

***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:+ LRO:- MM:+		T_f	
	Πολυμερικό Τήγμα			
	SM:- MM:- LRO:+ Κρυσταλλικό Στερεό	SM:+ MM:- LRO:- Ελαστομερές		T_g
	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

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

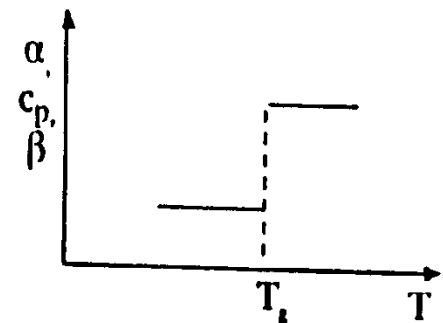
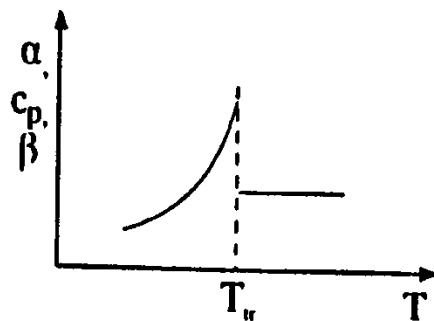
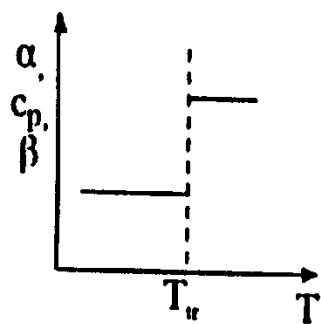
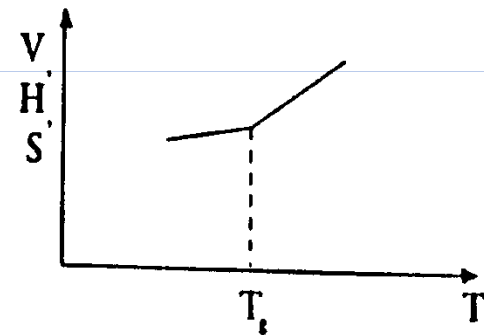
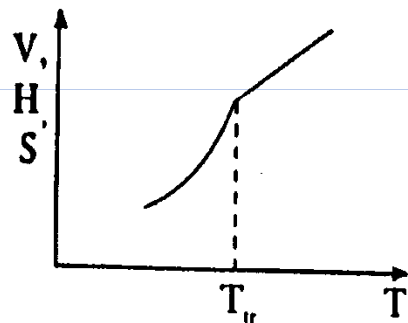
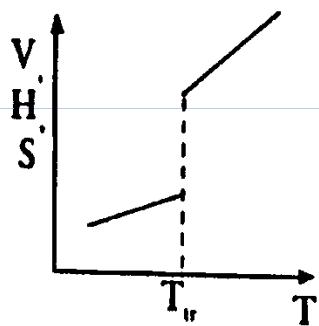
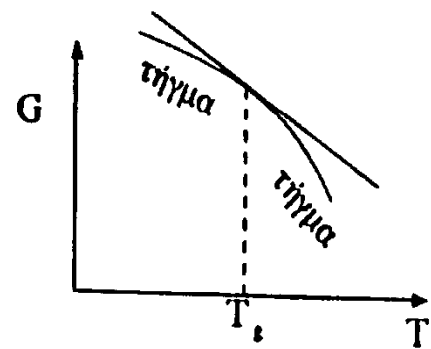
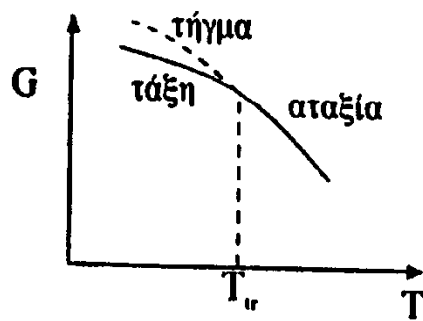
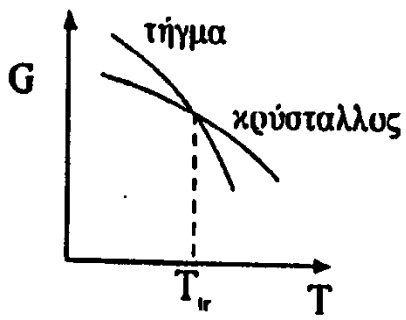
$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)}\right)_P\right]_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_P$$

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

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

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

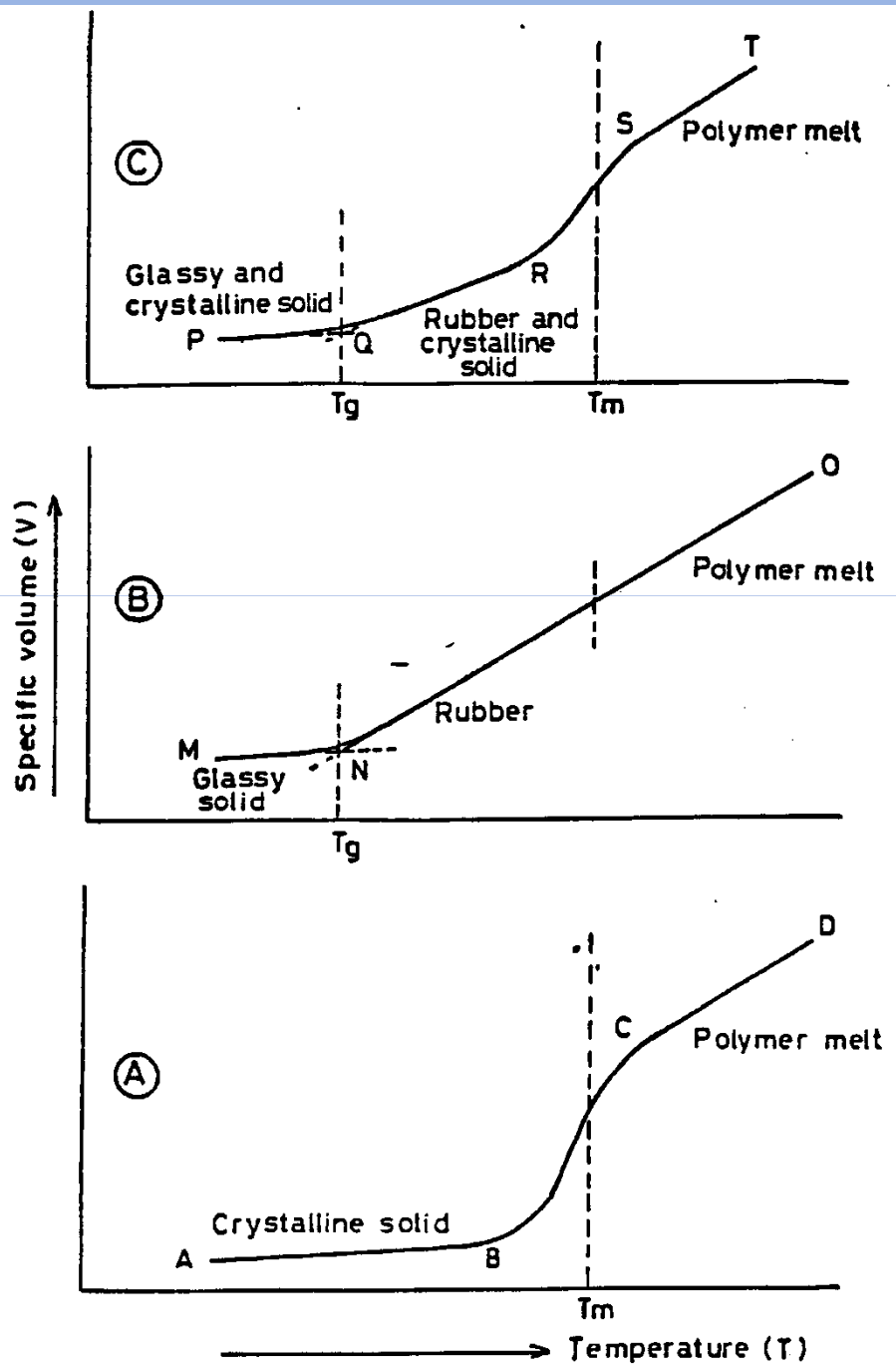
$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$



μετάπτωση
πρώτης τάξης

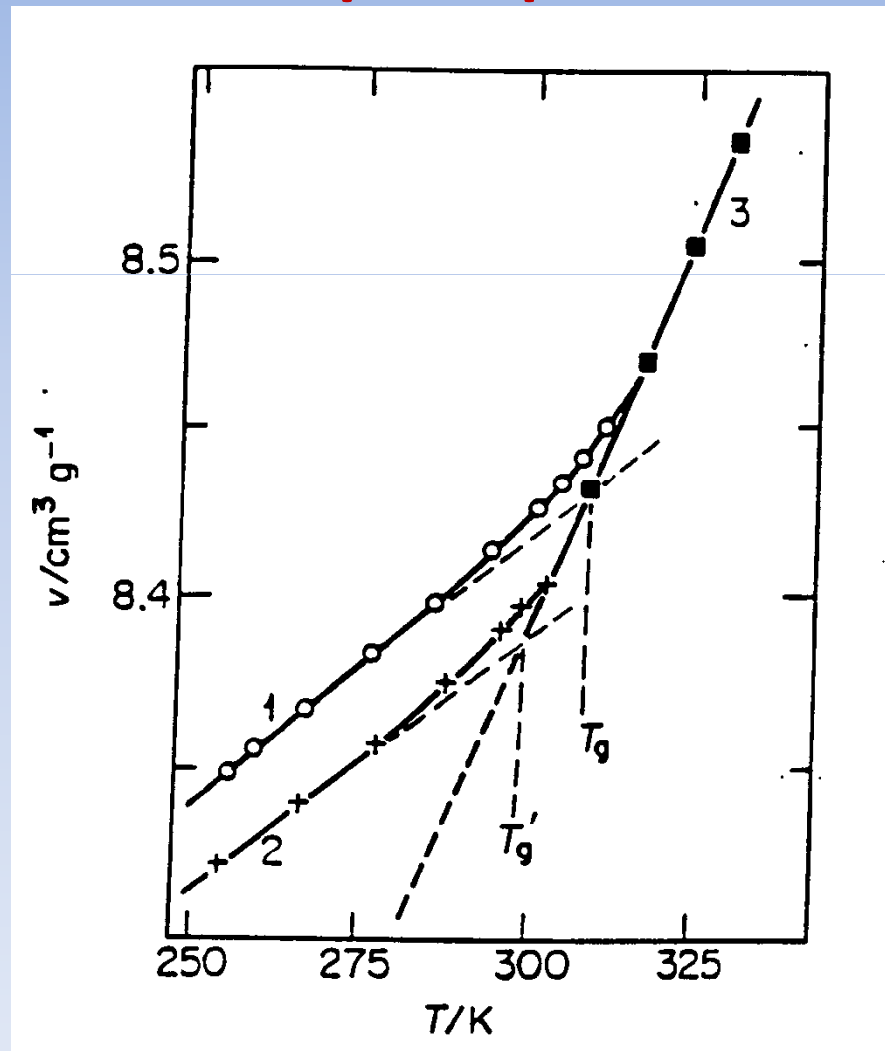
μετάπτωση
δεύτερης τάξης

βαλώδης μετάπτωση



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

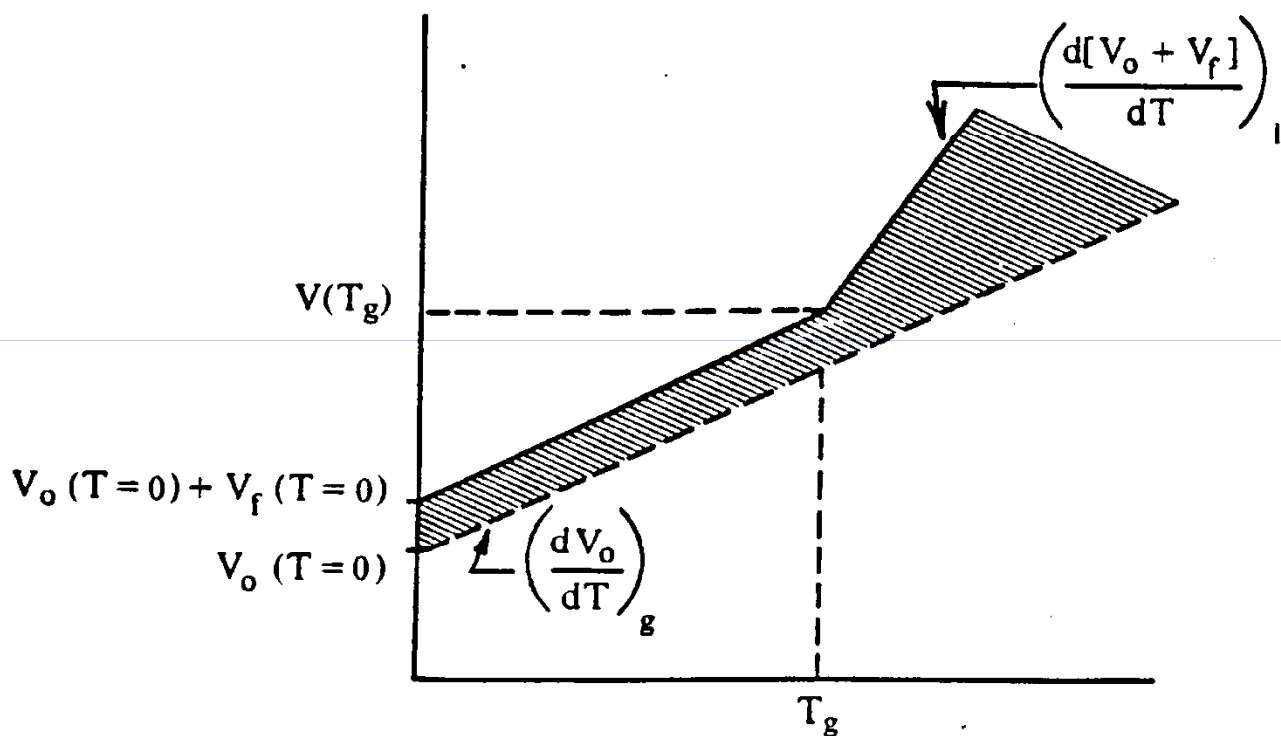
Μεταβολή ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία σε δείγμα πολυ(οξικού βινυλεστέρα). Η καμπύλη 1-3 προήλθε από ταχύτερο ρυθμό ψύξης σε σχέση με την καμπύλη 2-3.



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 (διακεκομμένη γραμμή) με τη θερμοκρασία. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στον ελεύθερο όγκο του δείγματος

Θεωρία ελεύθερου όγκου

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

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

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:

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

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

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

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

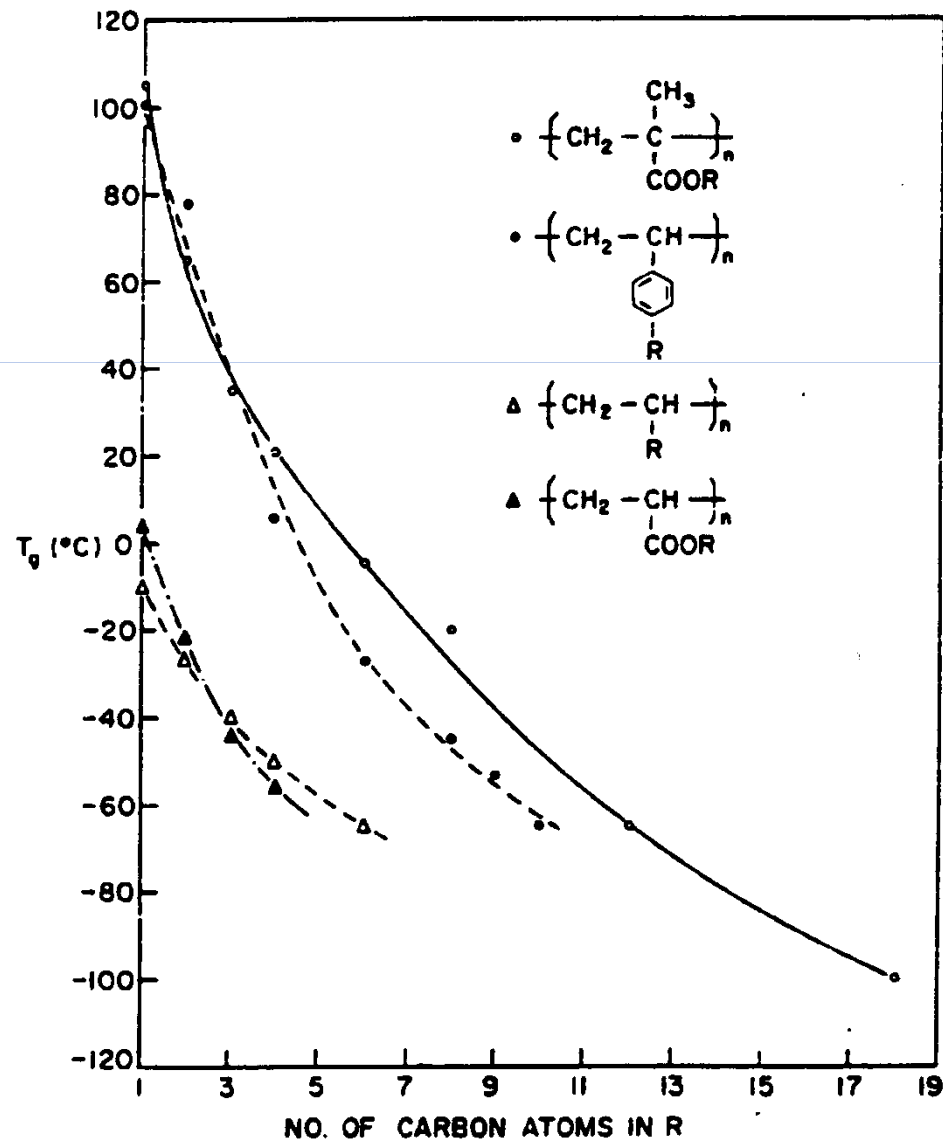
Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας

<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

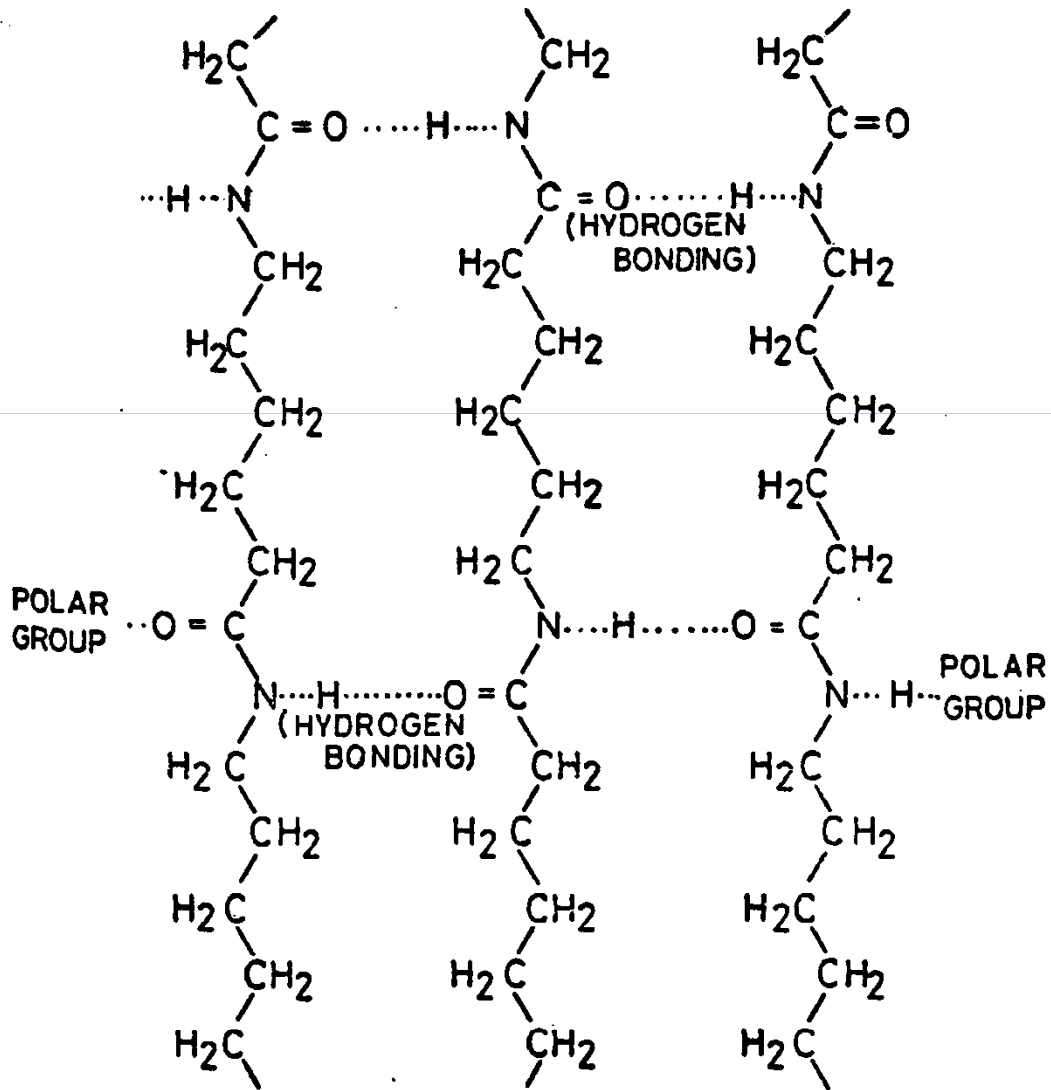
Επίδραση μήκους πλευρικής ομάδας στην τιμή της Tg σε διάφορα πολυμερή



Τιμές T_g πολυ(μεθακρυλικών βουτυλεστέρων)

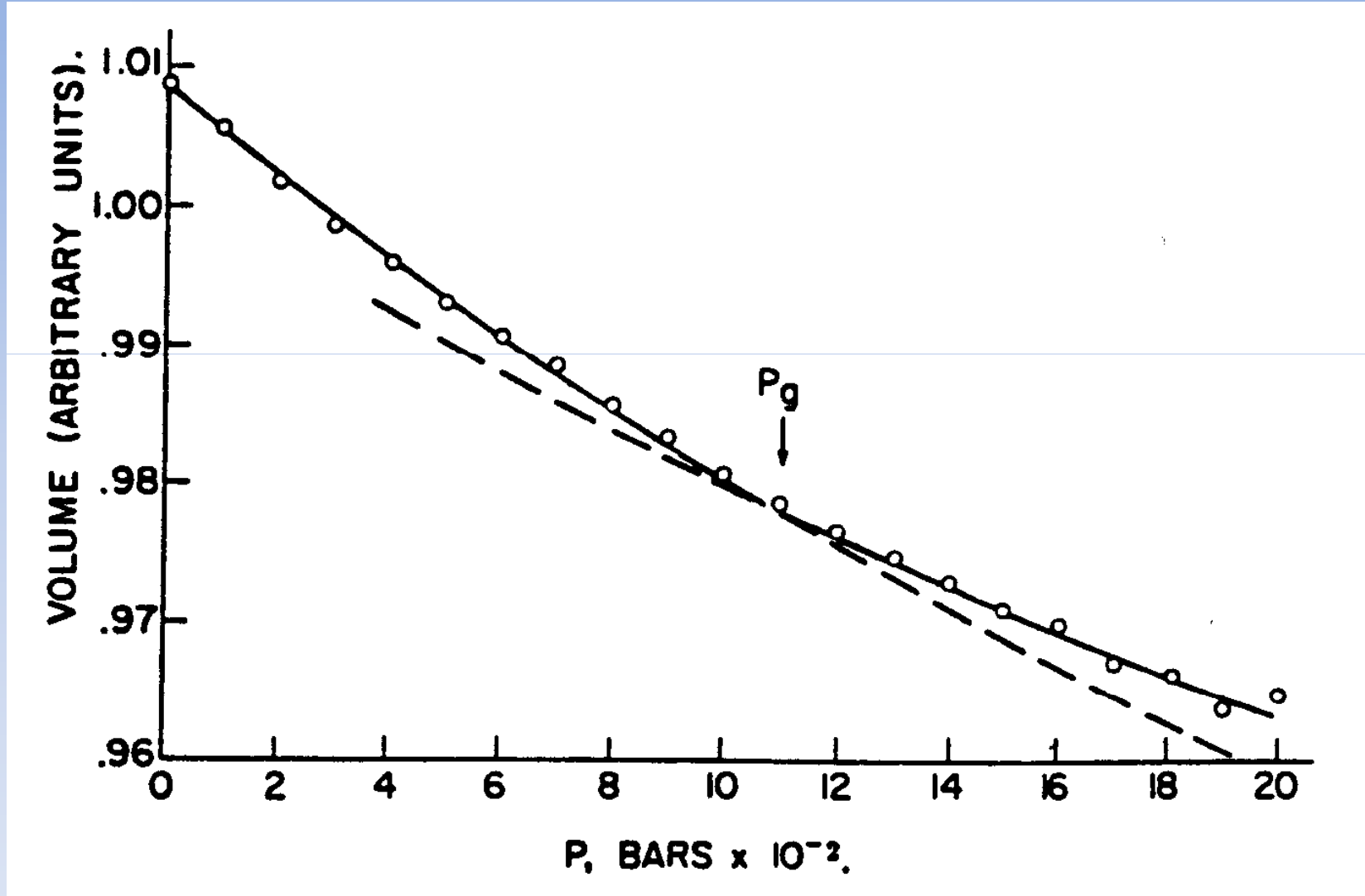
Butyl Group	T _g of Methacrylate (°C)
Tertiary butyl	43
Secondary butyl	-22
Normal butyl	-56

Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων

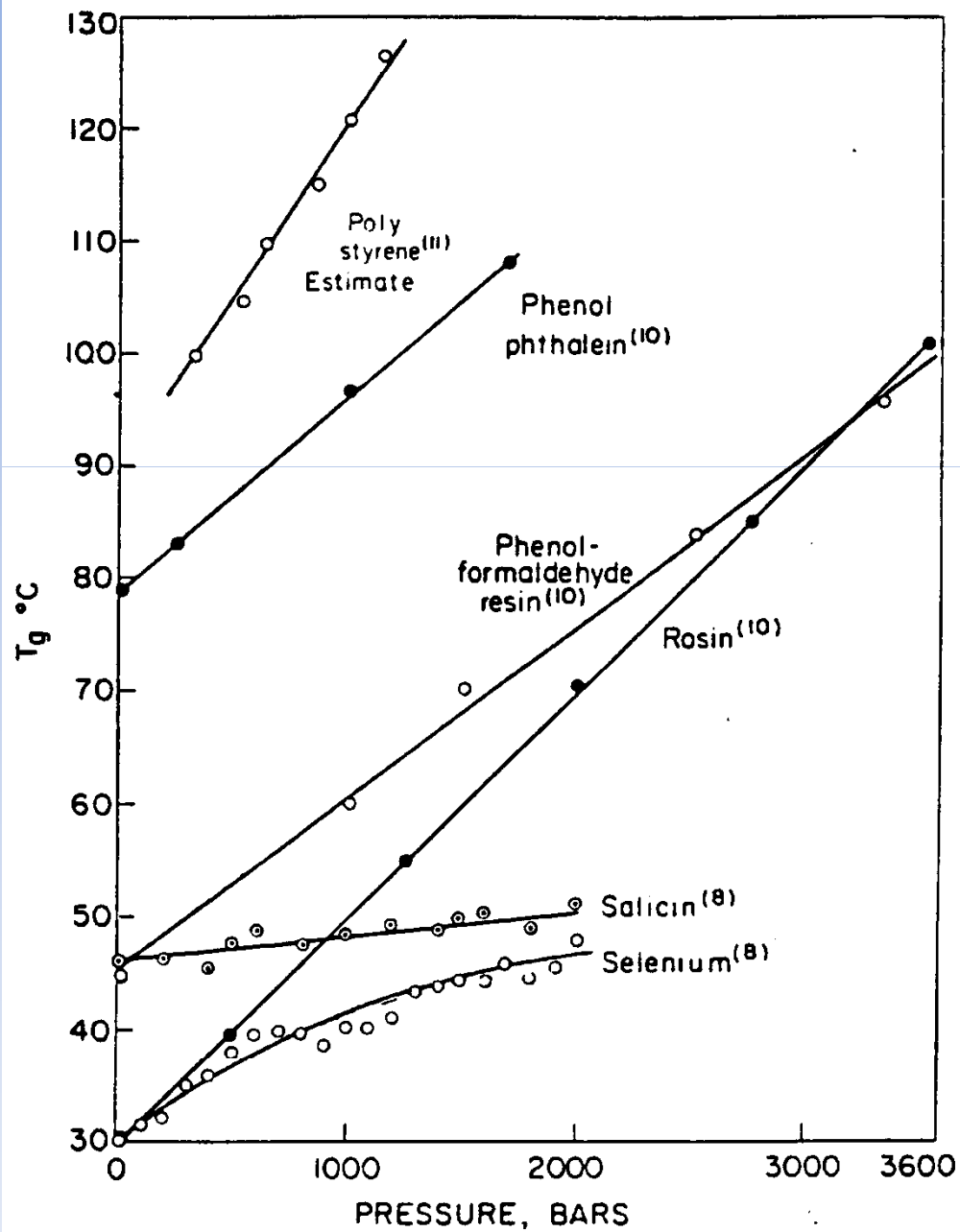


Πολυμερές	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, °K
Nylon-3	384
Nylon-6	325
Nylon-10	315
Nylon-12	314

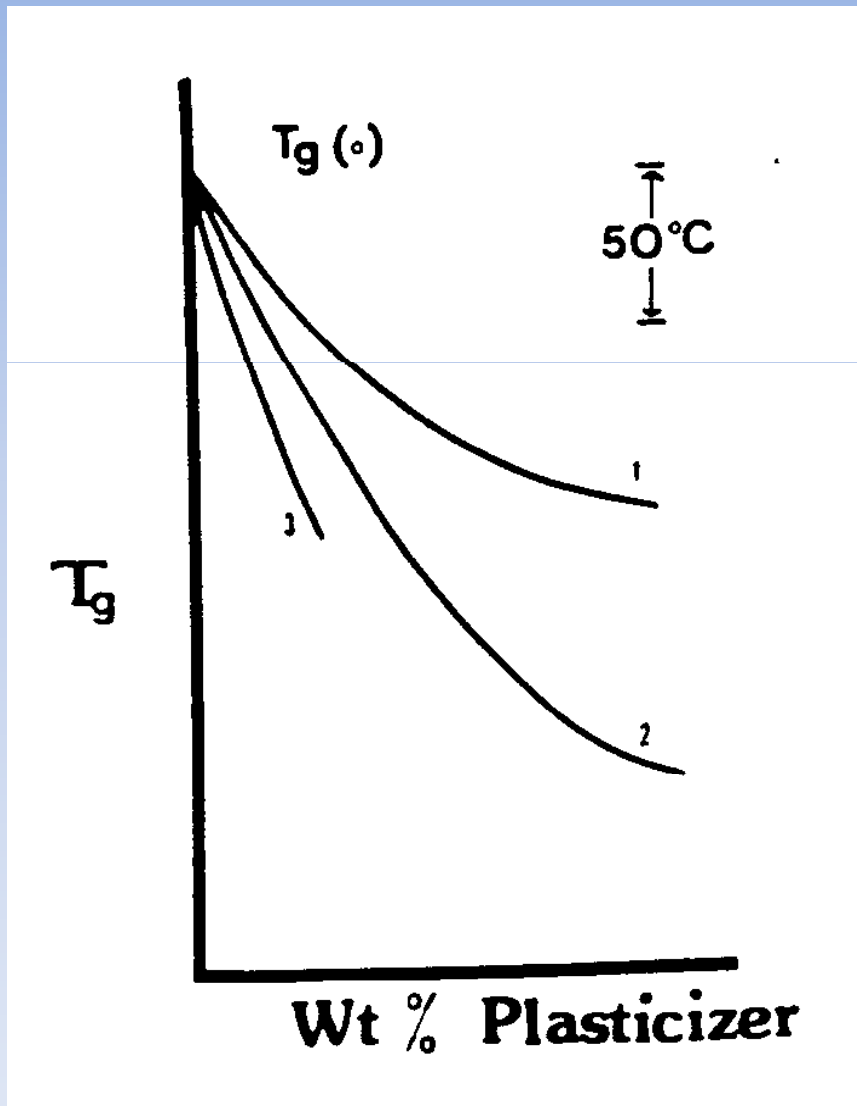
Πίεση



Μεταβολή τιμών T_g ως προς την P



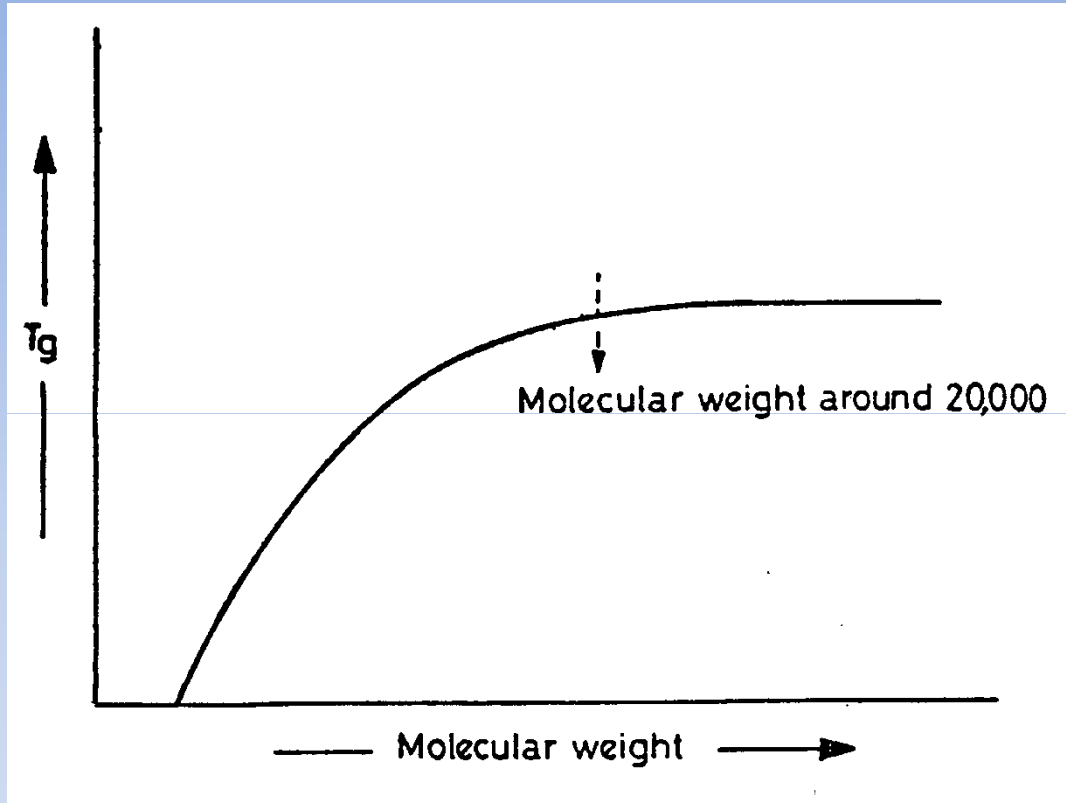
Πλαστικοποιητές



Μεταβολή τιμών T_g του πολυστυρενίου με προσθήκη πλαστικοποιητή:

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

Μοριακό βάρος



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

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

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

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

$Tg(M)$ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε δείγμα μοριακού βάρους M , Tg^{∞} το Tg 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

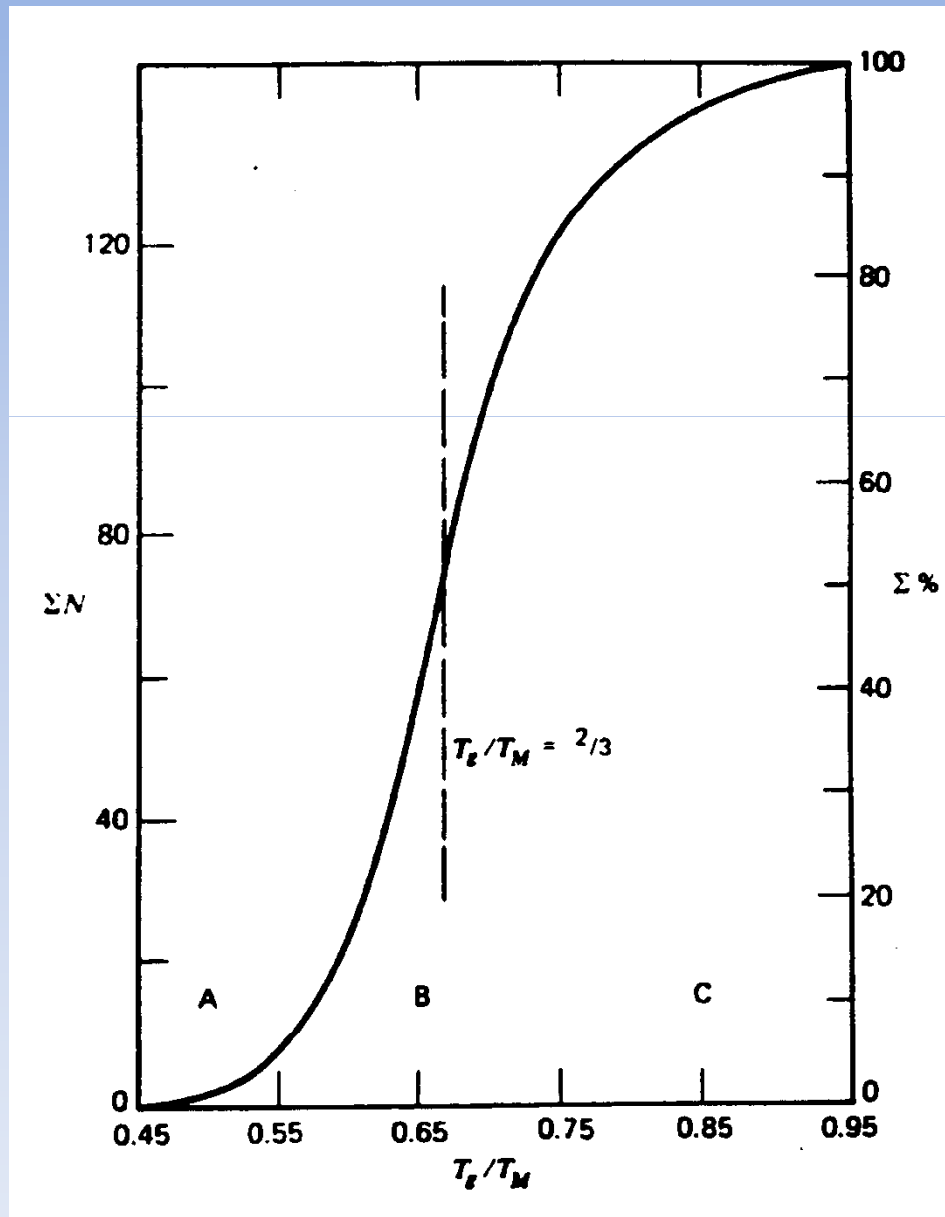
$$Tg = Tg^{\infty} - \frac{K}{M} + K' p$$

Κρυσταλλικότητα

Στον πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενοεστέρα) 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.

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

Σχέση T_g/T_m για διάφορα πολυμερή



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 συμπολυμερή

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

Εξίσωση Fox