

***Άμορφα Πολυμερή
Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης***

Κινητικότητα πολυμερικών αλυσίδων

Οι ουσίες μικρού μοριακού βάρους μπορούν να βρεθούν στη συμπυκνωμένη φάση σε δύο πιθανές καταστάσεις:

- α) **τη στερεά**, όπου παρατηρείται οργάνωση σε εκτεταμένη περιοχή (**long range order**) και η κίνηση Brown των μορίων είναι παρεμποδισμένη και
- β) **την υγρή**, όπου η κίνηση Brown είναι ιδιαίτερα έντονη και έχει ως αποτέλεσμα να μην εμφανίζεται στο δείγμα οργάνωση.

Κινητικότητα πολυμερικών αλυσίδων

- **Τμηματικές κινήσεις (segmental motions).**
Μπορούν να χαρακτηριστούν ως εσωτερικές ή ενδογενείς κινήσεις Brown.
- **Μοριακές κινήσεις (molecular motions).**

Άμορφα υλικά – Υαλώδης μετάπτωση

T_m	SM:+ MM:+ Πολυμερικό Τήγμα		T_f
	SM:- MM:- LRO:+ Κρυσταλλικό Στερεό	SM:+ MM:- LRO:- Ελαστομερές	
SM:- MM:- LRO:- Υαλώδες			
Κρυσταλλικό		Άμορφο	
Πολυμερικά Υλικά			

SM: Segmental Motion

- Παγωμένη

MM: Molecular Motion

+ Ενεργοποιημένη

LRO: Long Range Order

- Παρατηρείται

+ Δεν παρατηρείται

Μεταπτώσεις πρώτης τάξης

$$G = U - TS + PV = H - TS \quad (1)$$

Στις μεταπτώσεις πρώτης τάξης η συνάρτηση G είναι συνεχής, ενώ οι πρώτες μερικές παράγωγοι της G ως προς τις μεταβλητές T και P παρουσιάζουν ασυνέχεια:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (3)$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P \quad (4)$$

Μεταπτώσεις δεύτερης τάξης

Η ελεύθερη ενέργεια και οι πρώτες μερικοί παράγωγοι (H, S, V) είναι συνεχείς, ενώ ασυνέχεια παρουσιάζεται στις δεύτερες μερικές παραγώγους

$$-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{c_P}{T}$$

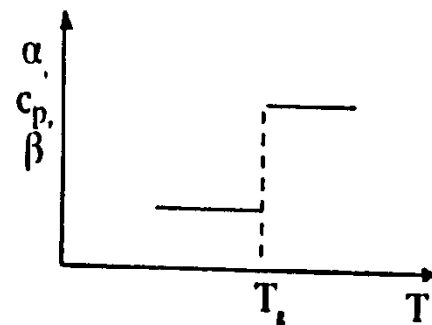
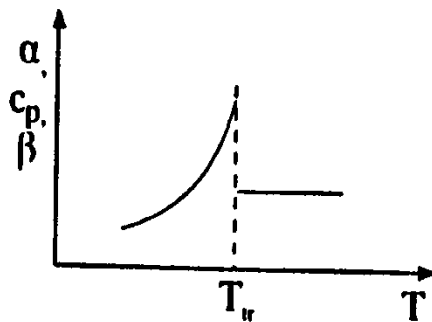
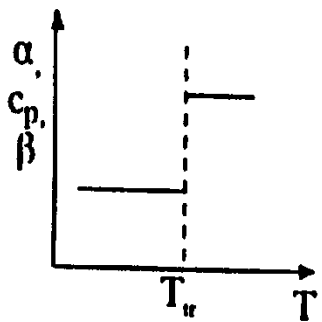
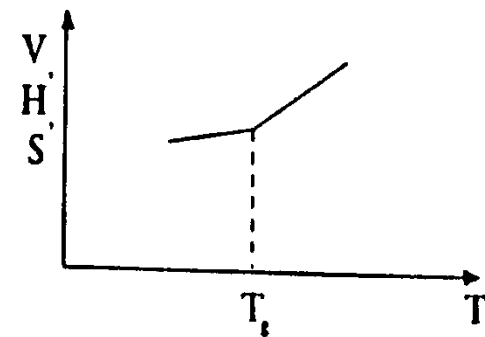
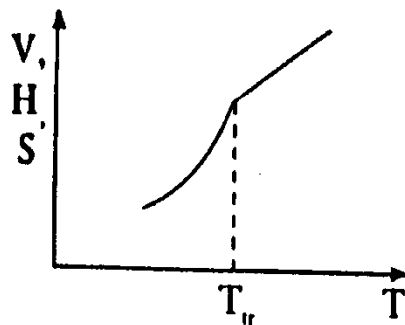
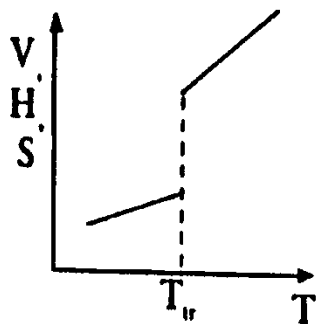
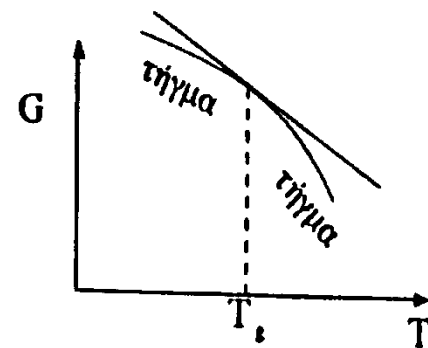
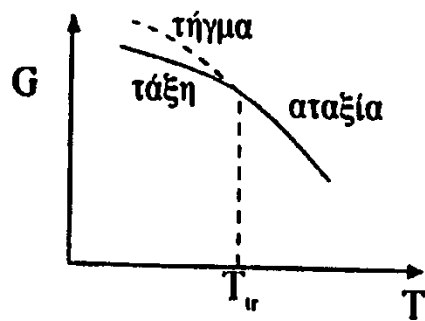
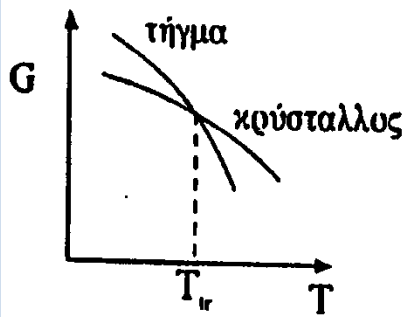
$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P\right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_P$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

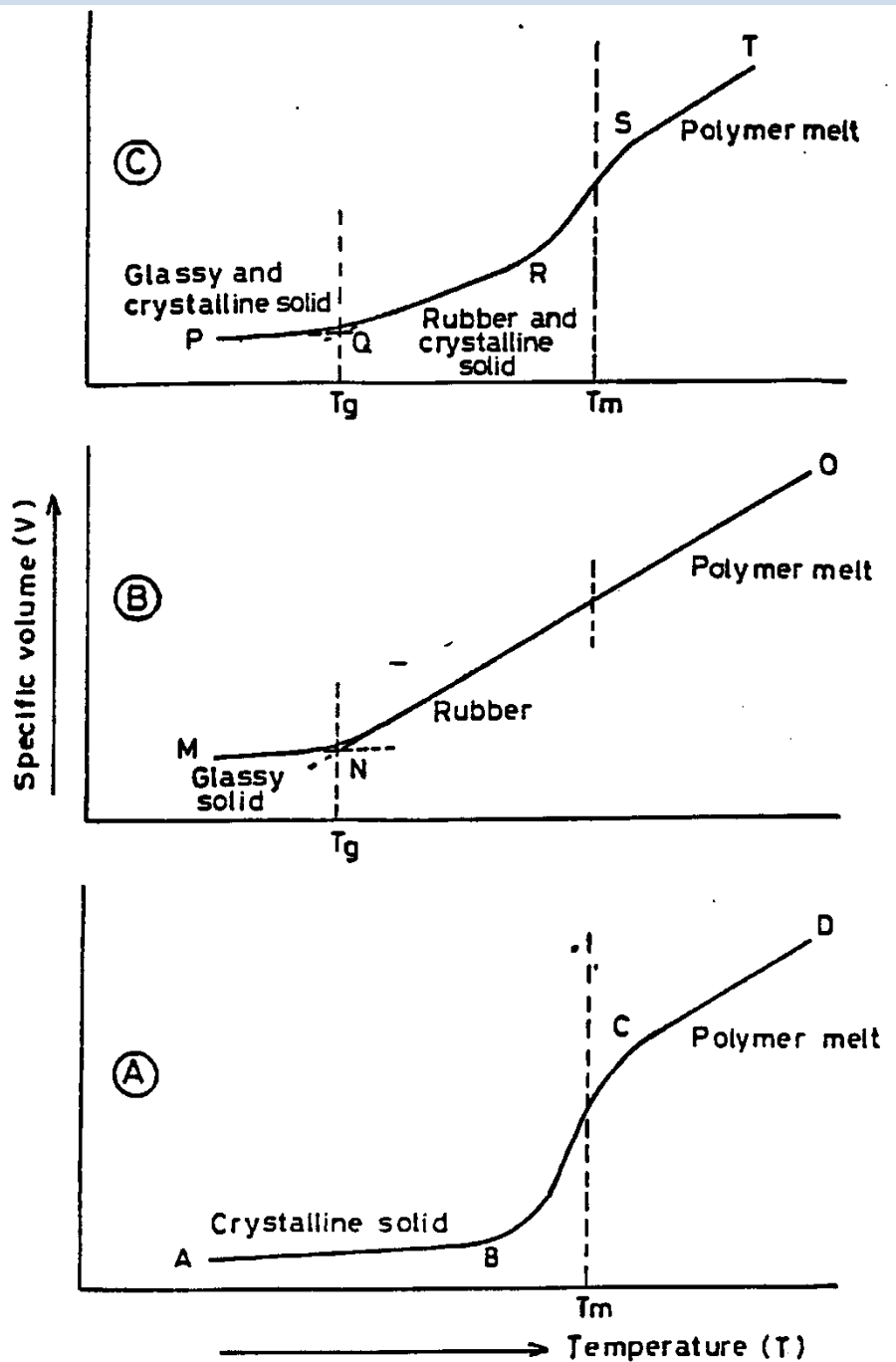
$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



μετάπτωση
πρώτης τάξης

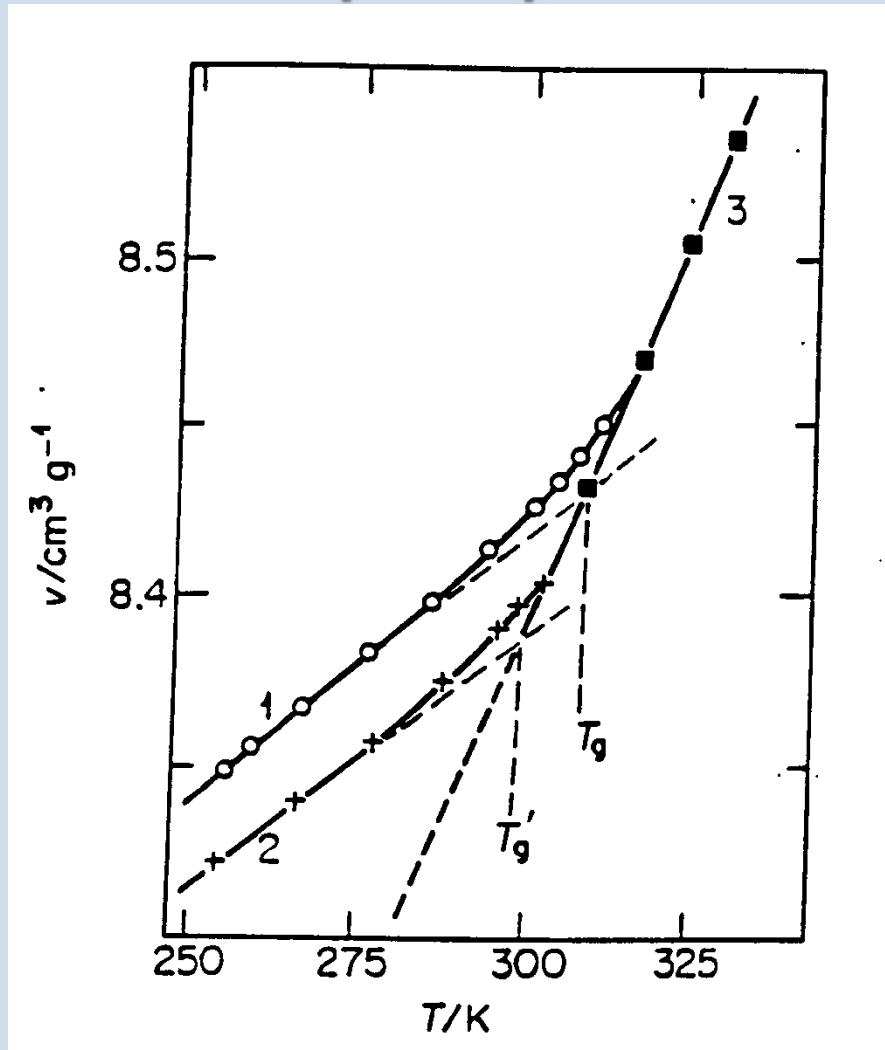
μετάπτωση
δευτέρας τάξης

βαλώδης μετάπτωση



Μεταβολή του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία για
(Α) 100% κρυσταλλικό,
(Β) 100% άμορφο και
(Γ) ημικρυσταλλικό πολυμερές

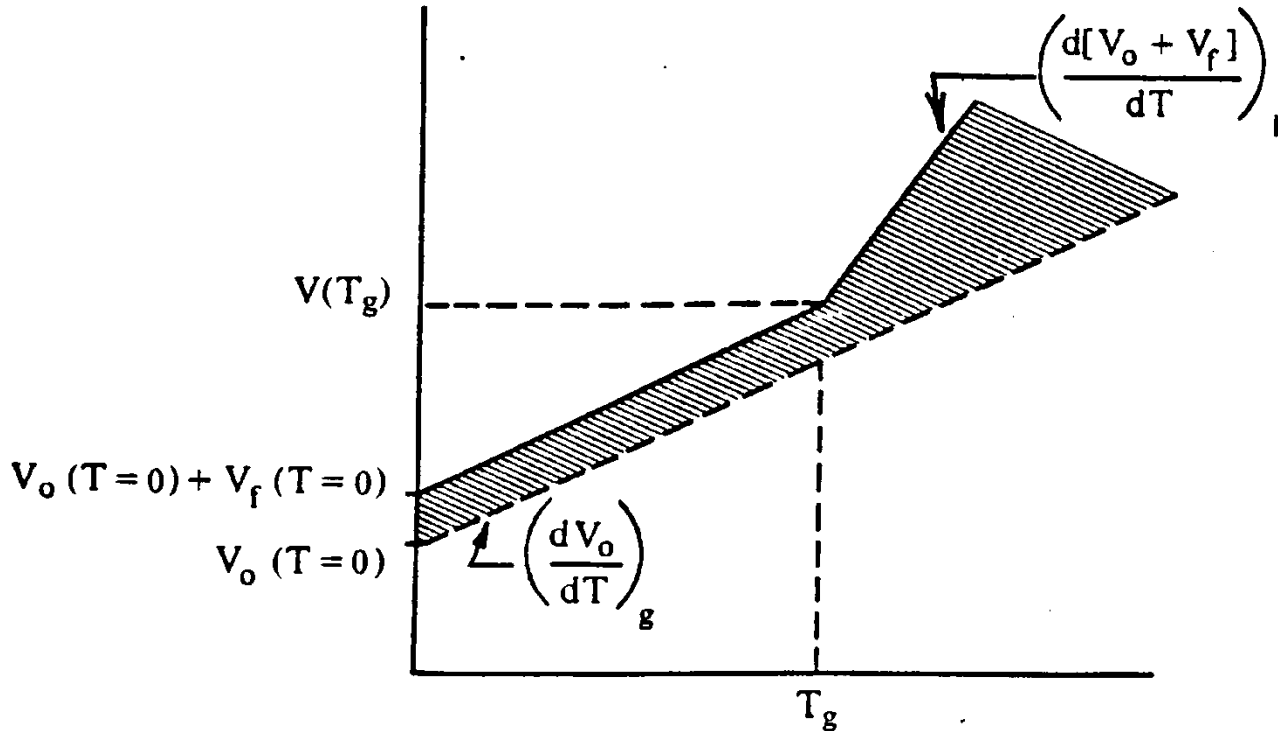
Μεταβολή ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία σε δείγμα πολυ(οξικού βινυλεστέρα). Η καμπύλη 1-3 προήλθε από ταχύτερο ρυθμό ψύξης σε σχέση με την καμπύλη 2-3.



Θεωρίες υαλώδους μετάπτωσης

- Θεωρίες ελεύθερου όγκου,
- Θερμοδυναμικές θεωρίες και
- Κινητικές θεωρίες

Θεωρία ελεύθερου όγκου



$$V(T) = V_o(T) + V_f(T)$$

Μεταβολή του όγκου του δείγματος (συνεχής γραμμή) και του όγκου των μακρομορίων (διακεκομένη γραμμή) με τη θερμοκρασία. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στον ελεύθερο όγκο του δείγματος

Θεωρία ελεύθερου όγκου

$$\eta = A \exp\left(B \frac{V_0}{V_f}\right) \quad (1) \quad \text{Εξίσωση Doolittle}$$

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{V_0}{V_f}$$

Έστω f ο κλασματικός ελεύθερος όγκος:

$$f = \frac{V_f}{V_f + V_0}$$

Εφόσον $V_0 \gg V_f$ μπορεί να γίνει η προσέγγιση:

$$f \cong \frac{V_f}{V_0}$$

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{1}{f}$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση σε μία τυχαία θερμοκρασία $T > T_g$ και στην T_g και αφαιρώντας κατά μέλη προκύπτει η εξίσωση:

Θεωρία ελεύθερου όγκου

Εφαρμόζοντας την (1) σε μία τυχαία θερμοκρασία $T > T_g$ και στην T_g και αφαιρώντας κατά μέλη προκύπτει η εξίσωση:

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

$$f_T = f_{T_g} + \alpha(T - T_g)$$

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} \right) = - \frac{B}{2.303 f_{T_g}} \left[\frac{T - T_g}{\left(\frac{f_{T_g}}{\alpha} \right) + T - T_g} \right]$$

$$\log a_T = \log \left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} \right) = \frac{-c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)}$$

Εξίσωση Williams – Landel – Ferry

$$c_1 = 17.44 \quad c_2 = 51.6$$

$$\log a_T = \log \frac{\eta_T}{\eta_{Tg}} = \frac{-17.44(T - Tg)}{51.6 + (T - Tg)}$$

Εφόσον $c_1 = 1/2.303f_{Tg} = 17.4$ προκύπτει ότι $f_{Tg} = 0.025$. Αυτό σημαίνει ότι στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ο κλασματικός ελεύθερος όγκος είναι περίπου 2.5%.

- **Θερμοδυναμικές θεωρίες**
- **Κινητικές θεωρίες**

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\tau_v} (V_t - V_\infty)$$

dV/dt η ταχύτητα συστολής του δείγματος, V_t και V_∞ ο όγκος σε χρόνο t και σε άπειρο χρόνο, ενώ ο όρος $1/\tau_v$ είναι η σταθερά ταχύτητας

Ο όρος τ_v χαρακτηρίζεται ως χρόνος χαλάρωσης είναι χρονικά εξαρτώμενος και μπορεί να εκφρασθεί ως:

$$\tau_v = b + at$$

όπου τα a και b είναι σταθερές.

$$\frac{dV}{dT} = -\left(\frac{1}{b + at}\right)(V_t - V_\infty)$$

Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

- Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας
- Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων
- Πίεση
- Πλαστικοποιητές
- Μοριακό βάρος
- Βαθμός δικτύωσης
- Κρυσταλλικότητα
- Τακτικότητα

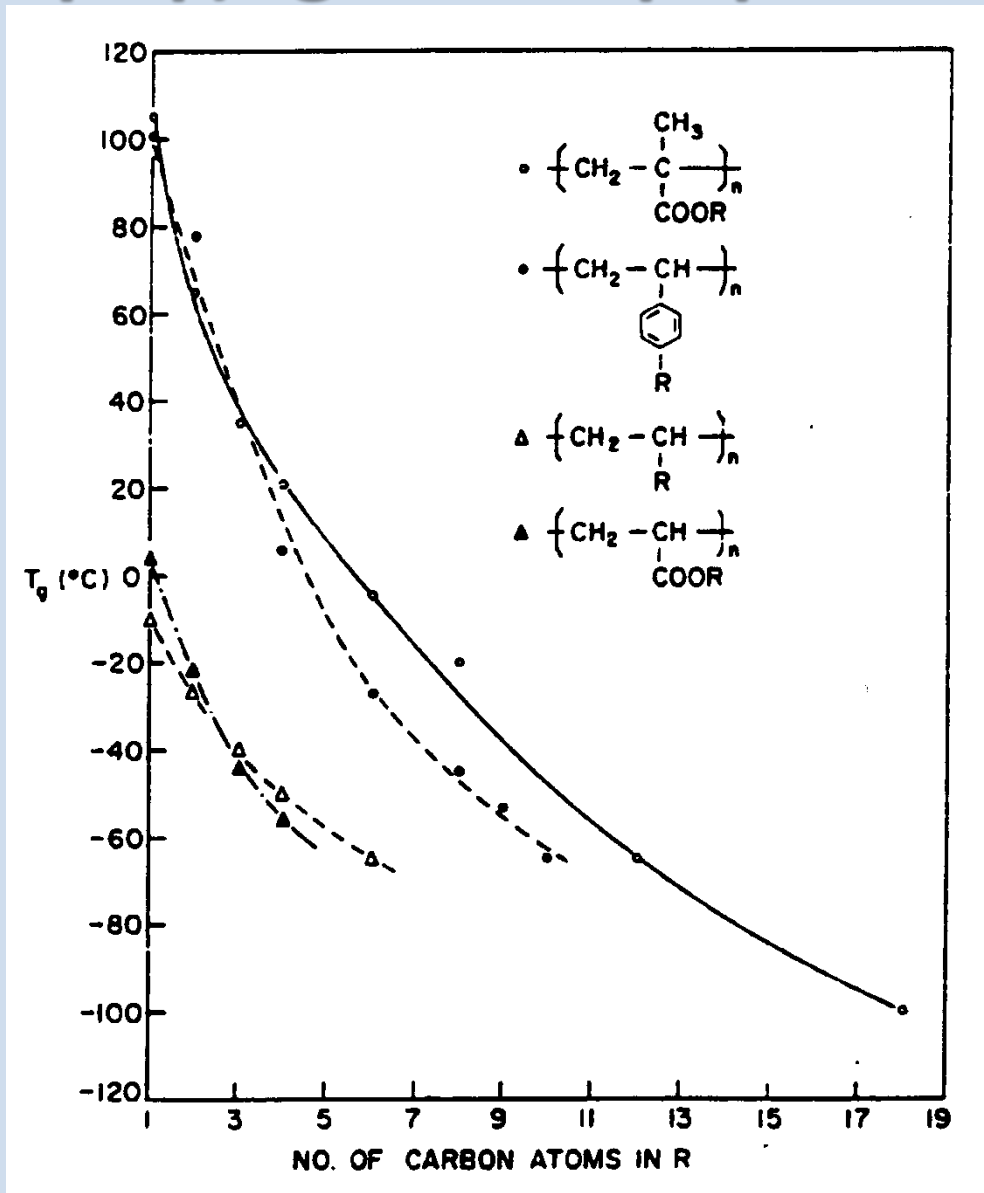
Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας

<i>Polymers</i>	<i>Repeat unit</i>	T_g K
poly(dimethylsiloxane)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ +\text{Si}-\text{O}-\text{Si}+ \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	150
polyethylene	$+ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 +$	180
cis-polybutadiene	$+ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 +$	188
poly(oxyethylene)	$+ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} +$	206
Poly(phenylene oxide)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right)_n$	356
Poly(arylene sulphone)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 \right)_n$	523
poly(<i>p</i> -xylylene)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	about 553

Επίδραση των υποκαταστατών των βινυλικών πολυμερών $-(CH_2-CHX)-$ και $-(CH_2-CXY)-$ στην τιμή της T_g

X	T_g (°C)
Methyl	-10
Phenyl	100
<i>ortho</i> -Methylphenyl	115
α -Naphthyl	135
Biphenyl	145
Methyl and phenyl on same carbon	175
α -Substituted naphthyl attached to two backbone carbons	264

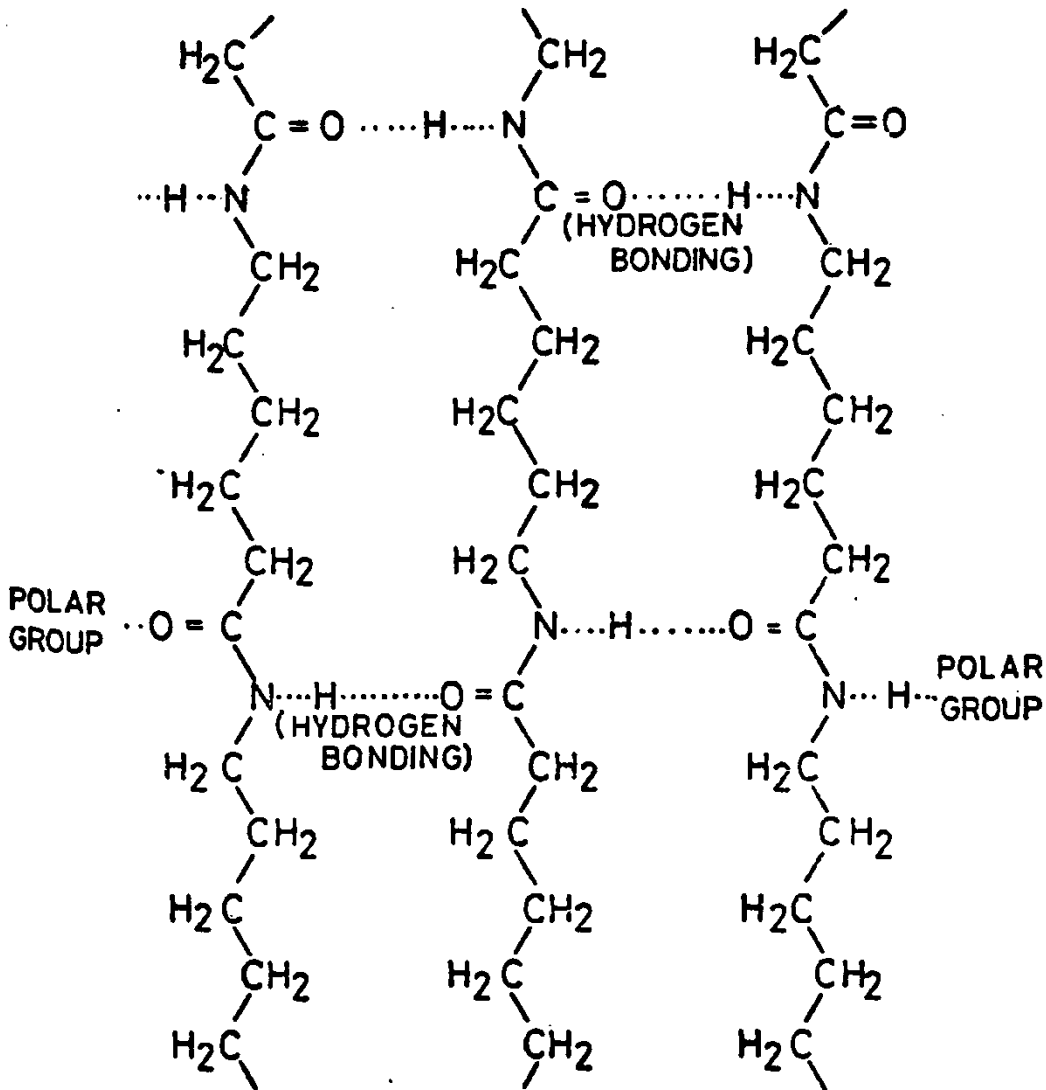
Επίδραση μήκους πλευρικής ομάδας στην τιμή της T_g σε διάφορα πολυμερή



Τιμές T_g πολυ(μεθακρυλικών βουτυλεστέρων)

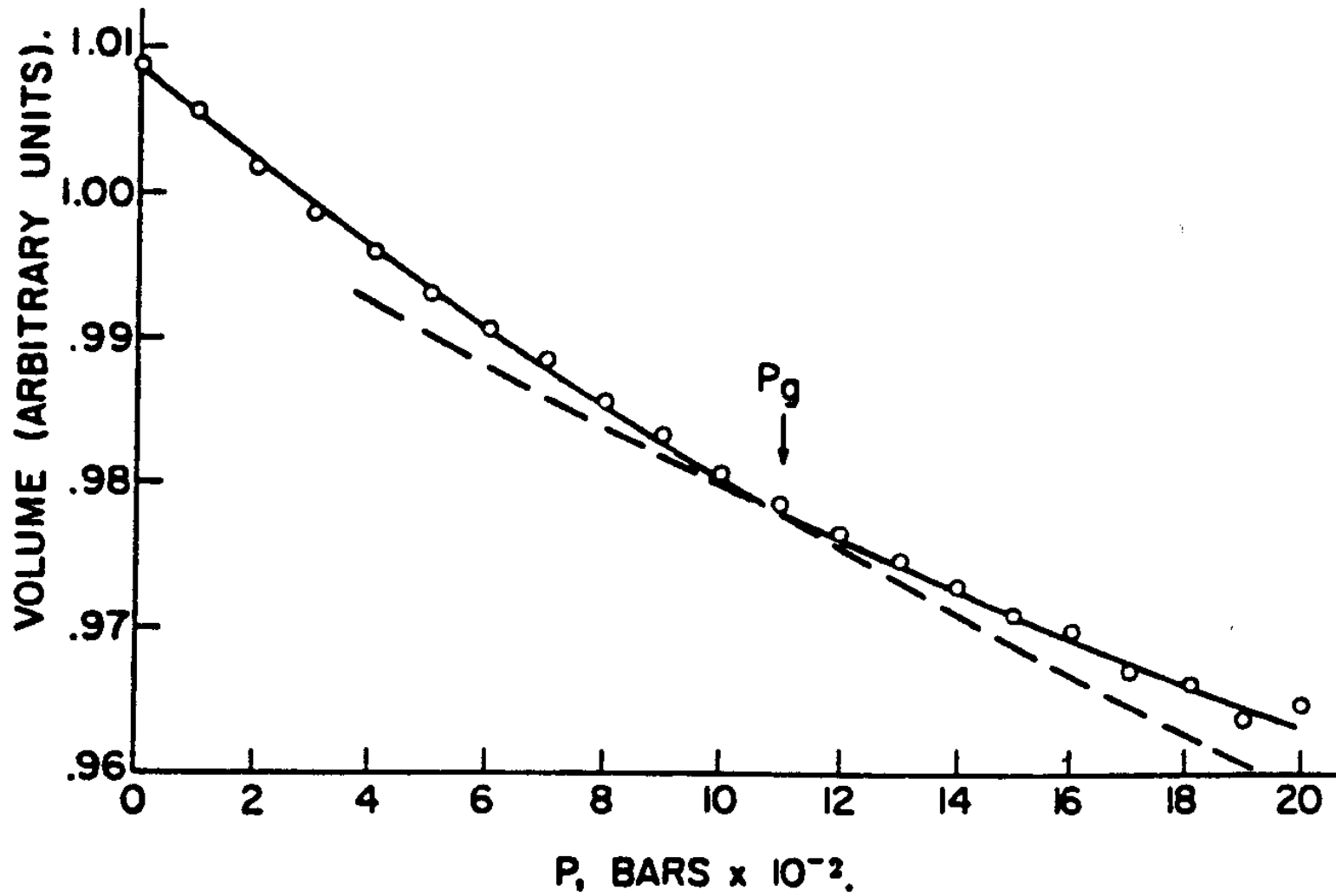
Butyl Group	T _g of Methacrylate (°C)
Tertiary butyl	43
Secondary butyl	-22
Normal butyl	-56

Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων

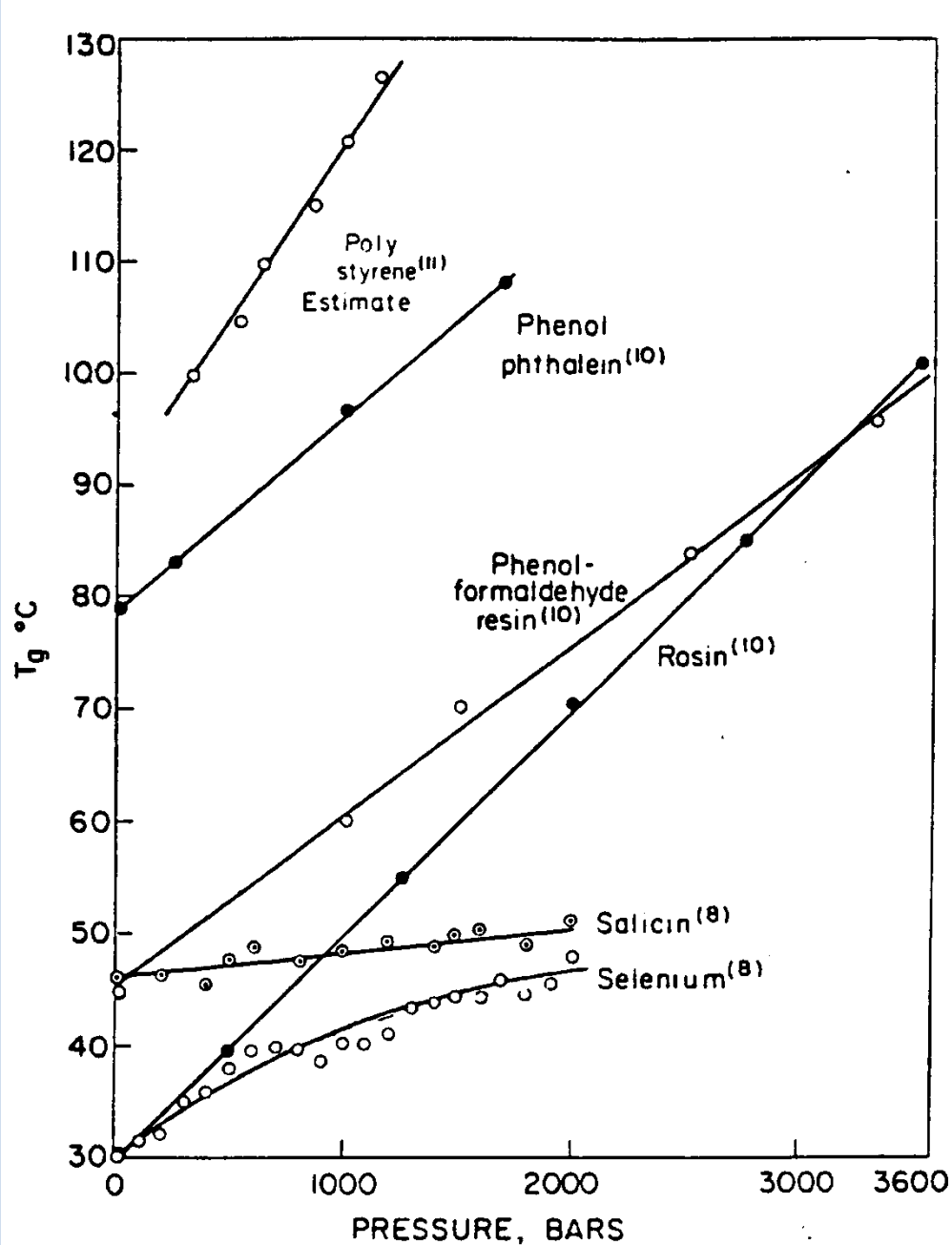


Πολυμερές	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, °K
Nylon-3	384
Nylon-6	325
Nylon-10	315
Nylon-12	314

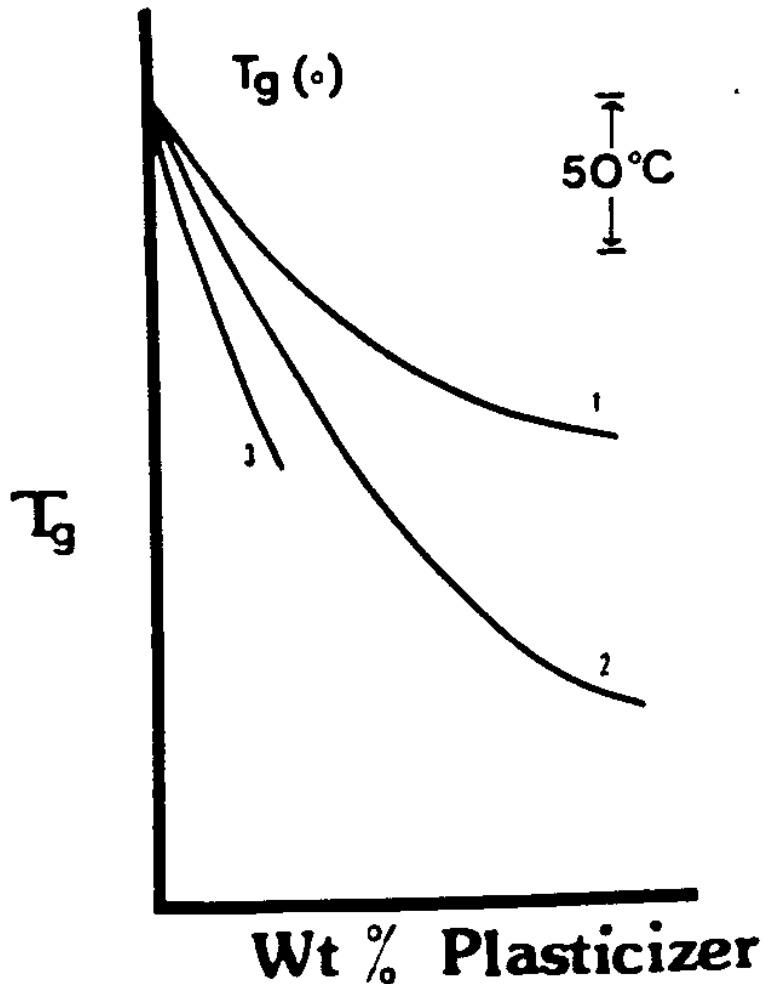
Πίεση



Μεταβολή τιμών T_g ως προς την P



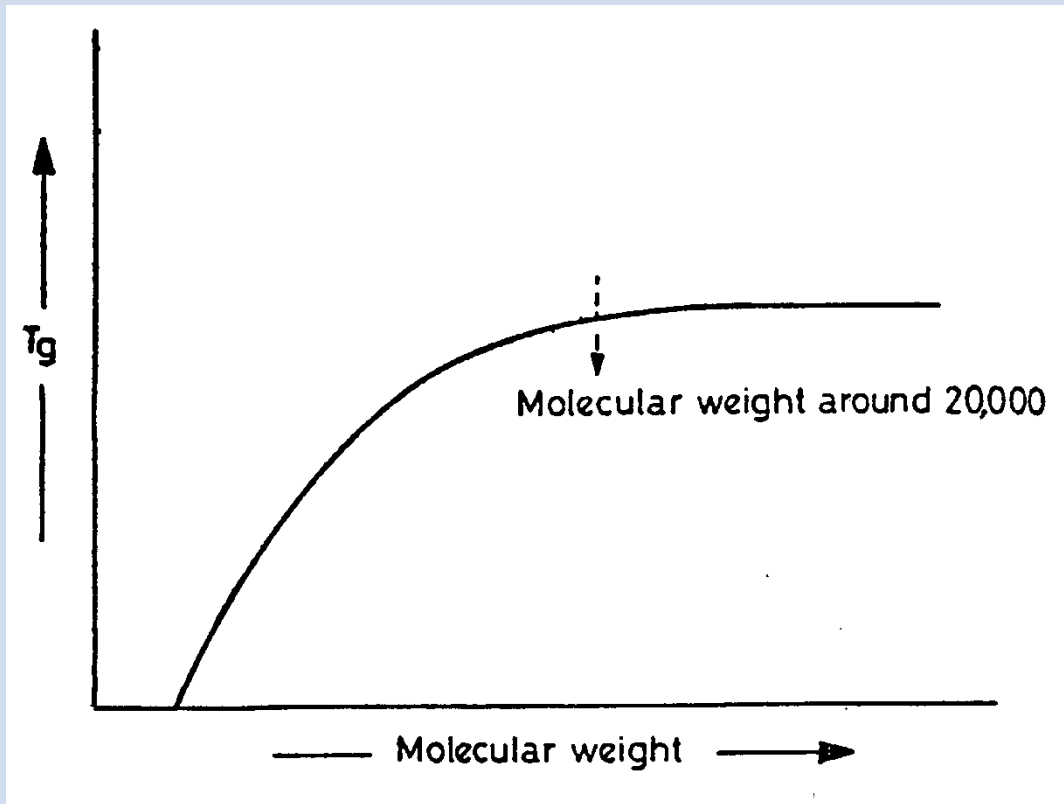
Πλαστικοποιητές



Μεταβολή τιμών T_g του πολυστυρενίου με προσθήκη πλαστικοποιητή:

- (1) β -naphthyl salicylate,
- (2) nitrobenzene,
- (3) carbon disulfide

Μοριακό βάρος



$$T_g(M) = T_g^\infty - \frac{K}{M}$$

$$K = \frac{2\rho\theta N_A}{\alpha}$$

$$K = \frac{n\rho\theta N_A}{\alpha}$$

$$T_g(M) = T_g^\infty - \frac{n\rho\theta N_A}{\alpha M}$$

$T_g(M)$ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε δείγμα μοριακού βάρους M , T_g^∞ το T_g που αντιστοιχεί σε δείγμα απείρου μοριακού βάρους, K μία σταθερά, θ η περίσσεια ελεύθερου όγκου ανά άκρο αλυσίδας, N_A ο αριθμός Avogadro, ρ η πυκνότητα του πολυμερούς και α ο συντελεστής θερμικής διαστολής.

Βαθμός δικτύωσης

$$Tg = Tg^{\infty} - \frac{K}{M} + K' p$$

Κρυσταλλικότητα

Στον **πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα)** με την αύξηση της κρυσταλλικότητας από 2 σε 65% το Tg αυξάνει από 81° σε 125°C. Αντίθετα στο **πολυ(4-μεθυλοπεντένιο)** με την αύξηση της κρυσταλλικότητας από 0 σε 76% το Tg μειώνεται από 29 σε 18°C.

$$\frac{1}{2} < \frac{Tg}{Tm} < \frac{2}{3}$$

Τακτικότητα

Side Chain	T_g (°C)				
	Polyacrylates		Polymethacrylates		
	Isotactic	Dominantly Syndiotactic	Isotactic	Dominantly Syndiotactic	100% Syndiotactic
Methyl	10	8	43	105	160
Ethyl	-25	-24	8	65	120
<i>n</i> -Propyl	—	-44	—	35	—
Iso-Propyl	-11	-6	27	81	139
<i>n</i> -Butyl	—	-49	-24	20	88
Iso-Butyl	—	-24	8	53	120
Sec-Butyl	-23	-22	—	60	—
Cyclo-Hexyl	12	19	51	104	163

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε στατιστικά ή τυχαία συμπολυμερή

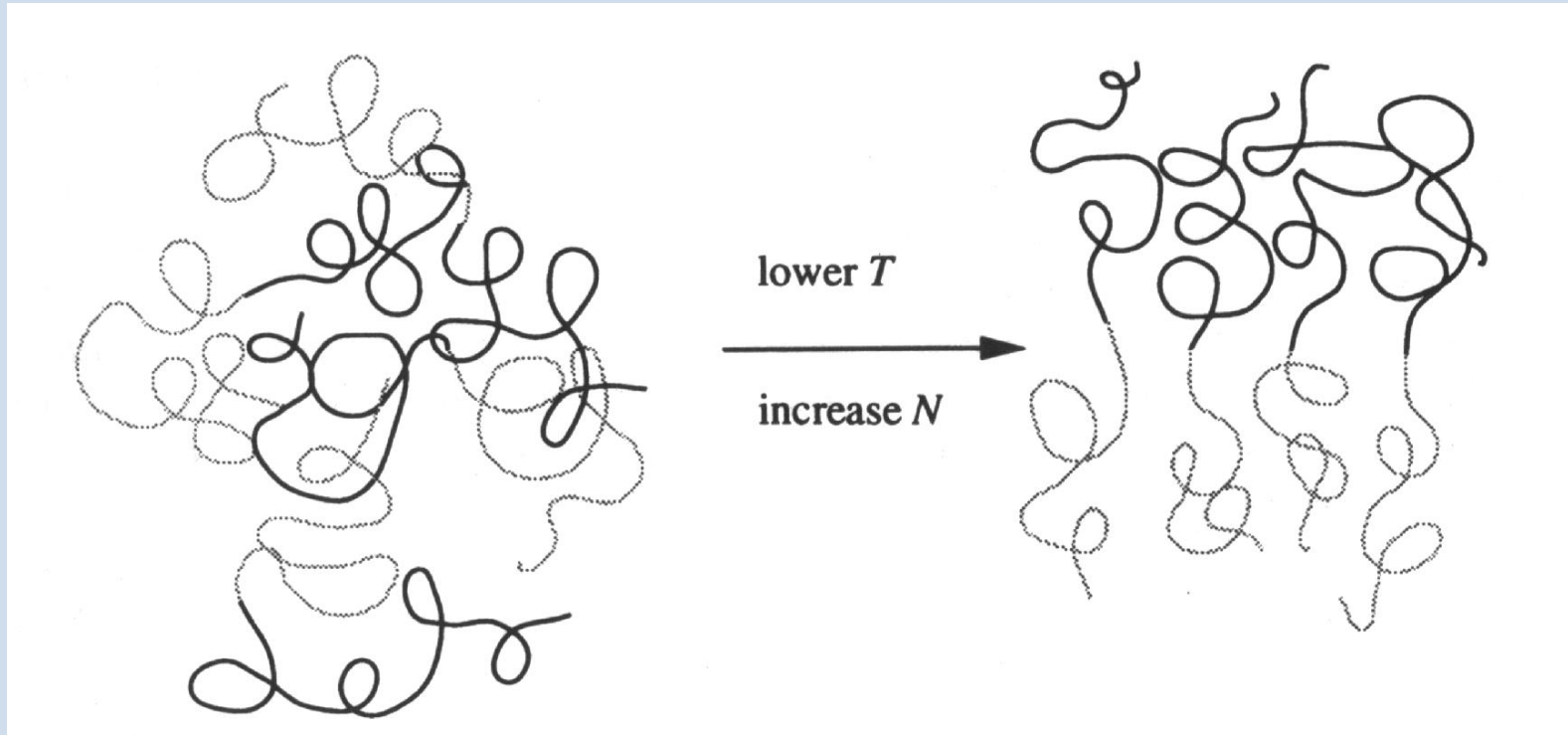
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Εξίσωση Fox

w_1, w_2 : τα γραμμομοριακά κλάσματα των μονομερικών μονάδων της αλυσίδας

T_{g1}, T_{g2} οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης του κάθε πολυμερούς αντίστοιχα.

Διαχωρισμός φάσεων σε γραμμικό δυσυσταδικό συμπολυμερές



Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL)

- Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscopy)
- Σύνθεση πρότυπων συμπολυμερών
- Ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία
- Χρωματισμός με βαρέα μέταλλα

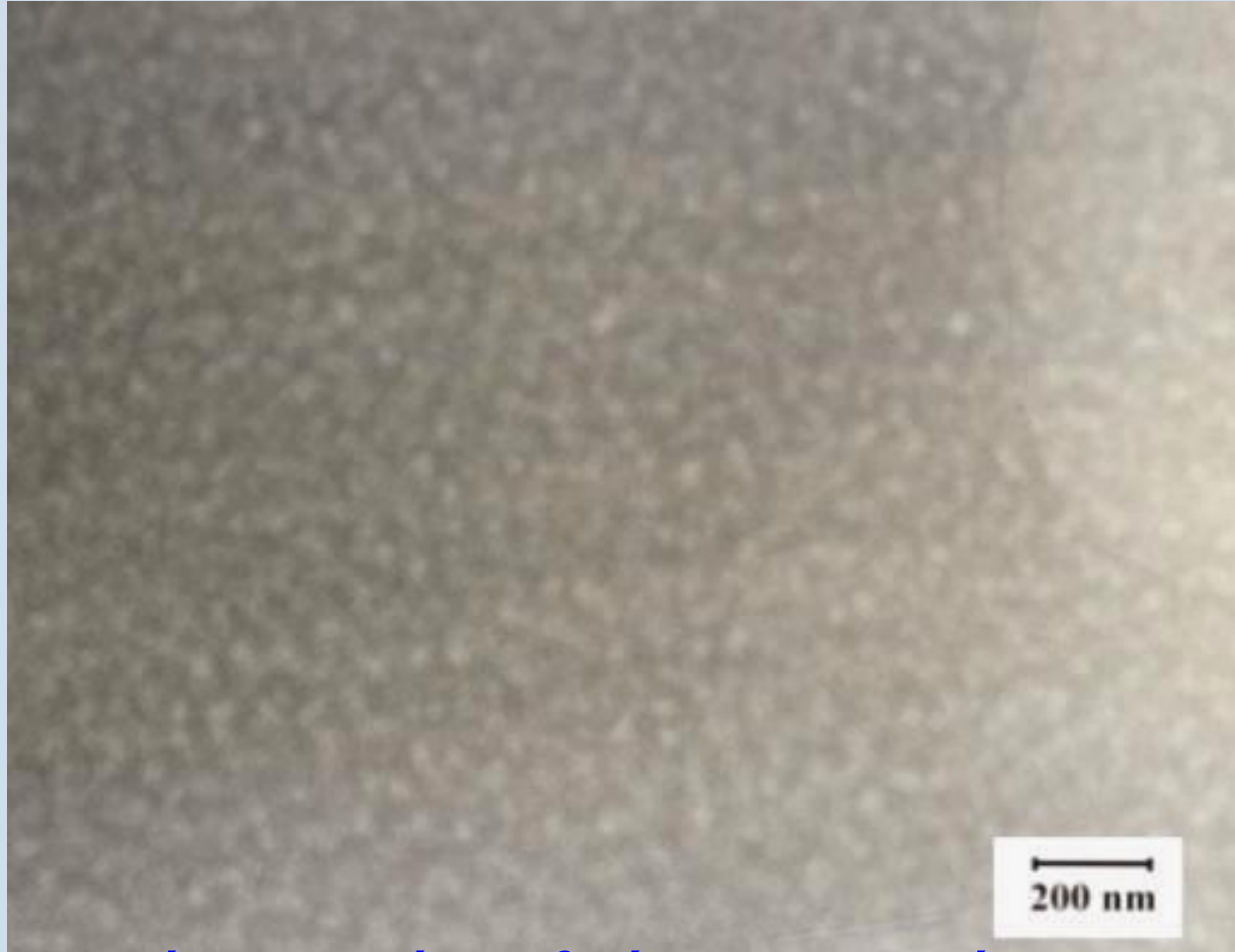
Τρία είδη βασικών μορφολογιών:

Σφαίρες του συστατικού με μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου,

Κύλινδροι του συστατικού με μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου,

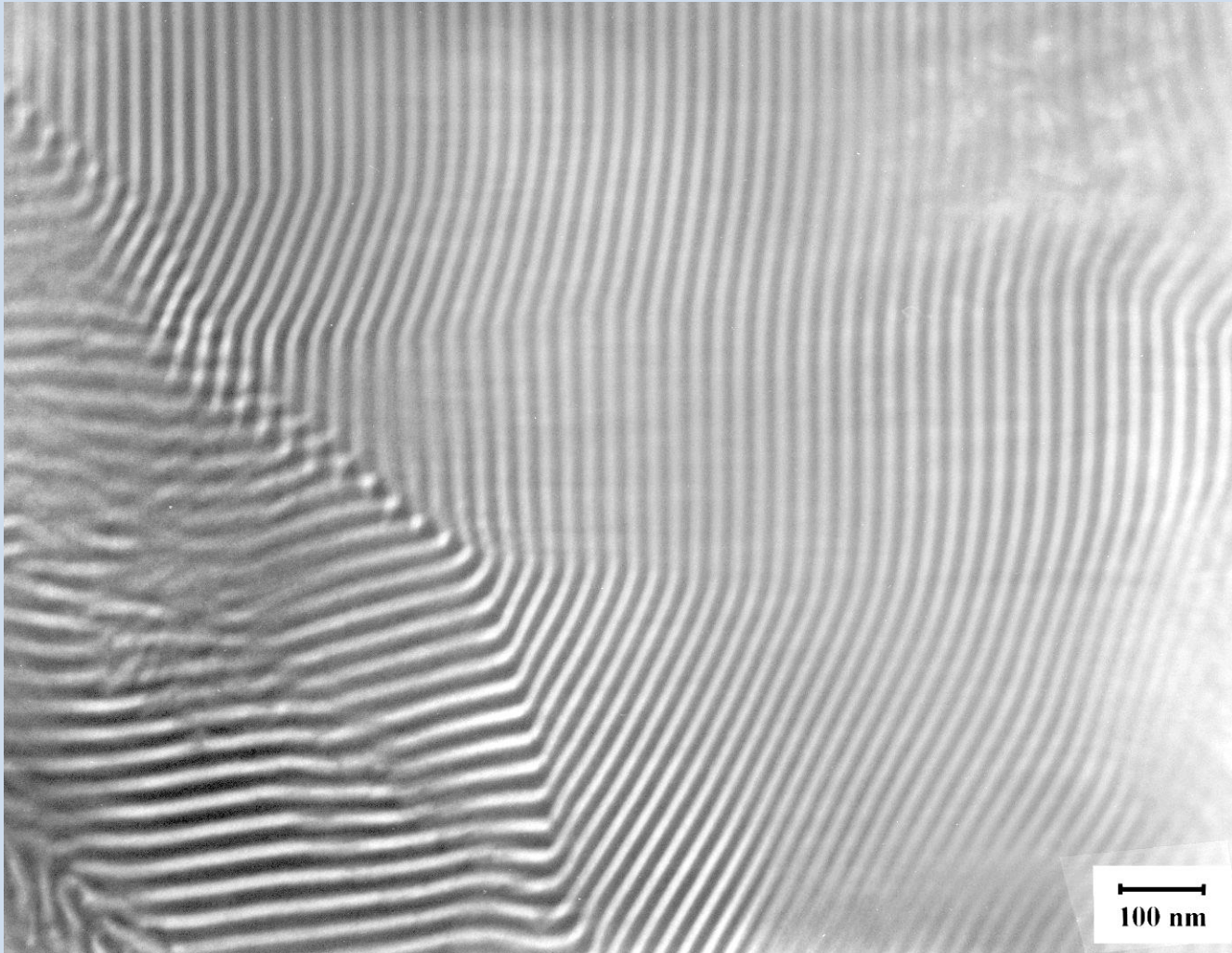
Εναλλασσόμενα φύλλα (φυλλοειδής μορφολογία) των δύο συστατικών.

Σφαιρική μορφολογία. TEM μικρογράφημα του γραμμικού συμπολυμερούς P(2MP-b-B) ($V_{P2MP}/V_{PB}=8/92$)

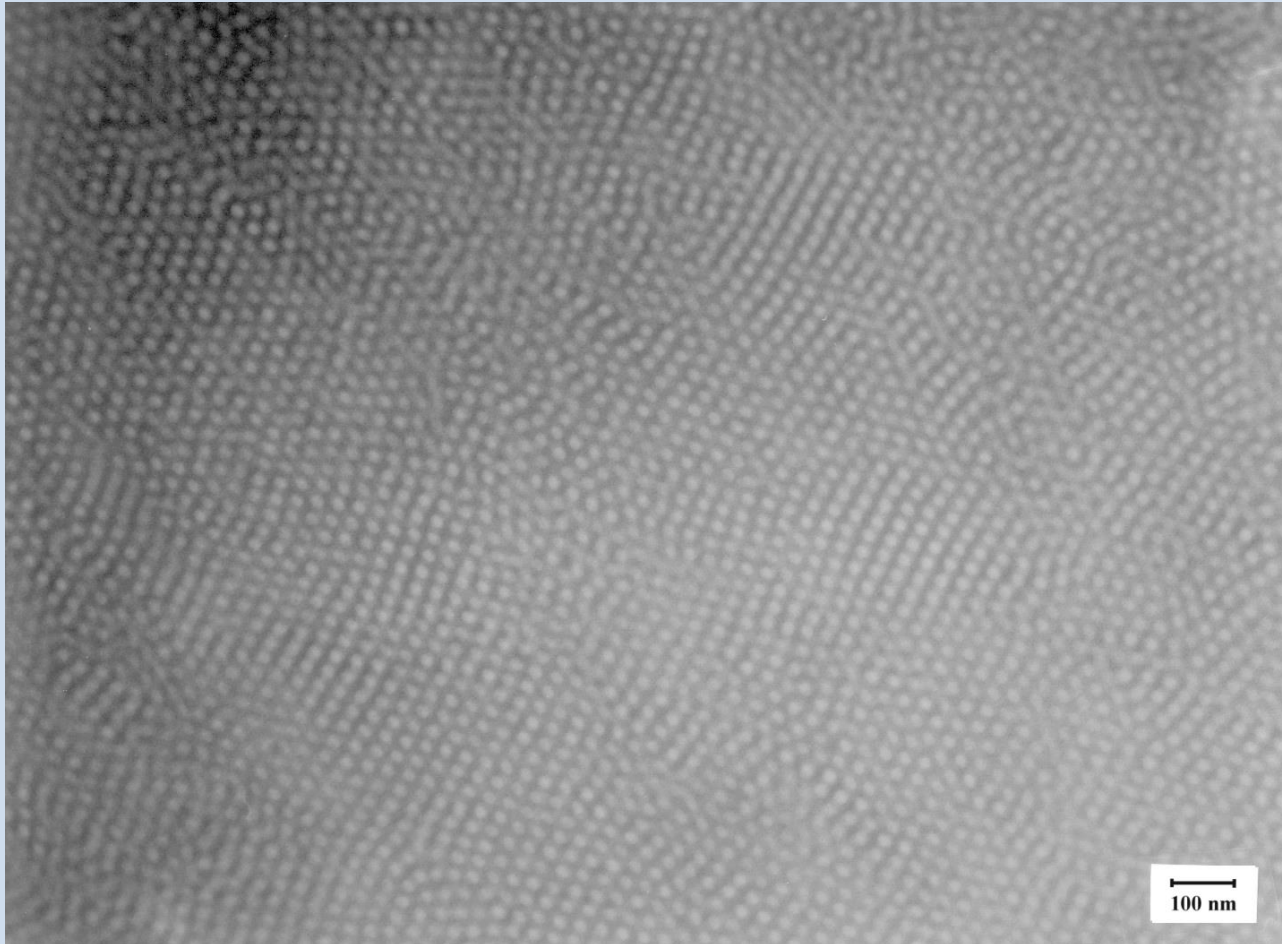


*οι σφαίρες οργανώνονται σε ένα κυβικό χωροκεντρωμένο
(bcc, body centered cubic) πλέγμα*

**Φυλλοειδής μορφολογία. TEM μικρογράφημα
του γραμμικού συμπολυμερούς P(2MP-b-S)
($V_{P2MP}/V_{PS}=43/57$)**

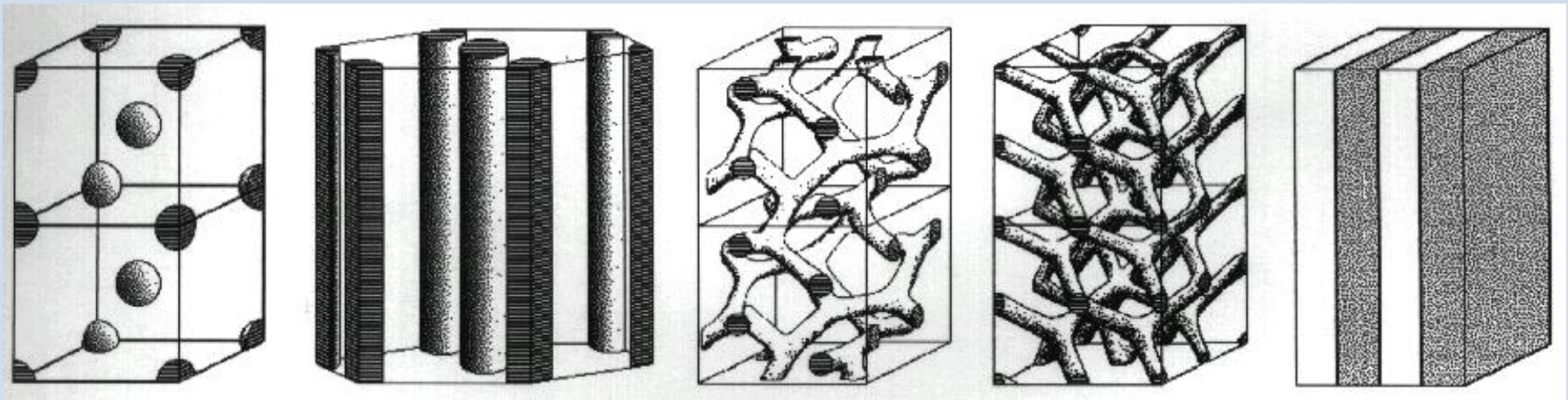


Κυλινδρική μορφολογία. TEM μικρογράφημα του αστεροειδούς συμπολυμερούς $PS(P2MP)_3$ ($V_{PS}/V_{P2MP}=29/71$)



οι κύλινδροι οργανώνονται σε μια δισδιάστατη εξαγωνική δομή (hcp, hexagonal closed packed)

Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρούνται σε συμπολυμερή του τύπου AB στο όριο ισχυρού διαχωρισμού



Σφαίρες

Κύλινδροι

Διπλό Γυροειδές

(Gyroid*)

Διπλό Διαμάντι

(OBDD)

Φυλλοειδής



κλάσμα όγκου (ϕ) συστατικού
σε μικρότερη αναλογία

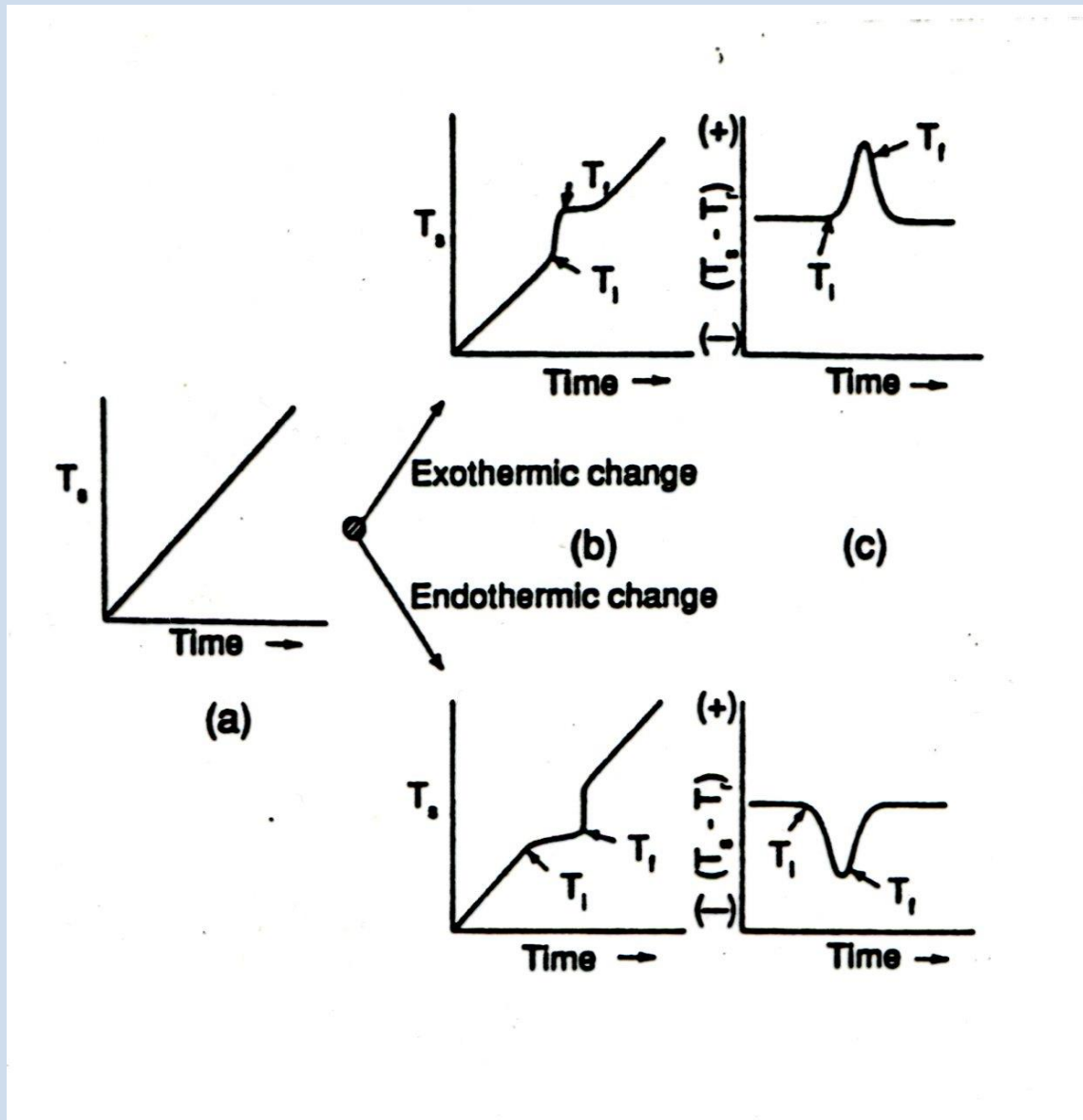
Θερμικές Μέθοδοι Ανάλυσης

- Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)
- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
- Θερμοσταθμική Ανάλυση (TG)
- Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMTA)
- Θερμική Οπτική Ανάλυση (TOA)
- Διηλεκτρική Θερμική Ανάλυση (DETA)

Εφαρμογές DSC

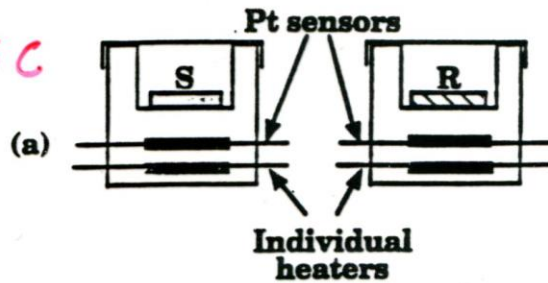
- Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
- Θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης
- Βαθμός κρυσταλλικότητας
- Θερμική σταθερότητα
- Κινητική κρυστάλλωσης

Διαφορική Θερμική Ανάλυση



DSC vs DTA

DSC



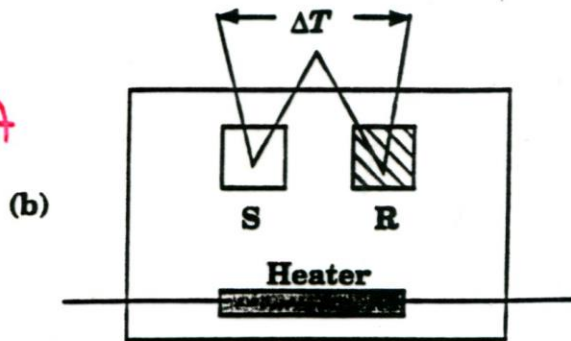
$$\Delta T = K \Delta(mC_p) R$$

$$\Delta T = T_S - T_R$$

$\Delta(mC_p)$ = ολική διαφορά στη θερμοχωρητικότητα

R = ταχύτητα θέρμανσης, °C/min

DTA



$$\Delta T = K m C_p R$$

$$dQ/dt = \Delta T / R_D$$

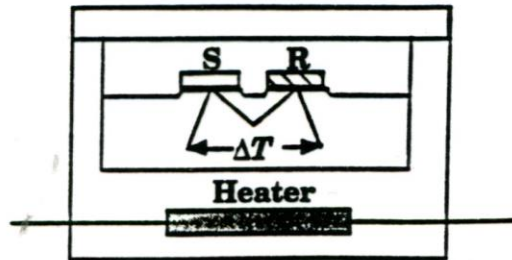
dQ/dt = ροή θερμότητας

R_D = θερμική αντίσταση

κωνσταντίου

(60% Cu, 40% Ni)

(c)



Θερμικές Μεταπτώσεις

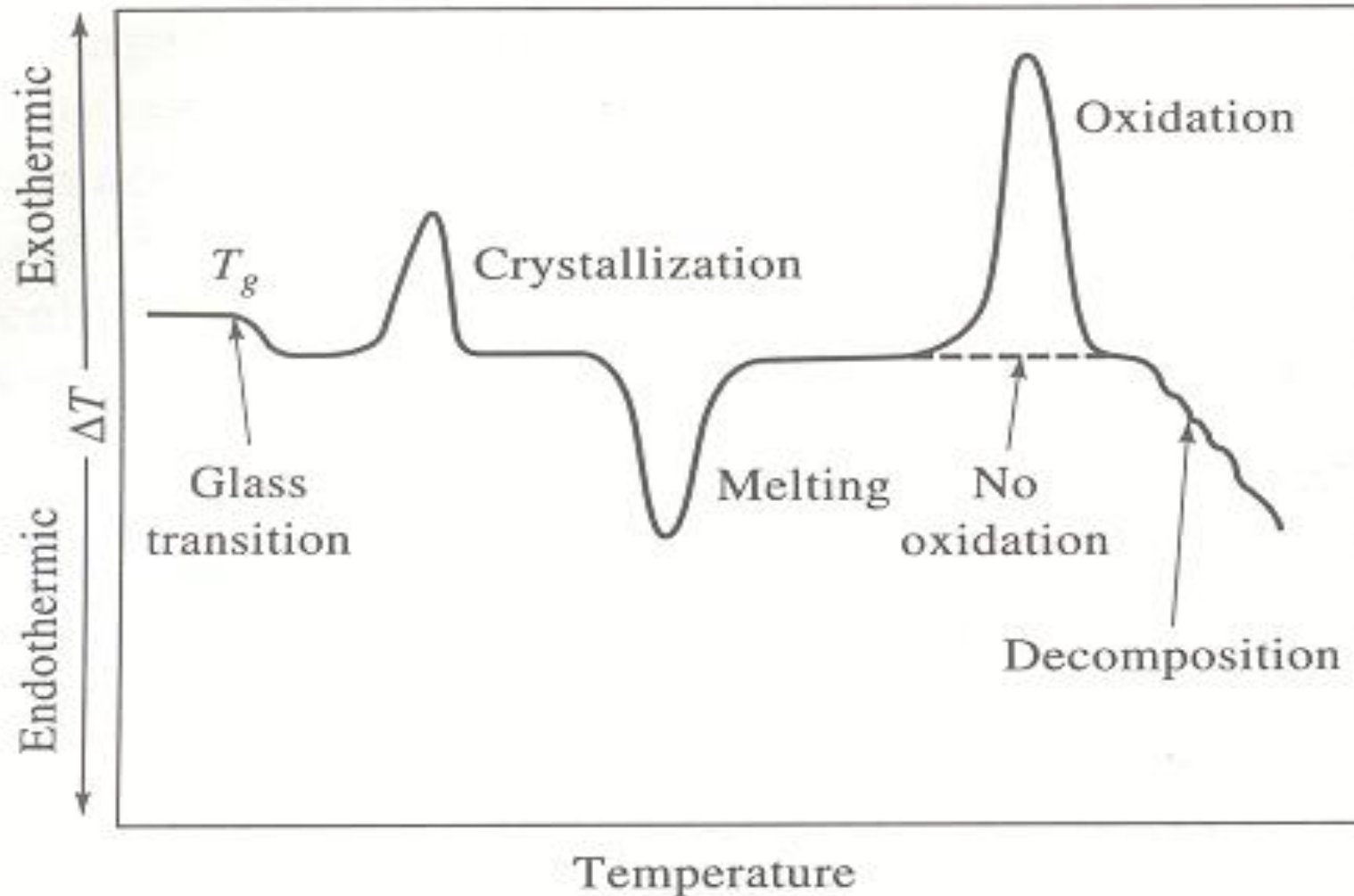


Figure 31-7 Schematic differential thermogram showing types of changes encountered with polymeric materials.

Προσδιορισμός T_g

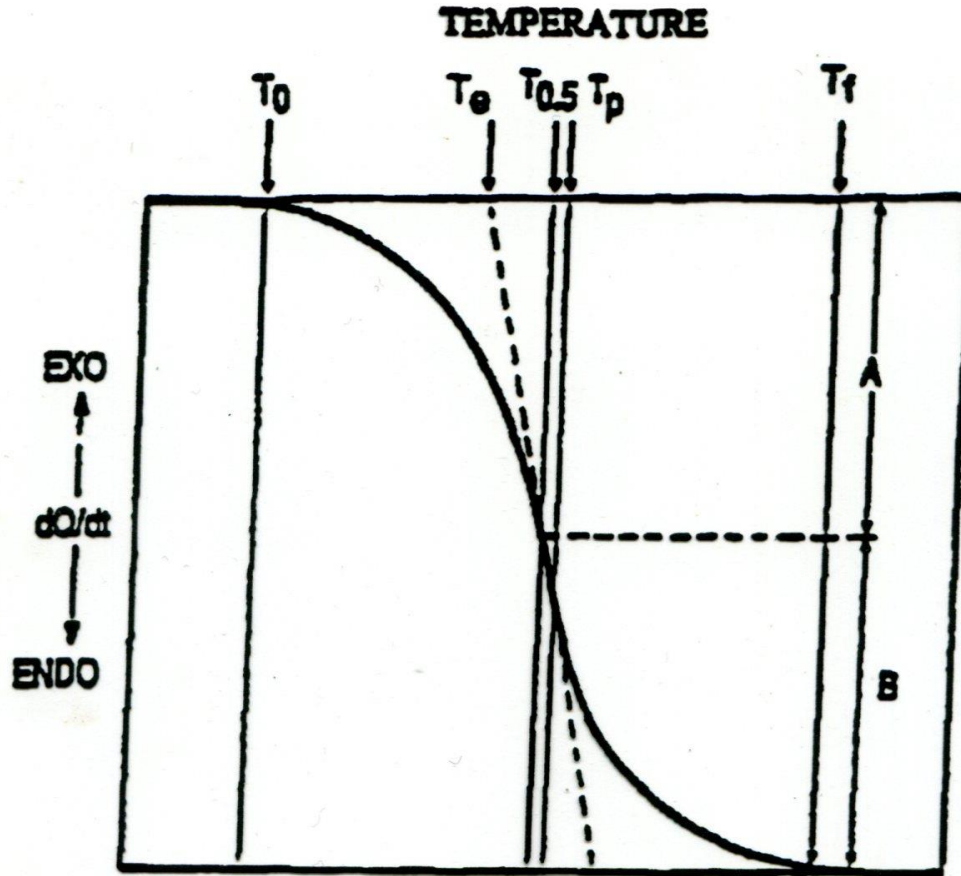
T_0 = θερμοκρασία έναρξης μετάπτωσης

T_f = θερμοκρασία ολοκλήρωσης μετάπτωσης

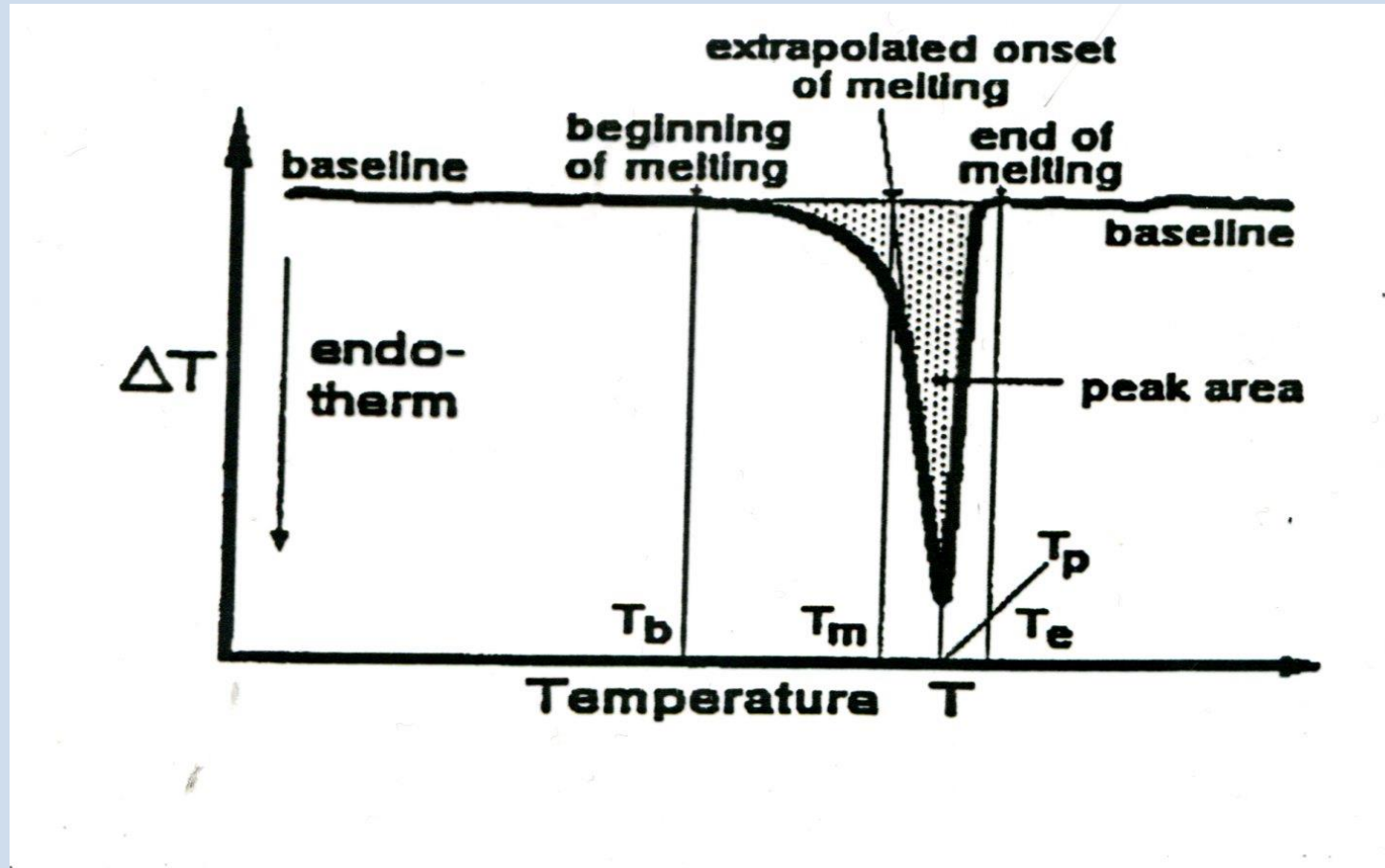
T_e = θερμοκρασία στο σημείο τομής της προέκτασης της γραμμής βάσης και της εφαπτόμενης στη μέγιστη κλίση

$T_{0.5}$ = θερμοκρασία στο 50% της μετάπτωσης

T_p = θερμοκρασία στη μέγιστη κλίση

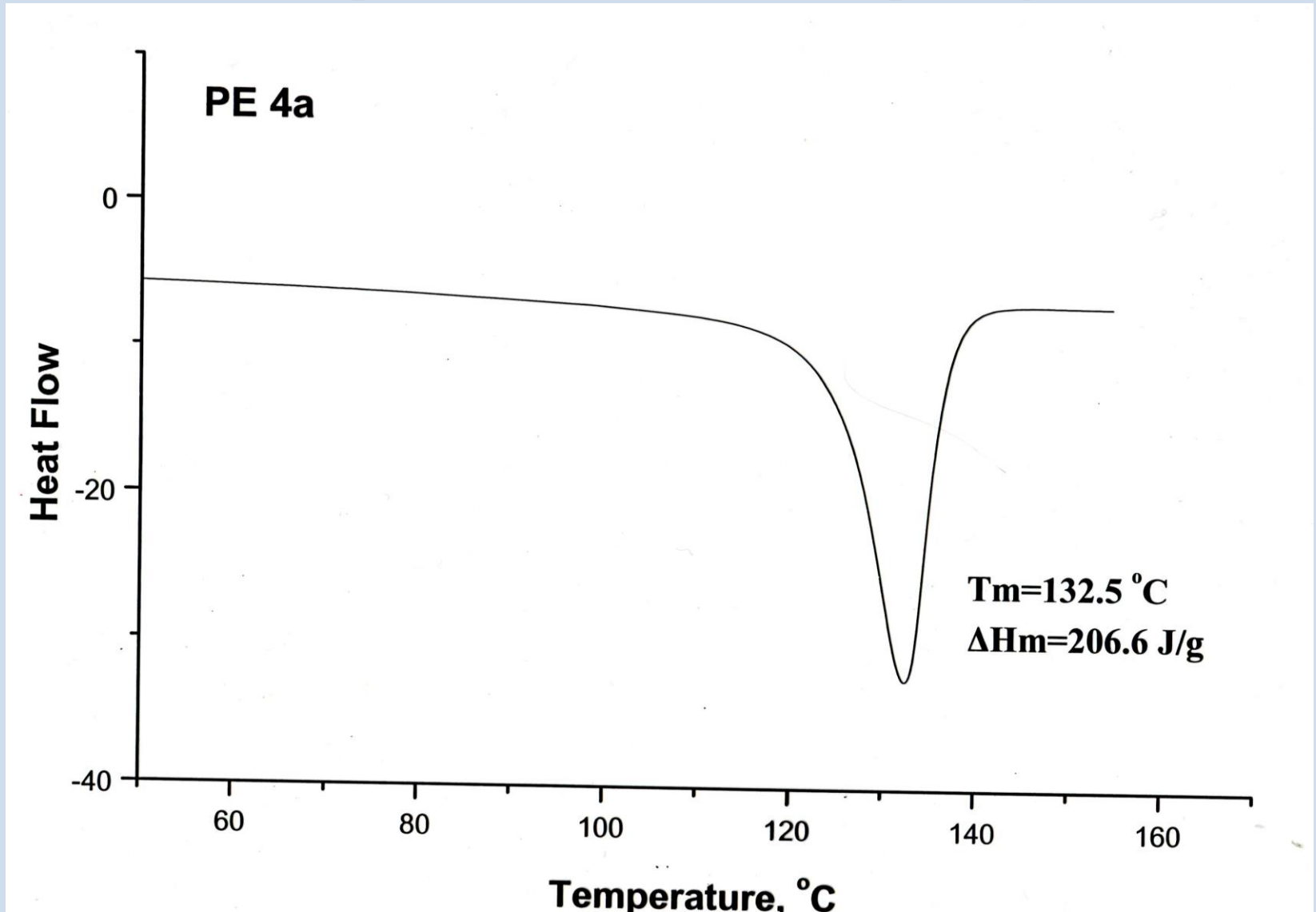


Προσδιορισμός T_m και βαθμού κρυσταλλικότητας

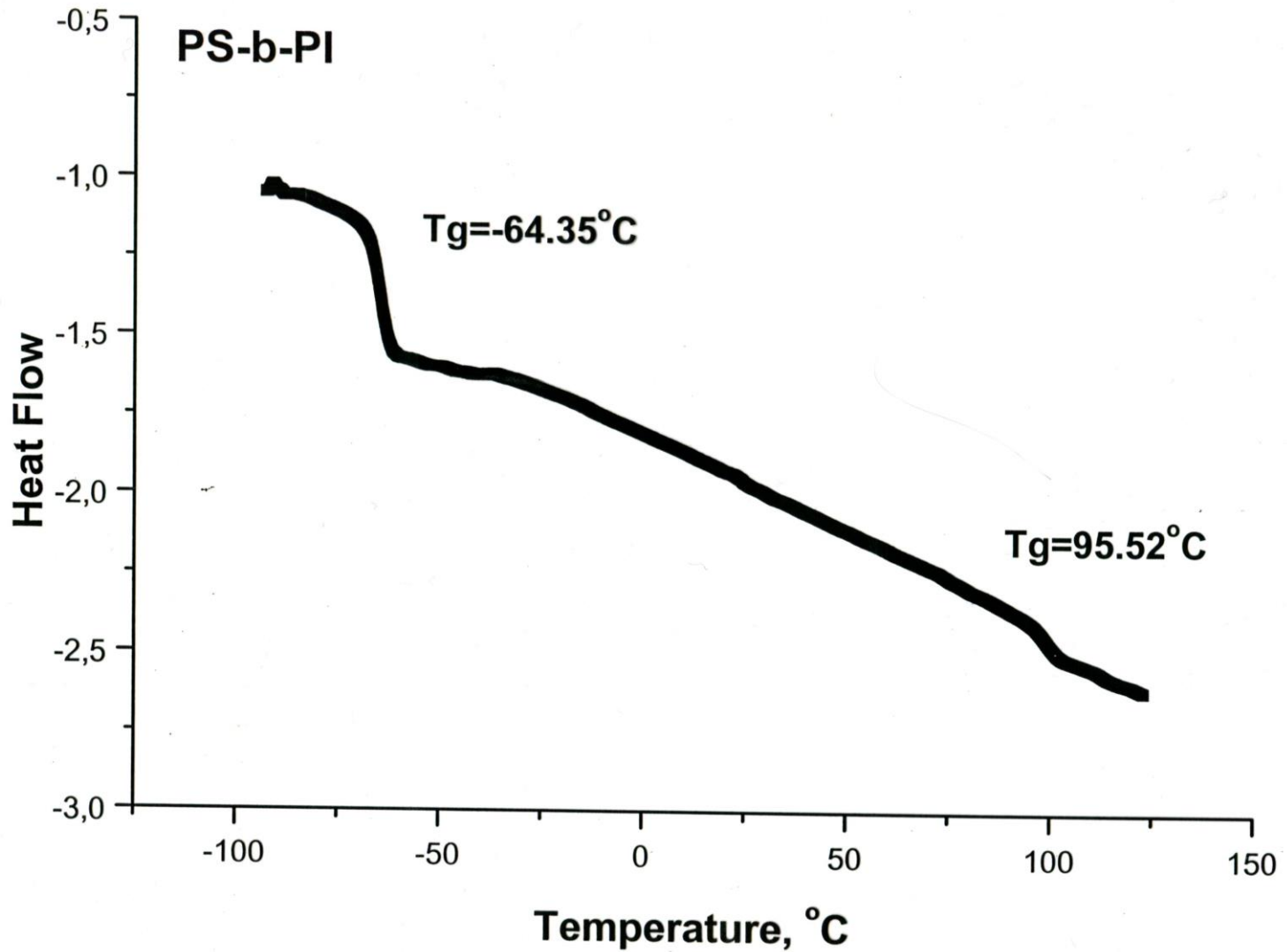


$$w_c = \Delta H_m / \Delta H_0$$

Προσδιορισμός T_m και βαθμού κρυσταλλικότητας



Tg σε κατά συστάδες συμπολυμερή



Τ_g σε στατιστικά συμπολυμερή

