

Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αιγαίου**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ & ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ & ΑΘΛΗΤΙΣΜΟΥ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

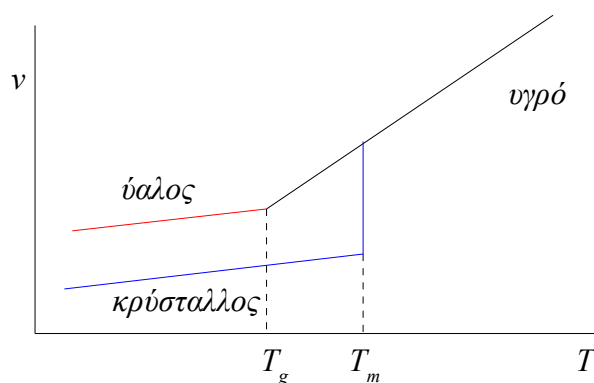


Ελαστομερή και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Βάσει της ισχύος του δεσμού (ακαμψίας δεσμού, S_0) και της στοίβαξης των ατόμων (διαπλεγματική απόσταση, r_0) προκύπτει ότι το ασθενέστερο στερεό (αυτό που η ακαμψία του οφείλεται σε ασθενείς δεσμούς και έχει ανοιχτή δομή – πολυμερές) πρέπει να έχει μέτρο ελαστικότητας μεγαλύτερο από 2 GPa [$E = S_0/r_0 = (0.5 \text{ N/m}) / (2.5 \text{ \AA}) = 2 \text{ GPa}$]. Τα ελαστομερή παρουσιάζουν μέτρα ελαστικότητας της τάξης του 10^{-2} GPa. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ασθενείς δεσμοί που στα πολυμερή είναι υπεύθυνοι για την ακαμψία του υλικού, στα ελαστομερή είναι “λιωμένοι”. Οι πολυμερικές αλυσίδες είναι ελεύθερες να ολισθαίνουν η μία ως προς την άλλη και το υλικό θα ήταν ουσιαστικά ένα ιξώδες υγρό εάν δεν υπήρχαν δεσμοί διασταύρωσης, σταθεροί ομοιοπολικοί δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων.

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Καθώς ψύχεται ένα πολυμερές από την υγρή κατάσταση μπορεί να ακολουθήσει δύο ακραίες συμπεριφορές: να κρυσταλλωθεί στην θερμοκρασία (σημείο) τήξης, T_m , ή να συνεχίσει να ψύχεται σε υγρή κατάσταση έως την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , όπου οι αλυσίδες “παγώνουν” στην διαμόρφωση (σχήμα) που είχαν στο υγρό. (Υπάρχει και ενδιάμεση κατάσταση, όπου ένα μέρος του υλικού κρυσταλλώνεται σε T_m και το υπόλοιπο στερεοποιείται σε T_g .) Η συμπεριφορά αυτή γίνεται φανερή αν εξετάσουμε την μεταβολή του ειδικού όγκου (το αντίστροφο της πυκνότητας), v , συναρτήσει της θερμοκρασίας, T .



Εφόσον το πολυμερές ψυχθεί αρκετά αργά¹, ώστε οι αλυσίδες να καταφέρουν να διπλωθούν σε περιοδικά επαναλαμβανόμενη δομή, στο διάγραμμα εμφανίζεται ασυνέχεια στο T_m που αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του υλικού. Αν όμως το πολυμερές ψυχθεί πολύ γρήγορα το πολυμερές παραμένει σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του T_m και η καμπύλη αλλάζει κλίση (που αντιστοιχεί στον ρυθμό μεταβολής του ειδικού όγκου του στερεού) σε θερμοκρασία T_g . Η διαμόρφωση των αλυσιδών σε στερεά κατάσταση είναι πανομοιότυπη με αυτήν που είχαν στο τήγμα με την διαφορά ότι αυτή η διαμόρφωση είναι πλέον στατική (ή αλλάζει πολύ δύσκολα – αργά). Με άλλα λόγια, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να θεωρηθεί ως η θερμοκρασία όπου “λιώνουν” οι ασθενείς δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων.

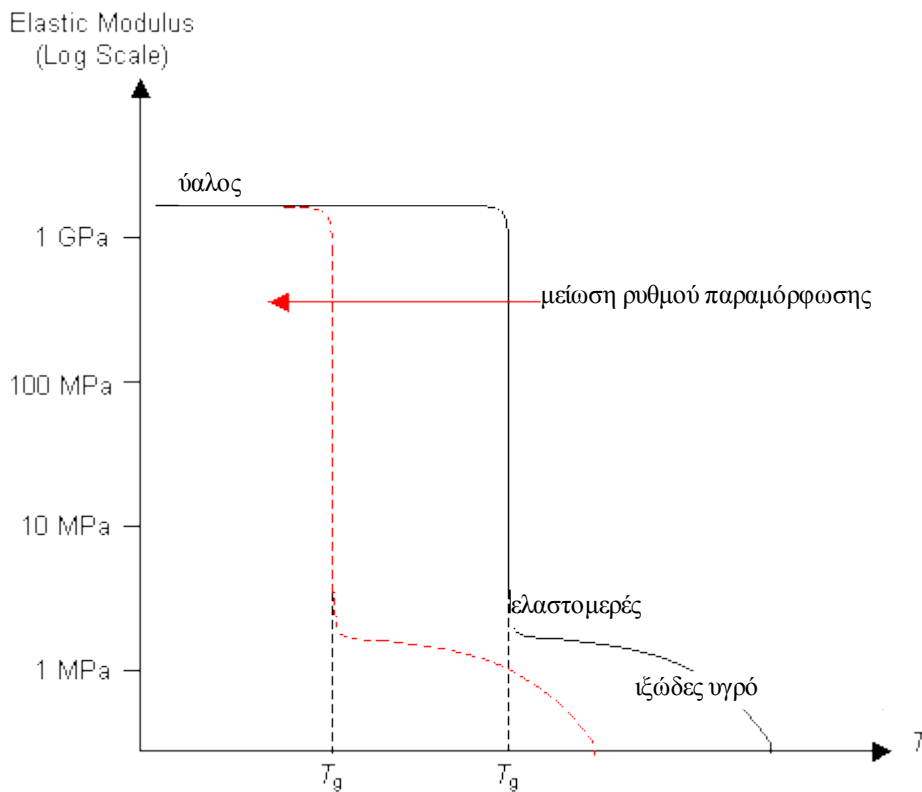
Ελαστομερή

Τα ελαστομερή είναι άμορφα πολυμερή τα οποία σε συνήθεις θερμοκρασίες βρίσκονται πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Εντούτοις, παραμένουν στερεά εξαιτίας (αραιών²) δεσμών διασταύρωσης (ισχυροί ομοιοπολικοί) μεταξύ των αλυσίδων. Ακριβώς επειδή οι ασθενείς δεσμοί (οι οποίοι κάτω από το T_g είναι πάρα πολύ πυκνοί) είναι “λιωμένοι”, οι αλυσίδες είναι σχετικά ελεύθερες να ολισθήσουν υπό την επίδραση εφαρμοζόμενης τάσης και το υλικό παραμορφώνεται πολύ εύκολα (έχει πολύ χαμηλό μέτρο ελαστικότητας). Η δύναμη επαναφοράς είναι *εντροπική*: όταν απομακρύνουμε τα άκρα μιας πολυμερικής αλυσίδας ο αριθμός διαμορφώσεων στις οποίες μπορεί να αναπτυχθεί μειώνονται. Για να μεγιστοποιήσει την εντροπία³ της η αλυσίδα θέλει να “μαζέψει” - οι πολυμερικές αλυσίδες στα ελαστομερή είναι *εντροπικά ελατήρια*.

-
- 1 Εδώ οι έννοιες αργά και γρήγορα είναι σχετικές ως προς την αρχιτεκτονική των μακρομορίων. Το πιο απλό από τα πολυμερή, το πολυαιθυλένιο, κρυσταλλώνεται σε συνήθεις ρυθμούς ψύξης. Το ατακτικό πολυπροπυλένιο, που είναι λίγο πιο πολύπλοκο, δεν κρυσταλλώνεται. Όσο πιο πολύπλοκη η δομική μονάδα της αλυσίδας τόσο πιο αργούς ρυθμούς απαιτεί για να επιτευχθεί κρυστάλλωση (κάποια πρακτικά δεν κρυσταλλώνονται).
 - 2 Η πυκνότητα των δεσμών διασταύρωσης κατά μήκος της αλυσίδας είναι το κριτήριο διάκρισης ελαστομερών και θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.
 - 3 Εντροπία είναι το μέτρο της αταξίας. Η συνεισφορά της εντροπίας στην ολική ενέργεια αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τον λόγο αυτό τα λάστιχα γίνονται περισσότερο άκαμπτα σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η ελαστική συμπεριφορά των άμορφων πολυμερών μεταβάλλεται με την θερμοκρασία. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του T_g τα άμορφα πολυμερή είναι γυαλιά – σχετικά άκαμπτα και ψαθυρά στερεά. Στην περιοχή γύρω από το T_g παρουσιάζουν “λαστιχένια” ή “δερμάτινη” συμπεριφορά, και σε υψηλότερες θερμοκρασίες ρέουν ως παχύρευστα υγρά.

Η ελαστικές ιδιότητες των πολυμερών είναι συνάρτηση του χρόνου⁴ και η παραπάνω συμπεριφορά μεταβάλλεται με τον ρυθμό παραμόρφωσης, $\dot{\epsilon}$. Όσο μειώνεται το $\dot{\epsilon}$ η καμπύλη μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, δηλ., μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.



⁴ Σε μεταγενέστερη ενότητα (ερπυσμός) εξετάζεται η ισοδυναμία θερμοκρασίας – χρόνου στην επίδραση στις ελαστικές ιδιότητες.