



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

# **ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΟΠΩΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΓΟΥΛΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ  
ΓΟΥΝΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΚΕΡΜΑΝΙΔΗΣ ΑΛΕΞΗΣ**

Βόλος, 2022

© 2022 Γούλας Ιωάννης Γούναρης Ιωάννης

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

**Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

Πρώτος Εξεταστής      Δρ. Κερμανίδης Αλέξης  
(Επιβλέπων)            Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων  
Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής    Δρ. Χαϊδεμενόπουλος Γρηγόριος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής      Δρ. Παπαθανασίου Αθανάσιος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

## Ευχαριστίες

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ειλικρινείς μας ευχαριστίες στον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μας, Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κερμανίδη Αλέξη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της εργασίας μας.

Επίσης, είμαστε ευγνώμονες στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μας, Καθηγητές κ. Χαϊδεμενόπουλο Γρηγόριο και κ. Παπαθανασίου Αθανάσιο για την προσεκτική ανάγνωση της εργασίας μας και για τις πολύτιμες υποδείξεις τους.

Ευχαριστούμε επίσης όλους τους υπόλοιπους καθηγητές του τμήματος για το γνωστικό υπόβαθρο που μας παρείχαν αυτά τα πέντε χρόνια σπουδών ώστε να καταστούμε σωστοί και ικανοί μηχανολόγοι μηχανικοί.

Τέλος, είμαστε ευγνώμονες στις οικογένειές μας για την ολόψυχη αγάπη και υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια συνεισφέροντας όχι μόνο ηθικά αλλά και οικονομικά στις σπουδές μας.

# ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΚΟΠΩΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΓΟΥΛΑΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

ΓΟΥΝΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2022

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Κερμανίδης Αλέξης,  
Αναπληρωτής Καθηγητής τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών

## Περίληψη

Η κατανόηση της κόπωσης των πολυμερών υλικών και η σύνδεσή της με τη δομή τους, αποτελεί ένα τομέα έρευνας με αυξανόμενο ενδιαφέρον που συνδυάζεται με την αύξηση της χρήσης πολυμερών σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αναφέρεται στους βασικούς μηχανισμούς κόπωσης και τρόπους αστοχίας από κόπωση των πολυμερών υλικών για την καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς τους με στόχο τον καλύτερο σχεδιασμό και χρήση τους στις μηχανολογικές εφαρμογές. Αρχικά στο κεφάλαιο 1 παρατίθενται βασικές έννοιες και ορισμοί από τη θεωρία των πολυμερών και της κόπωσης. Τα επόμενα δύο κεφάλαια αναφέρονται σε μηχανισμούς αστοχίας με το κεφάλαιο 3 να στοχεύει συγκεκριμένα σε μηχανισμούς θραύσης που οφείλονται στο φαινόμενο της κόπωσης μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης. Στο κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται πειραματικά δεδομένα και διαγράμματα κόπωσης από τα οποία κατανοούνται και επιβεβαιώνονται οι βασικοί μηχανισμοί αστοχίας. Στο κεφάλαιο 5 γίνεται συζήτηση της επίδρασης διαφόρων παραγόντων στην κόπωση των πολυμερών υλικών. Τέλος στο κεφάλαιο 6 καταγράφονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία τα οποία με τη σειρά τους να αποτελούν το κατώφλι για μελλοντική έρευνα και μελέτη.

Αξίζει να αναφερθεί ότι έμφαση έχει δοθεί στα θερμοπλαστικά υλικά τα οποία λόγω των ιδιοτήτων τους καθίσταται πιο «τεχνολογικά πολυμερή» συγκριτικά με τα θερμοσκληρυνόμενα των οποίων οι εφαρμογές είναι περιορισμένες. Πρέπει ακόμη να τονιστεί ότι, παρά τις σημαντικές προόδους των τελευταίων δεκαετιών, οι μηχανικοί δεν έχουν καταφέρει να αποσαφηνίσουν και να κατανοήσουν πλήρως όλους τους μηχανισμούς (π.χ. crazing). Επομένως κρίνεται απαραίτητο να αναπτυχθούν κριτήρια που να συνδέουν το μηχανισμό, τη δομή και τις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς.

# FATIGUE MECHANISMS OF POLYMER MATERIALS

GOULAS IOANNIS

GOUNARIS IOANNIS

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2022

Supervisor: Dr Kermanidis Alexis  
Associate Professor, Department of Mechanical Engineering

## Abstract

Understanding the fatigue of polymeric materials and their relationship to their structure is a field of research of growing interest combined with the increasing use of polymers in technological applications.

This bachelor's thesis refers to the basic mechanisms of fatigue and failure modes of fatigue of polymeric materials to better understand their behavior in order to better design and use them in mechanical applications. Chapter 1 introduces basic concepts and definitions from the theory of polymers and fatigue. The next two chapters refer to failure mechanisms with chapter 3 specifically targeting breakdown mechanisms due to the phenomenon of fatigue through literature review. Chapter 4 presents experimental data and fatigue diagrams from which the basic failure mechanisms are understood and confirmed. Chapter 5 discusses the effect of various factors on the fatigue of polymeric materials. Finally, Chapter 6 records the conclusions that emerge from the present dissertation, which in turn are the threshold for future research and study.

It is worth mentioning that emphasis has been placed on thermoplastic materials which due to their properties become more "technological polymers" compared to thermosets whose applications are limited. It should also be noted that, despite the significant advances of recent decades, engineers have not been able to fully clarify and fully understand all the mechanisms (e.g. crazing). It is therefore necessary to develop criteria linking the mechanism, structure and final properties of the polymer.

## Περιεχόμενα

Κατάλογος Σχημάτων .....	8
Κατάλογος Πινάκων .....	10
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	11
1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	11
1.2 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	11
1.3 ΦΙΛΟΣΟΦΙΕΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΣΕ ΚΟΠΩΣΗ.....	15
1.3.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ .....	15
1.3.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΑΝΟΧΗ ΣΤΗ ΒΛΑΒΗ .....	16
1.4 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΟΜΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	18
1.4.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ.....	18
1.4.2 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ .....	19
1.4.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ .....	22
1.4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ .....	24
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ</b> .....	25
2.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΣΤΟΧΙΑ.....	25
2.1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ .....	25
2.1.2 ΨΑΘΥΡΗ-ΟΛΚΙΜΗ ΘΡΑΥΣΗ .....	26
2.2 ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ .....	27
2.2.1 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	27
2.2.2 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ.....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΠΩΣΗ</b> .....	30
3.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΞΑΣΘΕΝΙΣΗ .....	30
3.2 ΔΙΚΤΥΟ ΜΙΚΡΟΡΩΓΜΩΝ(crazing) .....	31
3.3 ΚΥΚΛΙΚΗ ΕΞΑΣΘΕΝΙΣΗ .....	33
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ</b> .....	35
4.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ.....	36
4.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ .....	37
4.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΜΕ ΙΝΕΣ .....	39
4.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΟΠΩΣΗΣ S-N .....	40
4.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ.....	40
4.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ .....	41
4.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΜΕ ΙΝΕΣ .....	43

4.2.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ-ΣΚΛΗΡΥΝΤΩΝ .....	45
4.2.5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ .....	46
4.3	ΡΥΘΜΟΣ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΡΩΓΜΗΣ ΣΕ ΚΟΠΩΣΗ .....	48
4.3.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ .....	48
4.3.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ .....	50
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ .....</b>	<b>52</b>
5.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ .....	52
5.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ .....	53
5.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ .....	55
5.3.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ .....	56
5.3.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ .....	56
5.3.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΥΘΜΟΥ ΨΥΞΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ .....	56
5.3.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΞΕΛΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ .....	57
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>59</b>
	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ .....</b>	<b>60</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....</b>	<b>61</b>
	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>69</b>



## Κατάλογος Σχημάτων

<b>Σχήμα 1.2 1</b> Πολυμερικές βαλβίδες από πολυουρεθάνη [1].....	12
<b>Σχήμα 1.2 2</b> Τρίφυλλες (trileaflet) βαλβίδες πολυουρεθάνης [1] .....	12
<b>Σχήμα 1.2 3</b> Βιοδιασπώμενο stent από PLLA σε μη-διευρυμένη και διευρυμένη μορφή [2] .....	13
<b>Σχήμα 1.2 4</b> Εικόνες αξονικής τομογραφίας καρωτιδικής αρτηρίας με εισαγωγή stent [2].....	13
<b>Σχήμα 1.2 5</b> Σχηματική αναπαράσταση α) αντλίας καυσίμου από PTFE b) ψυγείου αυτοκινήτου από PTFE.....	14
<b>Σχήμα 1.2 6</b> Δομικά μέρη του δορυφόρου DELTA 4 από αφρό PMI .....	15
<b>Σχήμα 1.3 1</b> Χαρακτηριστική καμπύλη S-N.....	16
<b>Σχήμα 1.3 2</b> Χαρακτηριστική καμπύλη da/dN - ΔK.....	17
<b>Σχήμα 1.4 1</b> Αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης.....	19
<b>Σχήμα 1.4 2</b> Αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης .....	19
<b>Σχήμα 1.4 3</b> Σχηματικές αναπαραστάσεις (α) γραμμικά, (β) με διακλαδώσεις, (γ) με σταυροσυνδέσεις.....	20
<b>Σχήμα 1.4 4</b> Δομή ομοπολυμερούς .....	20
<b>Σχήμα 1.4 5</b> Είδη συμπολυμερών .....	21
<b>Σχήμα 1.4 6</b> Είδη τακτικότητας για το πολυστυρένιο με ρίζα R τη φαινυλομάδα .....	21
<b>Σχήμα 1.4 7</b> Αναπαράσταση άμορφων-κρυσταλλικών περιοχών πολυμερών .....	22
<b>Σχήμα 1.4 8</b> Απεικόνιση σφαιρουλιτικής δομής [15] .....	23
<b>Σχήμα 1.4 9</b> Σχηματισμός σφαιρουλίτη [12] .....	23
<b>Σχήμα 1.4 10</b> Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης κατά τον εφελκυσμό ενός πολυμερούς σε θερμοκρασία άνω και κάτω της $T_g$ .....	24
<b>Σχήμα 2.1 1</b> Καμπύλη εφελκυσμού στα πολυμερή υλικά [17].....	25
<b>Σχήμα 2.1 2</b> Καμπύλη τάσης-επιμήκνωσης συναρτήσει θερμοκρασίας .....	27
<b>Σχήμα 2.2 1</b> Διαγράμματα παραμόρφωσης-χρόνου υπό σταθερή τάση [19] .....	28
<b>Σχήμα 2.2 2</b> Διάγραμμα τάσης-χρόνου υπό σταθερή παραμόρφωση.....	29
<b>Σχήμα 3.2 1</b> Απεικόνιση μηχανισμού crazing .....	32
<b>Σχήμα 3.2 2</b> Απεικόνιση μηχανισμού crazing σε ηλεκτρονική μικρογραφία για το PS [22].....	32
<b>Σχήμα 3.2 3</b> Απεικόνιση λείας επιφάνειας θραύσης για το PS.....	32
<b>Σχήμα 3.3 1</b> Απεικόνιση κυκλικής εξασθένισης τάσης .....	33
<b>Σχήμα 3.3 2</b> Διάγραμμα εφελκυστικής - θλιπτικής τάσης συναρτήσει χρόνου [24] ..	34

<b>Σχήμα 4.1 1</b> Καμπύλες σ-ε για το ABS κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης [26] .....	37
<b>Σχήμα 4.1 2</b> Καμπύλες σ-ε για το ABS πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης [26] .....	38
<b>Σχήμα 4.1 3</b> Καμπύλες σ-ε για το PC σε διάφορες θερμοκρασίες για τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης [27].....	39
<b>Σχήμα 4.1 4</b> Καμπύλες σ-ε για το PA6 για διάφορα ποσοστά ενίσχυσης με ίνες γυαλιού [28].....	40
<b>Σχήμα 4.2 1</b> Επίδραση μοριακού βάρους στο διάγραμμα S-N του PC [29].....	41
<b>Σχήμα 4.2 2</b> Επίδραση συχνότητας στη διάρκεια ζωής του ABS [31].....	42
<b>Σχήμα 4.2 3</b> Επίδραση συχνότητας στο όριο κόπωσης και τη διάρκεια ζωής του PP [32].....	42
<b>Σχήμα 4.2 4</b> Επίδραση ποσοστού ινών γυαλιού στην κόπωση για το PA6 [33].....	43
<b>Σχήμα 4.2 5</b> Επίδραση ποσοστού ινών γυαλιού στην κόπωση για το PVC [34].....	44
<b>Σχήμα 4.2 6</b> Επίδραση ποσοστού ενίσχυσης στο όριο κόπωσης για το PA 6 [35].....	44
<b>Σχήμα 4.2 7</b> Μοριακή δομή του HIPS [36] .....	45
<b>Σχήμα 4.2 8</b> Επίδραση συμπολυμερισμού σωματιδίων στο όριο κόπωσης του PS [36] .....	45
<b>Σχήμα 4.2 9</b> Επίδραση θερμοκρασίας στο διάγραμμα S-N του PC [37] .....	46
<b>Σχήμα 4.2 10</b> Επίδραση θερμοκρασίας στο διάγραμμα S-N του PA 6 [38].....	47
<b>Σχήμα 4.2 11</b> Επίδραση θερμοκρασίας στο διάγραμμα S-N του PA 66 [39].....	47
<b>Σχήμα 4.3 1</b> Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PA 66 [40].....	48
<b>Σχήμα 4.3 2</b> Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το HDPE [41].....	49
<b>Σχήμα 4.3 3</b> Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PMMA [42].....	49
<b>Σχήμα 4.3 4</b> Επίδραση συχνότητας στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PS [43].....	50
<b>Σχήμα 4.3 5</b> Επίδραση συχνότητας στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PA 66 [44]..	51
<b>Σχήμα 4.3 6</b> Επίδραση συχνότητας στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PCTFE [45]	51
<b>Σχήμα 5.1 1</b> Επίδραση ποσοστού σταυροσυνδέσεων στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το πολυστυρένιο (PS) [46].....	53
<b>Σχήμα 5.2 1</b> Επίδραση μοριακού βάρους στο όριο κόπωσης για το πολυστυρένιο (PS) [47].....	54
<b>Σχήμα 5.2 2</b> Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό αύξησης ρωγμής για το πολυβυνιλοχλωρίδιο (PVC) [48] .....	54
<b>Σχήμα 5.3 1</b> Επίδραση ποσοστού κρυσταλλικότητας στο όριο κόπωσης για το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή teflon) [49].....	55
<b>Σχήμα 5.3 2</b> Επίδραση ρυθμού ψύξης στο όριο κόπωσης για το Nylon 6 (PA6) [49]	57
<b>Σχήμα 5.3 3</b> Απεικόνιση κατεργασίας εξέλασης [51].....	58

## Κατάλογος Πινάκων

<b>Πίνακας 1:</b> Ονοματολογία βασικών πολυμερών .....	61
<b>Πίνακας 2:</b> Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες πολυμερών .....	65
<b>Πίνακας 3:</b> Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών .....	66
<b>Πίνακας 4:</b> Ιδιότητες και χρήσεις πολυμερών .....	67
<b>Πίνακας 5:</b> Ποσοστά κρυσταλλικότητας εξελασμένων πολυμερών .....	68

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Το φαινόμενο της κόπωσης στα πολυμερή υλικά ξεκίνησε να μελετάται από την επιστημονική κοινότητα εδώ και μερικές δεκαετίες και διερευνάται ακόμα και σήμερα. Αυτό συμβαίνει διότι τα πολυμερή, με τις ιδιότητες που τα χαρακτηρίζουν, έχουν απασχολήσει τους μηχανικούς σε εφαρμογές όπου δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταλλικά υλικά. Η εύκολη διαμορφωσιμότητα, το χαμηλό βάρος, η ανακυκλωσιμότητα, το χαμηλό κόστος και η διαθεσιμότητά τους αποτελούν μερικές από τις ιδιότητες αυτές. Με την εξέλιξη της τεχνολογίας και τη χρήση νέων τεχνικών παραγωγής όπως η τρισδιάστατη εκτύπωση (3d-printing), τα πολυμερή μπορούν παραχθούν πιο εύκολα, γρήγορα και με σύνθετες γεωμετρίες. Παρά το γεγονός ότι τα πολυμερή δεν αποτελούν δομικά υλικά σκελετού σε κατασκευές, βρίσκουν εφαρμογή σε ένα ευρύ φάσμα κλάδων.

## 1.2 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στην εμβιομηχανική συναντώνται πολυμερικές βαλβίδες στην καρδιοχειρουργική. Στον τομέα αυτόν είναι απαραίτητο τα υλικά να είναι μη τοξικά, βιοδιασπώμενα, βιοσυμβατά και να χαρακτηρίζονται από μεγάλη διάρκεια ζωής. Η λειτουργία της καρδιάς αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα εναλλασσόμενης φόρτισης καθώς τα αγγεία συστέλλονται και διαστέλλονται. Η αποδοτική λειτουργία και η εφόρου ζωής αντοχή χωρίς την ανάγκη αντιπηκτικής δράσης σε συνδυασμό με την μεγάλη ανάγκη για βιοσυμβατότητα αποτελούν τους κυρίαρχους λόγους για αντικατάσταση των βαλβίδων της καρδιάς του ανθρώπου με πολυμερικές όταν υπάρχει πρόβλημα στις βιολογικές. Πλέον με την εξέλιξη της τρισδιάστατης εκτύπωσης καθώς και με την τεχνολογία της προσθετικής παραγωγής (additive manufacturing) καθίσταται πολύ ευκολότερο και πιο άμεσο για έναν ασθενή να χειρουργηθεί και να τοποθετηθεί μια πολυμερική βαλβίδα που πληροί όλα τα κριτήρια βιοσυμβατότητας και υψηλής αντοχής. Επίσης ο παράγοντας κόστος που για ανθρώπους με χαμηλή οικονομική δυνατότητα αποτελεί σημαντικό τροχοπέδη, στην περίπτωση των πολυμερικών βαλβίδων δεν υφίσταται τόσο σημαντικός. Ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στις θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες εξαιτίας των ικανοποιητικών φυσικό-χημικών ιδιοτήτων τους· μάλιστα έχει βρεθεί ότι η διάρκεια ζωής μιας πολυμερικής βαλβίδας από πολυουρεθάνη μπορεί να φτάσει μέχρι και τους  $10^9$  κύκλους εναλλασσόμενης φόρτισης. [1]

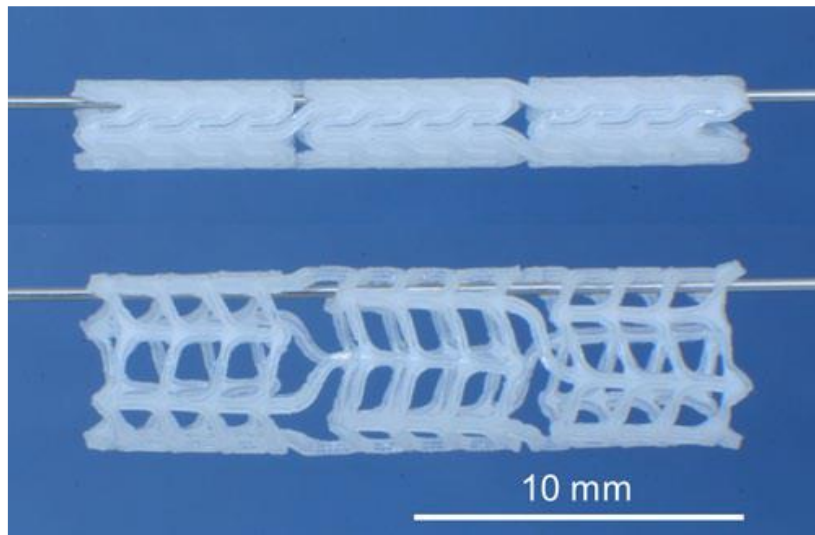


**Σχήμα 1.2 1** Πολυμερικές βαλβίδες από πολυουρεθάνη [1]



**Σχήμα 1.2 2** Τρίφυλλες (trileaflet) βαλβίδες πολυουρεθάνης [1]

Οι ενδοπροσθέσεις (stents) αποτελούν πλέον ρουτίνα στον τομέα της αγγειοχειρουργικής εξαιτίας της ικανότητας να θεραπεύουν αγγειακές νόσους χρησιμοποιώντας πολύ απλές παρεμβατικές προσεγγίσεις. Τα αγγεία του ανθρώπινου σώματος κατά την συστολή ή διαστολή τους υφίστανται εναλλασσόμενη φόρτιση. Ένα παράδειγμα τοποθέτησης stent αποτελεί το στεφανιαίο stent το οποίο παρουσιάζει υψηλή αντοχή και τοποθετείται με διαδερμική παρέμβαση και κρατά τις αρτηρίες ανοιχτές προλαμβάνοντας έτσι στεφανιαίες νόσους. Τα πολυμερικά stents έχουν το πλεονέκτημα να επιτρέπουν τη μετεπεμβατική αγγειοχειρουργική σε ήδη τοποθετημένα stents εξασφαλίζοντας έτσι πολύ μικρότερους χρόνους παραμονής στα χειρουργεία για τους ασθενείς. Επίσης λόγω της βιοσυμβατότητας των υλικών που χρησιμοποιούνται δεν προκαλούν τοπικό ανοσολογικό ερεθισμό στα τοιχώματα των αγγείων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα υλικού πολυμερικού stent αποτελεί το πολύ-πολυγαλακτικό οξύ (PLLA). Σε μελέτες που έγιναν συγκρίνοντας stents κατασκευασμένο από PLLA με μεταλλικό stent [2], τα συμπεράσματα έδειξαν ότι τα πολυμερικά stents καθίστανται ιδανικά για μακροχρόνια εφαρμογή καθώς τα ποσοστά επαναστένωσης παρέμειναν μηδαμινά ακόμα και χρόνια μετά.



**Σχήμα 1.2.3** Βιοδιασπώμενο stent από PLLA σε μη-διευρυμένη και διευρυμένη μορφή [2]

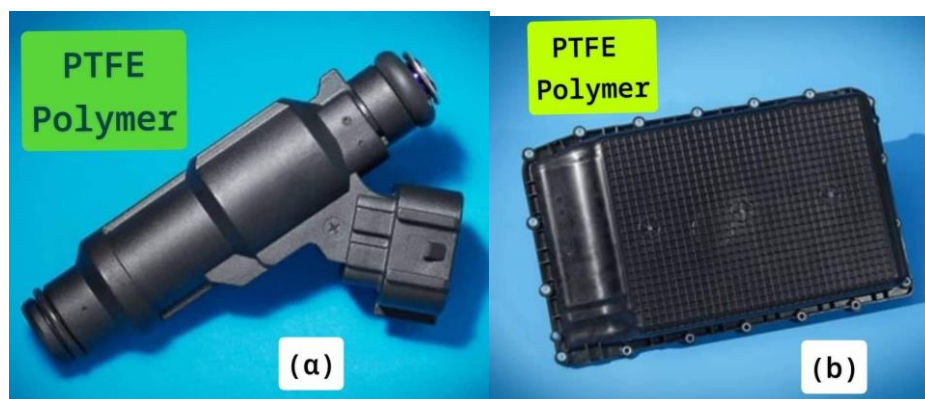


**Σχήμα 1.2.4** Εικόνες αξονικής τομογραφίας καρωτιδικής αρτηρίας με εισαγωγή stent [2]

Επιπλέον στην αυτοκινητοβιομηχανία παρουσιάζεται ευρεία χρήση πολυμερών σε πληθώρα εφαρμογών. Να σημειωθεί ότι το 70% της συνολικής παραγωγής των εταιρειών με πολυμερή προορίζονται για τις αυτοκινητοβιομηχανίες. Από μηχανικά μέρη κάτω του καπό όπως βάσεις στήριξης κινητήρα, μπαταρίες, εισαγωγές, ψυγεία, συστήματα ψεκασμού μέχρι και ολόκληρα τμήματα εξωτερικού όπως προφυλακτήρες και μάσκες αποτελούνται πλέον από πολυμερή υλικά.

Η ανάγκη για μείωση τόσο του βάρους όσο και των εκπομπών ρύπων στην αυτοκίνηση ώθησε τις εταιρείες να αρχίσουν να χρησιμοποιούν φθοροπολυμερή υλικά [3]. Τα φθοροπολυμερή υλικά παρουσιάζουν εξαιρετική αντίσταση σε επιθετικά

χημικά, σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και στην ακτινοβολία UV. Ο ισχυρά χημικά δεσμός μεταξύ φθορίου και άνθρακα συμβάλλει στην δημιουργία εξωτερικού στρώματος που προστατεύει από τα χημικά και επίσης προσδίδει στο πολυμερές υδροφοβία αλλά και χαμηλό συντελεστή τριβής.

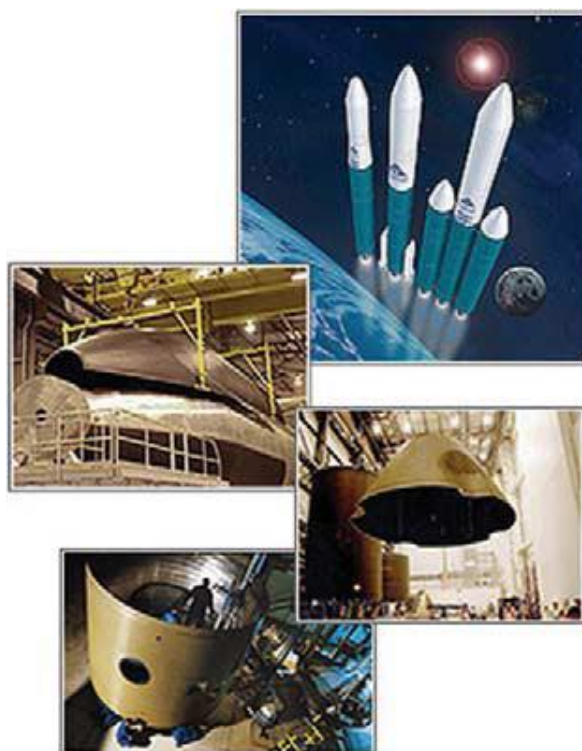


**Σχήμα 1.2 5** Σχηματική αναπαράσταση α) αντλίας καυσίμου από PTFE β) ψυγείου αυτοκινήτου από PTFE

Τις τελευταίες δεκαετίες μία από τις προκλήσεις της μηχανολογίας αποτελεί η μείωση βάρους στα υλικά (light-weight materials) τα οποία συνδυάζουν το χαμηλό κόστος και την ασφάλεια της κατασκευής. Ένα παράδειγμα τέτοιων υλικών αποτελούν τα σύνθετα υλικά. Επιλέγεται πολυμερική μήτρα η οποία ενισχύεται με ίνες είτε γυαλιού είτε άνθρακα έτσι ώστε να αποκτήσει καλύτερη ακαμψία και αντοχή. Ένα άλλο παράδειγμα αποτελούν τα κυψελωτά υλικά (cellular materials) όπως οι κυψελοειδείς κατασκευές (honeycomb structures), τα δικτυωτά πλέγματα (truss lattices) και οι αφροί (foams). Η δομή της κηρήθρας αποτελεί το πιο δημοφιλές σχέδιο λόγω της αυξημένης ικανότητας απορρόφησης ενέργειας που της επιτρέπει να αντέχει σε μεγάλες παραμορφώσεις. Η χρήση λογισμικού τρισδιάστατης εκτύπωσης και σχεδίασης επιτρέπει τη βελτιστοποίηση της κυψελωτής δομής για την επίτευξη ενισχυμένης αντοχής, ακαμψίας και ενέργειας απορρόφησης σε μειωμένο βάρος και πυκνότητα. [4]

Επειδή καθημερινά η πλειονότητα των κατασκευών αυτών υπόκεινται σε εναλλασσόμενα φορτία, έχει δοθεί έμφαση στην βελτίωση της διάρκειας ζωής σε κόπωση. Η κατασκευή θερμοπλαστικών κυψελωτών δομών «σάντουιτς» (thermoplastic honeycomb sandwich structure) αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα. Οι δομές αυτές συμβάλουν σημαντικά στη μόνωση καθώς απορροφούν μεγάλα ποσά θερμότητας και έχουν βελτιωμένη αντοχή στη θερμότητα. Βρίσκουν ευρεία χρήση στον τομέα της αεροδιαστημικής και της αεροναυπηγικής.

Στην αεροδιαστημική χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χρήση αφρών (PMI foams) ως δομικό στοιχείο σε υλικά «σάντουιτς» για την κατασκευή του δορυφόρου DELTA 4. Με την χρήση αυτή επιτυγχάνεται απορρόφηση κραδασμών σε εναλλασσόμενα φορτία, αντιλυγισμική λειτουργία και ο περιορισμός βαθουλωμάτων επιφανείας που οδηγούν με τη σειρά τους σε τοπικές ζώνες συμπίεσης. Να σημειωθεί ότι το 40% της δομής του δορυφόρου DELTA 4 αποτελείται από αφρούς. [5]



**Σχήμα 1.2 6** Δομικά μέρη του δορυφόρου DELTA 4 από αφρό PMI

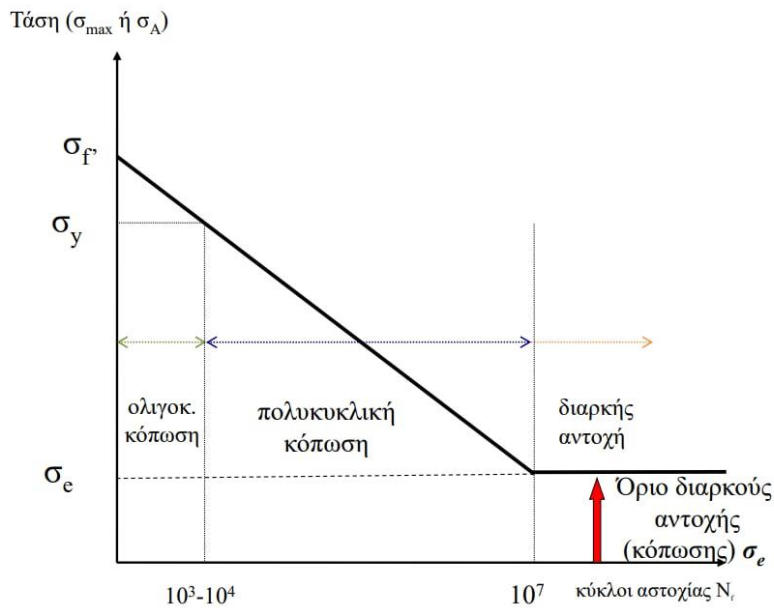
Στην πλειονότητα των πρακτικών εφαρμογών στην μηχανική ασκείται εναλλασσόμενη φόρτιση με τη μεγιστοποίηση της διάρκειας ζωής να αποτελεί το στόχο του σχεδιασμού. Είναι σημαντική η γνώση των συνθηκών όπου θα χρησιμοποιηθεί η εφαρμογή ούτως ώστε να προληφθούν οι μηχανισμοί ανάπτυξης βλάβης λόγω κόπωσης.

## 1.3 ΦΙΛΟΣΟΦΙΕΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΣΕ ΚΟΠΩΣΗ

### 1.3.1 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ

Στη δοκιμή κόπωσης ένα δοκίμιο υποβάλλεται σε μεταβαλλόμενο φορτίο διατηρώντας σταθερά τη μέση τάση ( $\sigma_m$ ) και το πλάτος τάσης ( $\sigma_A$ ) και προσδιορίζεται ο αριθμός κύκλων φόρτισης  $N_f$  κάτω από τον οποίο το υλικό αστοχεί (θραύση). Για τον προσδιορισμό των καμπυλών S-N πραγματοποιείται μια πειραματική σειρά στην οποία η μέση τάση διατηρείται σταθερή ενώ μεταβάλλεται κάθε φορά το πλάτος τάσης. Να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα αναπαρίστανται σε διάγραμμα διπλής λογαριθμικής κλίμακας. [6]





**Σχήμα 1.3 1** Χαρακτηριστική καμπύλη S-N

Διακρίνονται στο διάγραμμα οι εξής τρεις περιοχές:

- Η περιοχή ολιγοκυκλικής κόπωσης χαρακτηρίζεται από μεγάλα πλάτη τάσεων και ο αριθμός κύκλων που οδηγούν στην αστοχία είναι μέχρι  $10^3-10^4$  κύκλους φόρτισης. Στην περιοχή αυτή το υλικό υφίσταται ελαστοπλαστική παραμόρφωση.
- Η περιοχή πολυκυκλικής κόπωσης όπου τα πλάτη τάσεων οδηγούν σε κύκλους αστοχίας μεταξύ  $10^3-10^4$  έως  $10^7$  κύκλους φόρτισης.
- Η περιοχή διαρκούς αντοχής όπου το δοκίμιο δεν αστοχεί όσο μεγάλος κι αν είναι ο αριθμός κύκλων φόρτισης  $N$  κάτω από ένα συγκεκριμένο πλάτος τάσης το οποίο ονομάζεται όριο κόπωσης. Να σημειωθεί ότι ο σχεδιασμός με βάση τη διάρκεια ζωής έναντι κόπωσης προαπαιτεί το πλάτος των εφαρμοζόμενων τάσεων να είναι κάτω από το όριο κόπωσης του υλικού.

### 1.3.2 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΑΝΟΧΗ ΣΤΗ ΒΛΑΒΗ

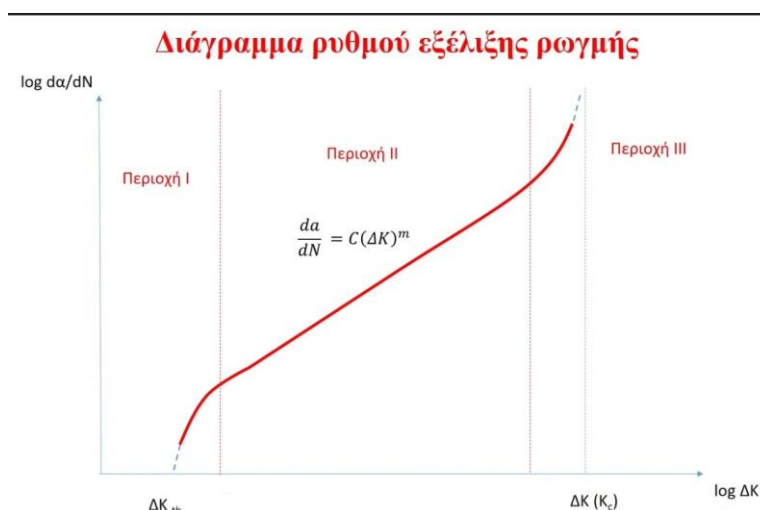
Σε μηχανολογικά στοιχεία που έχουν ρωγμές και η καταπόνηση τους πραγματοποιείται κάτω από εναλλασσόμενα φορτία, συχνά παρατηρείται αύξηση των διαστάσεων των ρωγμών με τους κύκλους φόρτισης. Η διάδοση των ρωγμών λόγω

κόπωσης είναι δυνατό να παρασταθεί σε διάγραμμα ρυθμού αύξησης ρωγμών  $da/dN$  συναρτήσει του εύρους του συντελεστή έντασης τάσεων  $\Delta K$  σε διπλή λογαριθμική κλίμακα. Το εύρος  $\Delta K$  ορίζεται από την εξίσωση:

$$\Delta K = \Delta \sigma * Y * \sqrt{\pi * a} \quad (1.1)$$

όπου  $\Delta \sigma$  το εύρος τάσεων,  $Y$  διορθωτικός συντελεστής που εξαρτάται από τη γεωμετρία και  $a$  το μήκος ρωγμής.

Να σημειωθεί ότι το διάγραμμα αποτελεί ιδιότητα του υλικού και μπορεί έτσι να χρησιμοποιηθεί κατά το σχεδιασμό. Επίσης ο σχεδιασμός με βάση την ανοχή στη βλάβη προαπαιτεί συχνή παρακολούθηση από τον μηχανικό και για αυτό το λόγο καθορίζονται διαστήματα επιθεώρησης. [7]



**Σχήμα 1.3.2** Χαρακτηριστική καμπύλη  $da/dN - \Delta K$

Διακρίνονται στο διάγραμμα οι εξής τρεις περιοχές:

- Περιοχή I στην οποία υπάρχει ένα κατώφλι εύρους  $\Delta K_{th}$  όπου για τιμές μικρότερες από αυτό, δεν παρατηρείται διάδοση ρωγμών. Αξίζει να αναφερθεί ότι η τιμή  $\Delta K_{th}$  χρησιμοποιείται σαν παράμετρος σχεδιασμού.
- Περιοχή II στην οποία υπάρχει γραμμική σχέση  $\log(da/dN) - \log(\Delta K)$  που περιγράφεται από την εξίσωση Paris-Erdogan:

$$\frac{da}{dN} = C * (\Delta K)^m \quad (1.2)$$

όπου  $C$  ο ρυθμός διάδοσης ρωγμών για  $\Delta K=1 \text{ MPa}\sqrt{m}$  και  $m$  η κλίση της ευθείας στην περιοχή II.

Με ολοκλήρωση του νόμου Paris-Erdogan, προκύπτει εκτίμηση του αριθμού κύκλων ( $N_{if}$ ) για την αύξηση της ρωγμής από ένα αρχικό ( $a_i$ ) σε ένα τελικό μήκος ( $a_f$ ). Με βάση την εκτίμηση αυτή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, καθορίζονται διαστήματα επιθεωρήσεων των ρωγμών κατά τη συντήρηση των κατασκευών.

$$N_{if} = \frac{\alpha_f^{(1-m/2)} - \alpha_i^{(1-m/2)}}{C(\gamma\Delta\sigma\sqrt{\pi})^m(1-m/2)}, m \neq 2 \quad (1.3)$$

- Περιοχή III στην οποία παρατηρείται ασταθής διάδοση ρωγμών και έχει μικρή σημασία για τους υπολογισμούς διάρκειας ζωής.

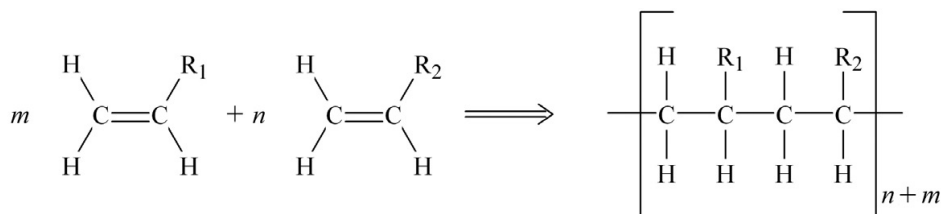
## 1.4 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΟΜΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 1.4.1 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

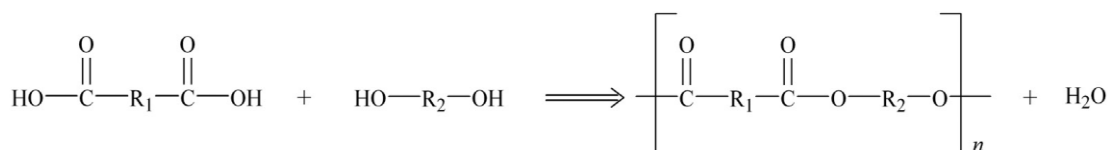
Τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια που κατασκευάζονται από πολλές επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες που καλούνται μονομερή, τα οποία είναι χημικά συνδεδεμένα σε μακριές αλυσίδες.

Πολυμερισμός είναι η διαδικασία κατά την οποία αυτές οι δομικές μονάδες συνθέτουν το πολυμερές μέσω επαναλαμβανόμενης αντίδρασης. Ο βαθμός πολυμερισμού (DP, degree of polymerization) εκφράζει τον αριθμό των μονομερών που απαρτίζουν την αλυσίδα του πολυμερούς. Ωστόσο, το μήκος των αλυσίδων μέσα σε κάθε πολυμερές δεν είναι σταθερό, οπότε και ο βαθμός πολυμερισμού δεν είναι σταθερός. Για αυτό το λόγο οι τιμές του βαθμού πολυμερισμού που χρησιμοποιούνται είναι ο μέσος όρος των τιμών όλων των αλυσίδων. [8]

Ο πολυμερισμός διακρίνεται σε δύο είδη, τον πολυμερισμό προσθήκης και τον πολυμερισμό συμπύκνωσης. Όσον αφορά τον πολυμερισμό προσθήκης (σχήμα 1.3), μία αλυσιδωτή αντίδραση προσθέτει μία μονάδα μονομερούς τη φορά στο αναπτυσσόμενο πολυμερές μέσω καταστροφής διπλών ή τριπλών δεσμών. Στον πολυμερισμό συμπύκνωσης (σχήμα 1.4) η αντίδραση μεταξύ των μονομερών και των ακραίων ομάδων της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας, απελευθερώνει ένα μικρό μόριο (συνήθως νερό). [9]



**Σχήμα 1.4 1** Αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης



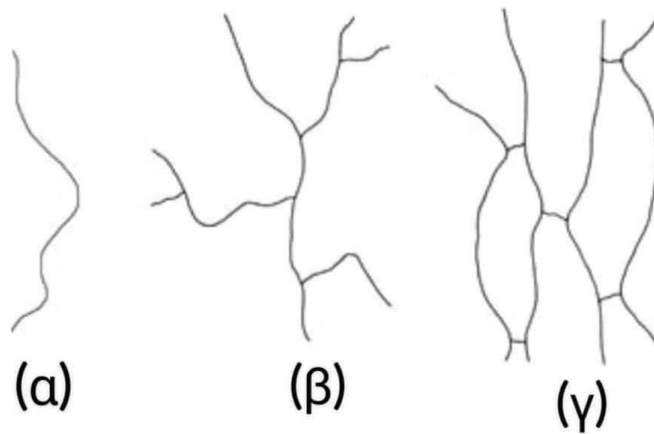
**Σχήμα 1.4 2** Αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης

Το μοριακό βάρος του πολυμερούς είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων του μονομερούς. Στα πολυμερή ωστόσο είναι απίθανο να βρεθεί δείγμα με μόρια ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μοριακό βάρος των πολυμερών να αποκτά στατιστική έννοια.

## 1.4.2 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ

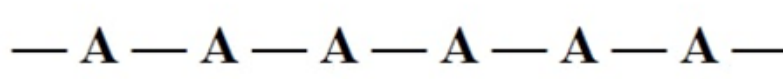
Στην ενότητα αυτή αναλύονται η δομή των μοριακών αλυσίδων και οι διαμορφώσεις των πολυμερικών μορίων στο χώρο. Αμφότερες οι έννοιες αυτές επηρεάζουν τόσο τις ιδιότητες των πολυμερών όσο και τη μηχανική τους συμπεριφορά.

Ανάλογα με τη διάταξη των μοριακών αλυσίδων τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε γραμμικά, με διακλαδώσεις και με σταυροσυνδέσεις. Αρχικά στα γραμμικά πολυμερή, τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους από τα άκρα σε απλές αλυσίδες μέσω ασθενών δυνάμεων Van der Waals, αλλά και με μηχανικό τρόπο καθώς μπλέκονται οι αλυσίδες μεταξύ τους. Τα διακλαδωμένα πολυμερή μπορούν να συντεθούν όταν πλευρικές αλυσίδες συνδέονται με τις κύριες. Αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου με τα μόρια να έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου. Τέλος στα πολυμερή με σταυροσυνδέσεις οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους σε διάφορες θέσεις με ομοιοπολικούς δεσμούς.



**Σχήμα 1.43** Σχηματικές αναπαραστάσεις (α) γραμμικά, (β) με διακλαδώσεις, (γ) με σταυροσυνδέσεις

Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας τα πολυμερή διακρίνονται σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή. Στα ομοπολυμερή τα μόρια αποτελούνται από το ίδιο μονομερές.

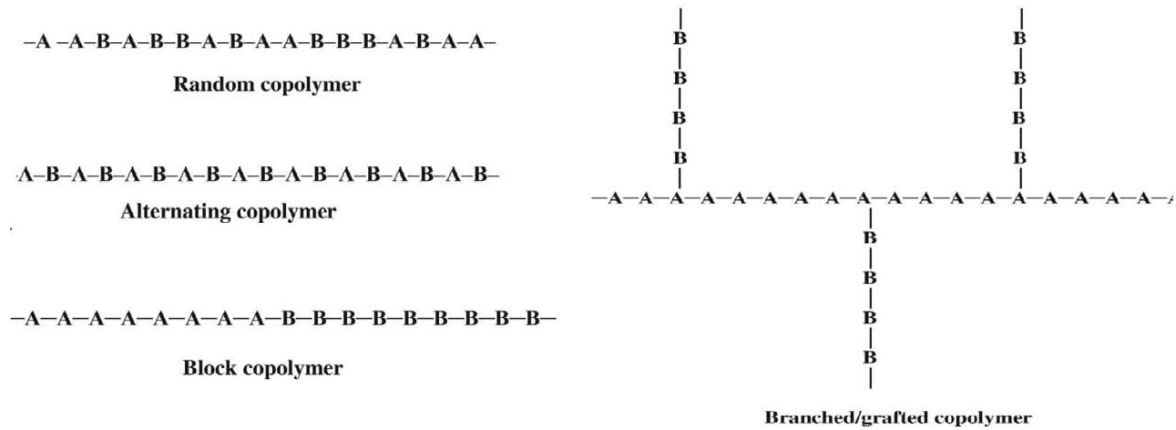


**Σχήμα 1.44** Δομή ομοπολυμερούς

Τα συμπολυμερή σχηματίζονται όταν δύο ή περισσότεροι τύποι μονομερών συνδέονται στην ίδια αλυσίδα πολυμερούς.

Με βάση τη διαδικασία του πολυμερισμού και τα ποσοστά (κατά βάρος) των συστατικών μονομερών είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις [10]:

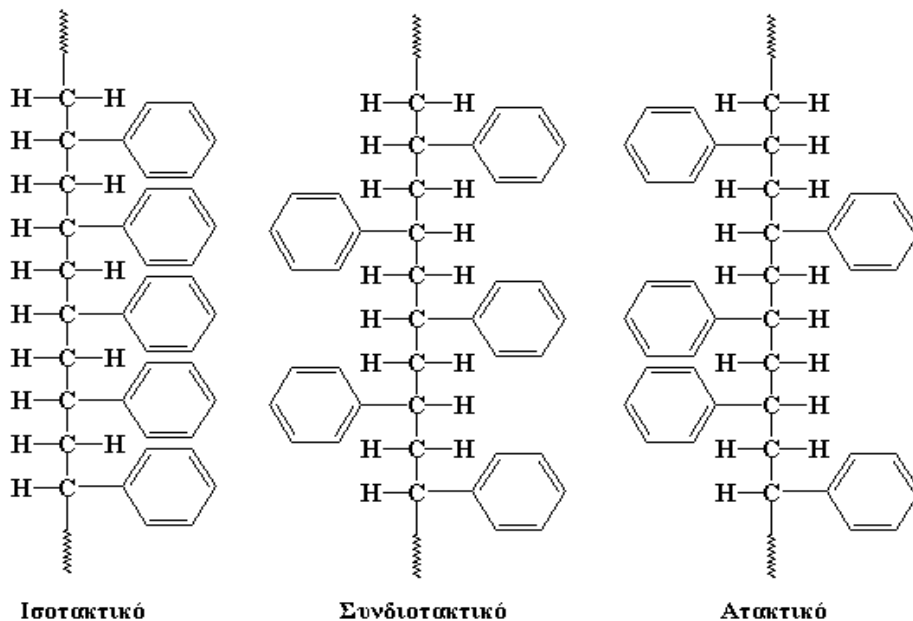
- *Τυχαίο Συμπολυμερές (Random Copolymer)*: Η διάταξη των μονομερών είναι τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας.
- *Εναλλασσόμενο Συμπολυμερές (Alternating Copolymer)*: Τα μονομερή εναλλάσσονται στις θέσεις της κύριας αλυσίδας.
- *Κατά συστάδες Συμπολυμερές (Block Copolymer)*: Μονομερή ίδιου είδους συντάσσονται μαζί σε μεγάλα ομοιογενή τμήματα (block) κατά μήκος της αλυσίδας.
- *Ενοφθαλισμένο / Εμβολιασμένο Συμπολυμερές (Grafted Copolymer)*: Πλευρικές αλυσίδες ενός είδους ομοπολυμερούς μπορούν να «εμβολιαστούν» σε μια κύρια αλυσίδα ομοπολυμερούς διαφορετικής ομάδας μονομερούς.



**Σχήμα 1.45** Είδη συμπολυμερών

Η διάταξη των ατόμων της αλυσίδας στο χώρο συγκροτεί τη στερεοταξική διευθέτηση του πολυμερικού μορίου στο χώρο. Μια σημαντική έννοια είναι η στερεοϊσομέρεια, η οποία περιγράφει την κατάσταση όπου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με την ίδια τάξη, αλλά διαφέρουν στην τοποθέτησή τους στο χώρο. Για ένα στερεοϊσομερές διακρίνονται οι εξής διαμορφώσεις [11]:

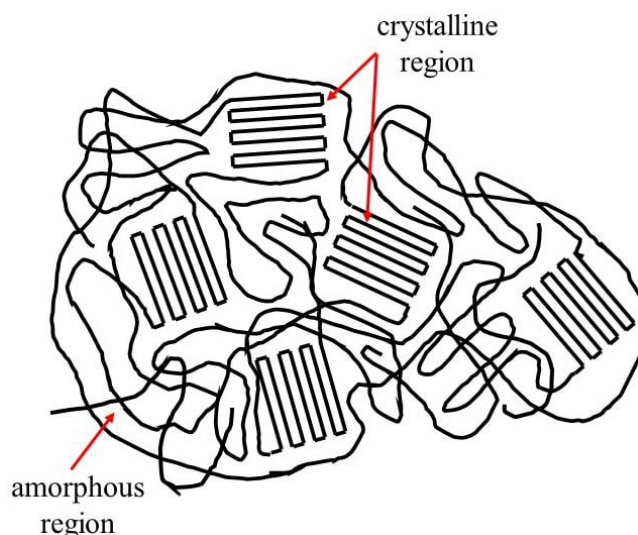
- *Ισοτακτική διαμόρφωση* όπου όλες οι ρίζες R βρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας.
- *Συνδίοτακτική διαμόρφωση* όπου όλες οι ρίζες R εναλλάσσονται στις πλευρές γύρω από την αλυσίδα.
- *Ατακτική διαμόρφωση* όπου οι ρίζες R τοποθετούνται τυχαία και στις δύο πλευρές της αλυσίδας.



**Σχήμα 1.46** Είδη τακτικότητας για το πολυστυρένιο με ρίζα R τη φαινυλομάδα

### 1.4.3 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα περισσότερα πολυμερή είναι άμορφα, δηλαδή οι πολυμερικές αλυσίδες τους είναι τυχαία τοποθετημένες μέσα στο υλικό. Παρ' όλα αυτά, οι γραμμικές μοριακές αλυσίδες ορισμένων πολυμερών υλικών μπορούν να πάρουν μία διάταξη η οποία κατά ένα μέρος χαρακτηρίζεται από περιοδικότητα. Οι μακριές μοριακές αλυσίδες μπορούν να αναδιπλωθούν, δημιουργώντας μία επαναλαμβανόμενη δομή από στοίβες τέτοιων αλυσίδων που καλούνται *λαμέλες* [12]. Έτσι υπάρχουν περιοχές μέσα στο υλικό που έχουν κρυσταλλική δομή.



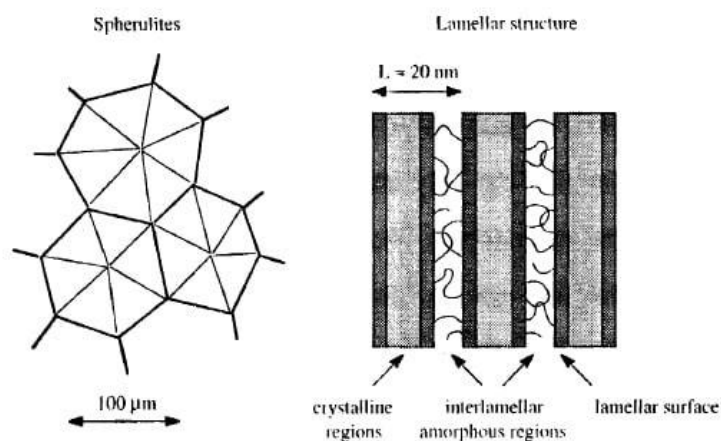
**Σχήμα 1.4.7** Αναπαράσταση άμορφων-κρυσταλλικών περιοχών πολυμερών

Τα πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες μπορούν να εμφανίσουν κρυσταλλική δομή σε μεγάλο ποσοστό (π.χ. πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE έχει 95% κρυσταλλική δομή). Γενικά, πολυμερικές αλυσίδες με ογκώδεις πλευρικές ομάδες δεν μπορούν να σχηματίσουν κρυσταλλικές περιοχές. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο πολυστυρένιο, ενώ διαθέτει γραμμικές αλυσίδες, οι ογκώδεις φαινολομάδες ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) που υπάρχουν εμποδίζουν τη δημιουργία κρυσταλλικής δομής. Ορίζεται επομένως το ποσοστό κρυσταλλικότητας, το οποίο είναι το ποσοστό κατά βάρος του υλικού που εμφανίζει κρυσταλλική δομή και περιγράφεται από τον ακόλουθο τύπο:

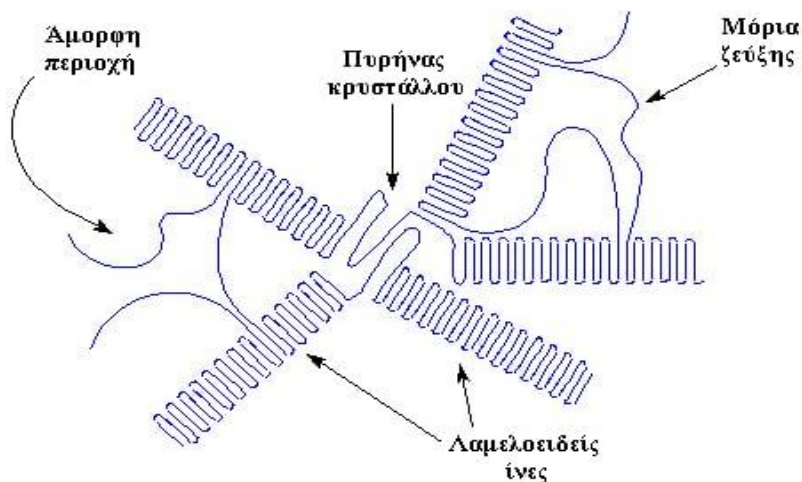
$$\%Cryst = \frac{\rho_c}{\rho} \times \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (1.1)$$

όπου  $\rho$  είναι η συνολική πυκνότητα του πολυμερούς,  $\rho_c$  η πυκνότητα του πολυμερούς αν ήταν πλήρως κρυσταλλικό και  $\rho_a$  η πυκνότητα του πολυμερούς αν ήταν πλήρως άμορφο. [13]

Επιπλέον υπάρχει μία ειδική κρυσταλλική μορφή που ονομάζεται *σφαιρουλίτης* και σχηματίζεται όταν διάφορα πολυμερή κρυσταλλώνονται από το τήγμα τους. Κάθε σφαιρουλίτης αποτελείται από πολλές διαφορετικές λαμέλες και από λίγο άμορφο υλικό. Οι λαμέλες αναπτύσσονται από ένα κεντρικό πυρήνα με τις ίνες τους να επεκτείνονται και στις τρεις διαστάσεις με αποτέλεσμα να μοιάζουν περισσότερο με σφαίρες. Επιπλέον μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται μόρια ζεύξης. [12, 14]



**Σχήμα 1.4 8** Απεικόνιση σφαιρουλιτικής δομής [15]



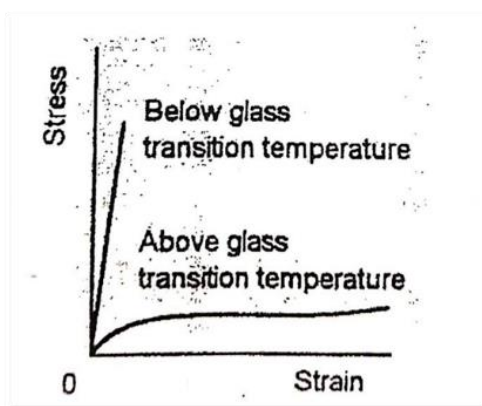
**Σχήμα 1.4 9** Σχηματισμός σφαιρουλίτη [12]



#### 1.4.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΣΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Αρχικά θα αναλυθούν οι έννοιες του σημείου τήξεως ( $T_m$ ) και της θερμοκρασίας μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση ( $T_g$ ). Στα κρυσταλλικά πολυμερή, όταν κατά τη θέρμανσή τους η θερμοκρασία πάρει μια συγκεκριμένη τιμή, η κρυσταλλική δομή μετατρέπεται απότομα σε άμορφη. Αυτή η θερμοκρασία καθορίζεται στα κρυσταλλικά πολυμερή σαν το σημείο τήξης τους. Αντίθετα, τα άμορφα πολυμερή κατά τη θέρμανσή τους δεν εμφανίζουν ένα καθορισμένο σημείο τήξης, διότι λόγω της τυχαίας και άτακτης διεύθεσης των μοριακών αλυσίδων, δεν συμβαίνει κατά την τήξη κάποια ουσιαστική μεταβολή της δομής. Ουσιαστικά η θερμοκρασία  $T_g$ , οριοθετεί τις εξής δύο διαφορετικές συμπεριφορές:

- $T > T_g$  : Το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο, υπάρχει αρκετή θερμική ενέργεια διαθέσιμη, τα διάφορα τμήματα των μοριακών αλυσίδων κινούνται ευκολότερα όταν τους ασκηθεί μηχανικό φορτίο και το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται (ιξωδοελαστική συμπεριφορά).
- $T < T_g$  : Το πολυμερές γίνεται σκληρό και δύσκαμπτο, τα διάφορα τμήματα των μοριακών αλυσίδων δεν μπορούν να μετακινηθούν εύκολα κι έτσι το υλικό χαρακτηρίζεται ψαθυρό και έχει μεγάλο μέτρο ελαστικότητας (υαλώδης κατάσταση).



**Σχήμα 1.4 10** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης κατά τον εφελκυσμό ενός πολυμερούς σε θερμοκρασία άνω και κάτω της  $T_g$

Ανάλογα με τη μηχανική τους συμπεριφορά κατά τη θέρμανση, τα πολυμερή διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. Τα θερμοπλαστικά όταν θερμαίνονται χάνουν σταδιακά την σκληρότητά τους και γίνονται όλο και πιο μαλακά και εύκαμπτα. Αν αφεθούν να ψυχθούν, τότε επανέρχονται σταδιακά και πάλι στην αρχική τους κατάσταση, ανακτώντας τη σκληρότητα και τη δυσκαμψία τους (αντιστρεπτή διεργασία). Τα θερμοσκληρυνόμενα όταν θερμαίνονται απανθρακώνονται και αποσυντίθενται, χωρίς να παρατηρείται μείωση της σκληρότητάς τους (μη αντιστρεπτή διεργασία). Τέλος τα ελαστομερή μπορούν να επιμηκυνθούν σε πολύ μεγάλο βαθμό όταν τους ασκηθεί μηχανικό φορτίο. Με την αφαίρεση του φορτίου όμως επιστρέφουν στις αρχικές τους διαστάσεις (ελαστική παραμόρφωση). [16]

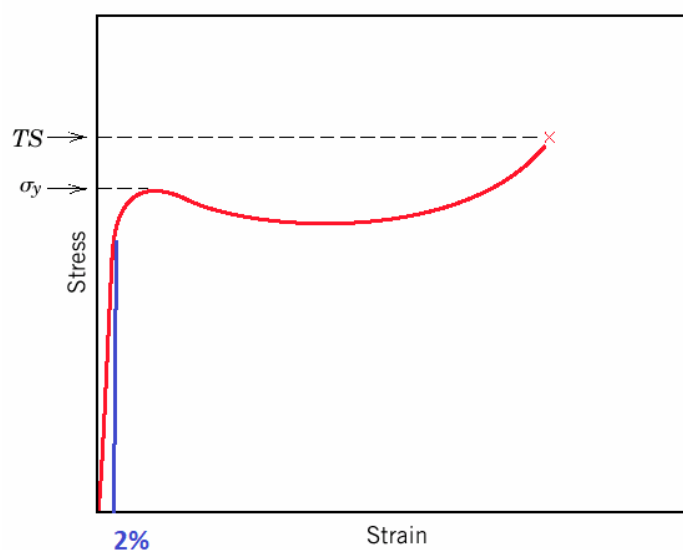
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Συχνά ένα υλικό καθίσταται ακατάλληλο για χρήση είτε λόγω υπερβολικής παραμόρφωσης είτε λόγω θραύσης και για το λόγο αυτό τόσο η υπερβολική παραμόρφωση όσο και η θραύση αναφέρονται συνολικά ως μηχανική αστοχία. Οι μηχανικοί που ασχολούνται με τα πολυμερή και τις εφαρμογές τους, ενδιαφέρονται κατ' εξοχήν για τις τελικές ιδιότητές τους που περιλαμβάνουν τη πλαστική διαρροή (yielding), τη λαίμωση (necking), τη θραύση (fracture) και την κόπωση (fatigue). Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν οι μηχανισμοί της πλαστικής διαρροής, της λαίμωσης και της θραύσης.

### 2.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΣΤΟΧΙΑ

#### 2.1.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΠΛΑΣΤΙΚΗΣ ΔΙΑΡΡΟΗΣ

Προτού αναλυθεί ο μηχανισμός της διαρροής, είναι αναγκαίο να οριστούν οι έννοιες της τάσης διαρροής (yield strength) και της αντοχής εφελκυσμού (tensile strength) στα πολυμερή υλικά. Στα πολυμερή υλικά, σαν τάση διαρροής ορίζεται η τάση στην οποία το υλικό υφίσταται ισχυρή μη αντιστρέψιμη πλαστική παραμόρφωση. Εναλλακτικά προσδιορίζεται η αρχική κλίση της καμπύλης και από ένα σημείο επιμήκυνσης (συνήθως 2%) άγεται παράλληλη ευθεία με κλίση ίση με την αρχική. Η τομή αυτής της ευθείας ορίζει την τεχνητή τάση διαρροής 2% ( $\sigma_{y2\%}$ ). Επίσης, η αντοχή εφελκυσμού ορίζεται ως το σημείο θραύσης και σε ορισμένα πολυμερή μπορεί να είναι χαμηλότερη της τάσης διαρροής · γεγονός που δε συμβαίνει στα μέταλλα. [17]



**Σχήμα 2.1 1** Καμπύλη εφελκυσμού στα πολυμερή υλικά [17]

Στα πολυμερή υλικά η πλαστική παραμόρφωση ορίζεται μέσω της αλληλεπίδρασης των κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών τους. Αρχικά επιμηκύνονται οι άμορφες αλυσίδες. Στη συνέχεια οι στοίβες αλυσίδων (λαμέλες) κλίνουν προς τη διεύθυνση του εφελκυστικού φορτίου και ξεδιπλώνονται με αποτέλεσμα να επιμηκύνονται και αυτές προς την κατεύθυνση αυτή.

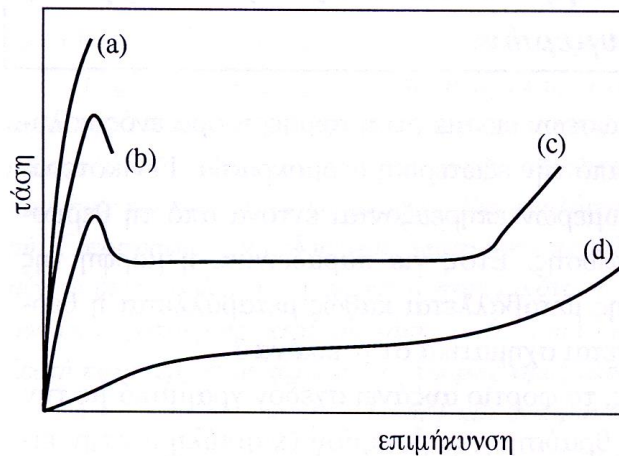
### 2.1.2 ΨΑΘΥΡΗ-ΟΛΚΙΜΗ ΘΡΑΥΣΗ

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται έντονα από τη θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης. Στο σχήμα 2.2 διακρίνονται τέσσερις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, υποδηλώνοντας τέσσερις διαφορετικές μηχανικές συμπεριφορές. Αρχικά σε χαμηλές θερμοκρασίες (καμπύλη α) το φορτίο αυξάνει γραμμικά με την επιμήκυνση μέχρι το σημείο θραύσης του δοκιμίου. Ωστόσο η επιμήκυνση παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (κάτω από 10%) γεγονός που χαρακτηρίζει μια ψαθυρή θραύση. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, το υλικό εμφανίζει ένα μέγιστο στην καμπύλη φορτίου (καμπύλη β) μετά από το οποίο ακολουθεί η θραύση του υλικού σε σχετικά χαμηλές επιμηκύνσεις (10-20%). Πέραν του σημείου διαρροής το πολυμερές υφίσταται μια αναντιστρεπτή πλαστική παραμόρφωση.

Σε μερικές περιπτώσεις πριν τη θραύση το υλικό εμφανίζει μια στένωση στη διατομή του γνωστή ως λαίμωση (necking) που ακολουθείται από πλαστική (ή όλκιμη) θραύση [καμπύλη γ]. Στην περίπτωση αυτή οι επιμηκύνσεις είναι πολύ υψηλές (1000%) και το υλικό χαρακτηρίζεται ως όλκιμο. Καταληκτικά στην καμπύλη δ, σε υψηλότερες θερμοκρασίες το υλικό έχει συμπεριφορά ελαστομερούς και μπορεί να παραλάβει πάρα πολύ υψηλές παραμορφώσεις.

Γενικά η λαίμωση μπορεί να προκύψει αν η διατομή δεν είναι ομοιόμορφη σε όλο το μήκος της, το σημείο με τη μικρότερη διατομή υπόκειται σε μεγαλύτερη τάση και φτάνει στο σημείο διαρροής γρηγορότερα. Ωστόσο ο λαιμός στο πολυαιθυλένιο δεν γίνεται ποτέ ασταθής· απλά μεγαλώνει σε μήκος επειδή σε μεγάλες παραμορφώσεις υφίσταται σημαντική εργοσκλήρυνση και επομένως η συνεχώς μειούμενη διατομή μπορεί να αντέξει τη συνεχώς αυξανόμενη τάση.

Σε περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας η λαίμωση σταθεροποιείται ως προς τον σχηματισμό της και πλέον ξεκινά η επέκτασή της· φαινόμενο που ονομάζεται ψυχρή διέλαση (cold drawing). Το φαινόμενο αυτό δηλαδή είναι απόρροια του μηχανισμού λαίμωσης και πρόκειται για έναν αυτεντατικό μηχανισμό ο οποίος κατά τη διεύθυνση του φορτίου αυξάνει τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Εμφανίζεται σε ημικρυσταλλικά υλικά (PE, PET, PP, nylon) στα οποία οι λαμέλες έχουν τη δυνατότητα κατά την εφαρμογή εφελκυστικού φορτίου να τεντώνουν και να ευθυγραμμίζονται οι ίνες τους. Να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια της ψυχρής διέλασης (cold drawing) η τάση παραμένει σταθερή. [18]



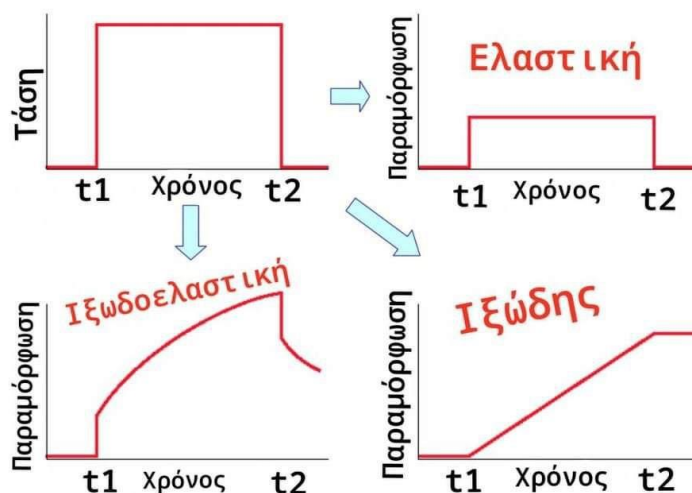
**Σχήμα 2.1 2** Καμπύλη τάσης-επιμήκυνσης συναρτήσει θερμοκρασίας

## 2.2 ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

### 2.2.1 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Η ιξωδοελαστικότητα αποτελεί ένα από τα πλέον χαρακτηριστικά γνωρίσματα των πολυμερών υλικών. Μαζί με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και το μοριακό βάρος αποτελούν, ίσως, τις σημαντικότερες ιδιότητες των πολυμερών. Επειδή τα πολυμερή είναι ιξωδοελαστικά και κακοί αγωγοί της θερμότητας, είναι πολύ πιο ευαίσθητα στην εναλλασσόμενη φόρτιση και εξαρτώμενα από το ρυθμό που λαμβάνει χώρα το φαινόμενο. Επίσης όταν ασκηθεί σε ένα πολυμερές μηχανική τάση, παρουσιάζει τόσο ιξώδη όσο και ελαστική παραμόρφωση. Με άλλα λόγια έχουν χαρακτηριστικά ιξωδών υγρών αλλά και ελαστικών στερεών. Από τη μία στα ιδανικά ρευστά, η ενέργεια που απαιτείται για την παραμόρφωση μεταπίπτει σε θερμική ενέργεια (viscous dissipation) και δεν ανακτάται όταν αφαιρεθούν οι τάσεις. Από την άλλη στα ελαστικά στερεά, η ενέργεια που απαιτείται για παραμόρφωση ανακτάται πλήρως όταν αφαιρεθούν οι τάσεις.

Προκειμένου να καταστούν σαφείς οι παραπάνω τρεις μηχανικές συμπεριφορές, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε άμορφα γραμμικά πολυμερή. Εφαρμόστηκε σταθερή τάση στο χρονικό διάστημα  $[t_1, t_2]$  υπό ισόθερμες συνθήκες και παρατηρήθηκαν τα διαγράμματα (σχήμα 2.2.1) παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου  $\varepsilon = f(t)$ .



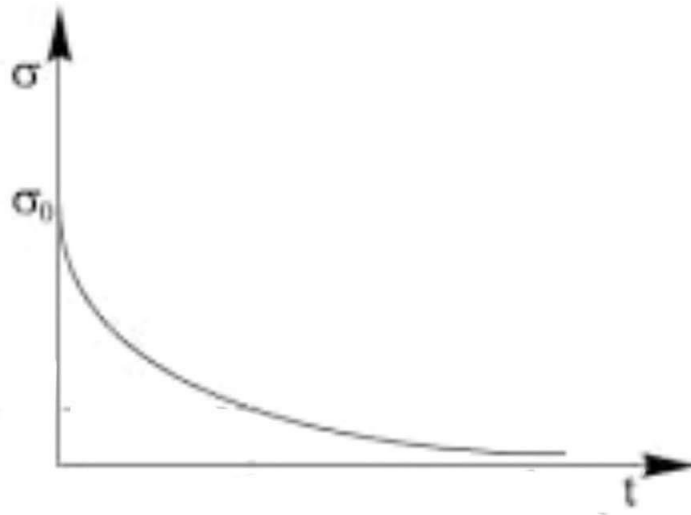
**Σχήμα 2.2.1** Διαγράμματα παραμόρφωσης-χρόνου υπό σταθερή τάση [19]

Στην ελαστική συμπεριφορά η ελαστική παραμόρφωση είναι ακαριαία και με τον τερματισμό της εξωτερικής τάσης ανακτάται πλήρως. Ακολούθως στην ιξώδη συμπεριφορά η παραμόρφωση δεν είναι ακαριαία, είναι χρονικά εξαρτώμενη και μη αντιστρεπτή. Τέλος στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά την οποία ακολουθούν τα πολυμερή, παρατηρείται στιγμιαία ελαστική παραμόρφωση η οποία με τη σειρά της ακολουθείται από μια ιξώδη χρονικά εξαρτώμενη παραμόρφωση που υποδηλώνει μια μορφή ανελαστικότητας. [19]

## 2.2.2 Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΙΞΩΔΟΕΛΑΣΤΙΚΗΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ

Ακόμη μια σημαντική έννοια είναι αυτή της *ιξωδοελαστικής χαλάρωσης* (viscoelastic relaxation). Πρόκειται για ένα μηχανισμό που συμβαίνει σε μοριακό επίπεδο που σχετίζεται με τις μοριακές αλυσίδες και την ιξώδη ροή. Με άλλα λόγια οι πολυμερικές αλυσίδες απεμπλέκονται η μία σε σχέση με την άλλη και σπάζουν οι ασθενείς δεσμοί Van der Waals που τις συγκρατούν. Η ιξώδης ροή (viscous flow) προκαλείται από τη σχετική κίνηση μιας μοριακής αλυσίδας σε σχέση με την άλλη. Αυτός ο μηχανισμός χαλάρωσης γίνεται ιδιαίτερα αισθητός σε υψηλές θερμοκρασίες κοντά ή πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση, όπου οι αλυσίδες αποκτούν κινητικότητα. [19]

Στα πλαίσια των δοκιμών το δείγμα παραμορφώθηκε ακαριαία σε μια προκαθορισμένη τιμή παραμόρφωσης και παρατηρήθηκε η τάση συναρτήσει του χρόνου  $\sigma = f(t)$  (σχήμα 2.2.2). Η τάση που απαιτείται για να διατηρηθεί σταθερή η παραμόρφωση που επιβλήθηκε μειώνεται με το χρόνο και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι εμφανίζονται φαινόμενα μοριακής χαλάρωσης.



Σχήμα 2.2 2 Διάγραμμα τάσης-χρόνου υπό σταθερή παραμόρφωση

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΠΩΣΗ

### 3.1 ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΞΑΣΘΕΝΙΣΗ

Όπως έγινε αντιληπτό στην υποενότητα 2.2 η συμπεριφορά των πολυμερών επηρεάζεται δραματικά από τη θερμοκρασία. Η μελέτη της δοκιμής κόπωσης στα πολυμερή με την πάροδο των χρόνων έχει παρουσιάσει σημαντικές διαφορές από τη δοκιμή κόπωσης στα μεταλλικά υλικά. Σε αντίθεση με τα μέταλλα, η συμπεριφορά στην κόπωση των πολυμερών επηρεάζεται από ιξωδοελαστικά φαινόμενα. [20]

Κατά την κόπωση των πολυμερών υλικών το έργο της εφαρμοζόμενης τάσης ανά κύκλο μετατρέπεται σε θερμότητα εξαιτίας της ιξωδοελαστικής φύσης τους. Συγκεκριμένα ένα μέρος του παραγόμενου έργου μετατρέπεται σε θερμότητα εντός του υλικού, μέρος της οποίας οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας του ενώ η υπόλοιπη αποβάλλεται προς το περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα απόσβεσης (damping ability) η οποία αποτελεί εγγενή ιδιότητα των πολυμερών και υποδηλώνει το ποσό της ενέργειας που αποβάλλεται με τη μορφή θερμότητας ανά κύκλο φόρτισης. Η παραγωγή θερμότητας εξαιτίας της απόσβεσης οφείλεται στην ιξώδη φύση του πολυμερούς και είναι κατ' επέκταση άμεσα εξαρτώμενη από τη συχνότητα του πειράματος.

Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αστοχίας των πολυμερών είναι ισχυρά θερμικός σε χαρακτήρα και ελέγχεται από την ικανότητα απόσβεσής τους. Σε πλάτη τάσης πάνω από το όριο κόπωσης η αστοχία συμβαίνει από μια γρήγορη και απότομη αύξηση στη θερμοκρασία του δοκιμίου. Σε πλάτη ελαφρώς χαμηλότερα από το όριο κόπωσης η θερμοκρασία του δοκιμίου έρχεται σε ισορροπία με αυτή που χαρακτηρίζεται ως θερμοκρασία σταθερής κατάστασης (steady state temperature). Δημιουργείται δηλαδή ένα είδος μόνιμης κατάστασης, όπου η καταναλισκόμενη ενέργεια για την αύξηση της θερμοκρασίας ισούται με την αποβαλλόμενη προς το περιβάλλον θερμική ενέργεια. Στην κατάσταση αυτή η θερμοκρασία παραμένει σταθερή μέχρις ότου το υλικό υποστεί ψαθυρή θραύση μετά από έναν αριθμό κύκλων φόρτισης.

Η άνοδος της θερμοκρασίας του δοκιμίου σχετίζεται με τη διάρκεια ζωής σε κόπωση επειδή ένα σημαντικό μέρος της εξωτερικής εφαρμοζόμενης ενέργειας ανά κύκλο διασκορπίζεται σε θερμότητα εξαιτίας της εσωτερικής απόσβεσης. Η θερμοκρασία του δοκιμίου αυξάνεται απότομα όταν η θερμότητα που παράγεται στο εσωτερικό του δοκιμίου υπερβεί τη θερμότητα που αποβάλλεται λόγω αγωγής μέσω των αρπαγών της εργαλειομηχανής και συναγωγής μεταξύ των επιφανειών του δείγματος. Ουσιαστικά η αστοχία συμβαίνει όταν η θερμοκρασία του πολυμερούς αυξηθεί σε τέτοιο βαθμό που το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται σημαντικά και το δείγμα δεν μπορεί πλέον να αντέξει την εφαρμοζόμενη τάση. [21]

### 3.2 ΔΙΚΤΥΟ ΜΙΚΡΟΡΩΓΜΩΝ(crazing)

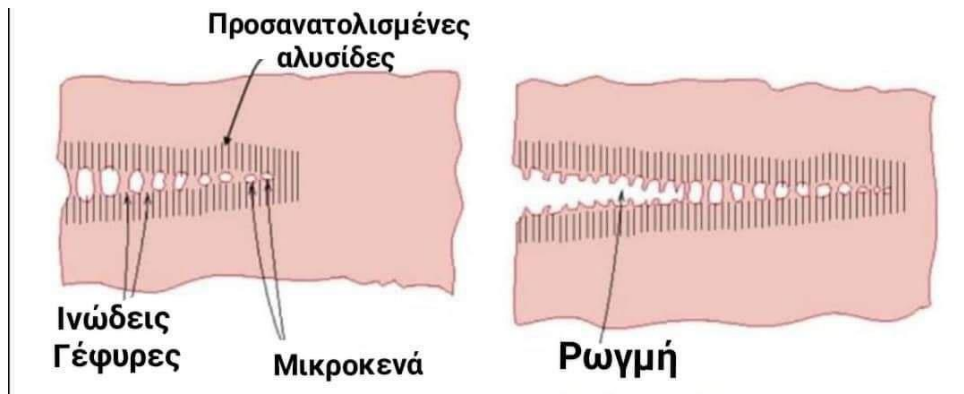
Τα πολυμερή υλικά αντιμετωπίζονταν μέχρι τα μισά του εικοστού αιώνα ως άμορφα υλικά και επικρατούσε ο μηχανισμός της θερμικής εξασθένισης ως ο κύριος μηχανισμός θραύσης κατά την κόπωση. Ωστόσο μερικές δεκαετίες μετά (1980-1990) παρατηρήθηκε η σφαιρουλιτική δομή που χαρακτηρίζει ημικρυσταλλικά υαλώδη πολυμερή όπως τα πολυαμίδια, τις πολυακετάλες, το πολυστυρένιο, το πολυπροπυλένιο [15]. Τα υαλώδη πολυμερή, τα οποία συμπεριφέρονται ως ψαθυρά υλικά, δεν παραλαμβάνουν μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις και επομένως δεν παρουσιάζουν ανοχή στη βλάβη. Συνεπώς το δίκτυο μικρορωγμών έχει την έννοια της ψαθυρής θραύσης.

Η αστοχία λόγω κόπωσης των πολυμερών υλικών ξεκινά με την εμφάνιση μικροελαττωμάτων και πολλαπλών μικρορωγμών (crazes) σε περιοχές με υψηλή συγκέντρωση τάσεων. Το δίκτυο μικρορωγμών προκαλείται από επιφανειακές ατέλειες και κενά μικροδομής και έχουν μια κρίσιμη επίδραση στην παραμόρφωση του πολυμερούς. Η συνεχής εναλλασσόμενη φόρτιση προκαλεί πλαστική παραμόρφωση και διάδοση της ρωγμής στα πολυμερή μέχρι να επιτευχθεί ένα κρίσιμο μήκος ρωγμής που οδηγεί σε μια ξαφνική καταστροφική αστοχία. [22]

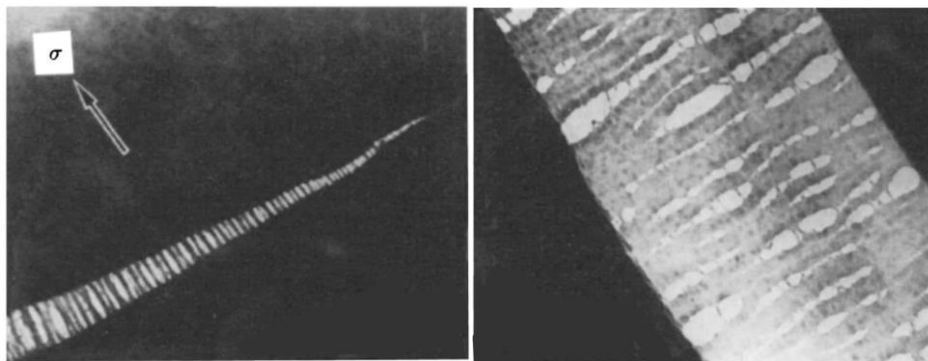
Σε δοκιμές κόπωσης που πραγματοποιήθηκαν στα συγκεκριμένα υλικά, η ζώνη παραμόρφωσης στο άκρο της ρωγμής έδειξε διαφορετική μικροδομή από την αρχική μορφολογία της σφαιρουλιτικής δομής. Η αρχική βλάβη κόπωσης λαμβάνει χώρα με την παραμόρφωση του σφαιρουλίτη, που ακολουθείται από τη μετατροπή του σφαιρουλίτη σε ινίδια τα οποία με τη σειρά τους επιμηκύνονται. Η βλάβη στο άκρο της ρωγμής ξεκινά εντός της σφαιρουλιτικής δομής καθώς και στα σύνορά της ως ένα δίκτυο μικρών ρωγμών. [23]

Το δίκτυο μικρορωγμών συμβαίνει όταν τοπικές περιοχές παραμορφώνονται πλαστικά σχηματίζοντας έτσι μια διασυνδεδεμένη σειρά από μικροκενά (microvoids). Μεταξύ των κενών αυτών σχηματίζονται ινώδεις γέφυρες (fibrillar bridges) προσανατολισμένων μοριακών αλυσίδων. [17] Το δίκτυο μικρορωγμών crazing αποτελείται από υψηλής κατευθυντικότητας μόρια που διαχωρίζονται από πορώδεις περιοχές. Η πυκνότητα των μικρορηγματώσεων κυμαίνεται από 40% με 60 % και τα μοριακά ινίδια είναι στην κατεύθυνση της μέγιστης εφελκυστικής τάσης (Σχήμα 3.2.2). Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο εντείνεται σε υψηλές τιμές πλάτους τάσης  $\sigma$ . Τα εφελκυστικά φορτία που επικρατούν σε αυτές τις τιμές οδηγούν σε επιμήκυνση και σχηματισμό μεγαλύτερων παράλληλων ρωγμών οι οποίες είναι μεγαλύτερες από τις διαστάσεις του σφαιρουλίτη. [22]



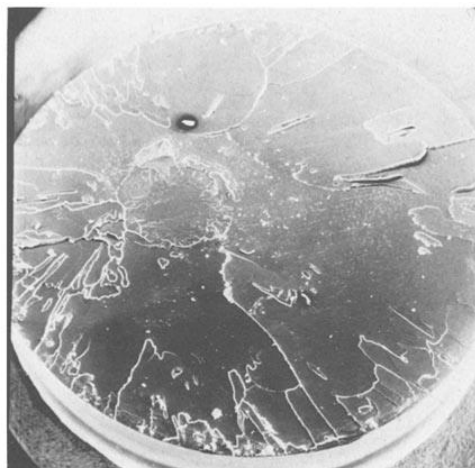


**Σχήμα 3.2 1** Απεικόνιση μηχανισμού crazing



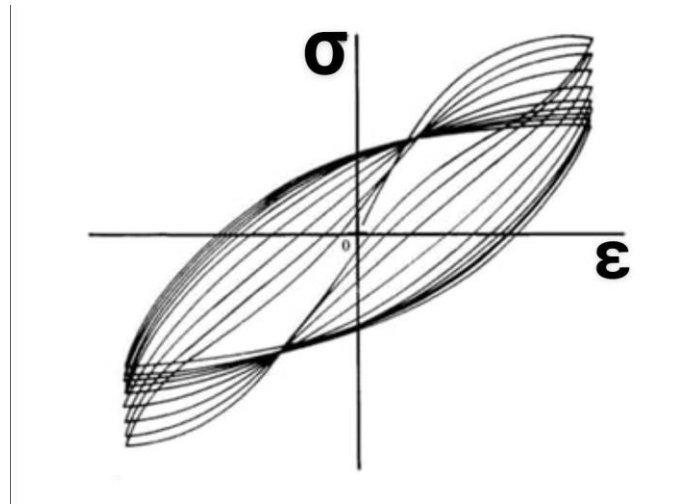
**Σχήμα 3.2 2** Απεικόνιση μηχανισμού crazing σε ηλεκτρονική μικρογραφία για το PS [22]

Στο σχήμα 3.2 3 απεικονίζεται η επιφάνεια θραύσης του PS μετά από αστοχία λόγω κόπωσης. Σε υψηλές τιμές πλάτους τάσης που τείνει στον μονοαξονικό εφελκυσμό το δίκτυο μικρορωγμών γίνεται εκτεταμένο διασχίζοντας όλη την επιφάνεια. Η επιφάνεια θραύσης παρουσιάζει λείες όψεις που μοιάζουν με κάτοπτρο, γεγονός που επαληθεύει την ψαθυρή θραύση.



**Σχήμα 3.2 3** Απεικόνιση λείας επιφάνειας θραύσης για το PS

### 3.3 ΚΥΚΛΙΚΗ ΕΞΑΣΘΕΝΙΣΗ

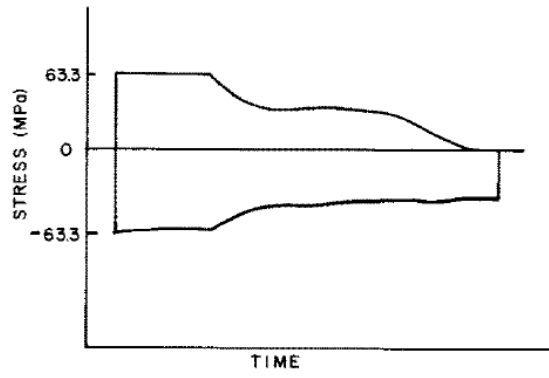


**Σχήμα 3.3 1** Απεικόνιση κυκλικής εξασθένισης τάσης

Στα πολυμερή υλικά όταν υφίστανται κυκλικές παραμορφώσεις πλάτους  $\epsilon_A$  παρατηρείται το φαινόμενο της κυκλικής εξασθένισης. Το εύρος τάσης μειώνεται για να διατηρηθεί σταθερό το εφαρμοζόμενο εύρος παραμόρφωσης. Ο μηχανισμός αυτός γίνεται ευκολότερα κατανοητός με το παράδειγμα που ακολουθεί και αφορά το πολυανθρακικό (polycarbonate PC).

Εφαρμόστηκε πλάτος εναλλασσόμενης παραμόρφωσης 5% και κατασκευάστηκε ένα διάγραμμα που δείχνει πώς μεταβάλλεται η μέγιστη και ελάχιστη τάση συναρτήσει του χρόνου. Αρχικά στο στάδιο επώασης οι τάσεις, τόσο η εφελκυστική όσο και η θλιπτική παραμένουν σταθερές. Ακολουθεί το στάδιο μετάβασης όπου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της χαλάρωσης της μέσης τάσης και παρατηρείται μείωση των τάσεων. Κατά το στάδιο αυτό οι πλαστικές παραμορφώσεις εξαφανίζουν τις ελαστικές προεντάσεις. Στη συνέχεια προκύπτει μια σταθερή κυκλική κατάσταση όπου οι τάσεις, αν και χαμηλότερες, παραμένουν σταθερές. Στο τελικό στάδιο διάδοσης ρωγμής τόσο η εφελκυστική όσο και η θλιπτική τάση μειώνονται γρήγορα μέχρι που μηδενίζονται στη θραύση. [24]

Ο μηχανισμός αυτός της κυκλικής εξασθένισης σχετίζεται σε μοριακό επίπεδο με τις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες. Στην κυκλική φόρτιση οι παραμορφώσεις προκαλούνται από μοριακές ανακατατάξεις σε μικροσκοπική κλίμακα, ενώ η μονοαξονική φόρτιση προτρέπει την πιο μακροσκοπική και μόνιμη παραμόρφωση. [25]



**Σχήμα 3.3 2** Διάγραμμα εφελκυστικής - θλιπτικής τάσης συναρτήσει χρόνου [24]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται διαγράμματα και αποτελέσματα δοκιμών μονοαξονικού εφελκυσμού και κόπωσης από διάφορα υλικά που βοηθούν στην κατανόηση των μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα. Και οι δύο τύποι φορτίσεων επηρεάζονται σημαντικά από μια πληθώρα παραγόντων οι οποίοι μεταβάλλουν μεγέθη όπως το μέτρο ελαστικότητας, το όριο κόπωσης και τη διάρκεια ζωής. Οι παράγοντες μπορούν να διαχωριστούν σε εσωτερικούς και εξωτερικούς. Όσον αφορά τους εσωτερικούς σχετίζονται με το υλικό και περιλαμβάνουν τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, το βαθμό κρυσταλλικότητας και την ενίσχυση με ίνες. Στους εξωτερικούς παράγοντες ανήκουν η συχνότητα και η εντατική κατάσταση του πειράματος, η θερμοκρασία, οι κατεργασίες. Κάθε υποενότητα αφορά έναν παράγοντα και την επίδρασή του στους μηχανισμούς που αναλύθηκαν στα κεφάλαια 2 και 3.

Προτού ξεκινήσει η ανάλυση των διαγραμμάτων, παρατίθενται μερικές βασικές κατηγορίες θερμοπλαστικών πολυμερών στις οποίες εστιάζει η μελέτη. Στο παράρτημα υπάρχουν πίνακες όπου παρουσιάζουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια χαρακτηριστικά όπως συντακτικοί τύποι μονομερών, χρήσεις και ιδιότητες πολυμερών καθώς και μηχανικές ιδιότητες.

### ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΤΥΡΕΝΙΟΥ

- Πολυστυρένιο (PS) : Μονομερές είναι το στυρένιο, έχει γραμμικές μοριακές αλυσίδες και είναι άμορφο με πολύ χαμηλό ποσοστό κρυσταλλικότητας
- Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS) : Πρόκειται για συμπολυμερές που αποτελείται από τρία μονομερή, έχει γραμμικές και με διακλαδώσεις αλυσίδες και είναι άμορφο με χαμηλή κρυσταλλικότητα

### ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ

- Πολυανθρακικό (PC) : Έχει γραμμικές και με διακλαδώσεις αλυσίδες και χαρακτηρίζεται ως άμορφο

### ΠΟΛΥΑΜΙΔΙΑ (NYLONS)

- Nylon 6 (PA6) : Ημικρυσταλλικό πολυμερές με γραμμικές μοριακές αλυσίδες
- Nylon 66 (PA66) : Ημικρυσταλλικό πολυμερές με γραμμικές μοριακές αλυσίδες

### **ΠΟΛΥΟΛΕΦΙΝΕΣ**

- Πολυαιθυλένιο (PE) : Είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές με γραμμικές μοριακές αλυσίδες. Μία σημαντική μορφή του είναι το υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE), το οποίο αγγίζει ποσοστό κρυσταλλικότητας 95%
- Πολυπροπυλένιο (PP) : Ημικρυσταλλικό πολυμερές με γραμμικές μοριακές αλυσίδες
- Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) : Άμορφη δομή, γραμμικές μοριακές αλυσίδες

### **ΑΚΡΥΛΙΚΑ**

- Πολυμεθακρυλικός Μεθυλεστέρας (PMMA) : Πρόκειται για το κοινό plexiglass. Είναι άμορφο πολυμερές με γραμμικές αλυσίδες

### **ΦΘΟΡΟΠΟΛΥΜΕΡΗ**

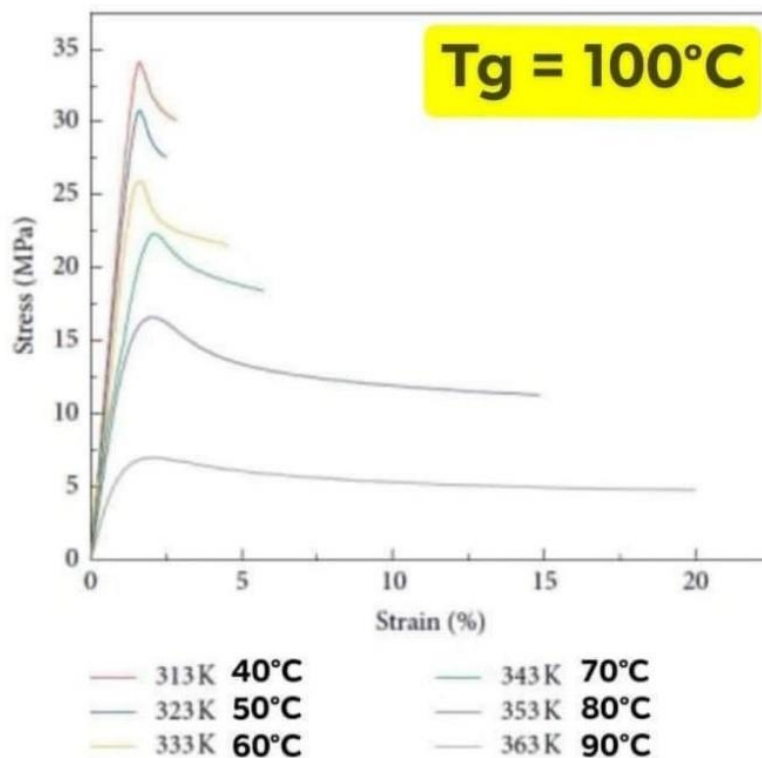
- Πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) : Είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές με γραμμικές μοριακές αλυσίδες
- Πολυχλωροτριφθοροαιθυλένιο (PCTFE) : Η διαφορά με το PTFE έγκυται στην αντικατάσταση ενός ατόμου φθορίου από χλώριο στο μονομερές. Είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές με γραμμικές μοριακές αλυσίδες

## **4.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ**

Προτού γίνει εκτενής ανάλυση των αποτελεσμάτων που σχετίζονται με την κόπωση, στην υποενότητα 4.1 παρατίθενται διαγράμματα μονοαξονικού εφελκυσμού για διάφορα πολυμερή υλικά. Ο στατικός έλεγχος είναι πάντα σημαντικός καθώς αντλούνται χρήσιμες πληροφορίες και μεγέθη που θα βοηθήσουν στην περαιτέρω ανάλυση.

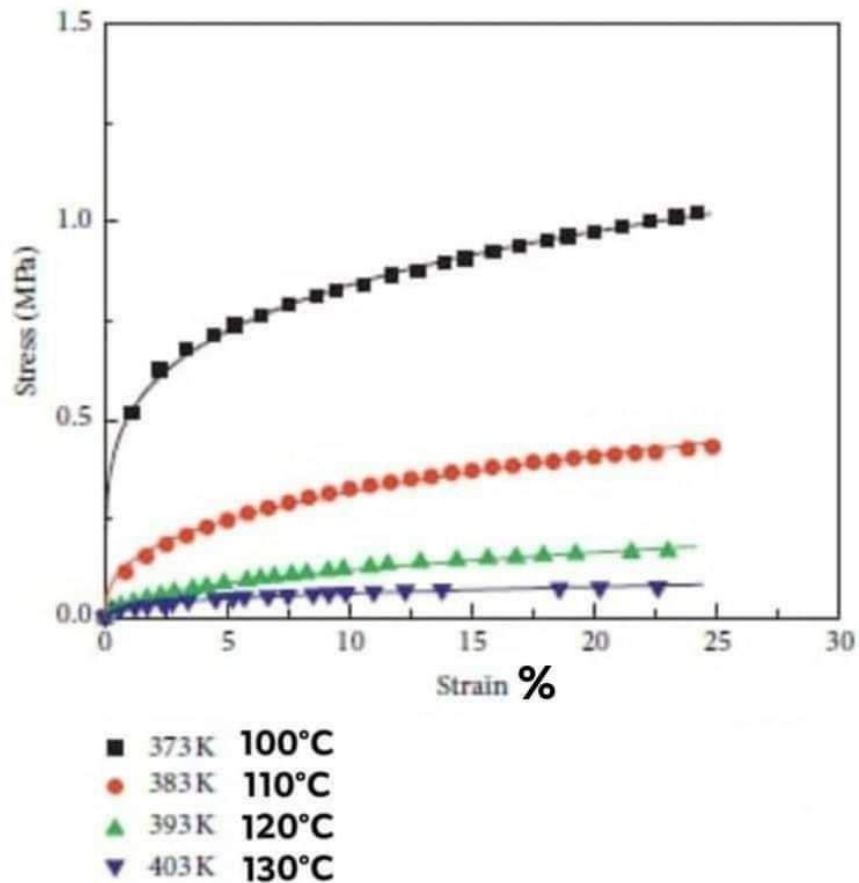
#### 4.1.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Σε πειράματα εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν για το ABS κατασκευάστηκαν διαγράμματα  $\sigma$ - $\epsilon$  σε διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας. Αρχικά το σχήμα 4.1.1 αναφέρεται σε θερμοκρασίες κάτω από την υαλώδη κατάσταση του ABS. Γίνεται αντιληπτό ότι το υλικό είναι ψαθυρό, δύσκαμπτο και δεν παραλαμβάνει μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει πλησιάζοντας τους 100°C το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται και κατ' επέκταση και η αντοχή του.



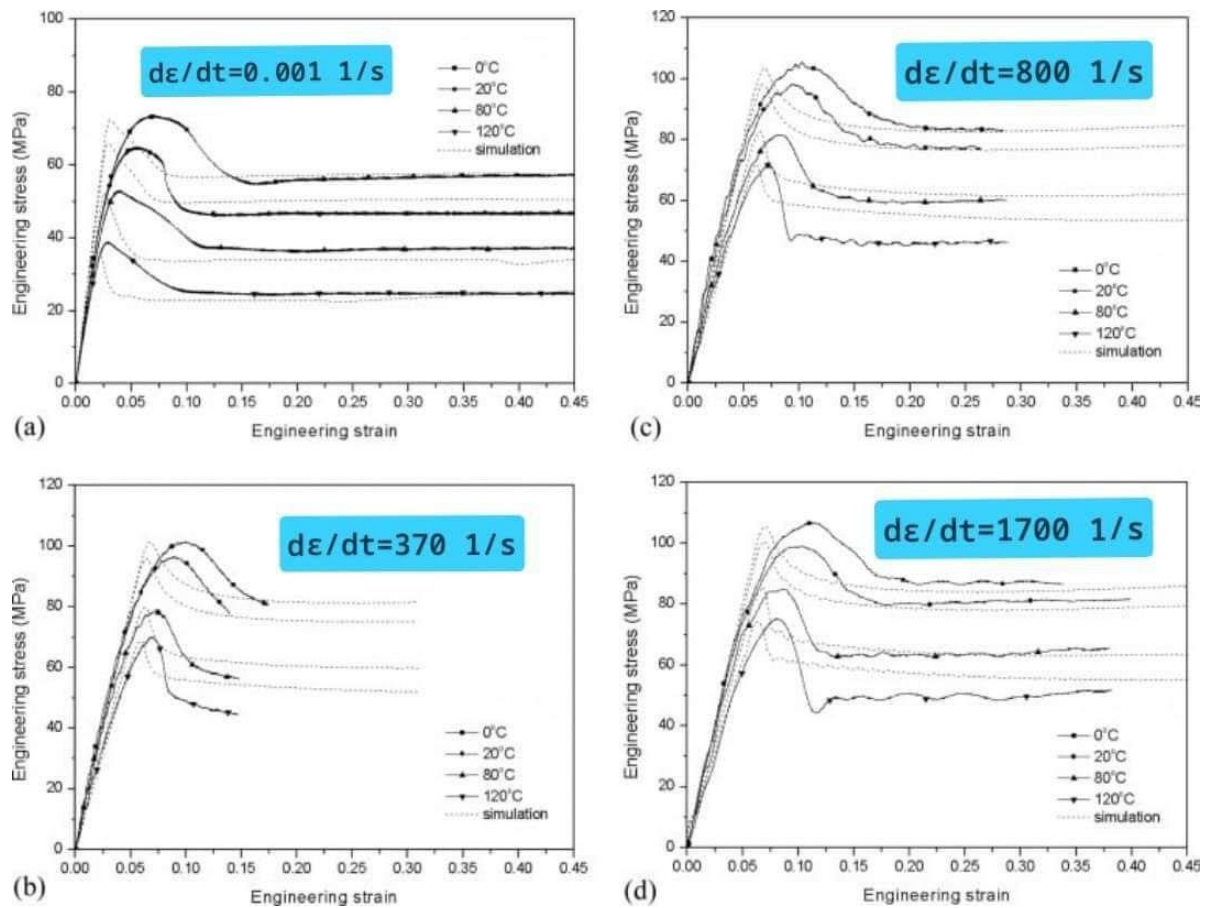
**Σχήμα 4.1.1** Καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  για το ABS κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης [26]

Το σχήμα 4.1.2 παρουσιάζει τις καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  πάνω από την υαλώδη κατάσταση. Το ABS στις θερμοκρασίες αυτές είναι μαλακό και εύκαμπτο, παραλαμβάνει μεγάλες πλαστικές παραμορφώσεις και χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά υποβαθμισμένο μέτρο ελαστικότητας, γεγονός που το καθιστά αποτρεπτικό για εφαρμογές.



**Σχήμα 4.1.2** Καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  για το ABS πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης [26]

Το πείραμα του μονοαξονικού εφελκυσμού επηρεάζεται από την ιξωδοελαστική φύση των πολυμερών. Το σχήμα 4.1.3 αναφέρεται στο PC και παρουσιάζει για σταθερούς ρυθμούς παραμόρφωσης τη μεταβολή των καμπυλών  $\sigma$ - $\epsilon$  για θερμοκρασίες κάτω από την υαλώδη κατάσταση (150°C). Σε μικρούς ρυθμούς παραμόρφωσης επιβεβαιώνεται ο μηχανισμός της λαίμωσης και της ψυχρής διέλασης, καθώς παρατηρείται (σχήμα 4.1.3 α) ότι η τάση παραμένει σταθερή και η παραμόρφωση αυξάνεται. Σε υψηλότερους ρυθμούς παραμόρφωσης λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός της θερμικής εξασθένησης. Η αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης οδηγεί σε συσσώρευση μεγαλύτερου ποσού θερμότητας στο εσωτερικό του δοκιμίου και το υλικό γίνεται μαλακό και όλκιμο.

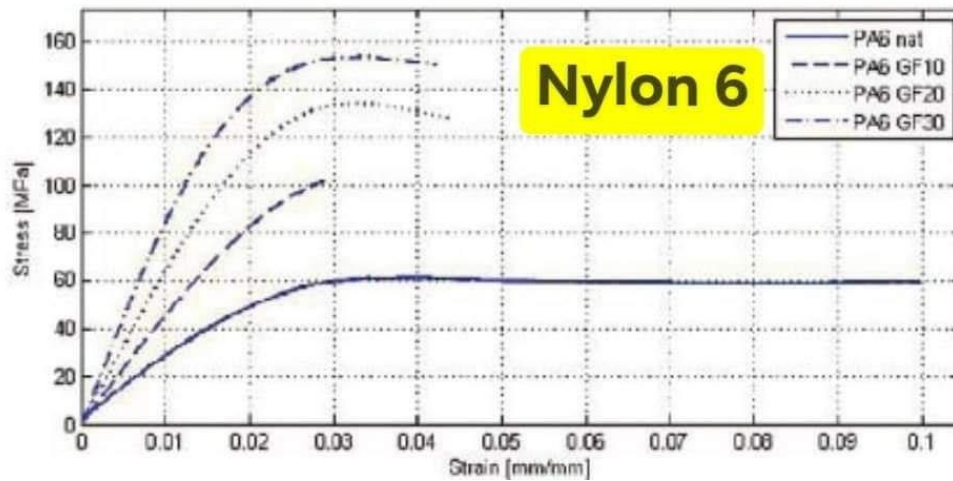


**Σχήμα 4.13** Καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  για το PC σε διάφορες θερμοκρασίες για τέσσερις διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης [27]

#### 4.1.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΜΕ ΙΝΕΣ

Το σχήμα 4.1.4 παρουσιάζει καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  για διαφορετικά ποσοστά ενίσχυσης με ίνες γυαλιού για το PA6. Καθώς αυξάνεται το ποσοστό ενίσχυσης αυτό συνεπάγεται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Το υλικό γίνεται ψαθυρό και δεν δύναται να παραλάβει μεγάλα ποσά πλαστικών παραμορφώσεων.





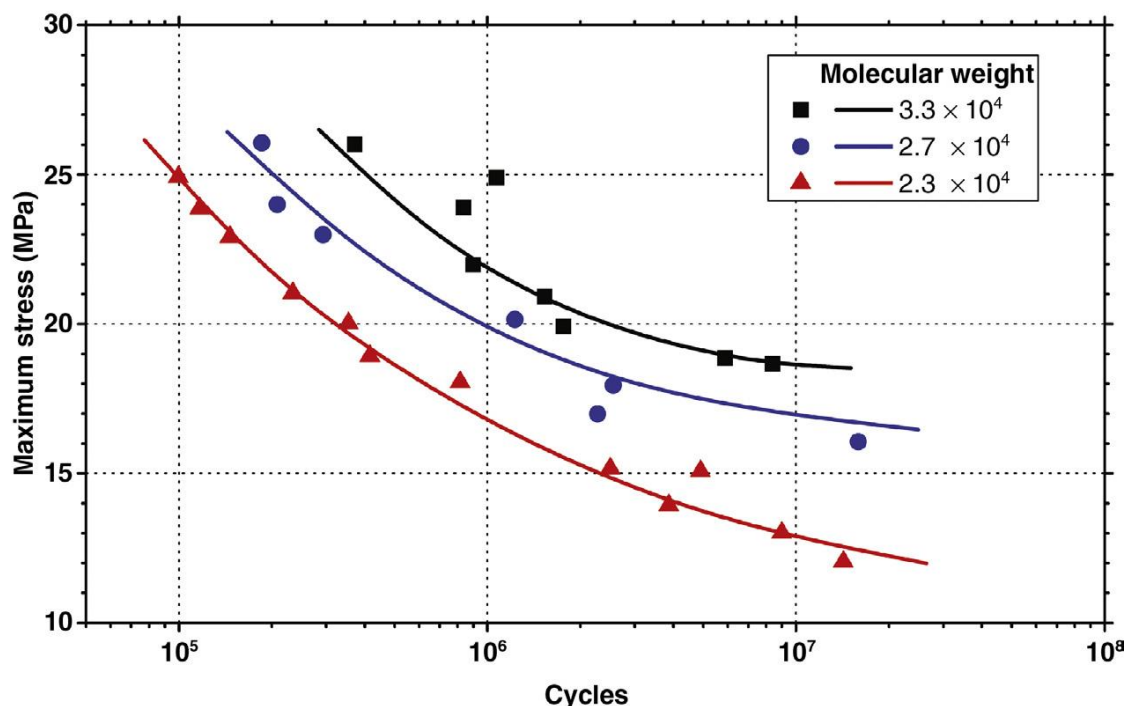
**Σχήμα 4.14** Καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  για το PA6 για διάφορα ποσοστά ενίσχυσης με ίνες γυαλιού [28]

## 4.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΟΠΩΣΗΣ S-N

### 4.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Στο σχήμα 4.2.1 παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος του πολυεστέρα PC, αυξάνεται και το όριο κόπωσης του. Αυξημένο μοριακό βάρος συνεπάγεται μεγαλύτερο αριθμό αλυσίδων και κατ'επέκταση μεγαλύτερη εμπλοκή μεταξύ τους, άρα αυξάνεται και η αντοχή. Κατά την κόπωση επομένως είναι δυσκολότερο να μετακινηθούν οι αλυσίδες και περιορίζεται η διάδοση μιας πιθανής ρωγμής.

Επίσης, το μοριακό βάρος έχει αντίκτυπο στο δίκτυο μικρορωγμών (crazing). Το αυξημένο μοριακό βάρος προσδίδει σταθερότητα στο υλικό και καθυστερεί το σπάσιμο των μοριακών αλυσίδων προς σχηματισμό ινωδών γεφυρών.



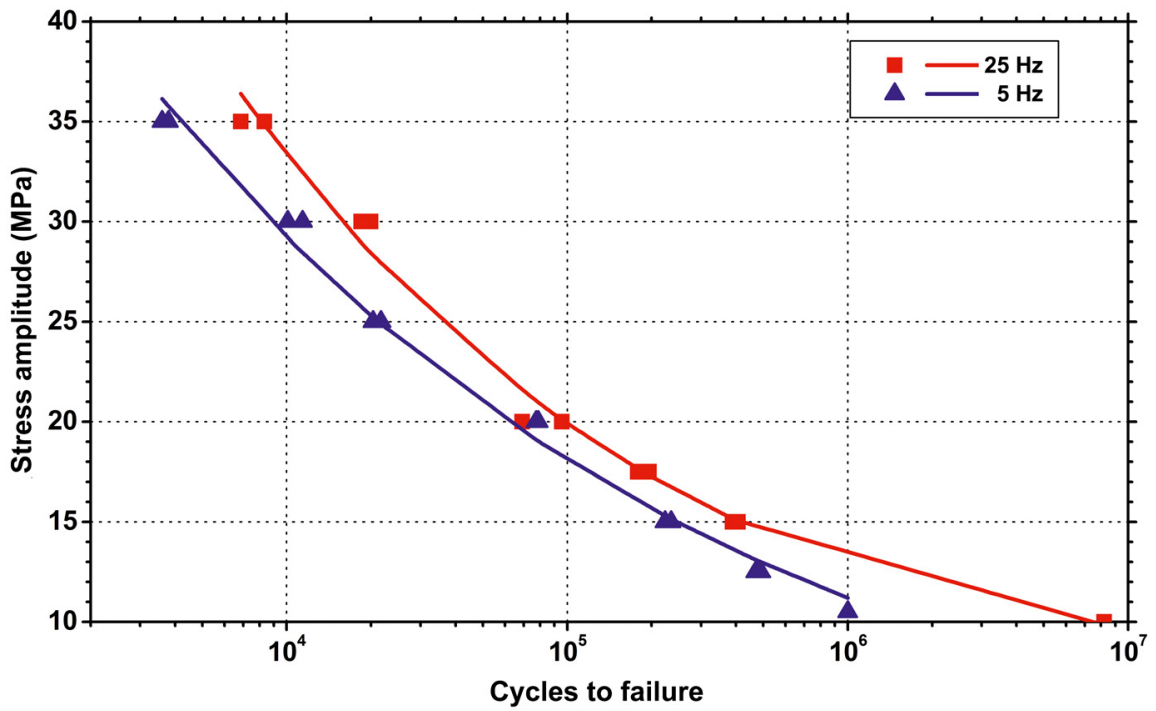
**Σχήμα 4.2.1** Επίδραση μοριακού βάρους στο διάγραμμα S-N του PC [29]

#### 4.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

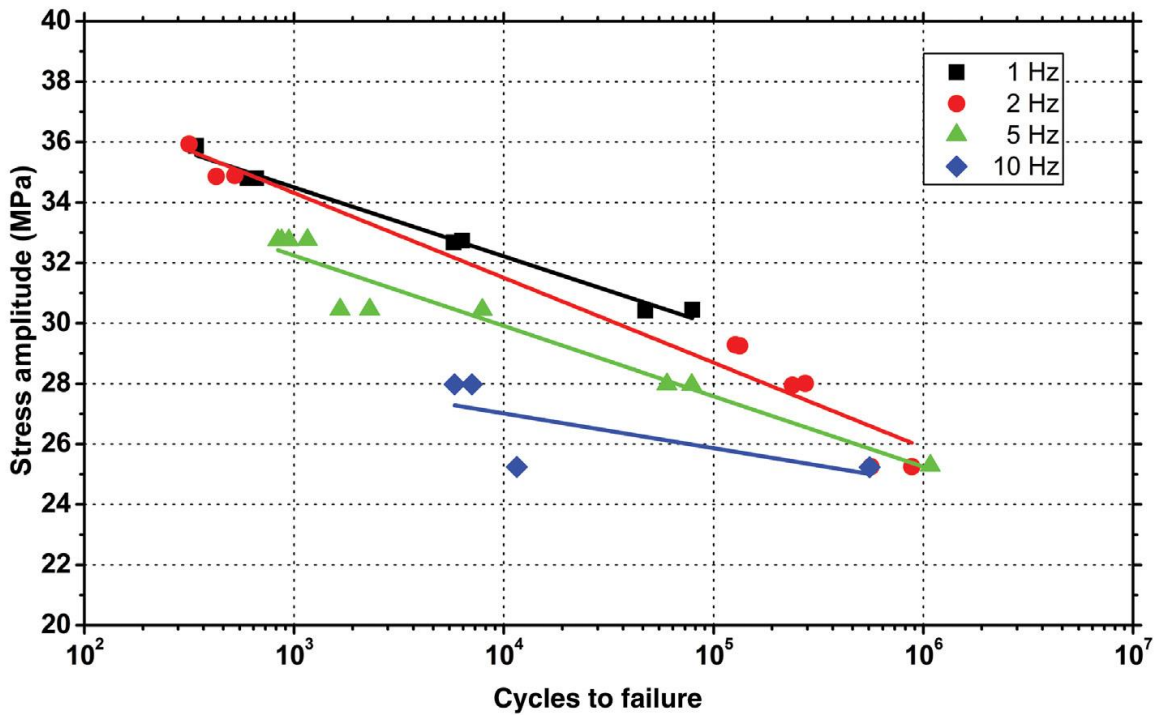
Επειδή τα πολυμερή είναι ιξωδοελαστικά υλικά και κακοί αγωγοί της θερμότητας είναι πολύ πιο ευαίσθητα σε μεταβολές της συχνότητας συγκριτικά με τα μέταλλα. Βέβαια, η επίδραση της συχνότητας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ιξωδοελαστική φύση του πολυμερούς στη θερμοκρασιακή περιοχή έρευνας.

Στα σχήματα 4.2.2 και 4.2.3 φαίνεται ότι η αύξηση της συχνότητας του πειράματος οδηγεί σε αύξηση της διάρκειας ζωής του εκάστοτε πολυμερούς υλικού. Η αύξηση της συχνότητας συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης κι έτσι οι αλυσίδες δεν έχουν τον απαιτούμενο χρόνο να απεμπλακούν μεταξύ τους. Ως αποτέλεσμα αυτού το δοκίμιο ABS αντέχει σε περισσότερους κύκλους γιατί δεν προλαβαίνει να παραμορφωθεί.

Ωστόσο όπως υποδηλώνεται στο σχήμα 4.2.3 μια αύξηση της συχνότητας του πειράματος οδηγεί σε ορατή μείωση του ορίου κοπώσεως. Αυτό συμβαίνει στο πολυπροπυλένιο, διότι σε χαμηλότερες συχνότητες οι πλαστικές παραμορφώσεις απλώνονται κατά μήκος του δοκιμίου, δηλαδή και στις άμορφες και στις κρυσταλλικές περιοχές, ενώ σε υψηλότερες συσσωρεύονται τοπικά σε μία κρίσιμη διατομή του δοκιμίου καθώς στις κρυσταλλικές περιοχές οι αναδιπλωμένες αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να ξεδιπλωθούν. Το πολυπροπυλένιο έχει μεγάλα ποσοστά κρυσταλλικότητας λόγω των γραμμικών του αλυσίδων και της μεθυλομάδας (-CH<sub>3</sub>) η οποία δεν είναι ογκώδης. [30]



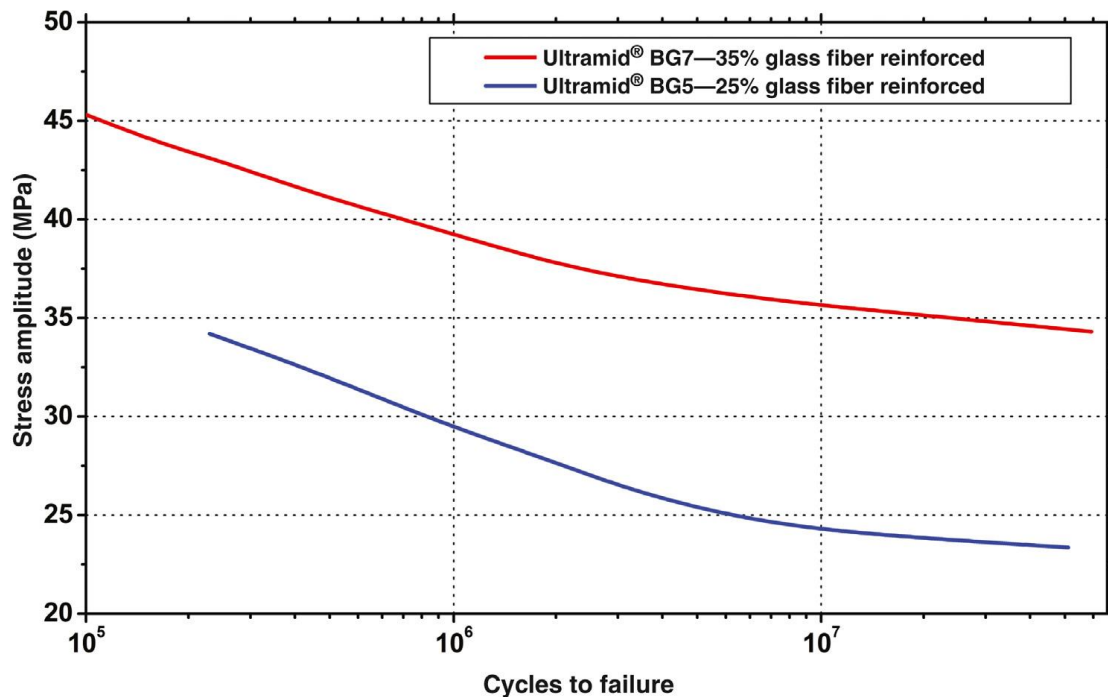
Σχήμα 4.2.2 Επίδραση συχνότητας στη διάρκεια ζωής του ABS [31]



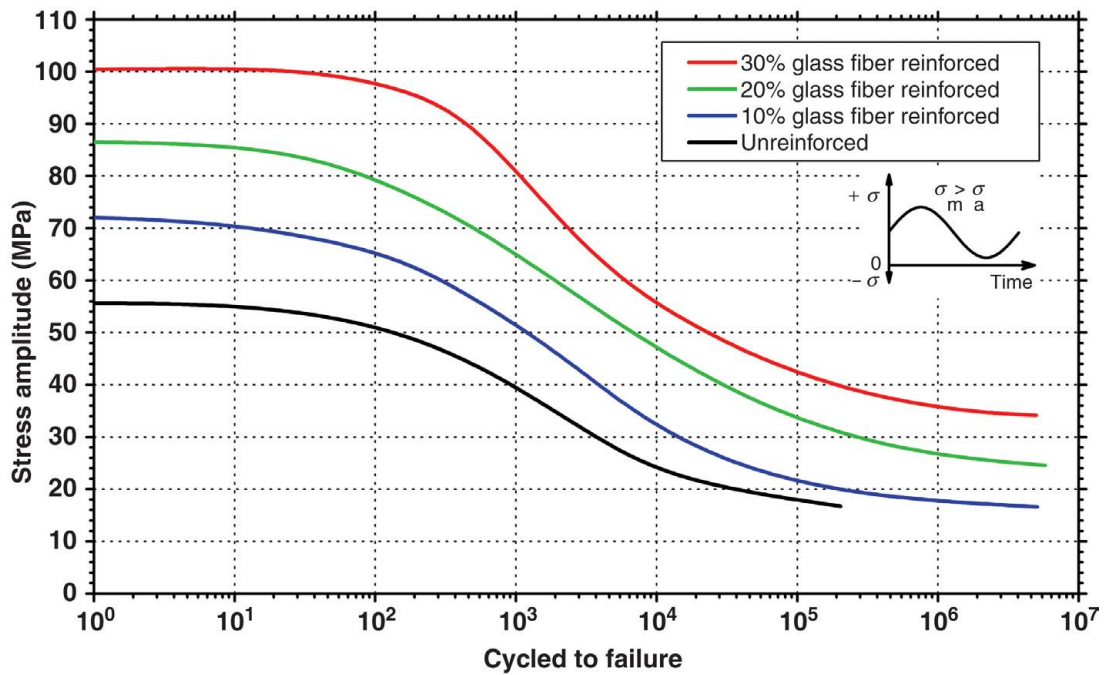
Σχήμα 4.2.3 Επίδραση συχνότητας στο όριο κόπωσης και τη διάρκεια ζωής του PP [32]

### 4.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΜΕ ΙΝΕΣ

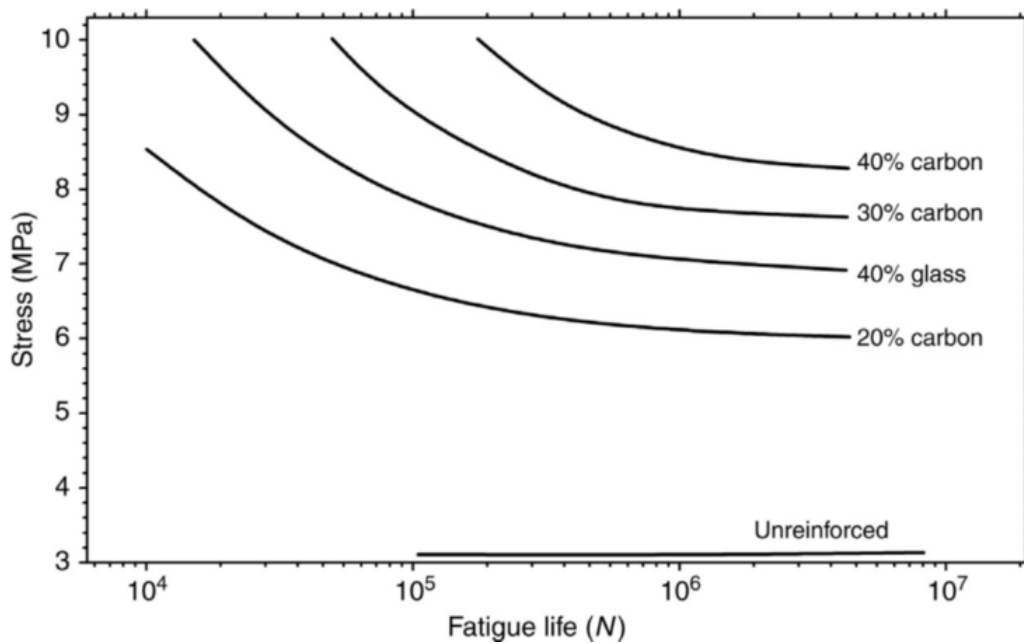
Στο σχήμα 4.2.4 γίνεται αντιληπτό ότι η ενίσχυση με ίνες γυαλιού αυξάνει κατά πολύ τόσο το όριο κόπωσης, όσο και τη διάρκεια ζωής του PVC. Οι ίνες αποτελούν εμπόδιο στην κίνηση και την απεμπλοκή των μοριακών αλυσίδων και συνεισφέρουν στο περιορισμό διάδοσης πιθανής ρωγμής. Επίσης από μόνες τους έχουν πολύ υψηλή αντοχή και υψηλό όριο κόπωσης. Τόσο το σχήμα 4.2.4 για το PA 6 όσο και το σχήμα 4.2.5 για το PVC φανερώνουν ότι η αύξηση του ποσοστού ινών ενίσχυσης βελτιώνει αρκετά το όριο κόπωσης.



**Σχήμα 4.2 4** Επίδραση ποσοστού ινών γυαλιού στην κόπωση για το PA6 [33]



**Σχήμα 4.25** Επίδραση ποσοστού ινών γυαλιού στην κόπωση για το PVC [34]



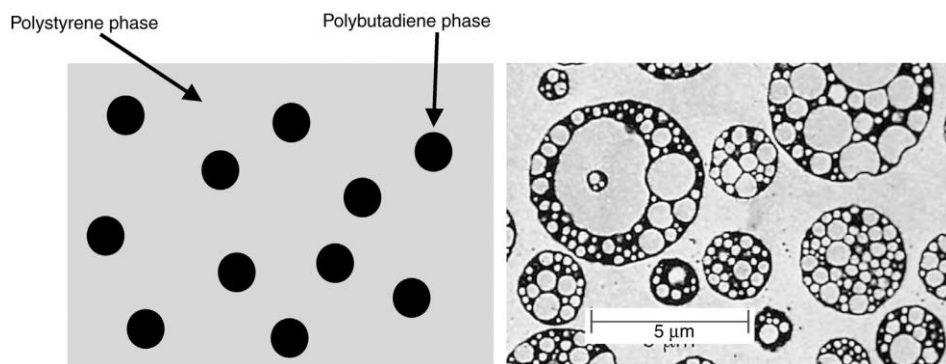
**Σχήμα 4.26** Επίδραση ποσοστού ενίσχυσης στο όριο κόπωσης για το PA 6 [35]

Στο σχήμα παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό των ινών στην πολυμερική μήτρα, επιτυγχάνεται και μεγαλύτερο όριο κόπωσης. Όσον αφορά το υλικό των ινών, η χρήση ινών άνθρακα επιφέρει μεγαλύτερο όριο κόπωσης και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο άνθρακας έχει μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας ( $E_{\text{carbon}}=250 \text{ GPa}$ ) έναντι του γυαλιού ( $E_{\text{glass}}=70 \text{ GPa}$ ).

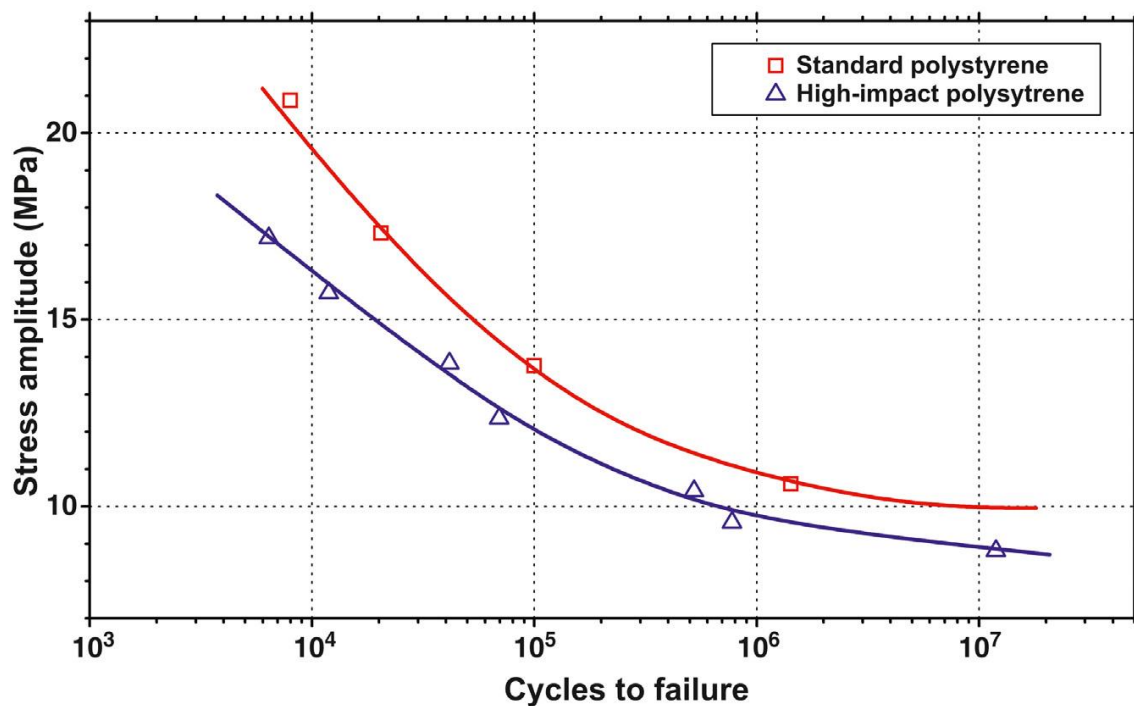
#### 4.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ-ΣΚΛΗΡΥΝΤΩΝ

Χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυμερούς σε αυτήν την κατηγορία αποτελεί το τροποποιημένο για κρούση πολυστυρένιο (HIPS). Έχει παραχθεί με συμπολυμερισμό ενοφθαλισμού από καθίζηση σωματιδίων ελαστομερούς βουταδιενίου στο πολυστυρένιο.

Είναι προφανές ότι οι ιδιότητες στην κόπωση δεν συσχετίζονται με την αντοχή στην κρούση. Τα σωματίδια προσδίδουν σκληρότητα κι έτσι το HIPS αποκτά μεγαλύτερη ολκιμότητα και ανθεκτικότητα σε κρούση. Ωστόσο στο σχήμα 4.2.8 παρατηρείται ότι το HIPS έχει μειωμένο όριο κόπωσης συγκριτικά με το απλό πολυστυρένιο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα σωματίδια κάτω από εναλλασσόμενη φόρτιση αποτελούν πιθανές θέσεις εκκίνησης του δικτύου μικρορωγμών (crazing), δημιουργώντας προϋποθέσεις για γρηγορότερη θραύση.



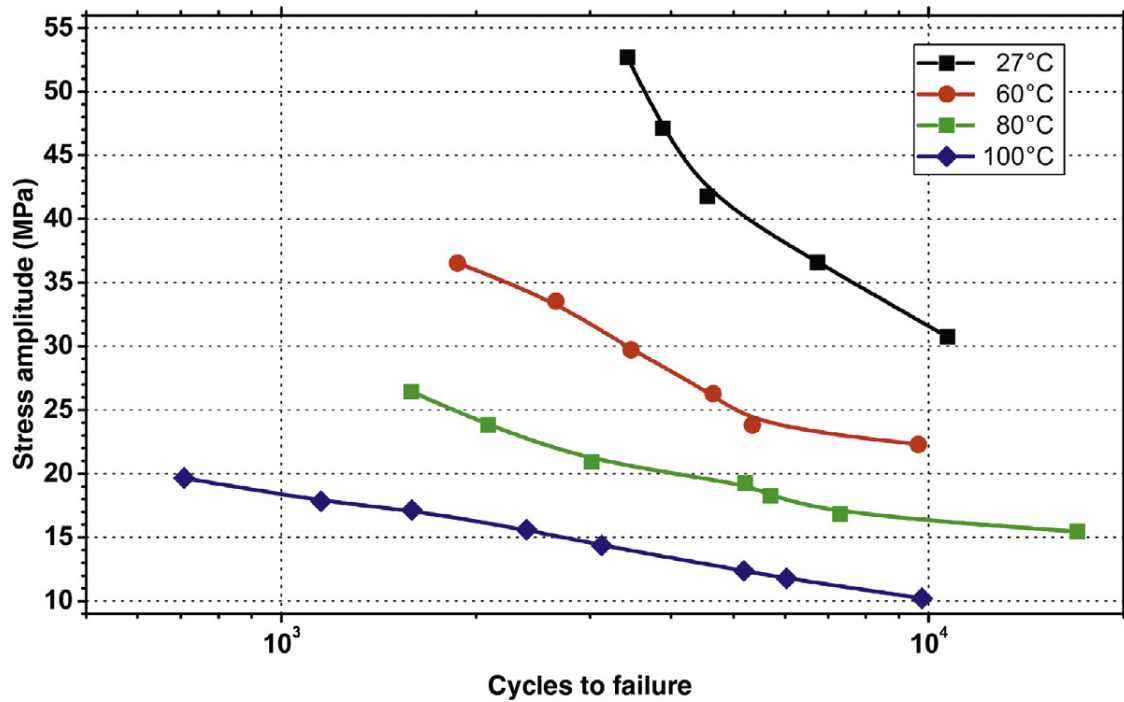
**Σχήμα 4.2 7** Μοριακή δομή του HIPS [36]



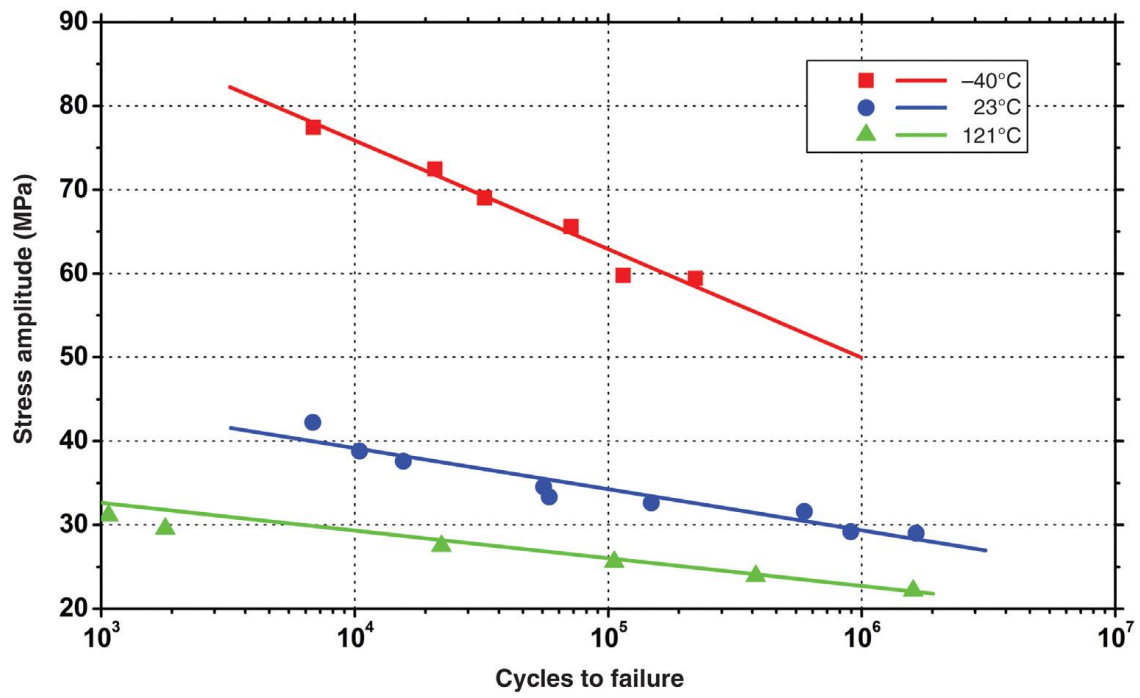
**Σχήμα 4.2 8** Επίδραση συμπολυμερισμού σωματιδίων στο όριο κόπωσης του PS [36]

#### 4.2.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

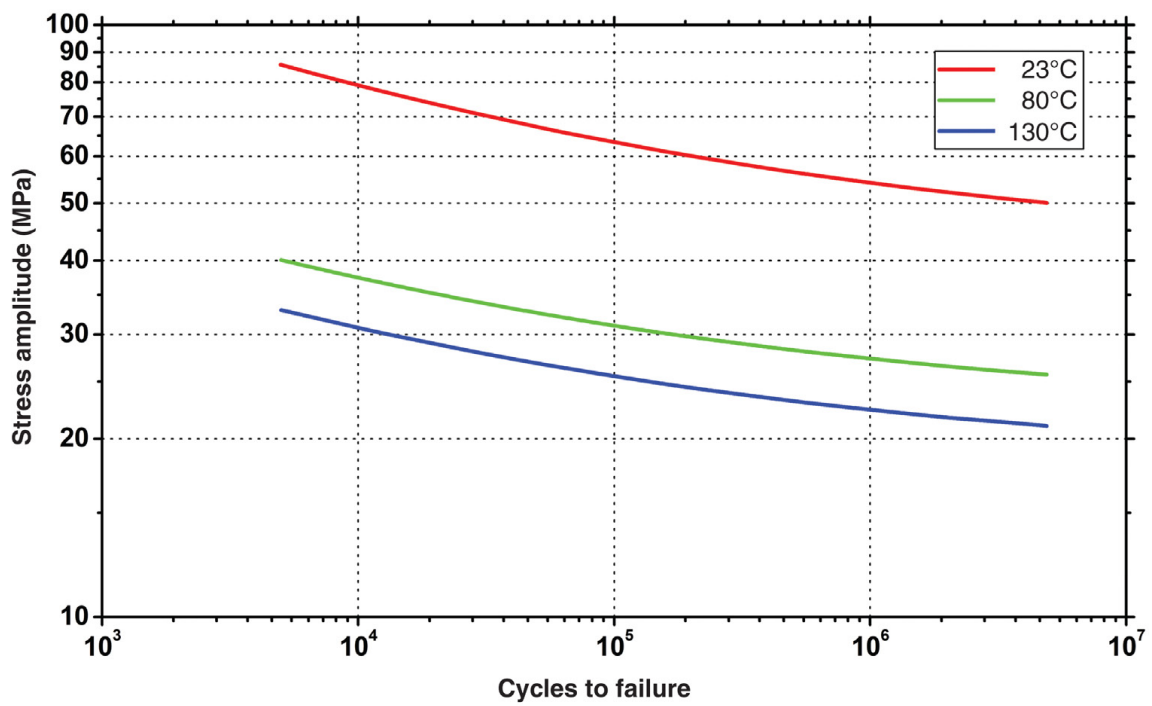
Όπως γίνεται κατανοητό και στα τρία σχήματα 4.2.9, 4.2.10, 4.2.11 η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση του ορίου κόπωσης. Πιο συγκεκριμένα στο σχήμα 4.2.9 για το PC όσο η θερμοκρασία αυξάνει πλησιάζοντας την υαλώδη κατάσταση ( $T_g=150^\circ\text{C}$ ) οι μοριακές αλυσίδες απεμπλέκονται όλο και πιο εύκολα και σπάνε περισσότεροι δεσμοί Van der Waals. Παρόμοιος μηχανισμός συμβαίνει και στα νάιλον PA 6 και PA 66 με επιπλέον παρατήρηση ότι όσο η θερμοκρασία πλησιάζει την υαλώδη κατάσταση η μείωση στο όριο κόπωσης είναι μικρότερη. Αυτό οφείλεται στην μεγάλη αντίσταση στη θερμότητα που έχουν τα νάιλον.



**Σχήμα 4.2 9** Επίδραση θερμοκρασίας στο διάγραμμα S-N του PC [37]



**Σχήμα 4.2.10** Επίδραση θερμοκρασίας στο διάγραμμα S-N του PA 6 [38]



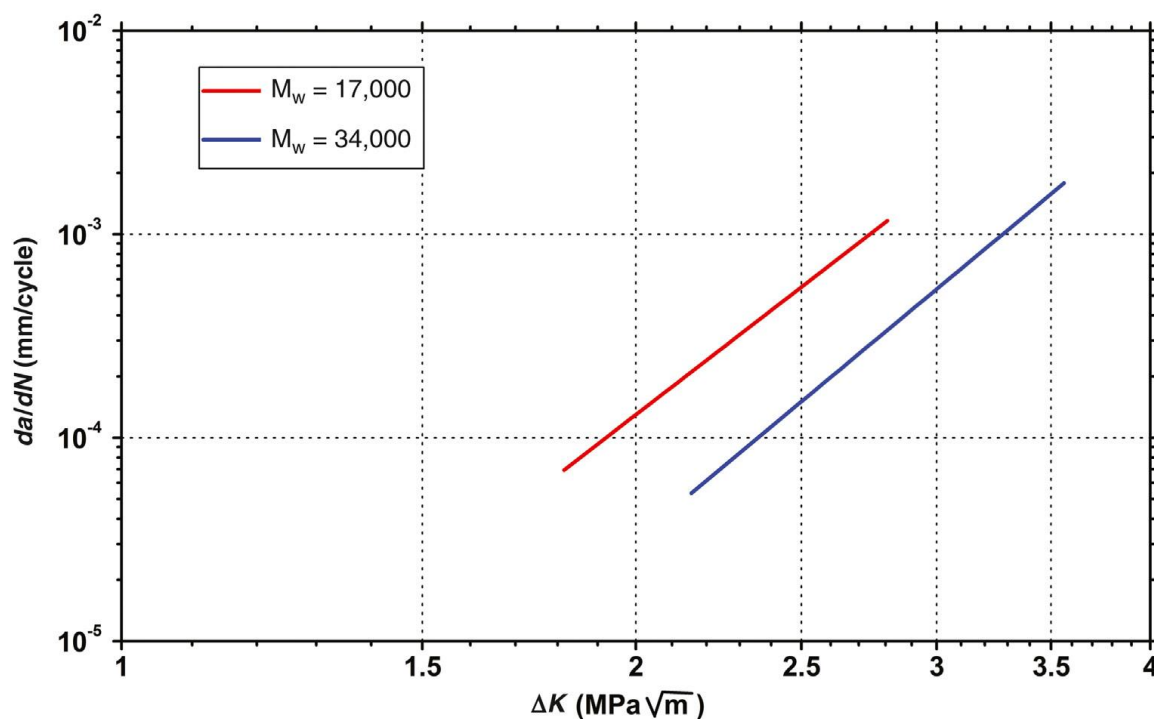
**Σχήμα 4.2.11** Επίδραση θερμοκρασίας στο διάγραμμα S-N του PA 66 [39]



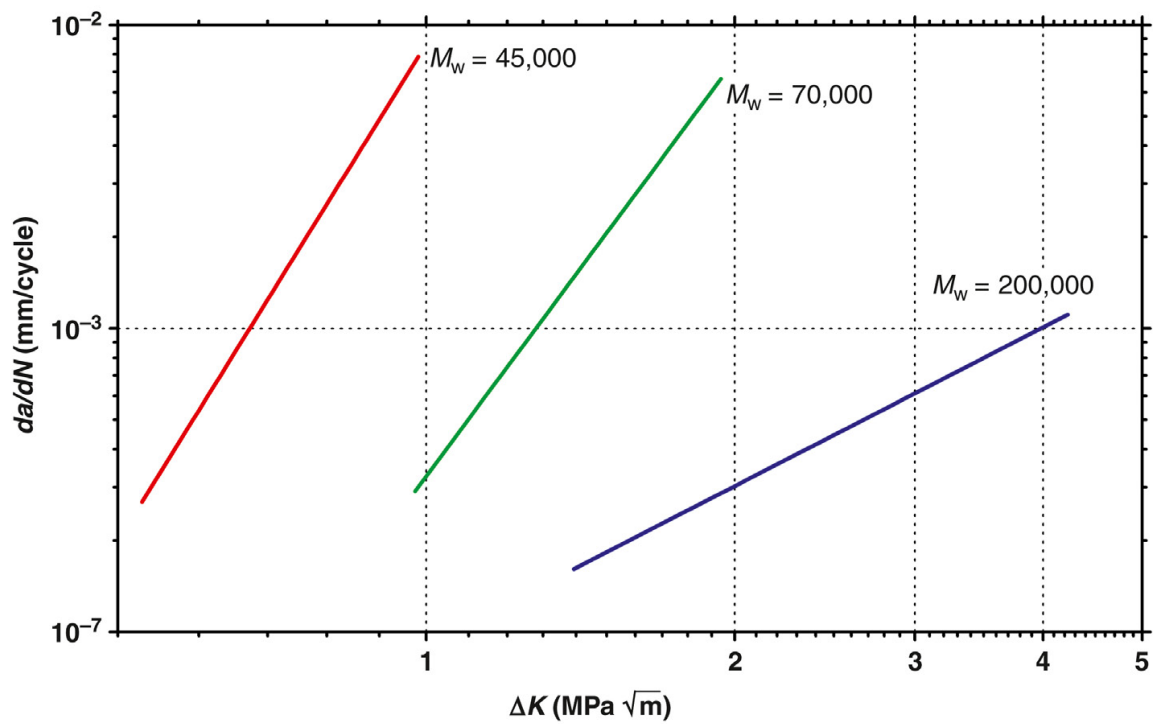
## 4.3 ΡΥΘΜΟΣ ΕΞΕΛΙΞΗΣ ΡΩΓΜΗΣ ΣΕ ΚΟΠΩΣΗ

### 4.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

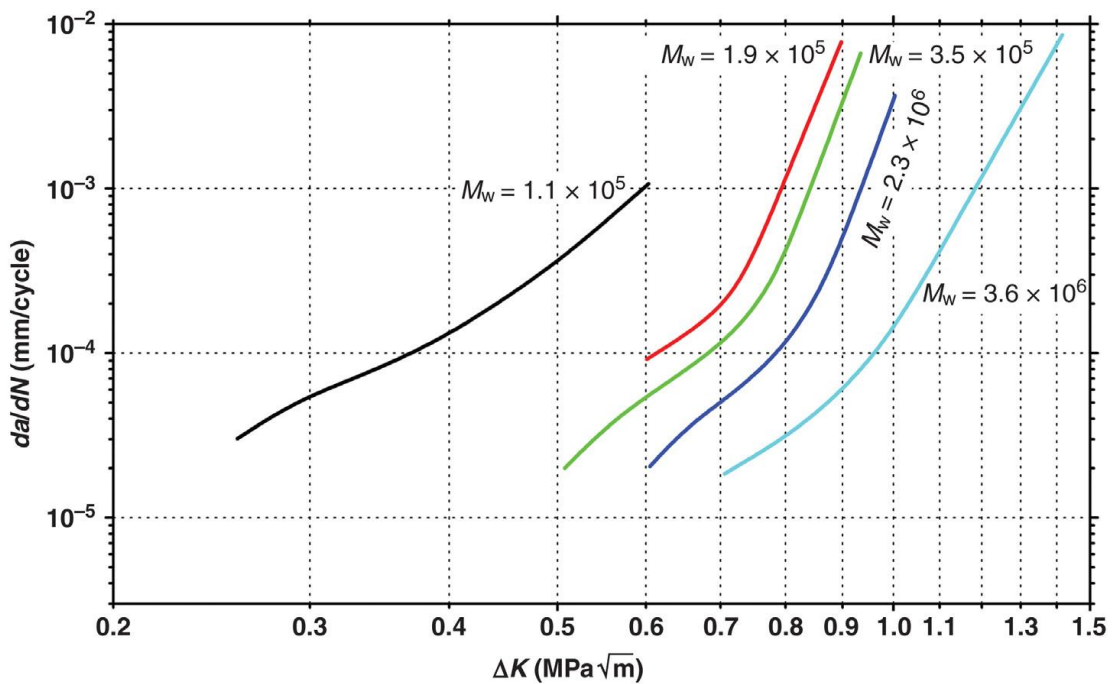
Στα διαγράμματα 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 παρατηρείται ότι η αύξηση του μοριακού βάρους οδηγεί σε μείωση του ρυθμού εξέλιξης ρωγμής. Η μεγαλύτερη εμπλοκή των αλυσίδων και η αύξηση των δεσμών Van der Waals αποτελούν εμπόδιο για την εξέλιξη μιας ρωγμής. Επιπλέον το μεγαλύτερο μοριακό βάρος αυξάνει το κατώφλι εύρους συντελεστή έντασης τάσεων ( $\Delta K_{th}$ ) που μεταφράζεται σε μεγαλύτερη περιοχή σχεδιασμού. Παρόλα αυτά οι τιμές του  $\Delta K_{th}$  στα πολυμερή παρατηρείται ότι είναι πολύ μικρές συγκριτικά με τα μέταλλα (μπορούν να φτάσουν μέχρι και μία τάξη μεγέθους χαμηλότερες), γεγονός που δεν τα καθιστά ικανά να παραλάβουν βλάβη (damage tolerant).



**Σχήμα 4.3 1** Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PA 66 [40]



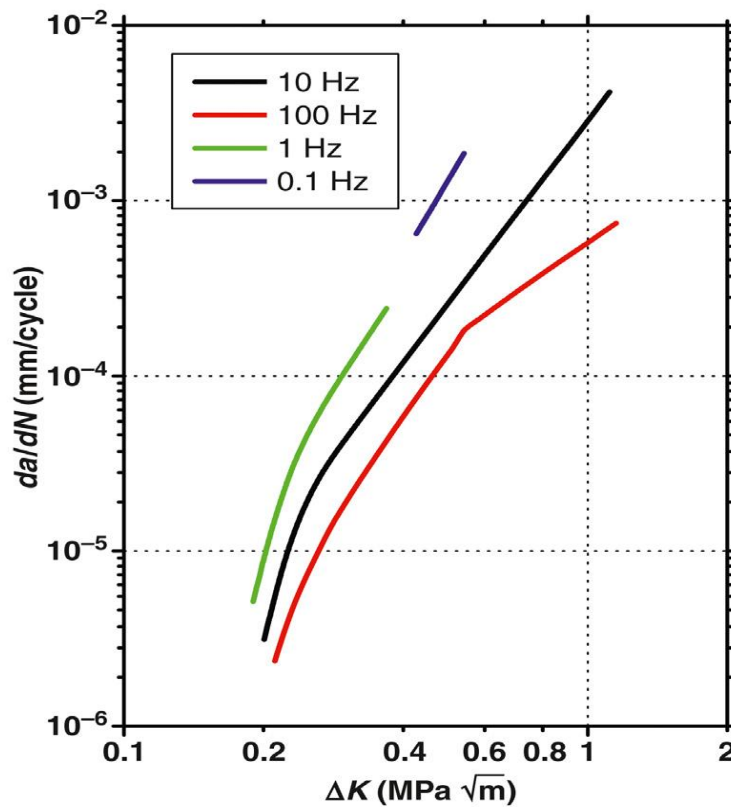
**Σχήμα 4.3 2** Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το HDPE [41]



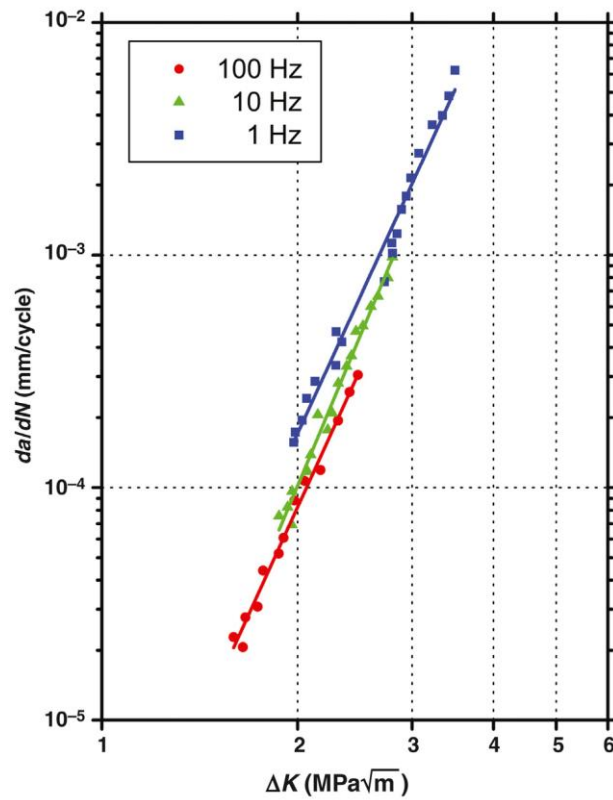
**Σχήμα 4.3 3** Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PMMA [42]

### 4.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

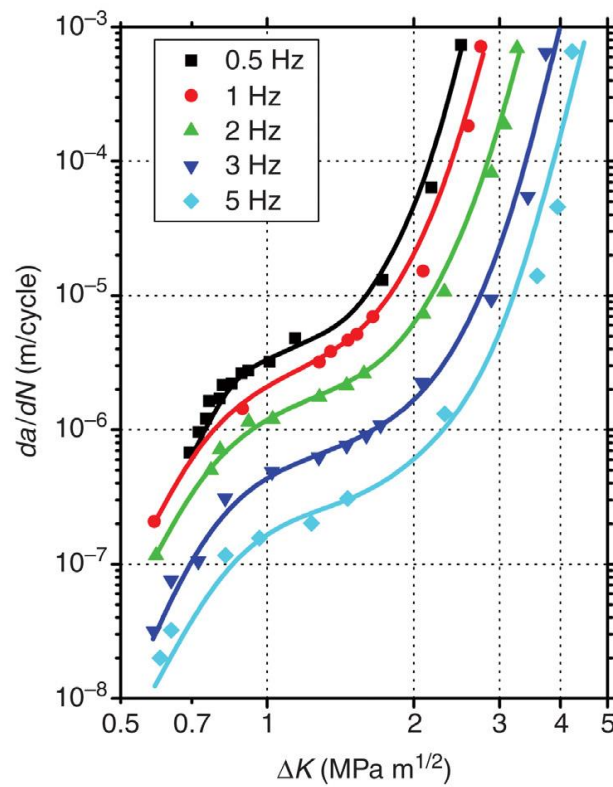
Είναι κατανοητό ότι αύξηση της συχνότητας του πειράματος επιφέρει μείωση του ρυθμού εξέλιξης ρωγμής (σχήματα 4.3.4, 4.3.5, 4.3.6). Η αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης λόγω της αύξησης της συχνότητας δεν δίνει τον απαραίτητο χρόνο στις μοριακές αλυσίδες να απεμπλακούν και να εξελιχθεί η ρωγμή γρήγορα. Ένας άλλος λόγος είναι ότι με αύξηση της συχνότητας συσσωρεύεται τοπικά θερμότητα στην άκρη του ελαττώματος με αποτέλεσμα το σπάσιμο των δεσμών Van der Waals. Η αιχμή του ρήγματος αμβλύνει, αυξάνεται η ακτίνα καμπυλότητάς της και προκύπτει έτσι μειωμένος ρυθμός διάδοσης ρήγματος.



**Σχήμα 4.3 4** Επίδραση συχνότητας στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PS [43]



**Σχήμα 4.3 5** Επίδραση συχνότητας στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PA 66 [44]



**Σχήμα 4.3 6** Επίδραση συχνότητας στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το PCTFE [45]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ

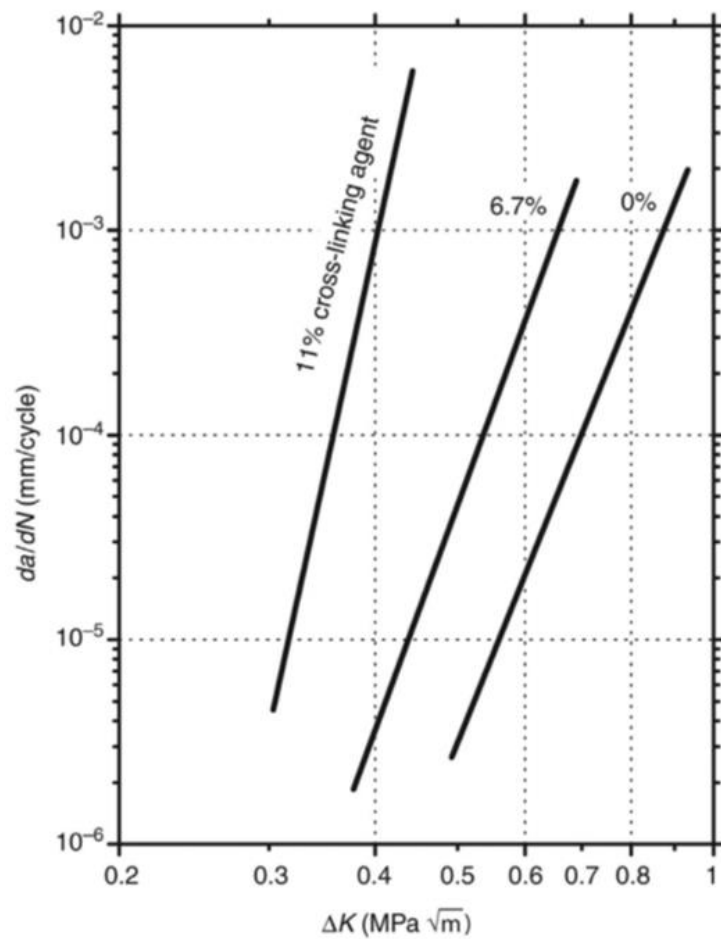
Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια προσέγγιση για την αποτίμηση των εσωτερικών και εξωτερικών παραγόντων που επιδρούν στην κόπωση των πολυμερών. Όπως προέκυψε από τη μελέτη των ερευνητικών αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 4, η ανάλυση εστιάζεται σε συγκρίσεις υλικών που διαφέρουν ως προς τη μοριακή τους δομή, το μοριακό βάρος, το βαθμό κρυσταλλικότητας.

### 5.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Οι γραμμικές αλυσίδες συγκρατούνται μεταξύ τους τόσο μέσω δεσμών Van der Waals που αναπτύσσονται ανάμεσα στις αλυσίδες, όσο και με μηχανικό τρόπο, καθώς οι αλυσίδες μπλέκονται η μία με την άλλη. Να σημειωθεί ότι για τα υλικά που μελετήθηκαν οι γραμμικές αλυσίδες δεν έχουν διακλαδώσεις ούτε μπορούν να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς (σταυροσυνδέσεις) με άλλες αλυσίδες. Έτσι, όταν ασκηθεί στο υλικό εξωτερικό μηχανικό φορτίο, οι γραμμικές αλυσίδες μπορούν εύκολα να μετακινηθούν η μία σε σχέση με την άλλη, σπάζοντας και ξαναδημιουργώντας δεσμούς Van der Waals (πολύ ασθενείς χημικοί δεσμοί).

Οι αλυσίδες με διακλαδώσεις μετακινούνται δυσκολότερα κι έτσι το πολυμερές υλικό γίνεται πιο σκληρό και δύσκαμπτο. Όταν ανάμεσα στις αλυσίδες σχηματισθούν ομοιοπολικές σταυροσυνδέσεις, το υλικό γίνεται ακόμη πιο σκληρό, πιο δύσκαμπτο, αυξάνεται περισσότερο η μηχανική του αντοχή, διότι οι αλυσίδες είναι πολύ δύσκολο να μετακινηθούν η μία σε σχέση με την άλλη. Το υλικό αντέχει σε μεγαλύτερα μηχανικά φορτία.

Από το διάγραμμα του σχήματος 5.1.1 γίνεται αντιληπτό ότι μεγαλύτερο ποσοστό σταυροσυνδέσεων στη δομή του πολυμερούς οδηγεί σε υψηλότερους ρυθμούς διάδοσης ρήγματος. Όταν δεν υπάρχουν σταυροσυνδέσεις το υλικό έχει την καλύτερη απόδοση όσον αφορά το ρυθμό διάδοσης ρωγμής.

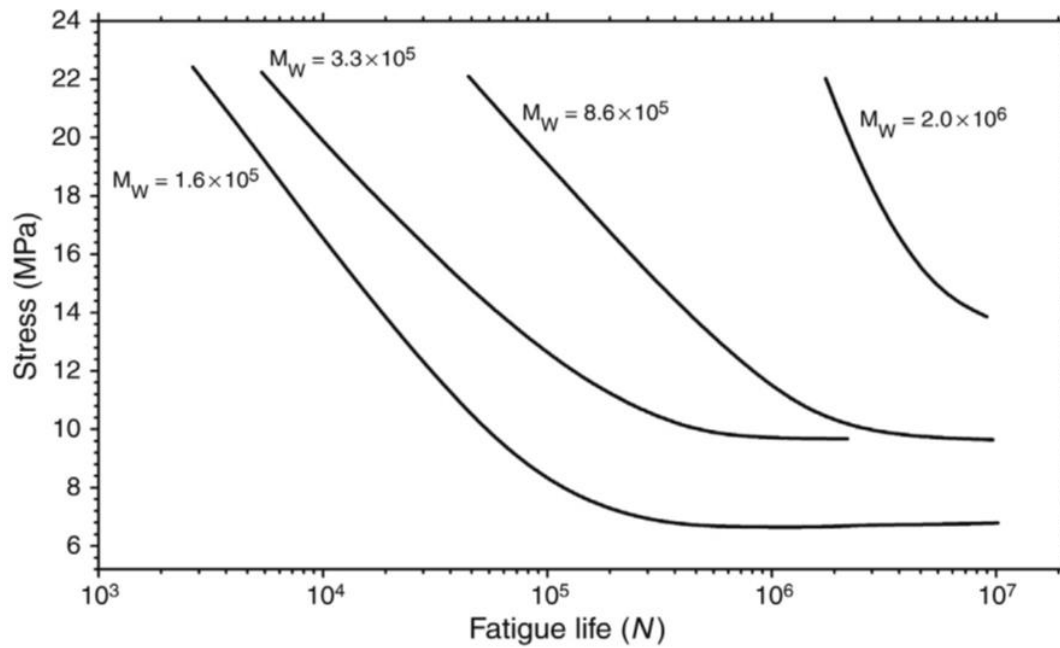


**Σχήμα 5.1 1** Επίδραση ποσοστού σταυροσυνδέσεων στο ρυθμό εξέλιξης ρωγμής για το πολυστυρένιο (PS) [46]

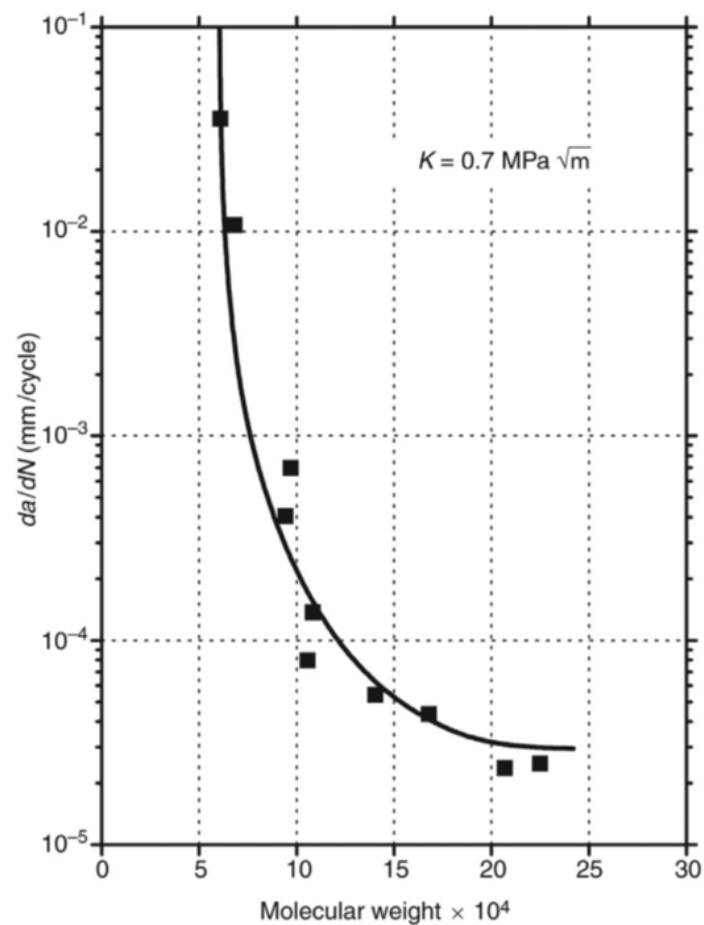
## 5.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ

Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς είναι το άθροισμα των ατομικών βαρών των μεμονωμένων στοιχείων που αποτελούν το μόριο. Όλα τα πολυμερή μόρια μιας συγκεκριμένης κατηγορίας δεν έχουν ακριβώς το ίδιο ακριβώς μοριακό βάρος, υπάρχει μια κατανομή. Αυτό συμβαίνει, γιατί το μήκος των αλυσίδων δεν είναι σταθερό και οι αλυσίδες μπλέκονται η μία με την άλλη με μηχανικό τρόπο.

Στο σχήμα 5.2.1 φαίνεται ότι όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος, αυξάνεται και το όριο κόπωσης. Αυτό συνεπάγεται ασφαλέστερη περιοχή σχεδιασμού. Επίσης, το μοριακό βάρος έχει αντίκτυπο στο δίκτυο μικρορωγμών. Το αυξημένο μοριακό βάρος που υποδηλώνεται στο σχήμα 5.2.2 προσδίδει σταθερότητα στο υλικό και καθυστερεί το σπάσιμο των μοριακών αλυσίδων προς σχηματισμό ινωδών γεφυρών. Επομένως, το υλικό μπορεί να αντέξει σε περισσότερους κύκλους κόπωσης.



**Σχήμα 5.2.1** Επίδραση μοριακού βάρους στο όριο κόπωσης για το πολυστυρένιο (PS) [47]



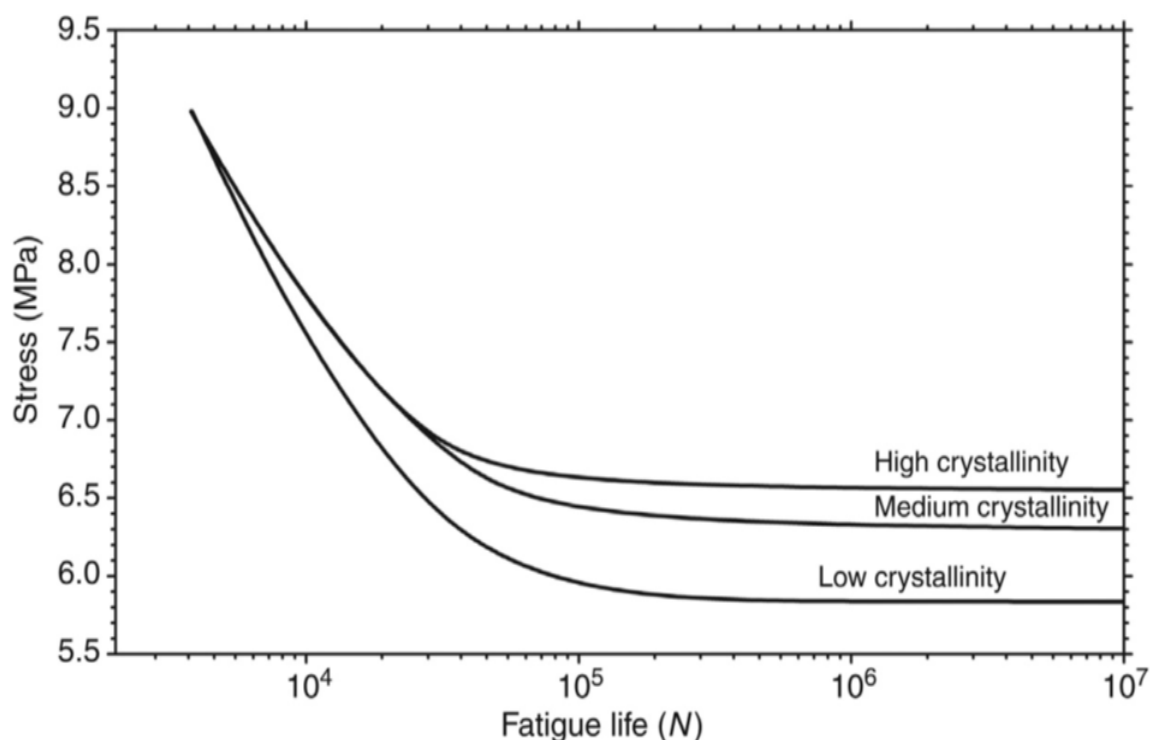
**Σχήμα 5.2.2** Επίδραση μοριακού βάρους στο ρυθμό αύξησης ρωγμής για το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) [48]

### 5.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΒΑΘΜΟΥ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑΣ

Όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό κρυσταλλικότητας, τόσο πιο κοντά τοποθετούνται οι αλυσίδες μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πυκνότητα του πολυμερούς. Επίσης, η πυκνότερη τοποθέτηση αλυσίδων οδηγεί σε σχηματισμό περισσότερων δεσμών Van der Waals ανάμεσα στις αλυσίδες κι έτσι αυξάνεται το σημείο τήξης και η μηχανική αντοχή του υλικού, καθώς μπορεί να αντέξει μεγαλύτερο εξωτερικό φορτίο.

Τα πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες μπορούν να εμφανίσουν κρυσταλλική δομή σε μεγάλο ποσοστό (π.χ. πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας HDPE έχει 95% κρυσταλλική δομή). Γενικά, πολυμερικές αλυσίδες με ογκώδεις πλευρικές ομάδες δεν μπορούν να σχηματίσουν κρυσταλλικές περιοχές κι ως διαθέτουν γραμμικές αλυσίδες με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα πολυμερή στυρενίου που περιέχουν την φαινυλομάδα ( $-C_6H_5$ ).

Στο σχήμα 5.3.1 παρατηρείται ότι για το πολυτετραφθοροαιθυλένιο το υψηλότερο ποσοστό κρυσταλλικότητας οδηγεί σε αυξημένο όριο κόπωσης και σε μεγαλύτερη περιοχή σχεδιασμού.



**Σχήμα 5.3.1** Επίδραση ποσοστού κρυσταλλικότητας στο όριο κόπωσης για το πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE ή teflon) [49]



### 5.3.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΕΙΑΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Η στερεοϊσομέρεια υποδηλώνει την κατάσταση όπου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με την ίδια τάξη (αρχή-τέλος), αλλά διαφέρουν στην τοποθέτηση τους στο χώρο.

Τα ατακτικά πολυμερή λόγω της τυχαίας διάταξης των πλευρικών ομάδων είναι άμορφα, δεν μπορούν δηλαδή να πάρουν κρυσταλλική δομή. Το υλικό είναι μαλακό και εύκαμπτο, έχει υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες και χαμηλό όριο κόπωσης. Τα ισοτακτικά και συνδιοτακτικά πολυμερή είναι παρόμοιες δομές, έχουν ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις. Κρυσταλλώνονται πολύ πιο εύκολα επειδή η κανονικότητα της γεωμετρίας των πλευρικών ομάδων διευκολύνει τη διαδικασία της προσέγγισης μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων. Ειδικά τα συνδιοτακτικά έχουν μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικότητας, διότι οι πλευρικές ομάδες ακολουθούν μια επαναληψιμότητα, αφού τοποθετούνται εναλλάξ δεξιά και αριστερά της μοριακής αλυσίδας.

### 5.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Για τα συμπολυμερή ισχύει ότι όσο πιο ακανόνιστη και τυχαία είναι η τοποθέτηση των μονομερών ομάδων, τόσο δυσκολότερα αναπτύσσεται κρυσταλλική δομή. Στα εναλλασσόμενα και στα κατά συστάδες (ή μπλοκ) συμπολυμερή υπάρχει τάση για κρυστάλλωση λόγω της επαναληψιμότητας ενός συγκεκριμένου μοτίβου. Αντίθετα τα τυχαία και τα ενοφθαλισμένα συμπολυμερή είναι κυρίως άμορφα.

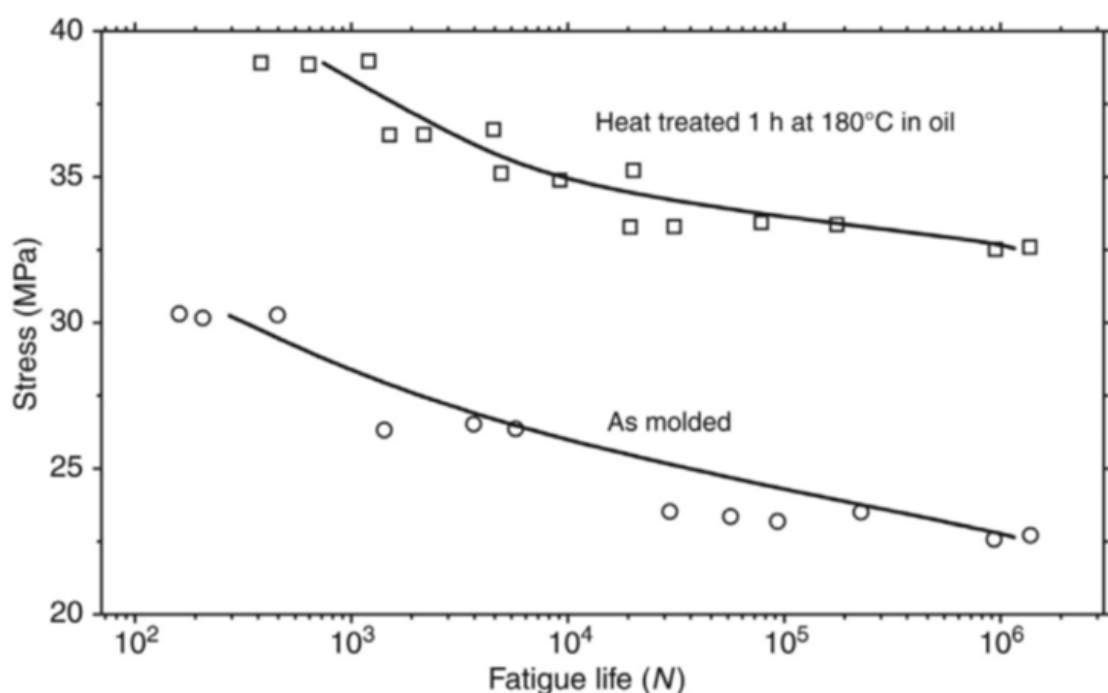
### 5.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΥΘΜΟΥ ΨΥΞΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Το ιστορικό θέρμανσης επηρεάζει τη διάρκεια ζωής σε κόπωση. Κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης οι αλυσίδες που στο τήγμα έχουν τυχαία διαμόρφωση και είναι μπερδεμένες πρέπει να μπουν σε τάξη. Για να συμβεί αυτό πρέπει να δοθεί επαρκής χρόνος προκειμένου οι αλυσίδες να κινηθούν και να ευθυγραμμιστούν.

Το σχήμα 5.3.2 αναφέρεται στο Nylon 6 το οποίο υπέστη δύο διαφορετικές θερμικές κατεργασίες. Στην άνω καμπύλη έχει κατεργαστεί θερμικά για μία ώρα στους 180°C σε λάδι. Το λάδι απομακρύνει το οξυγόνο απ' το θερμαινόμενο πολυμερές, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα και καλά χαρακτηριστικά διάδοσης θερμότητας. Στην κάτω καμπύλη το Nylon αφέθηκε να ψυχθεί στον αέρα. [50]

Συμπερασματικά, επιτυγχάνουμε στην πρώτη κατεργασία με το λάδι χαμηλότερο ρυθμό ψύξης που μεταφράζεται σε υψηλότερα ποσοστά

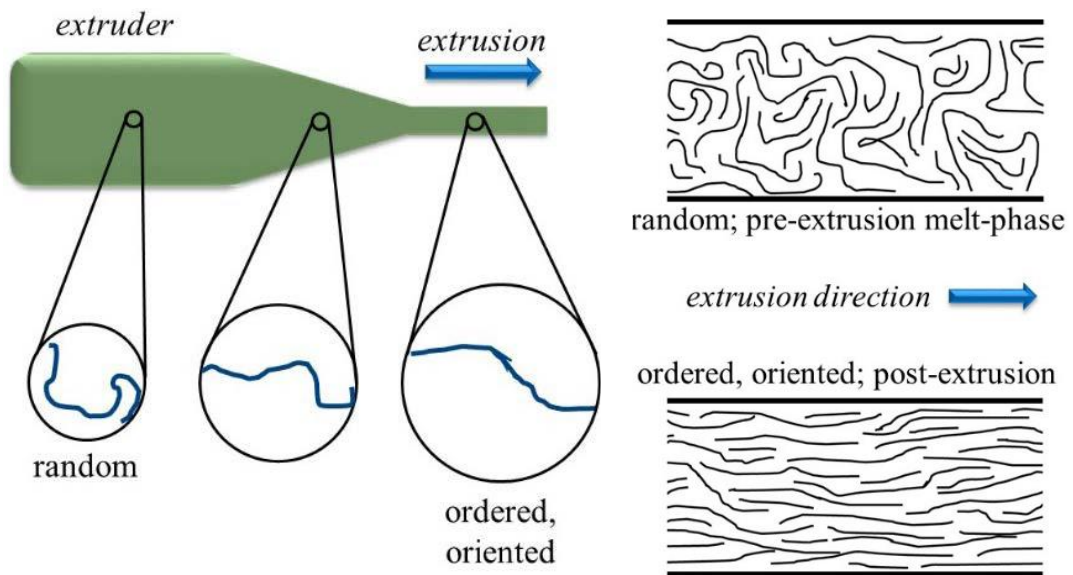
κρυσταλλικότητας και κατ'επέκταση σε αύξηση του ορίου κόπωσης. Ουσιαστικά το υλικό αποκτά πιο ομοιόμορφη κρυσταλλική δομή αφού χαλαρώνουν οι παραμένουσες τάσεις.



**Σχήμα 5.3 2** Επίδραση ρυθμού ψύξης στο όριο κόπωσης για το Nylon 6 (PA6) [49]

#### 5.3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΞΕΛΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΤΗΤΑ

Σε άμορφα ή χαμηλής κρυσταλλικότητας πολυμερή υλικά εφαρμόζεται η κατεργασία της εξέλασης (drawing) προκειμένου να αυξηθεί το ποσοστό κρυσταλλικότητας και κατ'επέκταση να επιτευχθεί καλύτερη μηχανική συμπεριφορά. Αρχικά οι μοριακές αλυσίδες επιμηκύνονται, αυξάνει το μήκος τους και έχουν τη δυνατότητα να εμπλακούν μεταξύ τους σε μεγαλύτερο βαθμό. Επίσης οι αλυσίδες ευθυγραμμίζονται παράλληλα με το φορτίο εξέλασης (σχήμα 5.3.3) κι έτσι κατά την διεύθυνση αυτή αποκτούν κατευθυντικότητα που αποτελεί μια μορφή ισοτροπίας. Καταληκτικά το εξελασμένο πολυμερές υλικό χαρακτηρίζεται από καλύτερη μηχανική συμπεριφορά και αυξημένη διάρκεια ζωής στην κόπωση. [51]



**Σχήμα 5.3 3** Απεικόνιση κατεργασίας εξέλασης [51]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν να προσδιοριστούν οι μηχανισμοί κόπωσης των πολυμερών υλικών. Επίσης αναλύθηκε μια πληθώρα παραγόντων που επιδρούν και επηρεάζουν τους μηχανισμούς. Μέσα από την μελέτη αντλήθηκαν τα εξής χρήσιμα συμπεράσματα:

- Πολυμερή υλικά με μεγαλύτερη ικανότητα απόσβεσης θερμότητας, συμπεριφέρονται καλύτερα σε δοκιμές κόπωσης, διότι απάγουν προς το περιβάλλον μεγαλύτερα ποσά θερμότητας ανά κύκλο φόρτισης.
- Κατά κύριο λόγο ο μηχανισμός του crazing παρατηρείται στις επιφάνειες θραύσης ημικρυσταλλικών υλικών.
- Χαμηλότερα πλάτη τάσης κατά τη δοκιμή κόπωσης περιορίζουν την απόσχιση της σφαιρουλιτικής δομής προς σχηματισμό δικτύου μικρορωγμών (crazing).
- Η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση αποτελεί σημείο μετάβασης από την ψαθυρή στην ολκιμή θραύση.
- Η αύξηση του μοριακού βάρους βελτιώνει τη συμπεριφορά του πολυμερούς έναντι της κόπωσης και αποτρέπει τη ραγδαία εξάπλωση του δικτύου μικρορωγμών.
- Η αύξηση του μοριακού βάρους μειώνει το ρυθμό εξέλιξης μιας ρωγμής και αυξάνει το κατώφλι εύρους συντελεστή έντασης τάσεων, παρέχοντας έτσι ασφαλέστερη περιοχή σχεδιασμού.
- Η ενίσχυση με σωματίδια-σκληρυντές σε ένα πολυμερές υλικό βελτιώνει τη συμπεριφορά του έναντι κρούσης, αλλά επιδρά αρνητικά στο όριο κοπώσεως του υλικού.
- Αύξηση της συχνότητας βελτιώνει μεν τη διάρκεια ζωής σε κόπωση, μειώνει δε το όριο κόπωσης του πολυμερούς.
- Η αύξηση της συχνότητας οδηγεί σε μείωση του ρυθμού εξέλιξης ρωγμής.
- Χαμηλότεροι ρυθμοί ψύξης τήγματος πολυμερούς υλικού βελτιώνει το όριο κόπωσης.
- Τα εξελασμένα πολυμερή παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά έναντι κόπωσης.
- Τα άμορφα και χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή παρουσιάζουν εξαιρετικά μικρές τιμές εύρους συντελεστή έντασης τάσεων
- Ημικρυσταλλικά πολυμερή τείνουν σε τιμές εύρους συντελεστή έντασης τάσεων παραπλήσιες με μερικών μετάλλων χωρίς αυτό να τα καθιστά ικανά να παραλάβουν βλάβη
- Η πλειονότητα των πολυμερών έχει εφαρμογή σε σχεδιασμό μέγιστης διάρκειας ζωής

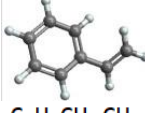
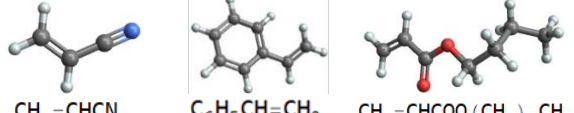
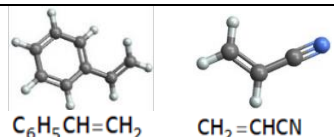
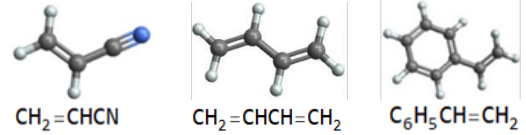

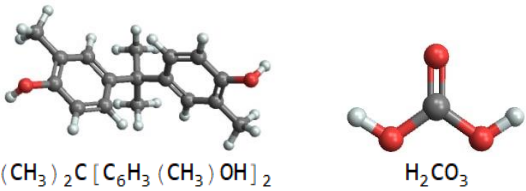
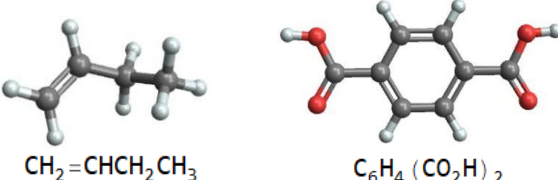
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Το δίκτυο μικρορωγμών αποτελεί ακόμα και σήμερα ένα σημαντικό τομέα έρευνας εφόσον δεν έχει εξακριβωθεί κάτω υπό ποιες προϋποθέσεις εμφανίζεται στην εναλλασσόμενη φόρτιση. Διαπιστώνοντας την άμεση συσχέτιση του μοριακού βάρους με το δίκτυο μικρορωγμών (crazing), προτείνεται η πραγματοποίηση περισσότερων πειραμάτων για διαφορετικά μοριακά βάρη όχι μόνο στα ημικρυσταλλικά που έχουν μελετηθεί διεξοδικώς αλλά και στα άμορφα υλικά. Το γεγονός αυτό θα βοηθήσει να βρεθεί ένα εύρος μοριακών βαρών που θα σηματοδοτεί την έναρξη του μηχανισμού.

Σε αντίθεση με τα μέταλλα, είναι πολύ δύσκολο να προβλέψουμε την αστοχία λόγω κόπωσης στα πολυμερή υλικά καθώς από τη φύση τους είναι ιξωδοελαστικά υλικά. Διαπιστώνοντας άμεση εξάρτηση από τη συχνότητα, τη θερμοκρασία και το ρυθμό παραμόρφωσης προτείνεται η μοντελοποίηση του προβλήματος ώστε να προβλέπεται ο μηχανισμός αστοχίας αναφορικά με τις συνθήκες του πειράματος. Επίσης θα μπορούσε να γίνει μελέτη πώς η ενίσχυση με ίνες σε ένα πολυμερές επηρεάζει την ικανότητα απόσβεσης σε συνθήκες εναλλασσόμενης φόρτισης. Με άλλα λόγια πρέπει να εξακριβωθεί εάν η παρουσία μιας ίνας στο μητρικό πολυμερές υποβοηθά ή δυσχεραίνει τη θερμική αστοχία λόγω κόπωσης.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

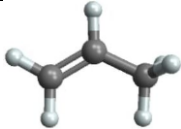
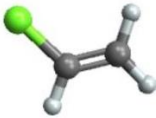
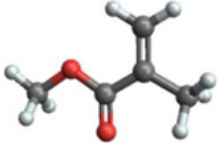
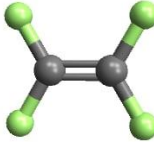
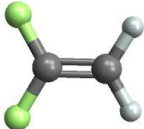
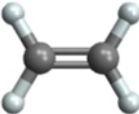
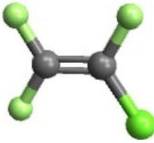
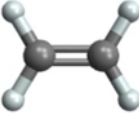
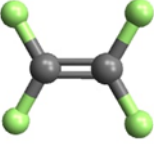
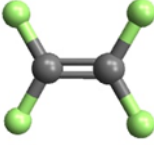
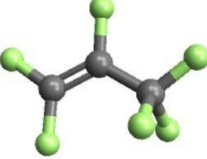
### Πίνακας 1: Ονοματολογία βασικών πολυμερών

Styrenic Polymers			
Name		Monomers	
Polystyrene	<i>PS</i>	 $C_6H_5CH=CH_2$	Homopolymer
Acrylonitrile-Styrene-Acrylate	<i>ASA</i>	 $CH_2=CHCN$ $C_6H_5CH=CH_2$ $CH_2=CHCOO(CH_2)_3CH_3$	Copolymer
Styrene-Acrylonitrile	<i>SAN</i>	 $C_6H_5CH=CH_2$ $CH_2=CHCN$	Copolymer
Acrylonitrile-Butadiene-Styrene	<i>ABS</i>	 $CH_2=CHCN$ $CH_2=CHCH=CH_2$ $C_6H_5CH=CH_2$	Copolymer
Polyether Polymers			
Name		Monomers	
Polyoxymethylene	<i>POM</i>	 $HCHO$	Homopolymer
Polyester Polymers			
Name		Monomers	
Polycarbonate	<i>PC</i>	 $(CH_3)_2C[C_6H_3(CH_3)OH]_2$ $H_2CO_3$	Copolymer
Polybutylene Terephthalate	<i>PBT</i>	 $CH_2=CHCH_2CH_3$ $C_6H_4(CO_2H)_2$	Copolymer

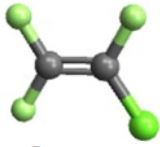
Polyethylene Terephthalate	<b>PET</b>	 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$	Copolymer
Polylactic acid	<b>PLA</b>		Homopolymer

Polyamide Polymers			
Name		Formula	
Nylon 6	<b>PA 6</b>		Copolymer
Nylon 11	<b>PA 11</b>		Copolymer
Nylon 12	<b>PA 12</b>		Copolymer
Nylon 66	<b>PA 66</b>		Copolymer

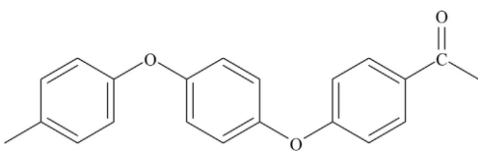
Polyolefins			
Name		Monomer	
Polyethylene	<b>PE</b>	 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Homopolymer

Polypropylene	<i>PP</i>	 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	Homopolymer
Polyvinylchloride	<i>PVC</i>	 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Homopolymer
<b>Polyacrylics</b>			
<b>Name</b>		<b>Monomers</b>	
Polymethyl Methacrylate	<i>PMMA</i>	 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Homopolymer
<b>Fluoropolymers</b>			
<b>Name</b>		<b>Monomers / Formula</b>	
Polytetrafluoroethylene	<i>PTFE</i>	 $\text{C}_2\text{F}_4$	Homopolymer
Polyvinylidene difluoride	<i>PVDF</i>	 $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Homopolymer
Polyethylene-Chlorotrifluoroethylene	<i>ECTFE</i>	 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  $\text{ClCF}=\text{CF}_2$	Copolymer
Polyethylene-Tetrafluoroethylene	<i>ETFE</i>	 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  $\text{C}_2\text{F}_4$	Copolymer
Fluorinated ethylene propylene	<i>FEP</i>	 $\text{C}_2\text{F}_4$  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	Copolymer

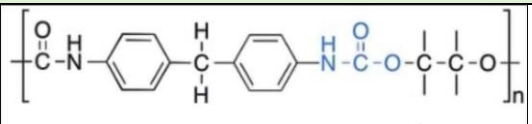


Perfluoroalkoxy	<i>PFA</i>	$\left( \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n \left( \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{F---C---F} \\   \\ \text{F} \end{array} \right)_m$	Copolymer
Polychlorotrifluoroethylene	<i>PCTFE</i>	 $\text{ClCF}=\text{CF}_2$	Homopolymer

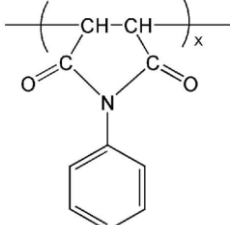
### Polyketones / Polyaryletherketones

Name		Structure	
Polyetheretherketone	<i>PEEK</i>		Copolymer

### Polyurethanes

Name		Structure	
Thermoplastic Polyurethanes	<i>TPU</i>		Copolymer

### Polyimide

Name		Structure	
Polymethacrylimid	<i>PMI</i>		Copolymer

## Πίνακας 2: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες πολυμερών

<b>Polymer</b>	<b>Glass Transition Temperature, T<sub>g</sub> (° C)</b>	<b>Melting Temperature, T<sub>m</sub> (° C)</b>	<b>Max Working Temperature (° C)</b>
<i>PS</i>	90-100	175	70
<i>HIPS</i>	100	180 - 260	70 - 80
<i>ABS</i>	100	200	70
<i>PC</i>	150	265	120
<i>PET</i>	80	223-255	120
<i>PLA</i>	60-65	130-180	110
<i>PA 6</i>	50	216	110
<i>PA 66</i>	55	260	110
<i>PE (HDPE)</i>	-120	130	125
<i>PP</i>	-10	130-170	150
<i>PVC</i>	87	85	70
<i>PMMA</i>	105	160	100
<i>PTFE</i>	-120	327	260
<i>PVDF</i>	-35	210	150
<i>ECTFE</i>	85	242	148
<i>ETFE</i>	40-130	250	150
<i>FEP</i>	80	260	205
<i>PFA</i>	90	310	260
<i>PCTFE</i>	45 - 150	210 - 215	175
<i>PEEK</i>	150	343	260
<i>TPU</i>	-17	185-220	90-130

### Πίνακας 3: Μηχανικές ιδιότητες πολυμερών

<b>Polymer</b>	<b>Young Modulus, E (GPa)</b>	<b>Yield strength, <math>\sigma_y</math> (MPa)</b>	<b>Tensile strength TS (MPa)</b>
<i>PS</i>	2.5 – 2.8	5.2 - 35	35 - 45
<i>HIPS</i>	1.5 - 3	24 - 30	35 - 55
<i>ABS</i>	1.8 - 2.2	31 - 42.7	15.9 - 39.9
<i>PC</i>	2.1 - 2.4	61 - 67	55-72
<i>PET</i>	2.8 - 3.2	60 - 85	45 - 84
<i>PLA</i>	2.96 - 3.6	46 - 49	5 - 42
<i>PA 6</i>	1.1 - 3.1	75	80 - 100
<i>PA 66</i>	2.8 - 3.3	82.7 - 90.3	82.7 - 90.3
<i>PE (HDPE)</i>	0.65 - 1.1	17.9 - 31	21.4 - 30.3
<i>PP</i>	1.1 - 1.6	12 - 43	30 - 40
<i>PVC</i>	2.4 - 4.1	52 - 58	52 - 58
<i>PMMA</i>	2.77	61 - 65	70
<i>PTFE</i>	0.49	23	14 - 35
<i>PVDF</i>	0.03 - 17.1	4.8 - 120	9 - 120
<i>ECTFE</i>	1.2 - 1.96	28.5 - 68.9	34.1 - 55
<i>ETFE</i>	0.49 - 0.82	42 - 69	35 - 50
<i>FEP</i>	0.34 - 0.7	30	18 - 34.3
<i>PFA</i>	0.27 - 0.7	20 - 30	24.99 - 27.6
<i>PCTFE</i>	1 - 2.06	34 - 50	33.5 – 39.4
<i>PEEK</i>	3.7	100 - 115	90 - 100

## Πίνακας 4: Ιδιότητες και χρήσεις πολυμερών

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>ΧΡΗΣΕΙΣ</b>
<b>ABS</b>	Υψηλή αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα, χαμηλό κόστος	3D printing, ιατρικές συσκευές, σωληνώσεις, επένδυση σε κράνη
<b>POM</b>	Αντοχή στη φθορά, στη θερμότητα, υψηλή ακαμψία, μέτριος προς υψηλό κόστος	Αντικατάσταση μεταλλικών εξαρτημάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία, γρανάζια, ρουλεμάν, έμβολα, τροχαλίες
<b>PC</b>	Αντοχή σε κρούση, θερμότητα, υψηλή διαστασιολογική ακρίβεια και κατεργασιμότητα	Ιατρικά αποστειρώσιμα σκεύη, επένδυση σε ηλεκτρολογικό εξοπλισμό,
<b>PET</b>	Υψηλή ολκιμότητα, σκληρότητα και αντοχή, ανθεκτικότητα στο νερό( παρότι οι εστέρες είναι υδρόφοβοι)	Αδιάβροχα στεγανωτικά σε υποθαλάσσια καλώδια, σαν νήμα στο 3D printing
<b>PA 6</b>	Υψηλή αντοχή και αντίσταση στη φθορά, μακροχρόνια αντίσταση στη θερμότητα, εξαιρετική αντοχή εφελκυσμού όταν ενισχύονται με ίνες	Αμυντική βιομηχανία, περιβλήματα ηλεκτρικών συσκευών, 3D printing, νήμα για ράμματα στην ιατρική
<b>PA 66</b>	Παρόμοιες με PA 6 και επιπλέον εξαιρετική χημική αντοχή	Αερόσακοι στην αυτοκινητοβιομηχανία, ελαστικά, μάντες μεταφοράς, ρουλεμάν, γρανάζια
<b>PE</b>	Υψηλή κρυσταλλικότητα του HDPE(~95%), εξαιρετική χημική αντίσταση( αποφυγή οξείδωσης)	Χρήση του HDPE ως σωληνώσεις μεταφοράς καυσίμων και ρευστών, εμβιομηχανική ως αντικατάσταση ισχίων και γονάτων, αγγειακά εμφυτεύματα
<b>PP</b>	Υψηλή σκληρότητα, μεγάλο μέτρο εφελκυσμού, καλός μονωτής και καλή αντοχή σε χημικά περιβάλλοντα	Μπαταρίες αυτοκινήτων, ταμπλό εσωτερικού, αγγειακά εμφυτεύματα
<b>PMMA</b>	Οπτική διαφάνεια, άχρωμο, υψηλή σκληρότητα και ανθεκτικό στις καιρικές συνθήκες	Φωτισμός στην αυτοκινητοβιομηχανία, ανακλαστές φωτός, προστατευτικές μεμβράνες, φακοί επαφής
<b>PTFE</b>	Εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και στις θερμοκρασίες, υψηλή χημική αντοχή	Στεγανωτικό σε ηλεκτρονικά κυκλώματα, σε πυκνωτές και σε επένδυση καλωδίων, καρδιακές βαλβίδες, τεχνητοί σύνδεσμοι και τένοντες
<b>PLA</b>	Βιοπολυμερές, οπτική διαφάνεια	Καλούπια στην μηχανική των οστών, 3D printing, ιατρικά εμφυτεύματα με τη μορφή

<b><i>PVDF</i></b>	Μηχανική αντοχή και σκληρότητα, υψηλή θερμική σταθερότητα και διηλεκτρική αντοχή, πιεζοηλεκτρικό υλικό	Αισθητήρες αφής, στην ιατρική ως τεχνητή μεμβράνη, ηλεκτρονικά κυκλώματα
<b><i>TPU</i></b>	Εξαιρετική υδρολυτική σταθερότητα, ευελιξία σε χαμηλές θερμοκρασίες, βιοσυμβατά, εύκολα διαμορφώσιμα	Πολυμερικές βαλβίδες στην καρδιοχειρουργική
<b><i>PMI (foams)</i></b>	Εξαιρετική αντοχή στην κόπωση και σε υψηλές θερμοκρασίες, χαμηλή πυκνότητα	Αεροδιαστημική ως δομές «σάντουιτς», αεροναυπηγική σαν δομικό υλικό τμημάτων αεροσκαφών

### Πίνακας 5: Ποσοστά κρυσταλλικότητας εξελασμένων πολυμερών

<b>ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ</b>	<b>% κρυσταλλικότητας μετά την εξέλαση</b>
<b><i>PEEK</i></b>	25-35
<b><i>ECTFE</i></b>	50
<b><i>ETFE</i></b>	50
<b><i>FEP</i></b>	70
<b><i>PFA</i></b>	48-70
<b><i>PVDF</i></b>	35-70

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. B. et al, "Polymeric heart valves for surgical implantation, catheter-based, catheter-based technologies and heart assist devices," *Biomaterials*, pp. 6-25 volume 2, 14 October 2014.
- [2] S. K. et.al, "Biodegradable polymeric stents for vascular application in carotid artery model," *Gefässchirurgie*, pp. 30-36 volume 21, 15 March 2015.
- [3] J. G. Drobny, "Fluoropolymers in automotive applications," *POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES*, pp. 117-121 volume 18, 29 November 2006.
- [4] V. S. et al., "Fatigue behaviour of FDM-3D printed polymers, polymeric composites and architected cellular materials," *International Journal of Fatigue*, p. volume 143, 22 October 2020.
- [5] H. Seibert, "Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures," *REINFORCED Plastics*, pp. 44-48 volume 50, January 2006.
- [6] Κ. Ι. Τ. Σπύρος Γ. Παντελάκης, "Καμπύλες τάσης-Διάρκειας ζωής," in *Μηχανική Συμπεριφορά Υλικών*, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2018, pp. 183-185.
- [7] Κ. Ι. Τ. Σπύρος Γ. Παντελάκης, "Διάδοση ρωγμών λόγω κόπωσης," in *Μηχανική Συμπεριφορά Υλικών*, Θεσσαλονίκη, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2018, pp. 205-209.
- [8] Α. Ι. Κ. Γρηγόρης Ν. Χαϊδεμενόπουλος, "Τα πολυμερή υλικά," in *Εισαγωγή στην τεχνολογία υλικών*, Βόλος, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Θεσσαλίας, 2003, p. 87.
- [9] L. W. McKeen, "Polymerization," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, pp. 45-46.
- [10] L. W. McKeen, "Copolymers," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew publications, 2016, p. 46.
- [11] L. W. McKeen, "Isomers," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, pp. 50-51.
- [12] [Online]. Available:  
[http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1\\_Polimeri\\_Genika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf).
- [13] Α. Ι. Κ. Γρηγόρης Ι. Χαϊδεμενόπουλος, "Κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή," in *Εισαγωγή στην τεχνολογία υλικών*, Βόλος, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Θεσσαλίας, 2003, p. 91.

- [14] I. R. e. al., "On the role of the spherulitic microstructure in fatigue damage of pure polymer and glass-reinforced semi-crystalline PA 6.6," *International Journal of Fatigue*, pp. 44-54 volume 126, 7 May 2019.
- [15] R. G. ., C. G. ., C. J. G. P. & P. S. H.-H. Kausch, "Crazing in semicrystalline thermoplastics," *Journal of Macromolecular Science—Physics*, pp. 803-815 volume 38, 14 December 2006.
- [16] A. I. K. Γρηγόρης Ι. Χαϊδεμενόπουλος, "Η θερμοκρασία μετάβασης στην υαλώδη κατάσταση," in *Εισαγωγή στην τεχνολογία υλικών*, Βόλος, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Θεσσαλίας, 2003, pp. 92-94.
- [17] N. V. Priezjev. [Online]. Available: [http://www.wright.edu/~nikolai.priezjev/papers/Lecture\\_notes\\_Ch\\_4\\_Mechanical\\_Properties\\_Macro\\_Viewpoint.pdf](http://www.wright.edu/~nikolai.priezjev/papers/Lecture_notes_Ch_4_Mechanical_Properties_Macro_Viewpoint.pdf).
- [18] J. O. et.al, "Thermomechanical Characterization and Modeling of Cold-Drawing of Poly(ethylene Terephthalate)," *Polymers*, p. volume 11, 13 November 2019.
- [19] Α. Δημήτρης, "Ιξωδοελαστικότητα," in *Η επιστήμη των πολυμερών μέσα από λυμένες ασκήσεις*, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2015.
- [20] K. C. D. a. D. J. DICKEN, "Fatigue Failure Mechanisms in Polymers," *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, pp. 271-276 volume 27, February 1987.
- [21] G. P. K. a. J. L. O. M. N. Riddell, "Fatigue Mechanisms of Thermoplastics," *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, pp. 363-368 , October 1966.
- [22] S.Suresh, "Crazing and shear banding," in *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [23] \*. R. W. H. a. J. A. M. P. E. Bretz, "Mechanisms of fatigue damage and fracture in semi-crystalline polymers," *Polymers*, pp. 1272-1278 volume 22, 27 January 1981.
- [24] J. S. a. G. RICHARDSON, "Fatigue of Polymers," *International Journal of Fracture*, pp. 499-532 volume 16, 22 July 1979.
- [25] S. Suresh, "Cyclic Softening," in *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, 1998.
- [26] I. Y. J. T. L. Z. Z. H. Z. X. P. Jiquan Li, "Tensile Behavior of Acrylonitrile Butadiene Styrene at Different Temperatures," *Advances in Polymer Technology*, p. volume 2020, 2020.
- [27] Y. W. Y. W. Kan Cao, "Experimental investigation and modeling of the tension behavior of polycarbonate with temperature effects from low to high

strain rates," *International Journal of Solids and Structures*, pp. 2539-2548 volume 51, 1 April 2014.

- [28] "TORAY," [Online]. Available: <https://www.toray.com/global/>.
- [29] L. W. McKeen, "Polycarbonate," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 134.
- [30] M. Zoroufi, "Significance of Fatigue Testing Parameters in Plastics versus Metals," Element Materials Technology, New Berlin, Wisconsin, USA.
- [31] L. W. McKeen, "Acrylonitrile–Butadiene–Styrene," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 81.
- [32] L. W. McKeen, "Polypropylene," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 269.
- [33] L. W. McKeen, "Nylon 6(PA6)," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 201.
- [34] L. W. McKeen, "Rigid Polyvinyl Chloride," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 273.
- [35] L. W. McKeen, "Fillers, Reinforcement, Composites," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 58.
- [36] L. W. McKeen, "Polystyrene," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 66.
- [37] L. W. McKeen, "Polycarbonate," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 133.
- [38] L. W. McKeen, "Nylon 6 (PA6)," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 205.
- [39] L. W. McKeen, "Nylon 66(PA66)," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 219.



- [40] L. W. McKeen, "Nylon 66 (PA66)," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 224.
- [41] L. W. McKeen, "Polyethylene," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 265.
- [42] L. W. McKeen, "Polyacrylics," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 276.
- [43] L. W. McKeen, "Polystyrene," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 68.
- [44] L. W. McKeen, "Nylon 66(PA66)," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 224.
- [45] L. W. McKeen, "Polychlorotrifluoroethylene," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 310.
- [46] L. W. McKeen, "Linear,Branched and Cross-Linked Polymers," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 47.
- [47] L. W. McKeen, "Molecular Weight," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 53.
- [48] L. W. McKeen, "Molecular Weight," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 54.
- [49] L. W. McKeen, "Crystalline versus Amorphous," in *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*, Oxford, UK, William Andrew Publications, 2016, p. 55.
- [50] F. L. Y. C. B. H. Kufre Edet Okon, "Effect of silicone oil heat treatment on the chemical composition, cellulose crystalline structure and contact angle of Chinese parasol wood," *Carbohydrate Polymers*, pp. 179-185 volume 164, 21 1 2017.
- [51] P. Kevin J. Bigham, "Drawn fiber: polymers,process,and properties primer," Zeus Industrial Products, Inc., USA, 2018.