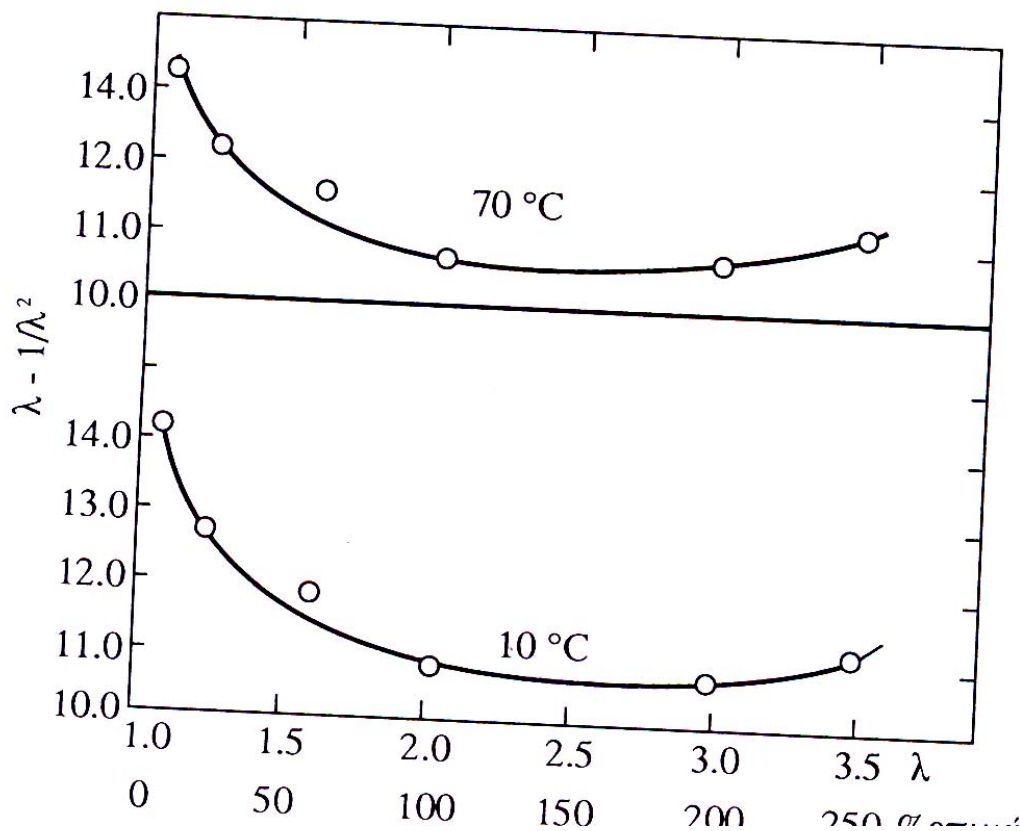
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η γραφική παράσταση της f ως προς $(\lambda - \lambda^{-2})$ πράγματι δίνει ευθεία γραμμή για δεδομένα έως περίπου $\lambda = 3.5$



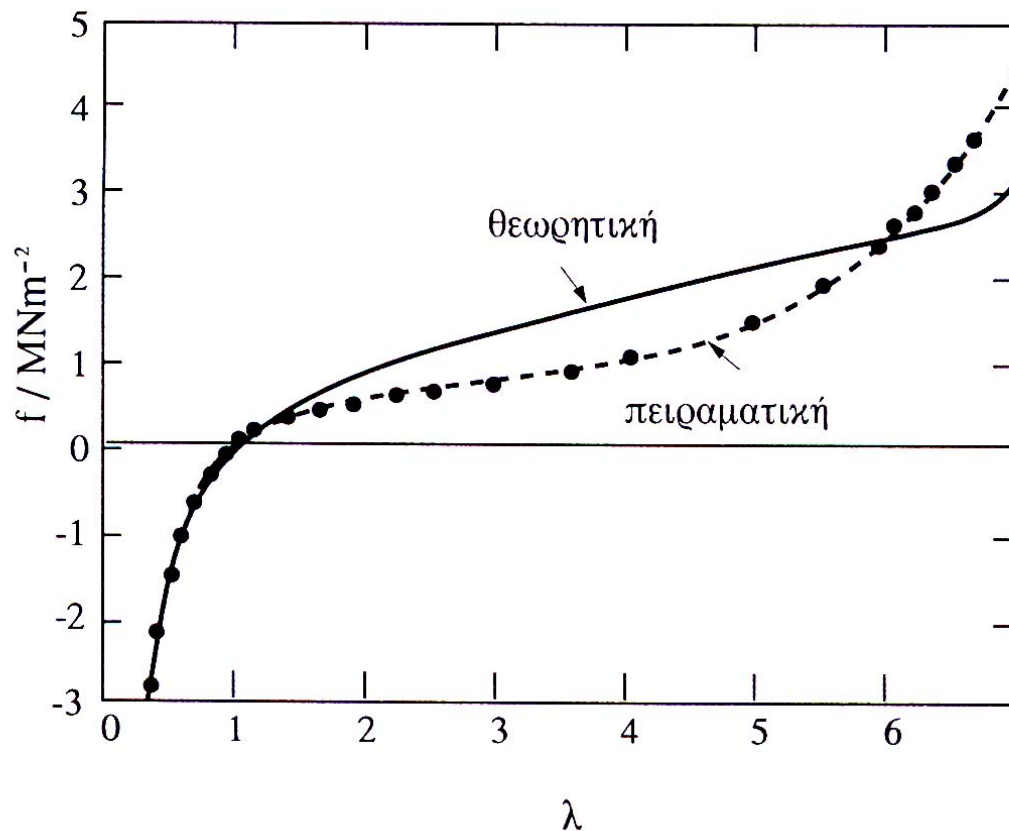
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο και για το κλάσμα $f/[T(\lambda-\lambda^2)]$ ως προς την επιμήκυνση. Η συμπεριφορά αυτή παραμένει ανεξήγητη



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Γενικά σε πάρα πολλά ελαστομερή επικρατεί ασυμφωνία μεταξύ πειράματος και προβλέψεων της βασικής εξίσωσης της ελαστικότητας ελαστομερών. Αυτό φαίνεται και στην κάτωθι εικόνα.



Η απόκλιση είναι σχεδόν μηδενική για $\lambda < 1$. Η κυριότερη κριτική είναι ότι οι μετρήσεις τάσεων δεν είναι τάσεις πραγματικής ισορροπίας.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η ιξωδοελαστικότητα των πολυμερών αποτελεί το θεμέλιο λίθο της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών. Θα εξετάσουμε αυτή την ιδιότητα από την πλευρά των στερεών εδώ και αργότερα από την πλευρά των ρευστών.

Ιξωδοελαστικότητα σημαίνει ότι το σώμα ευρισκόμενο υπό την επήρεια τάσης εμφανίζει απόκριση τόσο ελαστική όσο και ιξώδη. Δηλαδή τα ιξωδοελαστικά υλικά έχουν συμπεριφορά τόσο ελαστικών στερεών όσο και ιξωδών ρευστών.

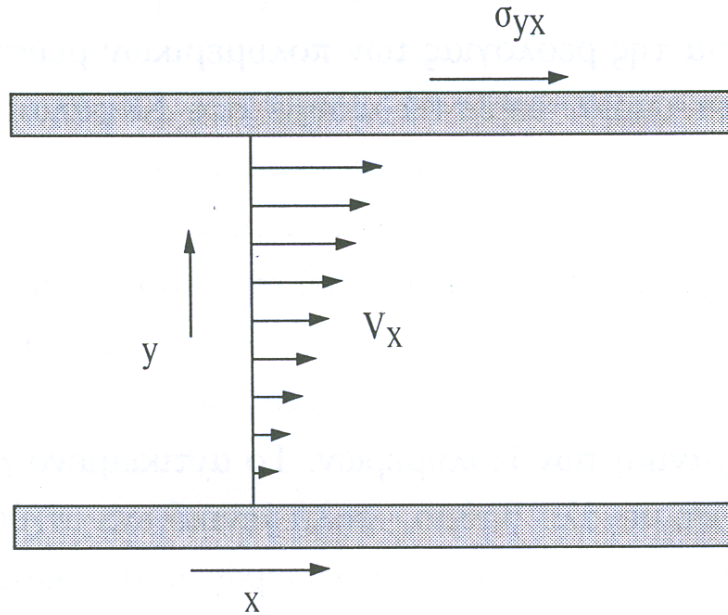
Τα ελαστικά στερεά έχουν σαφές σχήμα και παραμορφώνονται αντιστρεπτά. Τα ιξώδη σώματα δεν έχουν σαφές σχήμα και παραμορφώνονται αναντίστρεπτα.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία και τη χρονική κλίμακα του πειράματος τα πολυμερή μπορούν να επιδείξουν όλη την ενδιάμεση περιοχή ιδιοτήτων από το ελαστικό στερεό μέχρι το ιξώδες ρευστό.

Η ιξωδοελαστικότητα διαχωρίζεται σε γραμμική και μη γραμμική. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις της ιξωδοελαστικότητας: του συνεχούς μέσου ή η φαινομενολογική και η μοριακή.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ο νόμος τους ιξώδους του Newton ορίζει το ιξώδες η ως τη σταθερά αναλογίας μεταξύ τάσης σ_{xy} και της κλίσης της ταχύτητας V_x του υγρού κατά την κάθετη κατεύθυνση y .



$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial V_x}{\partial y}$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Για μία κλίση ταχύτητας στο επίπεδο xy η εξίσωση γενικεύεται ως εξής:

$$\sigma_{xy} = \eta \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} + \frac{\partial V_y}{\partial x} \right)$$

Με τις μερικές παραγώγους να είναι οι κλίσεις της ταχύτητας κατά τις διευθύνσεις y και x αντίστοιχα. Έστω τώρα ότι u και v είναι οι στοιχειώδεις μετατοπίσεις κατά τις κατευθύνσεις x και y αντίστοιχα οπότε τότε ισχύει:

$$V_x = \frac{\partial u}{\partial t}, \quad \text{και} \quad V_y = \frac{\partial v}{\partial t} \quad \Rightarrow$$

$$\sigma_{xy} = \eta \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right) \right) = \eta \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \eta \frac{\partial e_{xy}}{\partial t} = \eta \dot{e}_{xy}$$

Παρατηρούμε ότι η διατμητική τάση είναι ευθέως ανάλογη του ρυθμού μεταβολής της διατμητικής παραμόρφωσης με το χρόνο.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ο φορμαλισμός του νόμου του Newton αυτός δίνει μία αναλογία μεταξύ των νόμων του Hooke και αυτού του Newton.

$$\sigma_{xy} = Ge_{xy} \quad (\text{Hooke})$$

$$\sigma_{xy} = \eta \dot{e}_{xy} \quad (\text{Newton})$$

Όπου G το μέτρο διάτμησης του ελαστικού στερεού. Για ένα γραμμικό ιξωδοελαστικό υλικό μία πολύ απλή σχέση θα μπορούσε να είναι το άθροισμα των δύο αυτών νόμων, ήτοι:

$$\sigma_{xy} = Ge_{xy} + \eta \dot{e}_{xy}$$

Θα δούμε αργότερα ότι αυτό το μοντέλο αποτελεί ένα από τα πλέον βασικά μοντέλα της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας και είναι γνωστό ως μοντέλο Kelvin ή Voight.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στην πράξη σχεδόν κανένα πολυμερές δεν εμφανίζει γραμμική ιξωδοελαστικότητα για παραμορφώσεις μεγαλύτερες από 1 %.

Υπάρχουν τρεις πολύ βασικές δοκιμές που μας ενδιαφέρουν τόσο από επιστημονικής πλευράς όσο και από άποψη μηχανικού:

- Ο ερπυσμός (creep) όπου μελετάται η μεταβολή της παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου ($e(t)$) υπό την επίδραση σταθερού φορτίου
- Η χαλάρωση τάσης (stress relaxation) όπου μελετάται η μεταβολή της τάσης με το χρόνο ($\sigma(t)$) για σταθερή παραμόρφωση
- Η δυναμική μηχανική συμπεριφορά, όπου μελετάται η παραμόρφωση του υλικού υπό την επίδραση ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενης με τον χρόνο τάσης ($\sigma = \sigma_0 \sin t$) ή το αντίστροφο

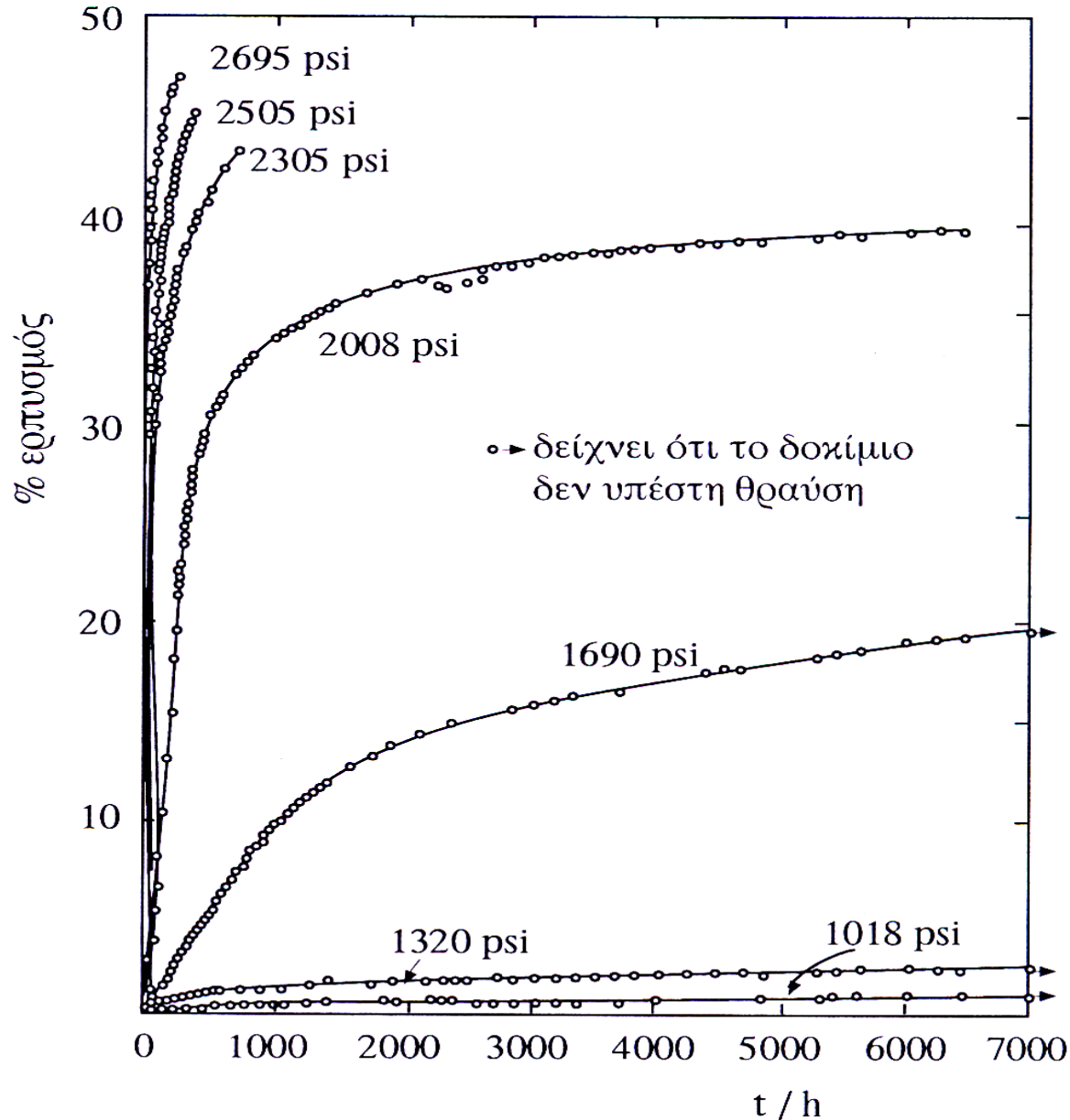
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Κατά τον ερπυσμό ασκείται πάνω στο δοκίμιο μία τάση με βηματική μεταβολή του φορτίου και μελετάται η παραμόρφωση. Στην περίπτωση του εφελκυσμού για παράδειγμα, το δοκίμιο υπό μορφή δοκού αρχικού μήκους L_0 κρεμάται κατακόρυφα συγκρατούμενο σταθερά από το πάνω άκρο του. Στο κάτω άκρο προσαρτάται σταθερό βάρος F και καταγράφεται η κίνηση του κάτω άκρου.

Συνήθως τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται ως γραφικές παραστάσεις του λόγου $e(t)/\sigma$ ως προς t . Ο λόγος $J(t)=e(t)/\sigma$ είναι γνωστός ως *ενδοτικότητα* (compliance) του υλικού και είναι το αντίστροφο του μέτρου ελαστικότητας. Αν η ενδοτικότητα ήταν ανεξάρτητη της επιβαλλόμενης τάσης τότε θα έπρεπε να πάρουμε μία μοναδική καμπύλη της $J(t)$ ως προς t για οποιοδήποτε αρχικό φορτίο. Αυτό συμβαίνει για πλείστα πολυμερή σε σχετικά χαμηλά φορτία, αλλά δεν ισχύει για υψηλά φορτία.

Ο ερπυσμός είναι εξαιρετικά σημαντική ιδιότητα ιδίως σε εφαρμογές που απαιτούν διαστατική σταθερότητα (π.χ. Έπιπλα, σακούλες, κιβώτια αποθήκευσης, κλπ.).

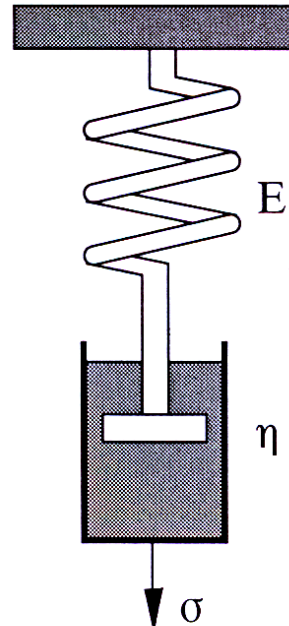
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας απλά φυσικά μοντέλα. Τα μοντέλα αυτά είναι συνδυασμοί δύο βασικών στοιχείων: του ελατηρίου και του ιξωδομειωτήρα (dashpot). Το ελατήριο αντιπροσωπεύει το ελαστικό στερεό, ενώ ο ιξωδομειωτήρας το νευτώνικό ρευστό. Τα δύο πλέον χρησιμοποιούμενα μοντέλα είναι αυτά του Maxwell και των Voigt – Kelvin.

Το μοντέλο Maxwell αποτελείται από ένα ελατήριο συνδεδεμένο με τον ιξωδομειωτήρα σε σειρά.



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στο μοντέλο Maxwell θα έχουμε:

$$\sigma = E e_1 \quad \text{για το ελατήριο}$$

$$\sigma = \eta (de_2/dt) \quad \text{για τον ιξωδομειωτήρα}$$

Η ολική παραμόρφωση θα ισούται με το άθροισμα των παραμορφώσεων και των δύο στοιχείων:

$$e = e_1 + e_2 \rightarrow$$

$$\dot{e} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Για σταθερή τάση η εξίσωση γίνεται:

$$\dot{e} = \frac{\sigma}{\eta}$$

Η οποία δείχνει ένα σταθερό ρυθμό μεταβολής του ερπυσμού με το χρόνο. Εάν ολοκληρώσουμε την εξίσωση τότε έχουμε:

$$e = (\sigma/\eta)t + c$$

Η σταθερά της ολοκλήρωσης c υπολογίζεται από την οριακή συνθήκη ότι στην αρχή της φόρτισης το ελατήριο παραμορφώνεται ακαριαία και άρα ο ερπυσμός του μοντέλου ισούται με την παραμόρφωση του ελατηρίου. \rightarrow

$$c = e(0) = \sigma/E$$

Οπότε έχουμε ότι:

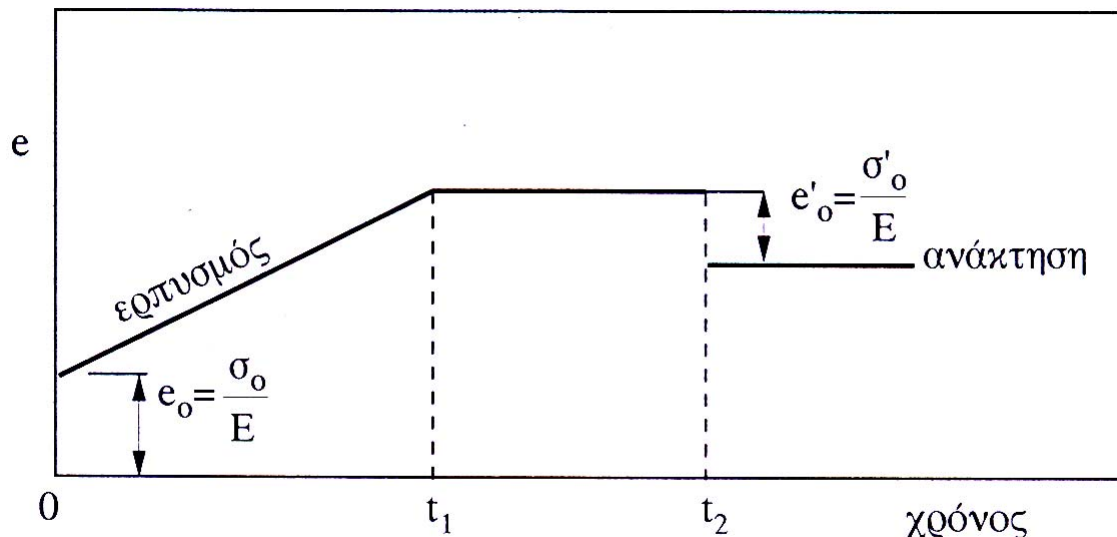
$$e = (\sigma/\eta)t + \sigma/E$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Οπότε η ενδοτικότητα του μοντέλου είναι:

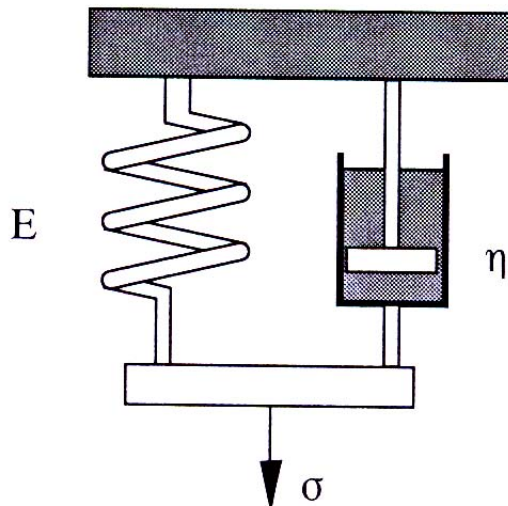
$$J(t) = e(t)/\sigma = (\eta + Et)/\eta E$$

Άμεσα συνδεδεμένο με το πρόβλημα του ερπυσμού είναι και το πρόβλημα της ανάκτησης της παραμόρφωσης. Όταν η τάση αφαιρείται υπάρχει μία ακαριαία ανάκτηση της ελαστικής παραμόρφωσης και στη συνέχεια ο ρυθμός ερπυσμού μηδενίζεται, οπότε δεν υπάρχει πρόσθετη ανάκτηση. Όπως φαίνεται στο σχήμα το μοντέλο είναι μάλλον ακατάλληλο για την περιγραφή του φαινομένου του ερπυσμού.



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το δεύτερο μοντέλο με το οποίο ασχοληθήκαμε και αφορά τον ερπυσμό είναι αυτό του Voigt ή Kelvin. Σε αυτή την περίπτωση τα δύο στοιχεία είναι συνδεδεμένα εν παραλλήλω.



Η ασκούμενη τάση στο σύστημα κατανέμεται τότε μεταξύ του ελατηρίου και του ιξωδομειωτήρα έτσι ώστε:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Η παραμόρφωση στην περίπτωση αυτή είναι ίδια και για τα δύο στοιχεία λόγω της γεωμετρίας του μοντέλου.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Οι νόμοι Hooke και Newton τότε σε συνδυασμό με τις προηγούμενες εξισώσεις δίνουν :

$$\sigma = Ee + \eta \dot{e}$$

Στην περίπτωση του ερπυσμού η τάση είναι σταθερή οπότε η εξίσωση είναι μία απλή διαφορική εξίσωση 1ης τάξης. Η απαιτούμενη οριακή συνθήκη είναι:

Για άπειρα μεγάλο χρόνο η παραμόρφωση του μοντέλου θα ισούται με την παραμόρφωση του ελατηρίου. Με ολοκλήρωση η εξίσωση δίνει για τον ερπυσμό:

$$e(t) = \frac{\sigma}{E} \left[1 - e^{-\frac{E}{\eta}t} \right]$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το υλικό λοιπόν αποκτά ένα μέγιστο ερπυσμό σ/E ίσο με τον ερπυσμό που θα αποκτούσε ακαριαία το ελατήριο αν δεν υπήρχε ο ιξωδομειωτήρας. Ο λόγος η/E έχει διαστάσεις χρόνου.

Ο χαρακτηριστικός χρόνος $\tau_R = \eta/E$ καλείται *χρόνος καθυστέρησης (retardation time)* του στοιχείου Kelvin και η σημασία του είναι η εξής:

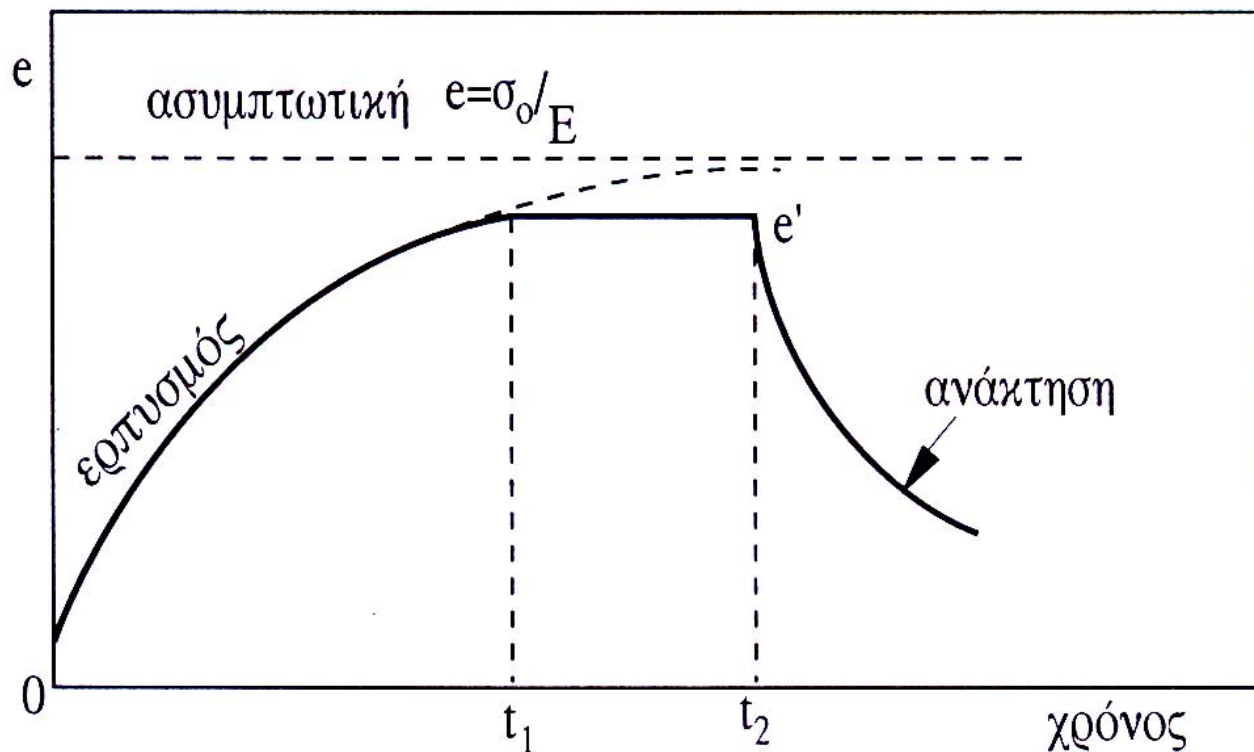
Από τη στιγμή της εφαρμογής της τάσης μέχρι το χρόνο τ_R το στοιχείο Kelvin έχει παραμορφωθεί κατά 63.21% σε σχέση με την ολική του παραμόρφωση σ/E . Στην περίπτωση της ανάκτησης ($\sigma=0$) η εξίσωση του μοντέλου γίνεται:

$$Ee + \eta\dot{e} = 0$$

Η διαφορική εξίσωση αυτή μπορεί να επιλυθεί χρησιμοποιώντας την οριακή συνθήκη ότι $e=e'$ τη στιγμή της αφαίρεσης της τάσης οπότε παίρνουμε:

$$e = e' e^{-\frac{E}{\eta}t}$$

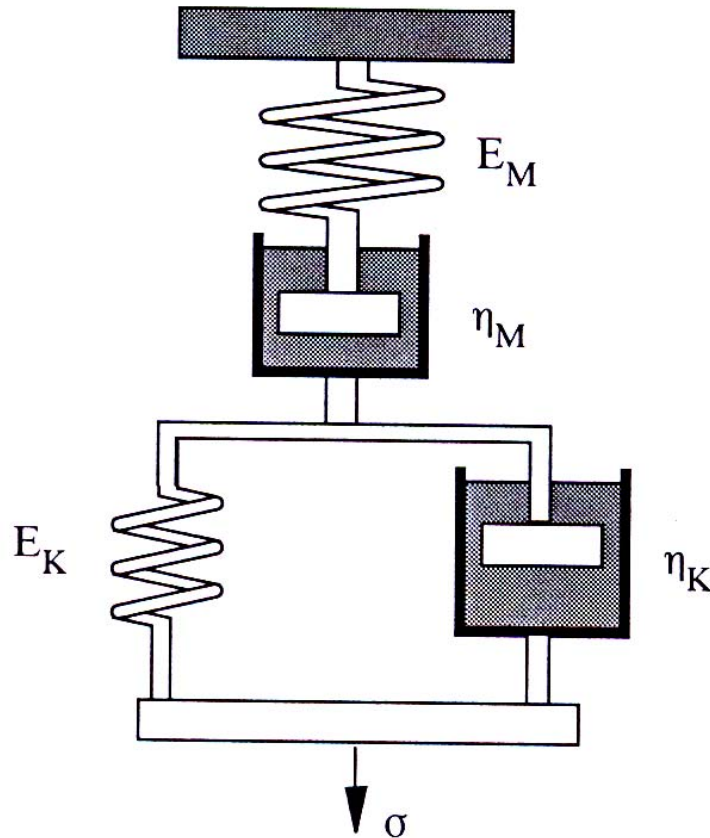
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Το μοντέλο Kelvin περιγράφει καλύτερα τον ερπυσμό σε σχέση με το μοντέλο Maxwell αλλά όχι όμως αρκετά ικανοποιητικά. Η καλύτερη περιγραφή του ερπυσμού απαιτεί προφανώς πολυπλοκότερα μοντέλα.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ένα απλό βήμα στην κατασκευή ενός καλύτερου μοντέλου είναι να συνδέσουμε σε σειρά τα μοντέλα Maxwell και Kelvin.



Στην περίπτωση αυτή η συνολική παραμόρφωση ισούται με το άθροισμα των παραμορφώσεων των δύο μοντέλων →

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

$$e = e_M + e_K = e_1 + e_2 + e_K$$

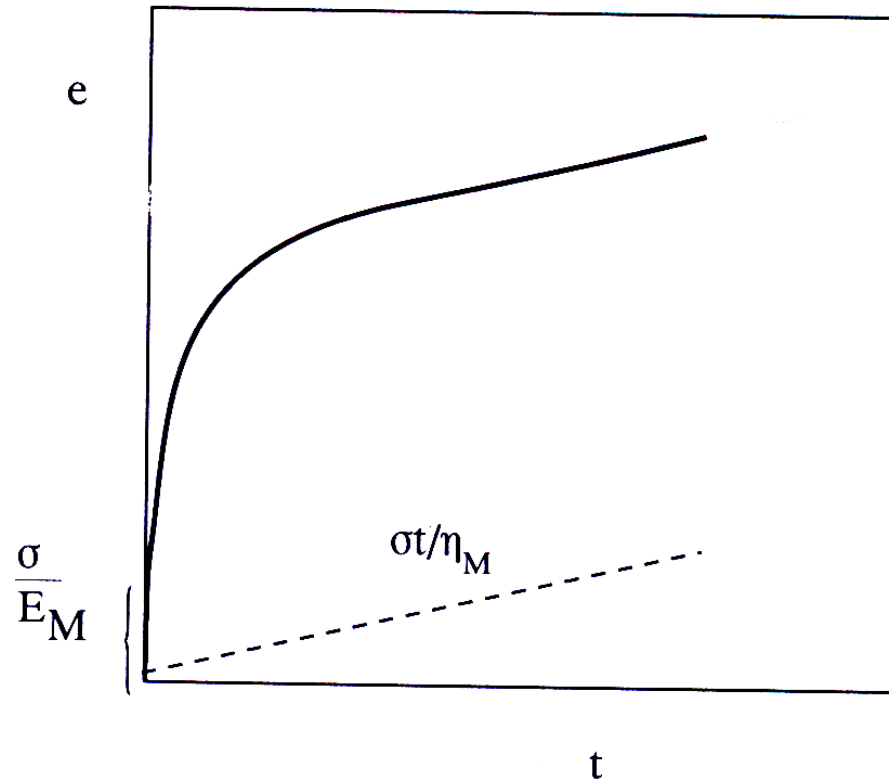
Με αντικατάσταση των εξισώσεων των δύο μοντέλων προκύπτει για την παραμόρφωση του σύνθετου μοντέλου:

$$e(t) = \frac{\sigma}{E_M} + \frac{\sigma}{\eta_M} t + \frac{\sigma}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{E_K t}{\eta_K}} \right)$$

$$\dot{e} = \frac{\sigma}{\eta_M} + \frac{\sigma}{\eta_K} e^{-\frac{E_K t}{\eta_K}}$$

Η εξίσωση της παραμόρφωσης παριστάνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί και η ομοιότητα της καμπύλης με τα πειραματικά δεδομένα είναι εμφανής. Η εστιγμένη γραμμή είναι η αναντίστροφη παραμόρφωση που οφείλεται στον ιξωδομειωτήρα.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Αν τη χρονική στιγμή t_1 αφαιρεθεί η τάση μέρος της παραμόρφωσης θα ανακτηθεί. Το σύνθετο μοντέλο προβλέπει για την ανάκτηση τα εξής:

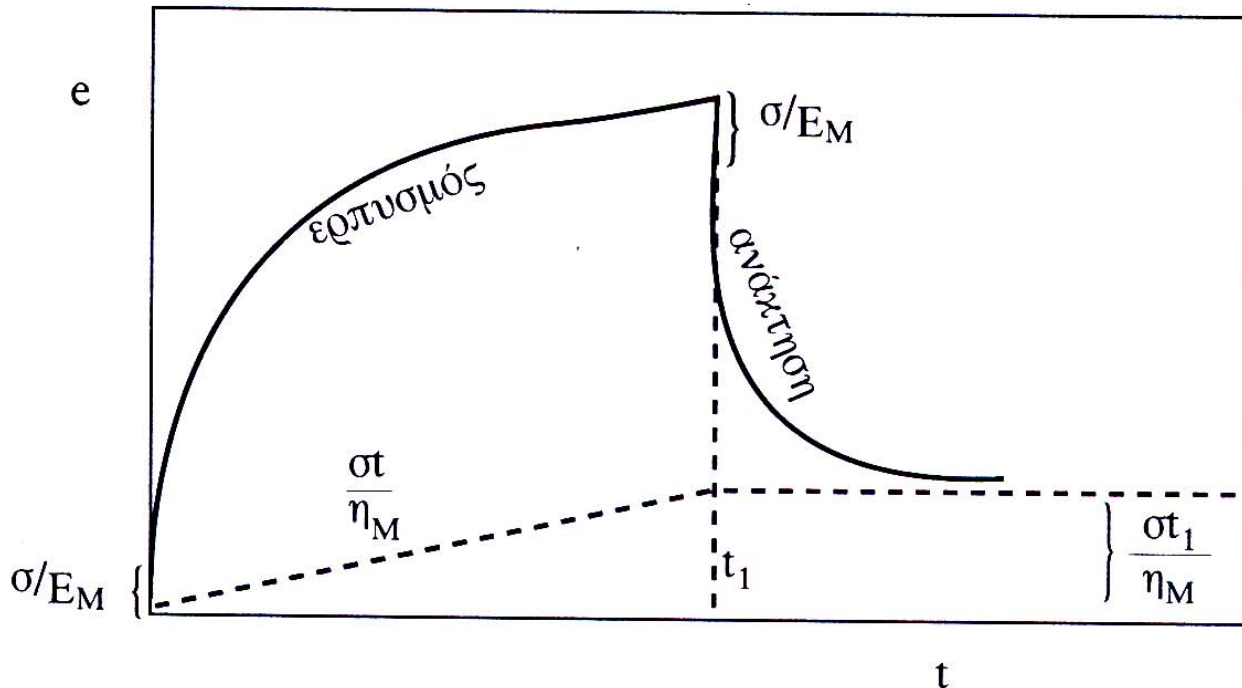
Το ελατήριο E_M θα συσπειρωθεί ακαριαία κατά σ/E_M . Το στερεό Kelvin θα υποστεί μία εκθετική ανάκτηση η οποία θα είναι:

$$e = e(t_1) e^{-\frac{E_K}{\eta_K}(t-t_1)} = e(t_1) e^{-\frac{t-t_1}{\tau_R}}$$

Ο ιξωδομειωτήρας όμως η_M θα έχει υποστεί αναντίστροφη παραμόρφωση ίση με $\sigma t_1/\eta_M$ η οποία δεν δύναται να ανακτηθεί. Οπότε η παραμόρφωση του σύνθετου μοντέλου για χρόνο $t > t_1$ (ανάκτηση) θα δίνεται από τη σχέση:

$$e(t) = \frac{\sigma t_1}{\eta_M} + \frac{\sigma}{E_K} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau_R}} \right) e^{-\frac{t-t_1}{\tau_R}}$$

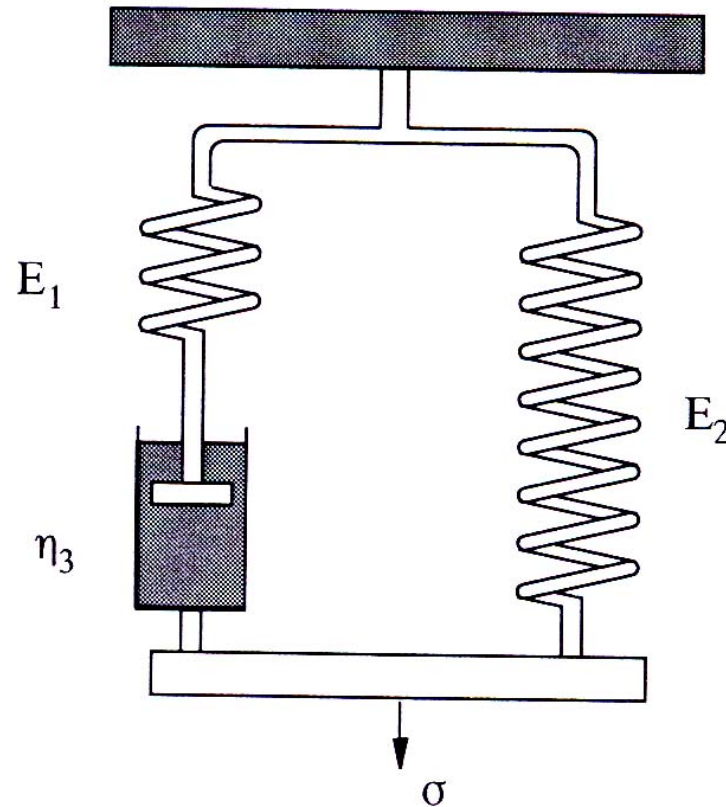
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Αν και το σύνθετο μοντέλο είναι ικανοποιητικό για την ποιοτική περιγραφή του ερπυσμού, παρουσιάζει το εξής πρόβλημα. Κανένα πραγματικό ιξωδοελαστικό υλικό δεν είναι τόσο απλό ώστε να παρουσιάζει ένα μόνο χρόνο καθυστέρησης, αντιθέτως τα πολυμερή εμφανίζουν ένα φάσμα χρόνων καθυστέρησης με συνέπεια ο ερπυσμός και η ανάκτηση να συντελούνται σε μακρές χρονικές περιόδους. Μπορεί να κανείς να προσθέσει και περισσότερα στοιχεία στο μοντέλο, η άλγεβρα όμως γίνεται σαφώς περιπλοκότερη.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το τελευταίο μοντέλο που θα μας απασχολήσει είναι το μοντέλο Zener. Πρόκειται για το συνδυασμό εν παραλλήλω ενός στοιχείου Maxwell και ενός ελατηρίου. Σε αντίθεση με το μοντέλο Maxwell που έχει χαρακτήρα ιξωδοελαστικού ρευστού, το μοντέλο Zener έχει χαρακτήρα περισσότερο στερεού, και είναι ευρέως γνωστό ως το πρότυπο γραμμικό στερεό.



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Στο μοντέλο ασκείται τάση σ , οπότε για τα επιμέρους στοιχεία έχουμε:

$$\sigma_1 = E_1 e_1$$

$$\sigma_2 = E_2 e_2$$

$$\sigma_3 = \eta_3 e_3'$$

Στην ισορροπία ισχύουν οι σχέσεις

$$\sigma_1 = \sigma_3$$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

Η συνολική παραμόρφωση του στερεού ισούται με την παραμόρφωση του ελατηρίου 2, ήτοι:

$$e = e_2 = e_1 + e_3$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Οπότε με διαφόριση λαμβάνουμε:

$$\dot{e}' = \dot{e}_1' + \dot{e}_3'$$

Διαφορίζοντας επίσης την εξίσωση τάσης λαμβάνουμε:

$$\sigma'_1 = \sigma' - \sigma'_2$$

Και

$$\sigma_3 = \sigma - \sigma_2$$

Με συνδυασμό όλων των εξισώσεων λαμβάνουμε:

$$\dot{e} = \frac{\dot{\sigma} - E_2 \dot{e}}{E_1} + \frac{\dot{\sigma} - E_2 \dot{e}}{\eta_3} \rightarrow$$

$$\eta_3 \dot{\sigma} + E_1 \sigma = \eta_3 (E_1)$$

Αυτή είναι η εξίσωση κίνησης του πρότυπου γραμμικού στερεού. Η εξίσωση μπορεί να γραφτεί με τη μορφή:

$$\alpha_1 \dot{\sigma} + \alpha_0 \sigma = b_1 \dot{e}' + b_0 e'$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η εξίσωση αυτή γενικεύεται στις σύγχρονες θεωρίες ιξωδοελαστικότητας ως εξής:

$$a_n \frac{\partial^n \sigma}{\partial t^n} + \frac{\partial^{n-1} \sigma}{\partial t^{n-1}} + \dots + a_0 \sigma = b_m \frac{\partial^m e}{\partial t^m} + \frac{\partial^{m-1} e}{\partial t^{m-1}} + \dots + b_0 e$$

Από άποψης μηχανικού μερικές φορές τα μοντέλα ιξωδοελαστικότητας είναι δύσχρηστα. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται εμπειρικές εξισώσεις και μία εκ των πλέον χρήσιμων για τον ερπυσμό είναι η εξίσωση του Nutting:

$$e(t) = K \sigma^n$$

Όπου n, K είναι σταθερές χαρακτηριστικές του υλικού και $0 \leq n \leq 1$.

Για την περίπτωση $n=0$ θα έχουμε τέλειο ελαστικό στερεό

Και για $n=1$ έχουμε ιξώδες ρευστό

Συνάγεται λοιπόν ότι η σταθερά n της εξίσωσης είναι ένα μέτρο της σχετικής σημασίας της ιξώδους και της ελαστικής συμπεριφοράς των υλικών.

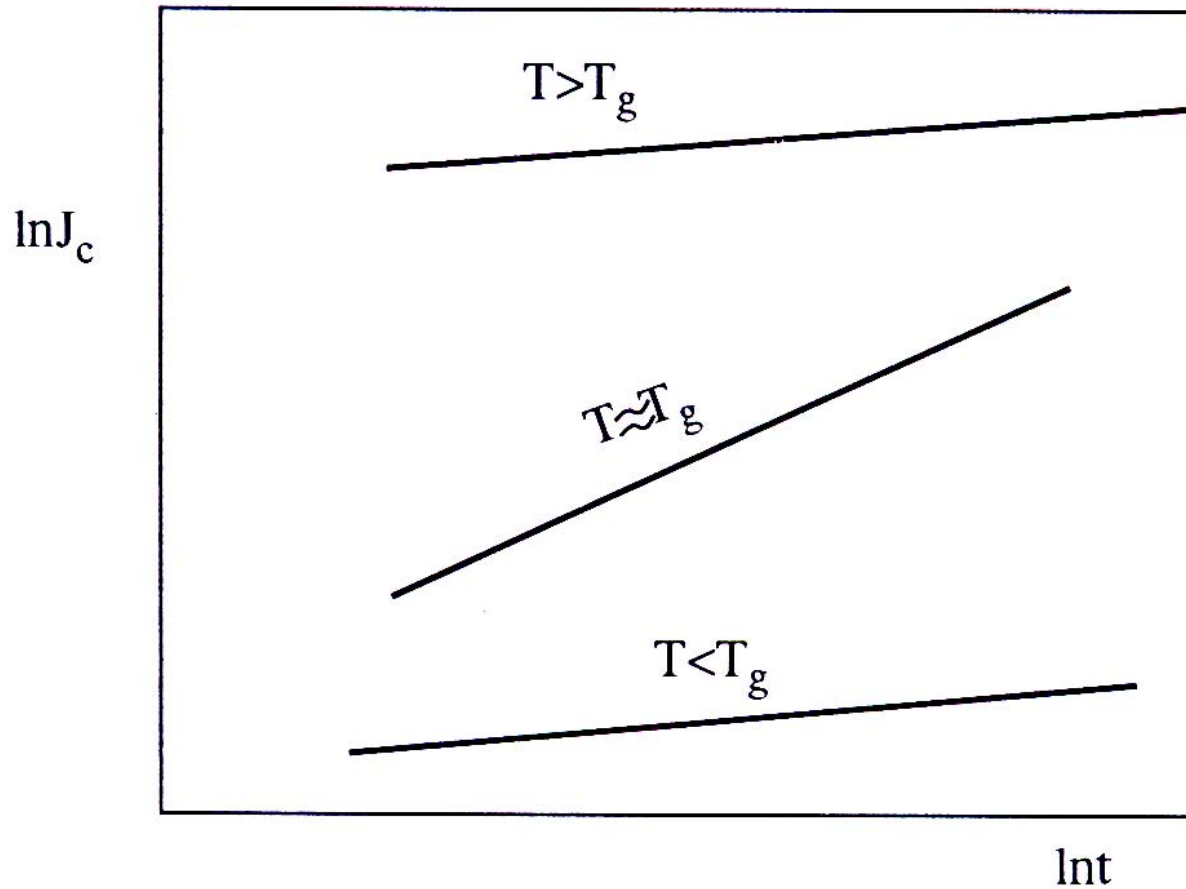
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Ο ερπυσμός όπως αναφέραμε είναι σημαντική ιδιότητα των υλικών. Επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το T_g , το μοριακό βάρος, η κρυσταλλικότητα και η παρουσία σταυροδεσμών.

Επίδραση του T_g .

Κάτω από το T_g δεν υπάρχει κίνηση των αλυσίδων οπότε το πολυμερές γίνεται δύσκαμπτο ελαστικό υλικό με υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Στην περιοχή αυτή ο ερπυσμός είναι ελάχιστος ακόμα και για μακρές χρονικές περιόδους άσκησης φορτίου. Για θερμοκρασίες κοντά στο T_g αλλά μικρότερες ο ερπυσμός αρχίζει να αυξάνει. Ακριβώς στην περιοχή του T_g ο ερπυσμός μεταβάλλεται σημαντικά και ο ρυθμός του γίνεται μέγιστος. Σε θερμοκρασίες πολύ πάνω από το T_g ο ερπυσμός αυξάνει σημαντικά, αλλά ο ρυθμός του ελαττώνεται .

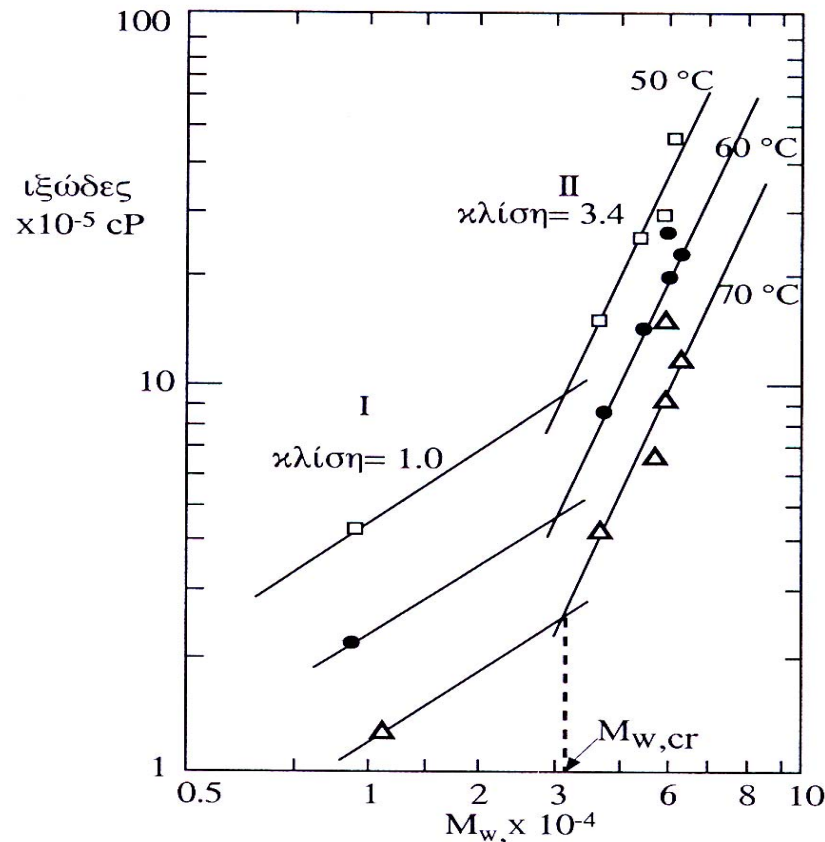
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Επίδραση του μοριακού βάρους.

Το μοριακό βάρος σε θερμοκρασίες κάτω του T_g δεν έχει ουσιαστική επίδραση στον ερπυσμό. Σε θερμοκρασίες άνω του T_g όμως υπάρχει σημαντικότερη επίδραση από το μοριακό βάρος M_w στον ερπυσμό. Ουσιαστικά η επίδραση είναι λόγω του ιξώδους, το οποίο όμως εξαρτάται άμεσα από το μοριακό βάρος.



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Για τις περιοχές I και II ισχύουν οι εξής εξισώσεις:

$$\ln \eta = \ln(k_1 M_w) \quad \text{περιοχή I}$$

$$\ln \eta = \ln(k_1 M_w^{3.4}) \quad \text{περιοχή II}$$

Το μοριακό βάρος $M_{w,cr}$ είναι το κρίσιμο μοριακό βάρος πάνω από το οποίο εμφανίζονται διαπλοκές στις αλυσίδες (chain entanglements) και οι οποίες δρουν ως φυσικοί προσωρινοί σταυροδεσμοί. Οι διαπλοκές αυτές έχουν άμεση και σημαντική επίδραση στη ροή του πολυμερούς και κατά συνέπεια και στον ερπυσμό. Επιπλέον αυτές οι διαπλοκές προσδίδουν ελαστικό χαρακτήρα στο πολυμερές. Η ανάκτηση θα αυξάνει όσο αυξάνει το μοριακό βάρος και συνεπώς και ο αριθμός των διαπλοκών.

Οι σταυροδεσμοί επίσης έχουν επίδραση στον ερπυσμό. Όσο αυξάνεται ο αριθμός τους τόσο εμποδίζεται η ολίσθηση των αλυσίδων μεταξύ τους και ο ερπυσμός μειώνεται. Ανάλογη επίδραση έχει και η παρουσία των κρυσταλλιτών, οι οποίοι δρουν ως σταυροδεσμοί.

Μια ακόμη σπουδαία κατηγορία παρεμπόδισης του ερπυσμού είναι τα νανοσωματίδια\τα οποία επίσης δρουν ως σταυροδεσμοί εφόσον η συμβατότητά τους με το πολυμερές είναι υψηλή. Επιπλέον τείνουν να αυξάνουν και το T_g .

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

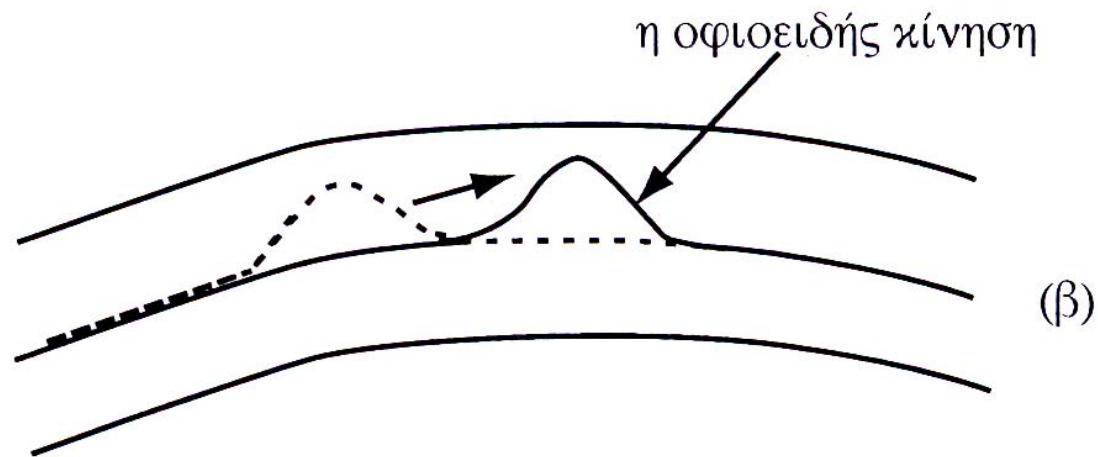
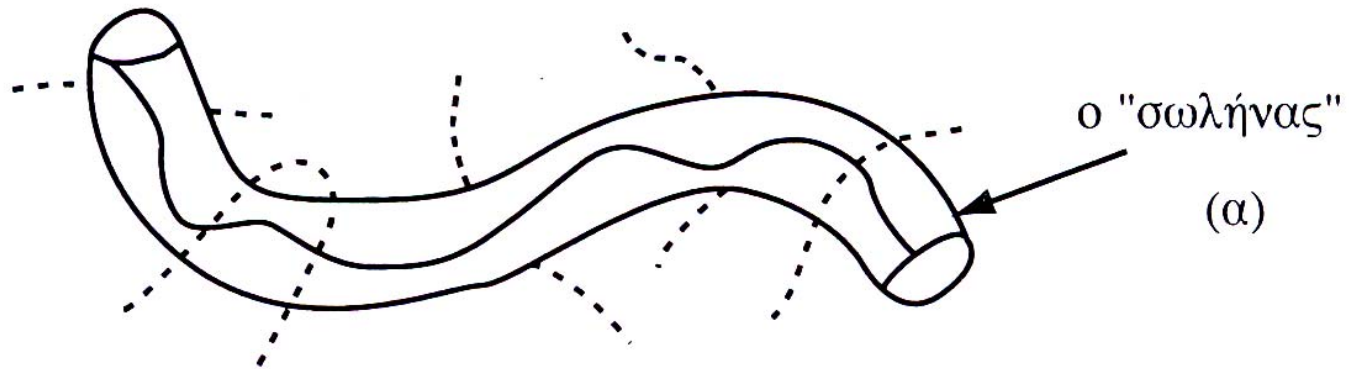
Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης (reptation model)

Ένα από τα σημαντικότερα μοντέλα εξήγησης της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι αυτό της οφιοειδούς κίνησης που εισήχθη από τον deGennes (Nobel φυσικής 1991). Το μοντέλο αυτό επεξηγεί μία σειρά από φαινόμενα που αφορούν τα πολυμερή όπως το ιξώδες, η μηχανική συμπεριφορά, ο χρόνος χαλάρωσης, κ.α.

Το μοντέλο είναι εξαιρετικά περίπλοκο και χρησιμοποιεί προχωρημένη ανάλυση στατιστικής μηχανικής, αλλά φαινομενολογικά η υπόθεσή του είναι εξής: Η αλυσίδα του πολυμερούς θεωρείται ότι εμπεριέχεται σε έναν υποθετικό σωλήνα ο οποίος είναι τοποθετημένος σε ένα τρισδιάστατο δίκτυο αποτελούμενο από άλλες αλυσίδες. Τα όρια του νοητού σωλήνα καθορίζονται από τα σημεία διαπλοκής κατά μήκος της αλυσίδας. Όλες οι αλυσίδες βρίσκονται σε κίνηση και το ίδιο ισχύει και για το νοητό σωλήνα.

Υπάρχουν δύο είδη κίνησης: 1. Μεταβολές της αλυσίδας εντός του νοητού σωλήνα της, και 2. Διαφυγή από το ελεύθερο άκρο του σωλήνα με μία κίνηση παρόμοια με αυτή του φιδιού.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης (reptation model)

Το βασικό ερώτημα που απαντά το μοντέλο είναι το πόσος χρόνος χρειάζεται για να διαφύγει μία πολυμερική αλυσίδα από τον αρχικό νοητό σωλήνα. Ο χρόνος αυτός τ είναι ένα είδος χρόνου χαλάρωσης καθώς το πολυμερές αποφεύγει μία σειρά από περιοριστικές διαπλοκές παρά το ότι τελικά καταλήγει σε μία άλλη ισοδύναμη σειρά διαπλοκών.

Θεωρώντας ότι ο αρχικός νοητός σωλήνας είναι ίσος με το αδιατάρακτο μήκος nl_0 της αλυσίδας με αριθμό τμημάτων n τότε ο χρόνος που απαιτείται για τη διαφυγή της αλυσίδας εκτός του σωλήνα είναι:

$$\tau = (nl_0)^2 / 2D_t$$

Όπου ο δείκτης t υποδεικνύει ότι πρόκειται για το συντελεστή διάχυσης εντός του σωλήνα. Η διάχυση εντός του σωλήνα είναι διαφορετική από τη διάχυση εκτός του σωλήνα η οποία είναι και πιο αργή και πιο δύσκολη.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Μοντέλο οφιοειδούς κίνησης (reptation model)

Η διαφυγή της αλυσίδας από το σωλήνα γίνεται με διαδοχική μετατόπιση και έξοδο των τμημάτων της. Δυνάμεθα να θεωρήσουμε ότι η απαιτούμενη δύναμη ασκείται κάθε φορά σε ένα τμήμα της αλυσίδας οπότε υπάρχει τριβή ανά τμήμα της αλυσίδας με συντελεστή τριβής ζ . Ο συνολικός συντελεστής τριβής θα είναι τότε $n\zeta$ οπότε τότε ισχύει:

$$\tau = (nl_0)^2 (n\zeta/2kT) = (l_0^2\zeta/2kT)n^3 = \tau_1 n^3$$

Ο συντελεστής τ_1 είναι ο χρόνος χαλάρωσης ενός τμήματος ($n=1$) της αλυσίδας. Αυτή η εξίσωση είναι και το βασικό αποτέλεσμα του μοντέλου οφιοειδούς κινήσεως και υποδηλοί ότι ο χρόνος χαλάρωσης είναι ανάλογος του κύβου του βαθμού πολυμερισμού (και ως εκ τούτου του μοριακού βάρους του πολυμερούς). Η μοριακή θεωρία του ιξώδους δηλοί ότι ο χρόνος χαλάρωσης είναι ανάλογος του ιξώδους του πολυμερούς, οπότε συνάγεται ότι το ιξώδες είναι συνάρτηση του κύβου του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Η ασυμφωνία με τον εκθέτη 3.4 είναι θέμα πειραματικών αποτελεσμάτων, και πιο προσεκτικά πειράματα έχουν δείξει συσχετίσεις με εκθέτη 3.1.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η αρχή της επαλληλίας του Boltzmann

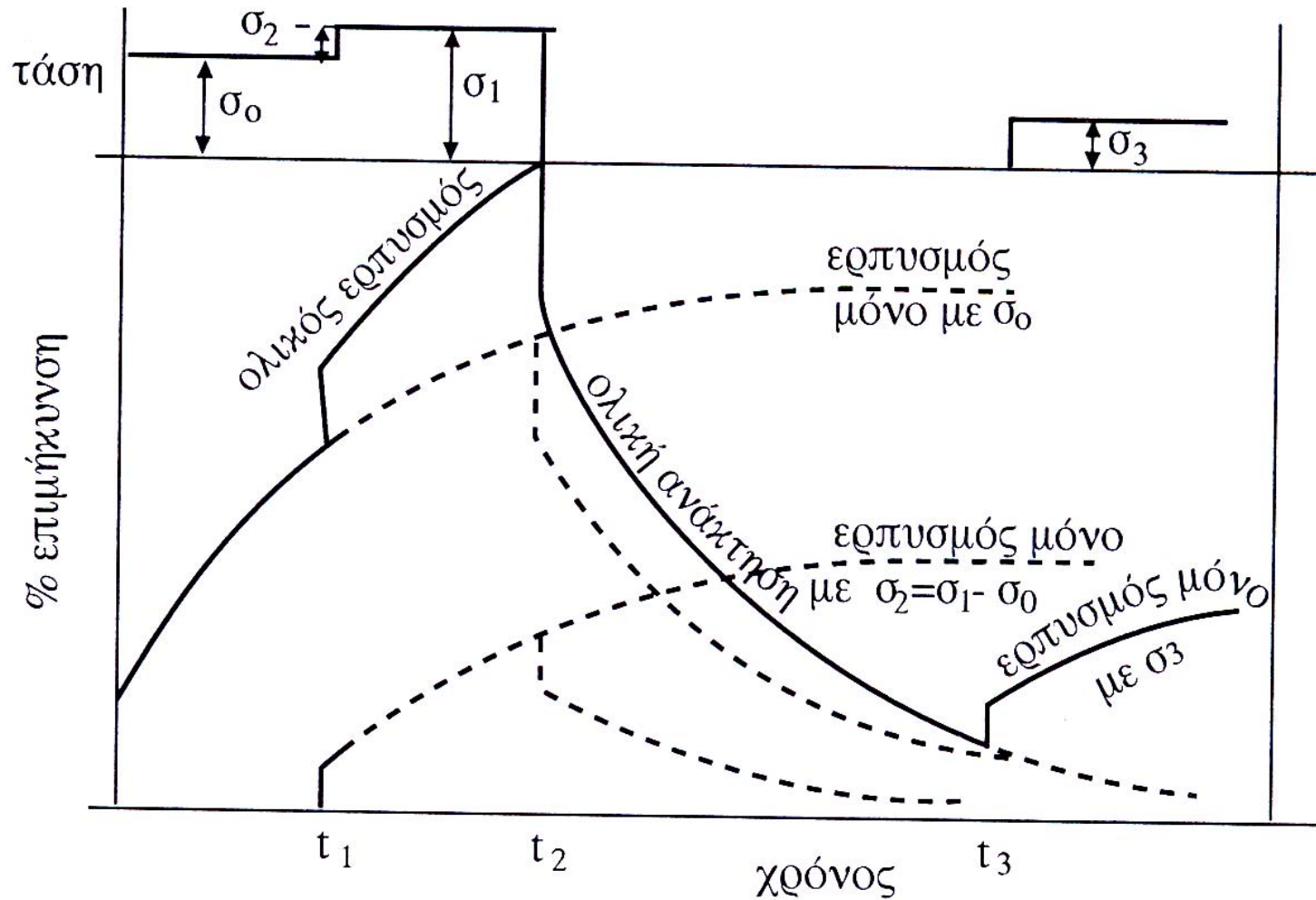
Σε μία δοκιμή ερπυσμού πολλές φορές είναι δυνατόν να αλλάξει η αρχική τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης. Η ερώτηση που μας απασχολεί είναι κατά πόσο είναι δυνατόν να προβλεφθεί η καμπύλη ερπυσμού μετά από μια τέτοια αλλαγή τάσης.

Σχεδόν στο σύνολο των πολυμερών ισχύει ένας απλός νόμος που καλείται ως *Αρχή της Επαλληλίας του Boltzmann*. Η αρχή εδράζεται σε δύο θεμελιώδεις υποθέσεις:

1. Η ενδοτικότητα του ερπυσμού είναι ανεξάρτητη από την τάση
2. Ο ερπυσμός, ο οφειλόμενος σε ένα φορτίο είναι ανεξάρτητος από τον ερπυσμό που οφείλεται σε τυχόν προηγούμενα φορτία.

Με βάση την αρχή της επαλληλίας προκύπτει ότι μία πολύπλοκη ιστορία φόρτισης ασκεί αθροιστική παραμόρφωση στο πολυμερές ανάλογη του καθενός φορτίου ξεχωριστά.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Μαθηματικά ο ερπυσμός που προκύπτει από μία σειρά αλλαγών φορτίων δίνεται ως εξής:

$$e(t) = \sigma_0 J(t) + (\sigma_1 - \sigma_0) J(t - t_1) + \dots + (\sigma_i - \sigma_{i-1}) J(t - t_i)$$

Το συνεχές ανάλογο της παραπάνω σχέσης (συνεχής μεταβολή της τάσης) είναι:

$$e(t) = \int_{\sigma=-\infty}^{\sigma(t)} J(t - t') d\sigma(t') = \int_{-\infty}^t J(t - t') \frac{d\sigma(t')}{dt'} dt'$$

Η ενδοτικότητα ερπυσμού $J(t-t')$ ονομάζεται και συνάρτηση ερπυσμού και είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Όταν έχουμε συνεχής φόρτιση πρώτα υπολογίζουμε την κλίση της τάσης $d\sigma/dt$ και στη συνέχεια εκτελούμε την ολοκλήρωση στην εξίσωση.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Χαλάρωση τάσης

Στην περίπτωση της χαλάρωσης τάσης εφαρμόζεται στιγμιαία μία ορισμένη παραμόρφωση και μετράται η μεταβολή της τάσης με το χρόνο που απαιτείται για να διατηρηθεί η παραμόρφωση. Στα ιξωδοελαστικά υλικά παρατηρείται μία βαθμιαία μείωση της τάσης με το χρόνο.

Στα γραμμικά άμορφα πολυμερή σε υψηλές θερμοκρασίες η τάση μπορεί να χαλαρώνει με το χρόνο ακόμα και σε μηδενικές τιμές.

Η περιγραφή του φαινομένου γίνεται με χρήση ιξωδοελαστικών μοντέλων κατά τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται ο ερπυσμός.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Το πρώτο μοντέλο που χρησιμοποιείται είναι αυτό του Maxwell. Όπως δείχθηκε προηγούμενα η εξίσωση περιγραφής του μοντέλου είναι:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma$$

Αφού στη δοκιμή χαλάρωσης τάσης η παραμόρφωση κρατείται σταθερή η εξίσωση γίνεται:

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta} \sigma = 0 \Rightarrow$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} dt$$

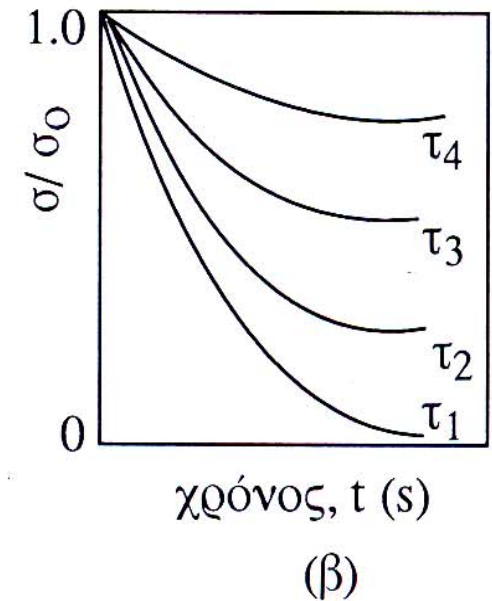
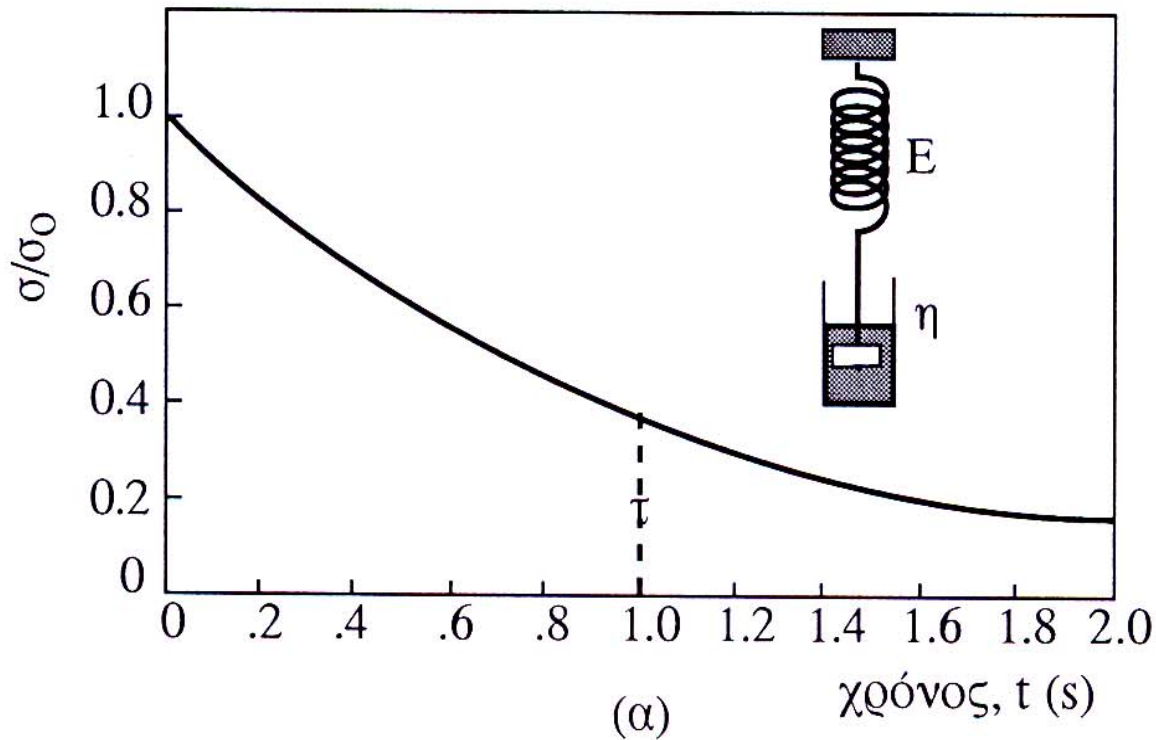
Χρησιμοποιώντας την οριακή συνθήκη $\sigma = \sigma_0$ για $t = 0$ η εξίσωση είναι μία απλή διαφορική με λύση

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

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Όπου $\tau = E/\eta$ ο χρόνος χαλάρωσης. Για $t = \tau$ η τάση έχει μειωθεί σε 36.8% της αρχικής της τιμής.

Η καμπύλη της τάσης για το στοιχείο Maxwell δίνεται κατωτέρω



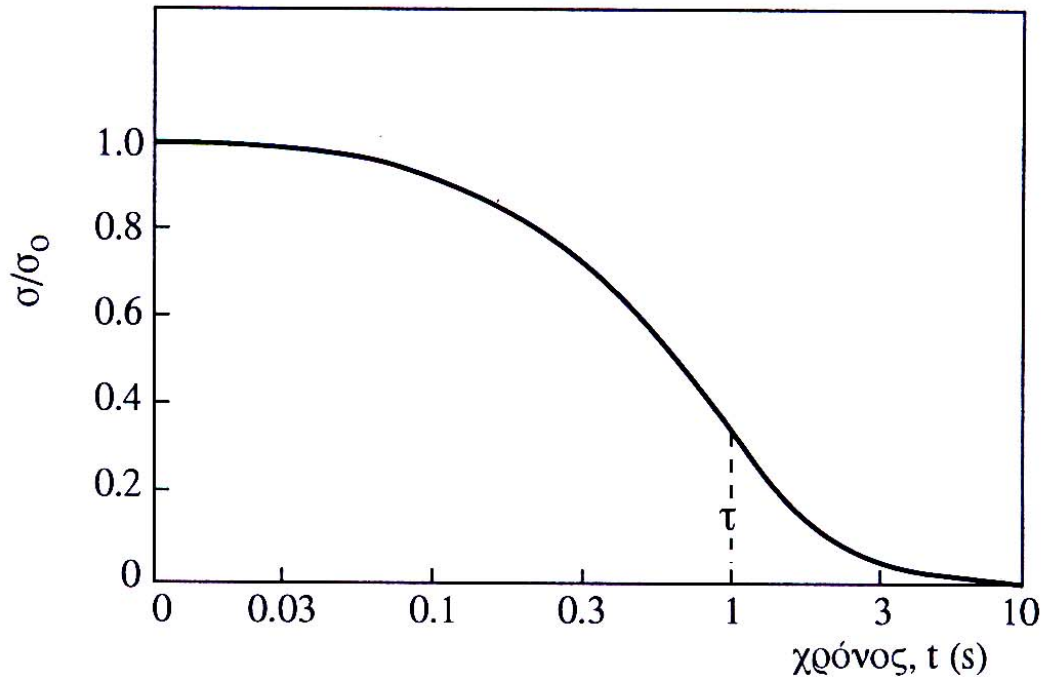
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Αρχικά όλη η παραμόρφωση οφείλεται στο ελατήριο. Με την πάροδο του χρόνου ο ιξωδομειωτήρας παραμορφώνεται ενώ το ελατήριο χαλαρώνει ανακτώντας την παραμόρφωσή του. Στο τέλος όλη η παραμόρφωση μεταφέρεται στον ιξωδομειωτήρα.

Όσο πιο μικρός είναι ο χρόνος χαλάρωσης τόσο ταχύτερη είναι η χαλάρωση τάσης (με άλλα λόγια το υλικό έχει εντονότερο χαρακτήρα ρευστού. Για το μοντέλο Maxwell η καμπύλη χαλάρωσης τάσης είναι ανεξάρτητη της παραμόρφωσης. Το μέτρο ελαστικότητας (μέτρο χαλάρωσης) μεταβάλεται και αυτό με το χρόνο και δίδεται από την εξίσωση:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{e} = \frac{\sigma_o}{e} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

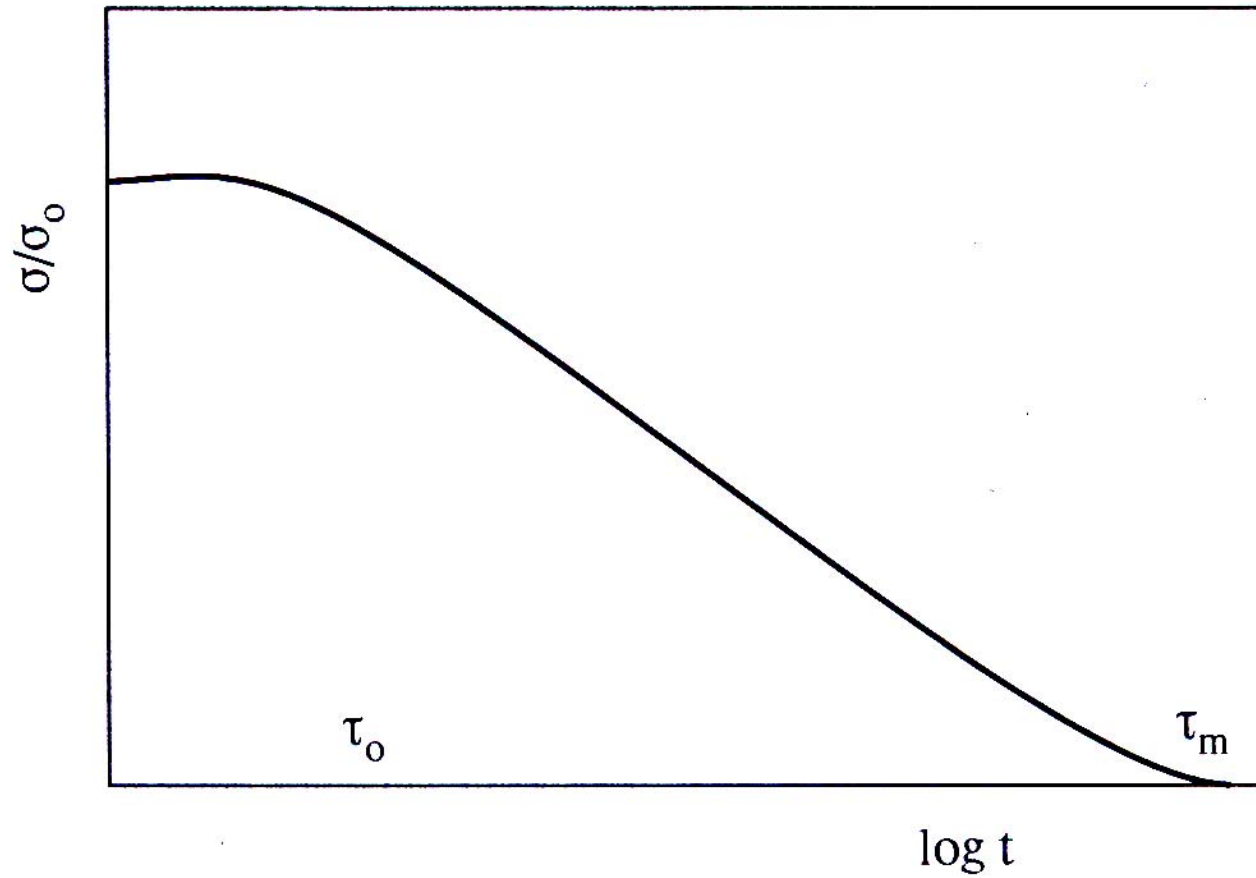
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



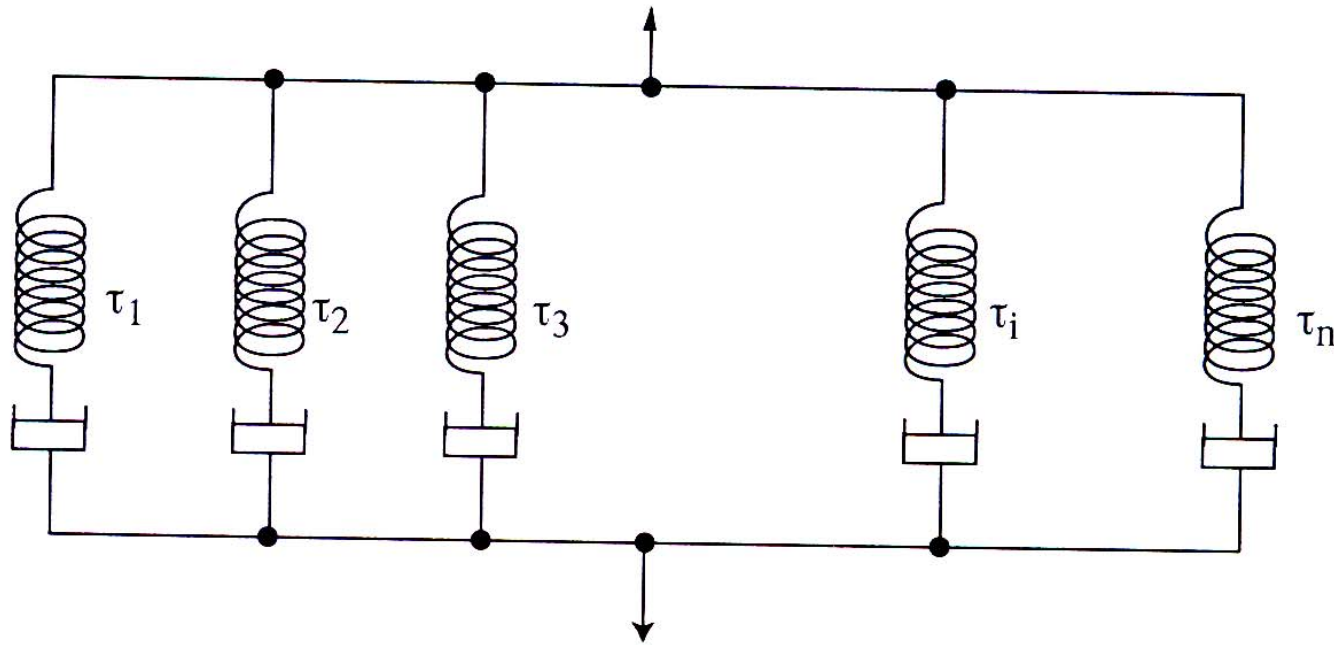
Όπως φαίνεται από το σχήμα η χαλάρωση τάσης λαμβάνει χώρα σε μία χρονική περιοχή γύρω από το χρόνο χαλάρωσης τ .

Το μοντέλο Maxwell περιγράφει σχετικώς ικανοποιητικά το φαινόμενο της χαλάρωσης τάσης. Η πλειονότητα των πολυμερών όμως έχουν περισσότερους χρόνους χαλάρωσης του ενός που καλύπτουν μία ευρεία περιοχή στον άξονα $\log(t)$.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Για να εισάγουμε περισσότερους του ενός χρόνους χαλάρωσης μπορούμε να συνδυάσουμε πολλά μοντέλα Maxwell εν παραλλήλω. Σε μία τέτοια περίπτωση θα ισχύει:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) + \dots + \sigma_i(t)$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Και για το μέτρο χαλάρωσης αντίστοιχα θα ισχύει:

$$E_r(t) = \sigma(t)/\epsilon = \sum_i (E_i e^{-t/\tau_i})$$

Το συνεχές ανάλογο της σχέσης για απειρία χρόνων χαλάρωσης θα δίνεται τότε από:

$$E_r(t) = \int E(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau + E_\infty \quad \Leftrightarrow$$

$$E_r(t) = \int_{\ln \tau = -\infty}^{\infty} H(\ln \tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau + E_\infty$$

Όπου E_∞ το μέτρο ελαστικότητας στην ισορροπία ($t \rightarrow \infty$) και $H(\ln \tau) = \tau E(\tau)$ η συνάρτηση κατανομής χρόνων χαλάρωσης, η οποία είναι γνωστή για πολλά πολυμερή. Αναλόγως με τη μορφή της η ολοκλήρωση γίνεται είτε αριθμητικά είτε αναλυτικά.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Σε αντίθεση με τη θεωρία του συνεχούς μέσου, η μοριακή θεωρία της ιξωδοελαστικότητας προβλέπει ένα φάσμα διακεκριμένων χρόνων χαλάρωσης αντί μιας συνεχής κατανομής. Σε κάθε τύπο θερμικής κίνησης των τμημάτων των μακρομορίων αντιστοιχεί ένας χρόνος χαλάρωσης. Ισχύει η σχέση:

$$\tau_i = 6\eta M / \rho R T \pi^2 i^2, \quad i=1,2,\dots, N/5$$

Με **N**: ο αριθμός των τμημάτων της αλυσίδας
η: το ιξώδες στο όριο του μηδενικού ρυθμού διάτμησης
M: το μοριακό βάρος του πολυμερούς
ρ: η πυκνότητα του πολυμερούς

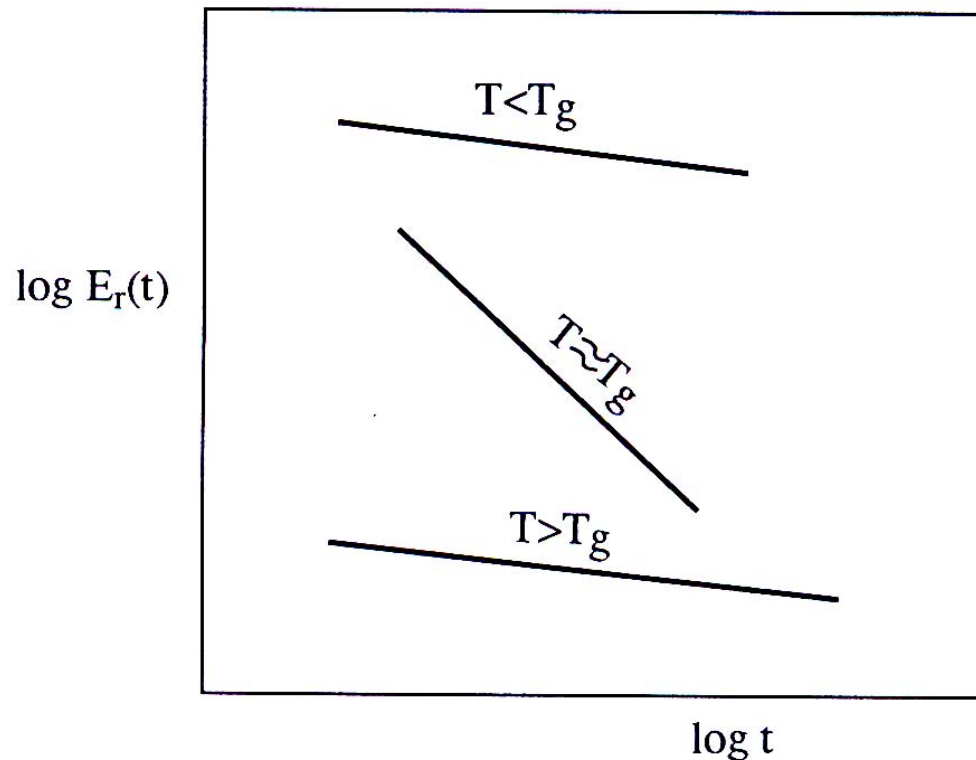
Για τη χαλάρωση τάσης ισχύει η προσεγγιστική σχέση:

$$\sigma_r(t) \cong \frac{5\sigma_o}{N} \sum_{i=1}^{N/5} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \cong \frac{5\sigma_o}{N} \sum_{i=1}^{N/5} e^{-\frac{t i^2}{\tau_1}}$$

Με $\sigma_o = \sigma(t=0)$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η χαλάρωση τάσης επηρεάζεται πολύ από τη θερμοκρασία και ειδικά στην περιοχή κοντά στο T_g . Για θερμοκρασίες κάτω από το T_g η χαλάρωση τάσης είναι εξαιρετικά αργή αφού το υλικό είναι ελαστικό. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το T_g ο ρυθμός χαλάρωσης είναι επίσης μικρός. Η δραματική αύξηση του ρυθμού χαλάρωσης λαμβάνει χώρα κοντά στο T_g .



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Η χαλάρωση τάσης επηρεάζεται επίσης και από το μοριακό βάρος ειδικά σε θερμοκρασίες άνω του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως. Όσο μεγαλύτερο το μοριακό βάρος τόσο περισσότερο καθυστερεί η χαλάρωση τάσης και τόσο μεγαλύτερο είναι το μέτρο E_r για δεδομένη χρονική διάρκεια δοκιμής. Σημαντικό ρόλο παίζουν και οι διαπλοκές των αλυσίδων οι οποίες είναι ανάλογες του μοριακού βάρους.

Η παρουσία σταυροδεσμών επίσης αυξάνει την αντίσταση στη χαλάρωση. Το ίδιο συμβαίνει και για την παρουσία κρυσταλλιτών.

Για μικρές παραμορφώσεις το μέτρο χαλάρωσης είναι ανεξάρτητο της παραμόρφωσης αλλά αυτό δεν συμβαίνει για μεγάλες παραμορφώσεις. Σε τέτοια περίπτωση η χαλάρωση τάσης εξαρτάται με έναν αρκετά περίπλοκο τρόπο από την παραμόρφωση.

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Όπως και στον ερπυσμό έτσι και στη χαλάρωση τάσης ισχύει η αρχή της επαλληλίας. Στην προκειμένη περίπτωση για κάθε δεδομένη παραμόρφωση προκύπτει η ανάλογη χαλάρωση τάσης και για μία πολύπλοκη ιστορία παραμόρφωσης του δοκιμίου η συνολική χαλάρωση τάσης προκύπτει αθροιστικά.

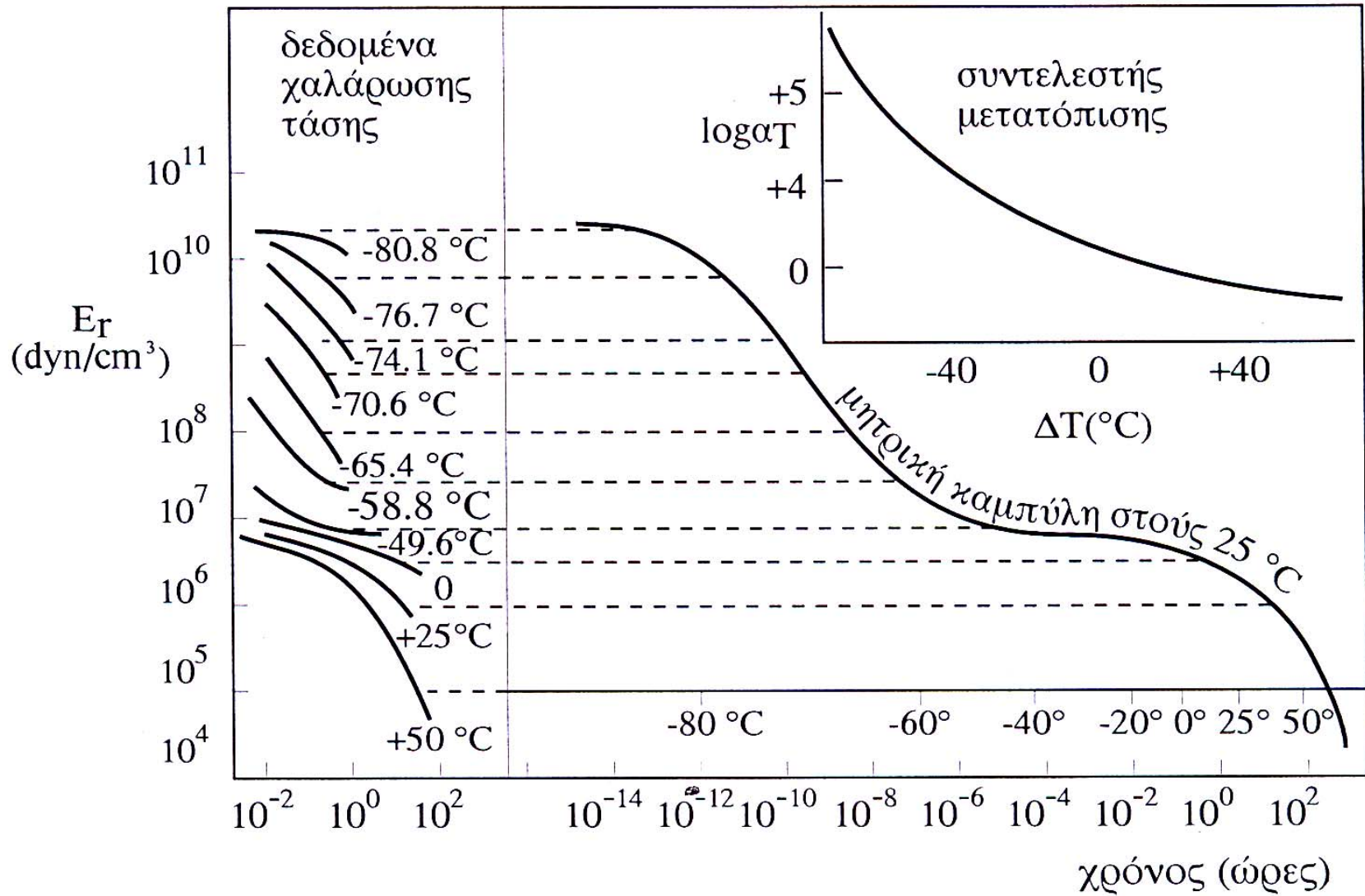
Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας.

Μία πολύ βασική αρχή που ισχύει στα πολυμερή είναι η ισοδυναμία μεταξύ χρόνου και θερμοκρασίας. Ουσιαστικά η αρχή αυτή δηλώνει ότι τα πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μία θερμοκρασία μπορούν να συμπέσουν με τα πειραματικά δεδομένα σε μία άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών. Λόγω αυτής της παρατήρησης είναι δυνατόν να μεταφερθούν τα πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης μιας σειράς θερμοκρασιών σε μία μοναδική καμπύλη που να καλύπτει μία ευρεία περιοχή χρόνου και σε μία θερμοκρασία αναφοράς.

Η διαδικασία συνίσταται στη μετατόπιση καμπυλών χαλάρωσης τάσης κατά μήκος του $\log t$ μέχρις ότου να συμπέσουν και να σχηματιστεί μία και μοναδική συνεχής καμπύλη που καλείται *μητρική καμπύλη* (mastercurve).

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών



Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Προτού λάβει χώρα η μετατόπιση των καμπυλών θα πρέπει αυτές να διορθωθούν ως προς τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Αυτό γίνεται ως εξής: Μια θερμοκρασία $T_0(K)$ εκλέγεται ως θερμοκρασία αναφοράς με την αντίστοιχη πυκνότητα του πολυμερούς στη θερμοκρασία αυτή να είναι ρ_0 . Τη διορθωμένη καμπύλη στην θερμοκρασία T την παίρνουμε από την εξίσωση:

$$E_r(t)_{\text{διορθωμένο}} = (T_0 \rho_0 / T \rho) E_r(t)_{\text{πειραματικό}}$$

Οι διορθωμένες καμπύλες μετατοπίζονται, μία κάθε φορά, σε σχέση με την καμπύλη αναφοράς στη θερμοκρασία T_0 κατά ένα διάστημα $\log t - \log t_0 = \log a_t$ έτσι ώστε τα τμήματά τους να συμπέσουν και να σχηματίσουν την μητρική καμπύλη. Ο παράγοντας $a_t = t / t_0$ ονομάζεται παράγοντας μετατόπισης (shift factor). Μία μετατόπιση θεωρείται θετική όταν η καμπύλη μετατοπίζεται σε μικρότερους χρόνους.

Οι Williams, Landel και Ferry όρισαν τον παράγοντα μετατόπισης ως το λόγο των χρόνων χαλάρωσης στη θερμοκρασία T προς τους αντίστοιχους χρόνους χαλάρωσης στη θερμοκρασία αναφοράς T_0 . Αυτό συνεπάγεται ότι

$$a_t = \tau(T) / \tau(T_0) = [\eta(T) / \eta(T_0)] * [T_0 \rho_0 / T \rho] \approx \eta(T) / \eta(T_0)$$

Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών

Αν η θερμοκρασία αναφοράς που επιλεγεί είναι αυτή της υαλώδους μεταπτώσεως τότε ο συντελεστής a_T θα δίνεται από την εξίσωση Williams-Landel-Ferry:

$$\log a_T = \log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{-17.44(T - T_g)}{51.60 + (T - T_g)}$$

Με βάση την αρχή ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας και τη χρήση της μητρικής καμπύλης μπορούμε να προσδιορίσουμε τη συμπεριφορά υλικών σε χρόνους που δεν είναι εφικτό να γίνουν πειράματα, ή σε θερμοκρασίες πολύ διαφορετικές από τη θερμοκρασία των δοκιμών του υλικού.