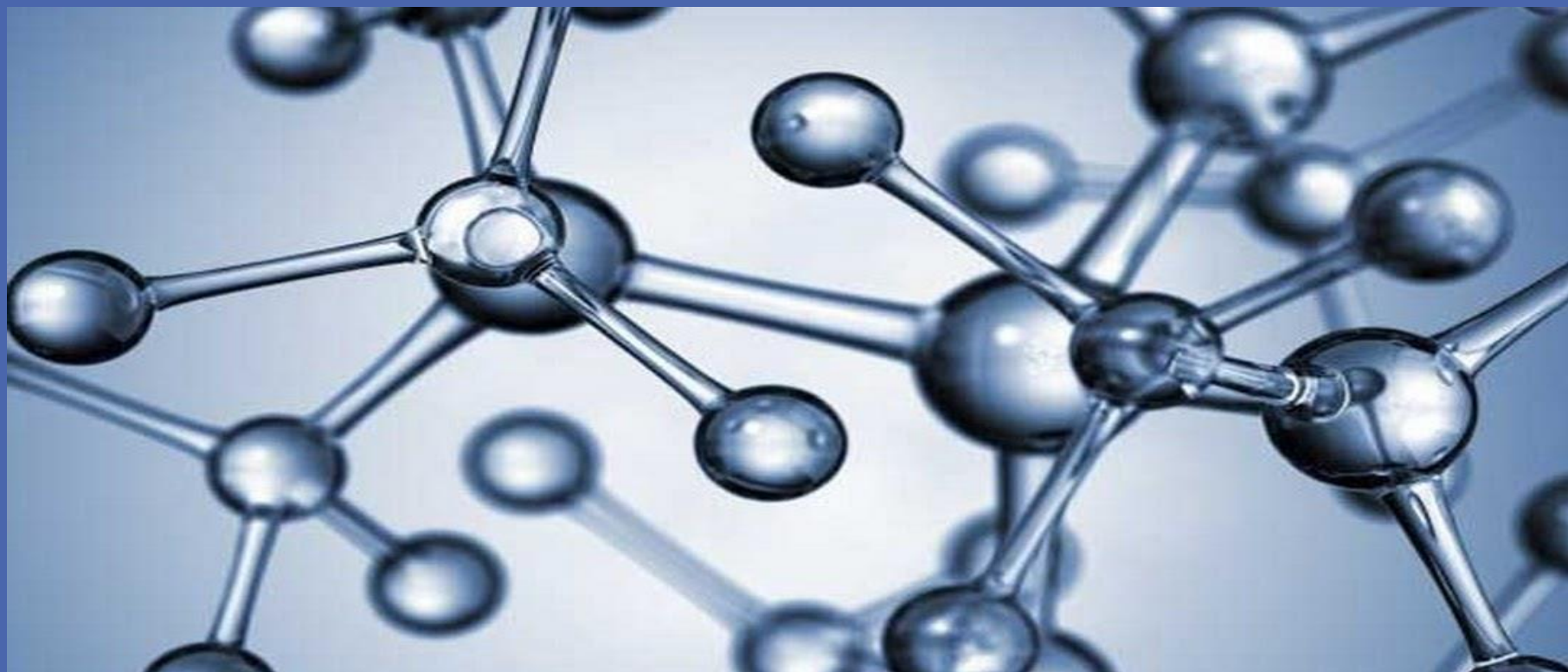


فصل سوم

خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها





مقدمه

خواص مکانیکی اکثر پلیمرها به شدت تحت تاثیر ویژگیهای فیزیکی آنها می باشد.
از جمله مهمترین خواص فیزیکی تاثیرگذار بر رفتار مکانیکی پلیمرها می توان به
مورفولوژی پلیمرها، وزن مولکولی و توزیع آن و ... اشاره کرد.



مورفولوژی پلیمرها

پلیمرها از لحاظ آرایش یافتگی زنجیره‌ها و بلورینگی به سه دسته تقسیم‌بندی می‌گردند.

1. کریستالی (بلورین)،

2. آمورف (بی شکل)،

3. نیمه بلورین

Amorphous

Crystalline





مورفولوژی پلیمرها

بلورین: وقتی زنجیره‌های پلیمری بسیار منظم و با شکل خاصی در کنار هم قرار گیرند تشکیل کریستال یا بلور را می‌دهند.

یک پلیمر کریستالی زنجیره‌های مولکولی‌اش منظم در یکدیگر قفل شده‌اند و به همین دلیل استحکام بالایی از خود نشان می‌دهند.

در نواحی کریستالی، زنجیره‌های پلیمری به‌طور منظم کنار هم قرار گرفته و **کریستالیت‌ها** را تشکیل می‌دهند.



مورفولوژی پلیمرها

آمورف: زنجیره‌های مولکولی به شکل تصادفی و غیرمنظم قرار گرفته و شکل خاصی را پیروی نمی‌کنند.

این باعث شده تا خواص الاستیسیته و انعطاف پذیری بالایی داشته باشند.

از ویژگی‌های مهم پلیمرهای آمورف می‌توان به مقاومت حرارتی نسبتاً پایین، پایداری ابعادی پایین، خزش نسبتاً بالا اشاره کرد.



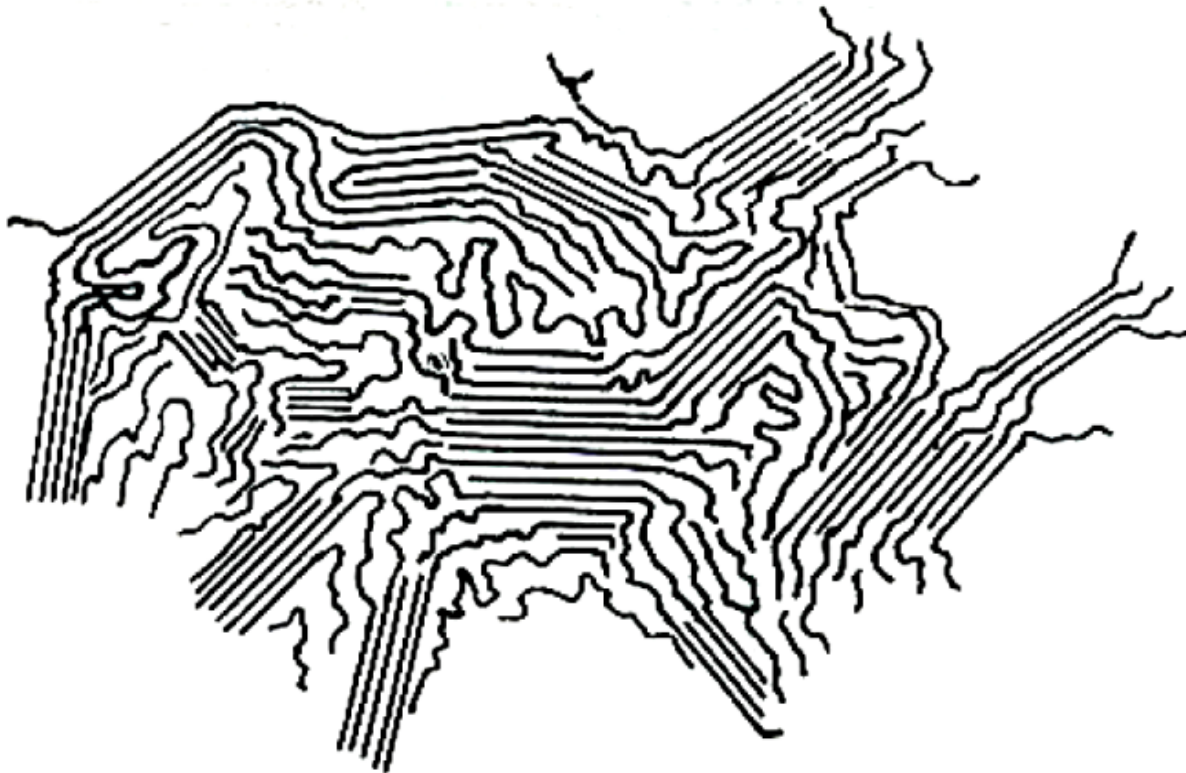
مورفولوژی پلیمرها

نیمه بلورین: در واقعیت همه پلیمرها دارای مناطق کریستالی و آمورف به صورت همزمان هستند.

یعنی پلیمر ۱۰۰ درصد آمورف و مخصوصا ۱۰۰ درصد کریستالی وجود ندارد. هرچند می توان از طریق روش هایی این مقادیر را به ۱۰۰ نزدیک کرد.

مورفولوژی پلیمرها

شکل زیر چیدمان ممکن زنجیرهای پلیمرهای را در یک پلیمر بلوری نشان می دهد.

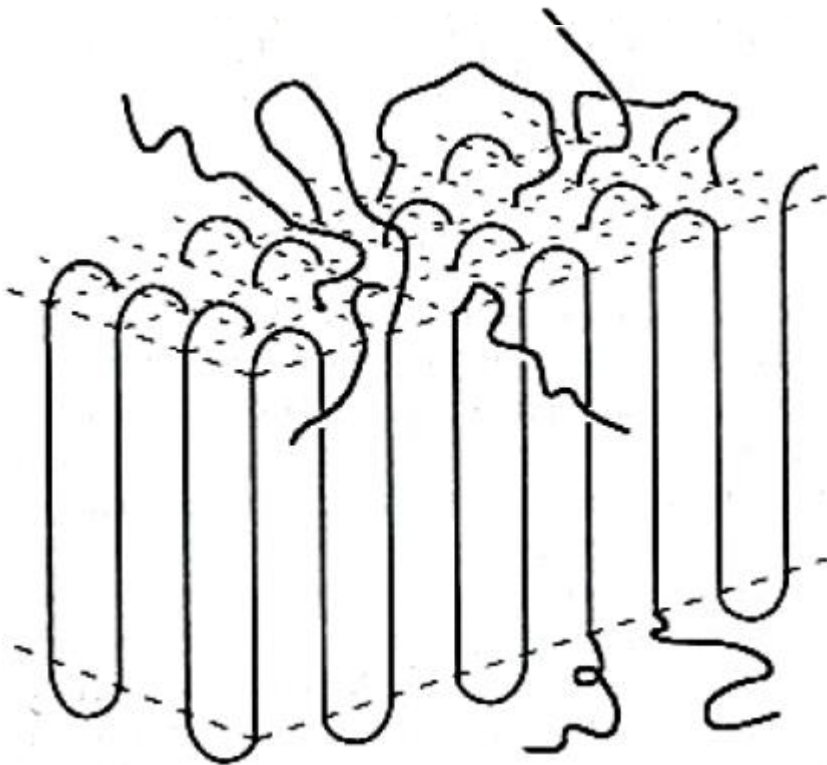


یک زنجیر پلیمری طویل از
چندین ناحیه بلوری و
آمورف عبور می کند.

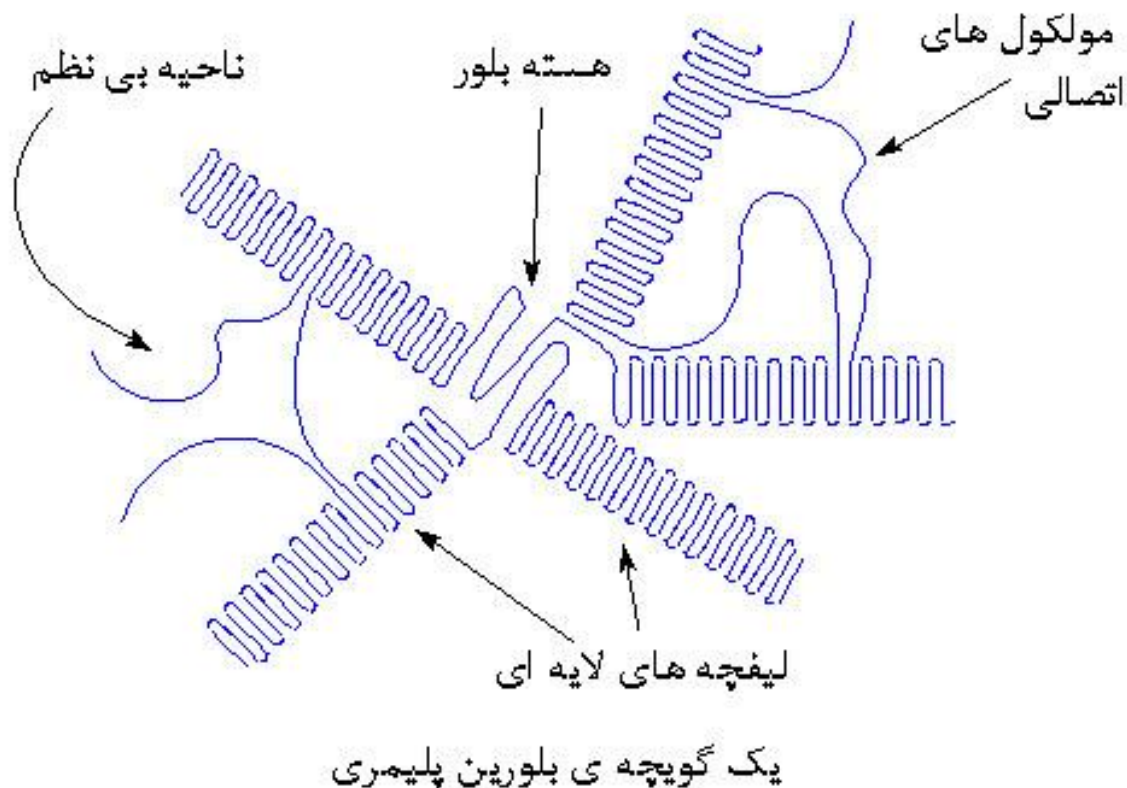


مورفولوژی پلیمرها

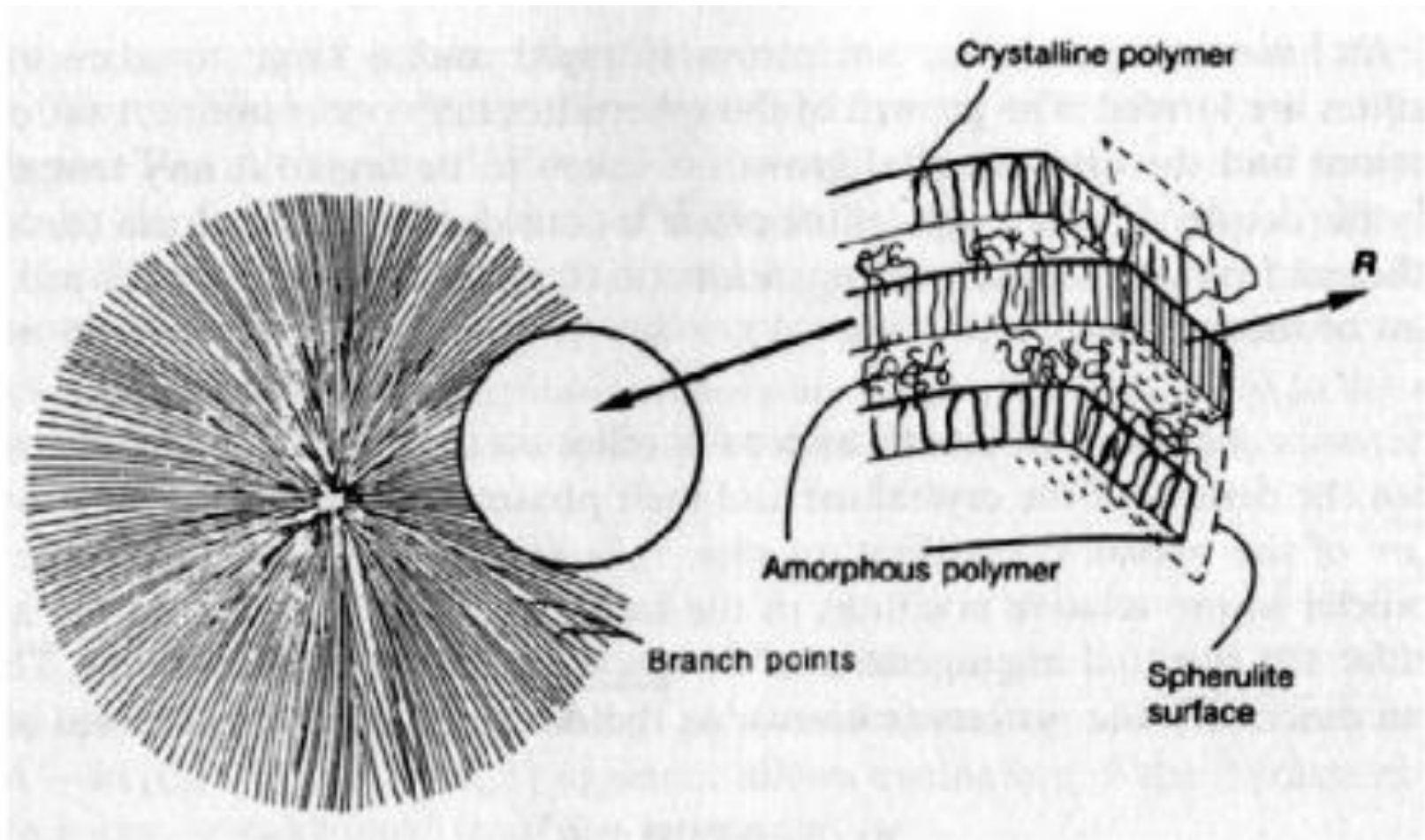
در تشکیل کریستالیت‌ها (بلورچه‌ها) در بلورها، زنجیرهای پلیمری معمولاً در داخل ساختارهای لایه‌ای (Lamellar) با ضخامت تقریبی $100 \text{ \AA}$ تا می‌خورند که در آنها اغلب زنجیرها چرخیده و دوباره وارد لایه‌ای که از آن بیرون آمده‌اند، می‌شوند.



مورفولوژی پلیمرها



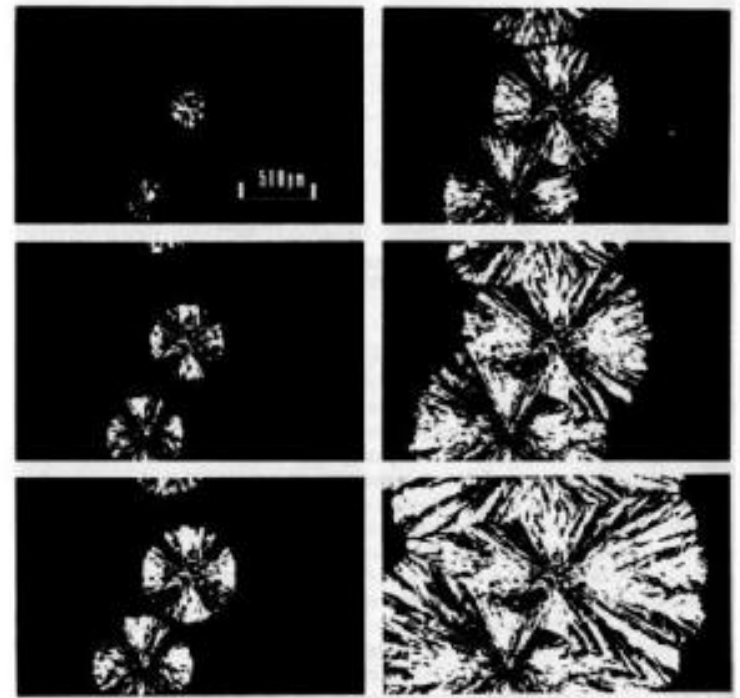
مورفولوژی پلیمرها





مورفولوژی پلیمرها

Formation of
spherulites with time



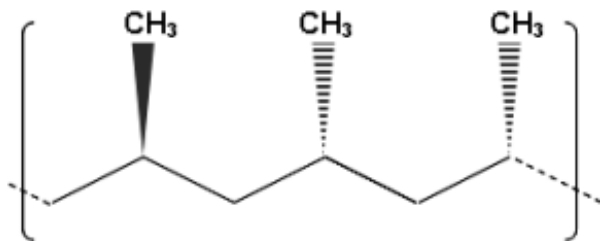


مورفولوژی پلیمرها

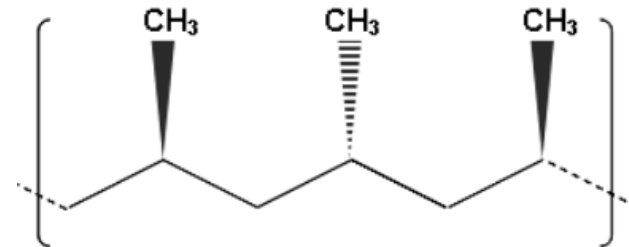
عوامل موثر بر بلورینگی پلیمر

1. ساختار زنجیره پلیمر

ساختار سیندیو تکتیک تشکیل ساختار بلوری را تقویت کرده و ساختار اتکتیک مانع از تشکیل ساختار بلوری می شود.



اتکتیک - آمورف



سیندیو تکتیک - بلوری



مورفولوژی پلیمرها

عوامل موثر بر بلورینگی پلیمر

2. دما و فشار

هرچه دمای مذاب بیشتر و فشار تزریق کمتر، درجه بلورینگی بیشتر خواهد شد.

3. سرعت سرد شدن

رشد آهسته کریستالیت‌ها (بلورچه‌ها) و آنیل کردن (کاهش تدریجی دما) می‌تواند ساختار اسفرولیتی را تقویت کند، در حالی که کوئنچ کردن (کاهش سریع و ناگهانی دما) آن را به حداقل می‌رساند.

جلسه چهارم



دمای انتقال شیشه‌ای

➤ **دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)**، دمایی است که در آن ماده از حالت جامد صلب به حالت لاستیکی منتقل می‌شود.

➤ اگر پلیمری را از دمای بالاتر از T_g سرد کنیم، هنگام رسیدن به دمای T_g از حالت نرم به حالتی شکننده و سخت و شیشه‌ای می‌رسد.

➤ برعکس اگر آنها را از زیر دمای T_g حرارت دهند هنگام رسیدن به دمای T_g از حالت شیشه‌ای به حالت نرم لاستیکی انتقال می‌یابد.



دمای انتقال شیشه‌ای

➤ برخی پلیمرها در زیر دمای شیشه‌ای کاربرد دارند برخی بالای این دما

➤ پلاستیک‌های سخت مانند پلی‌استایرن (PS) و پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) در دماهای

زیر T_g ، و به عبارتی در حالت شیشه‌ای کاربرد دارند. T_g آنها کاملاً بالاتر از دمای اتاق، و برای

هر دو در حدود 100°C است. خط کش پلاستیکی، ورق‌های پخش کننده نور، قاب چراغ و...

➤ الاستومرهای لاستیکی مثل پلی‌اتیلن (PE) و پلی‌پروپیلن (PP)، در دمای بالای T_g خود

استفاده می‌شوند. T_g این مواد زیر صفر درجه سانتیگراد بوده و در دمای اتاق انعطاف پذیر و نرم

می‌باشند. مانند کیسه‌های نایلونی، لوازم آشپزخانه و...



دمای انتقال شیشه‌ای

➤ انتقال شیشه‌ای همان **ذوب شدن نیست**.

➤ **ذوب شدن**، انتقالی است که در مواد **بلورین** رخ می‌دهد و در مورد پلیمرها زمانی اتفاق می‌افتد که زنجیرهای پلیمری از ساختارهای بلوری خود خارج شده، و تبدیل به مایعی نامنظم شوند.

➤ **انتقال شیشه‌ای**، انتقالی است که برای **پلیمرهای آمورف** رخ می‌دهد، یعنی پلیمرهایی که زنجیرهای آنها در بلورهای منظم قرار نگرفته‌اند، بلکه حتی اگر در حالت جامد هم باشند، فقط به طور تصادفی در ماده پخش شده‌اند.



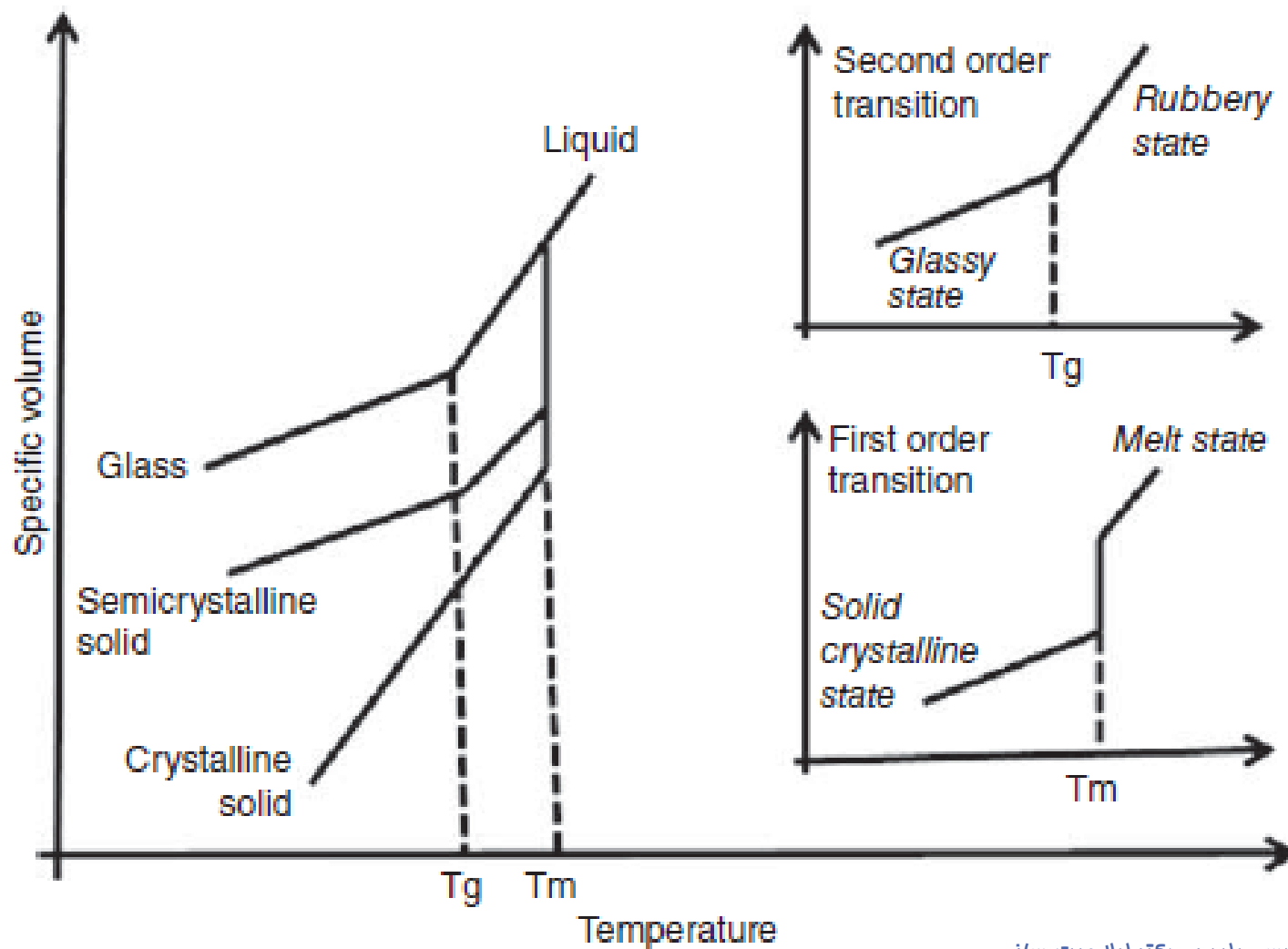
دمای انتقال شیشه‌ای

➤ چون پلیمرهای ۱۰۰٪ بلوری وجود نداشته و قسمت‌های آمورف در هر ساختار پلیمری وجود دارد، در نتیجه یک نمونه پلیمری می‌تواند دارای **هر دو دمای** انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب باشد.

➤ قسمت آمورف پلیمر، فقط دارای انتقال شیشه‌ای، و قسمت بلورین فقط دارای ذوب می‌باشد.

➤ هرچه پلیمری بلوری‌تر باشد یا نظم بیشتری داشته باشد، دما T_g افزایش می‌یابد.

دمای انتقال شیشه‌ای





دمای انتقال شیشه‌ای

در بررسی دمای انتقال شیشه ای تئوری های مختلف مطرح است که مهمترین آنها عبارتند از:

۱- **تئوری سینتیکی:** در زیر T_g ، زنجیرها به هم نزدیک‌اند و انرژی جنبشی آنها بسیار کم است، با افزایش دما و عبور از T_g ناگهان انرژی جنبشی افزایش می‌یابد.

۲- **تئوری حجم آزاد:** در بین مولکولهای پلیمری فضاهایی خالی وجود دارد که حجم آزاد نامیده می‌شود. با افزایش دما و رسیدن به T_g ، انرژی جنبشی افزایش آنی قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. در واقع نیروی جاذبه بین مولکولهای پلیمری افت قابل ملاحظه‌ای نموده و حجم آزاد نیز افزایش شدیدی نشان می‌دهد.



دمای انتقال شیشه‌ای

عوامل مؤثر بر دمای انتقال شیشه‌ای

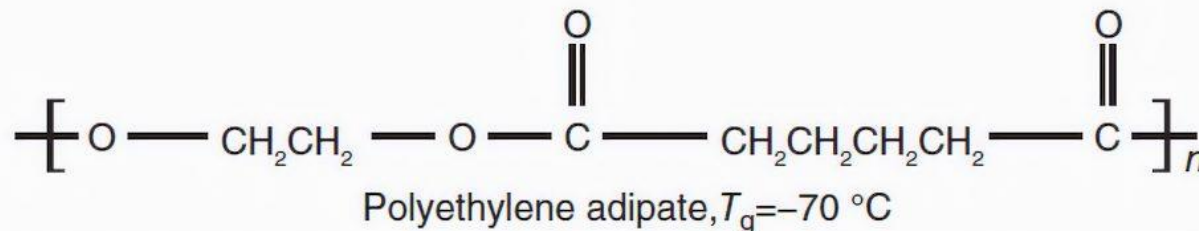
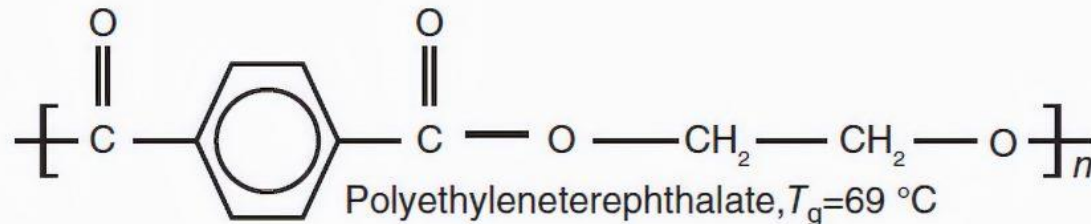
دمای انتقال شیشه‌ای بستگی به تحرک و انعطاف پذیری زنجیره پلیمری (سهولت بخش زنجیره‌ای برای چرخش در طول زنجیره اصلی) دارد. اگر زنجیره پلیمری بتواند به راحتی حرکت کند، حالت شیشه‌ای می‌تواند به حالت لاستیکی تبدیل شود، ولی اگر به هر علتی چرخش زنجیره‌ها با مقاومتی روبرو شود، برای خروج از حالت شیشه‌ای به دمای بیشتری نیاز داشته و دمای شیشه‌ای افزایش می‌یابد.



دمای انتقال شیشه‌ای

(۱) سختی زنجیره اصلی

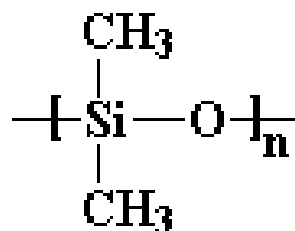
هرچه انعطاف‌پذیری زنجیر اصلی بیشتر باشد، حرکت پلیمر آسانتر شده و T_g کاهش می‌یابد. وجود گروه‌های سنگین از نظر وزن مولکولی در زنجیره اصلی باعث کاهش انعطاف‌پذیری زنجیره اصلی می‌شود.



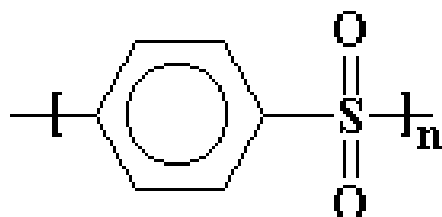


دمای انتقال شیشه‌ای

(1) سختی زنجیره اصلی



پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، دارای T_g پایینی در حدود 127°C - می‌باشد
انعطاف پذیری این زنجیره به اندازه‌ای است که در دمای اتاق، یک مایع است.



زنجیر اصلی پلی‌فنیلن سولفون کاملاً سخت است.

این پلیمر آنقدر سخت است که T_g ندارد!

اگر تا دمای بالای 500°C گرم شود، همچنان پلیمر در حالت شیشه‌ای باقی می‌ماند. این پلیمر قبل از اینکه به دمای انتقال شیشه‌ای برسد، به دلیل گرمای زیاد تجزیه می‌شود.



دمای انتقال شیشه‌ای

۲) گروه متصل به زنجیره اصلی

گروه‌های متصل به زنجیره اصلی، بسته به ماهیتشان می‌توانند T_g را کاهش یا افزایش دهند. اثر این گروه‌ها را می‌توان در دو دسته بندی کلی بررسی کرد:

➤ **گروه متصل بالکی:** وجود گروه بالکی در زنجیره اصلی مانند حلقه بنزن می‌تواند حرکت زنجیره اصلی را برای چرخش با مشکل مواجه کند و T_g را افزایش دهد.

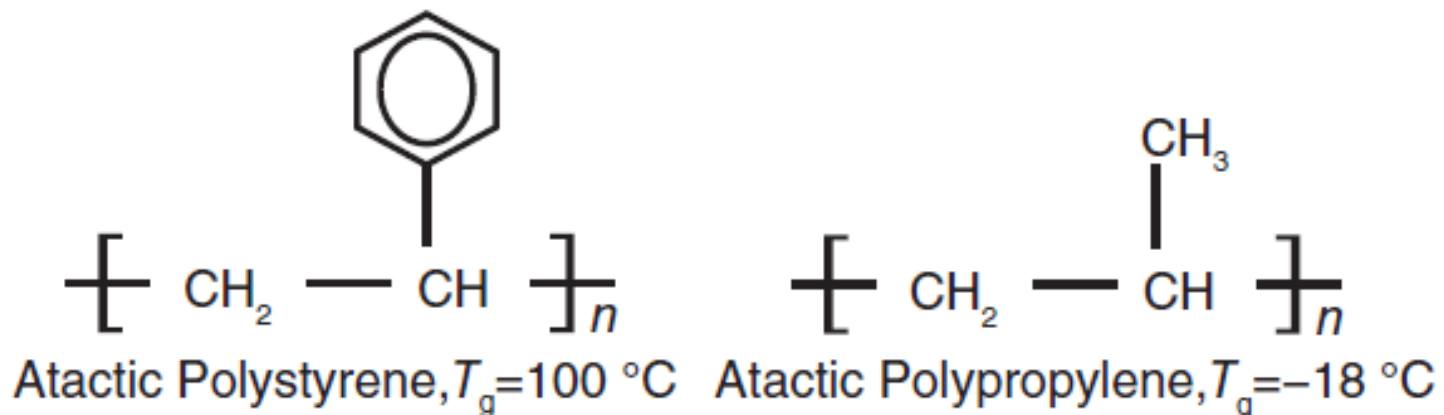
➤ **گروه متصل انعطاف پذیر:** وجود گروه منعطف در زنجیره اصلی، به عنوان مثال زنجیره آلیفاتیک، باعث حرکت آسان‌تر زنجیره اصلی می‌شود. چرا که برای چرخش زنجیره فضا اضافه می‌کند. در این حالت T_g کاهش می‌یابد.



دمای انتقال شیشه‌ای

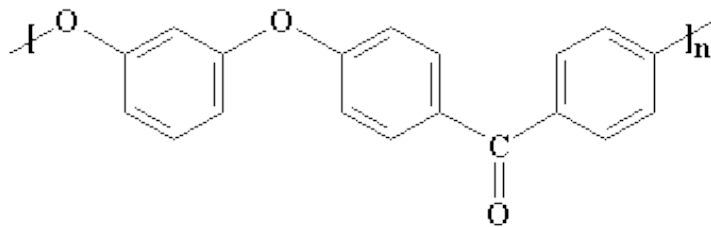
گروه متصل بالکی:

یک گروه جانبی کوچک می‌تواند مثل یک قلاب ماهیگیری عمل کند، و زمانی که زنجیره پلیمر تلاش می‌کند تا حرکت کند، یک مولکول نزدیک خود را بگیرد.



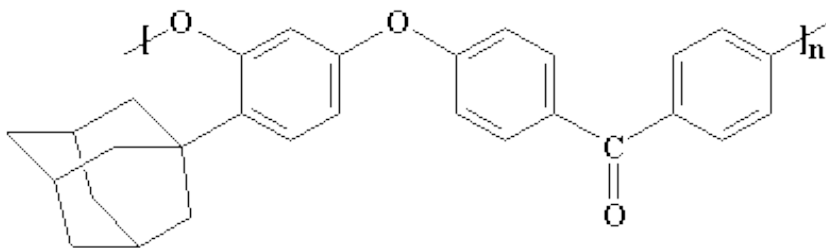
دمای انتقال شیشه‌ای

گروه متصل بالکی:



این پلی (اتر کتون) دارای T_g برابر با 119 درجه سانتیگراد است.

یک گروه جانبی بزرگ و حجیم مانند **آدامنتیل** نه تنها به زنجیره‌های پلیمر نزدیک به خود گیر می‌کند، بلکه جرم بالای آن، چنان باری برای حرکت زنجیر پلیمری آن ایجاد می‌کند که زنجیر پلیمر را مجبور می‌کند که بسیار کندتر حرکت کند.



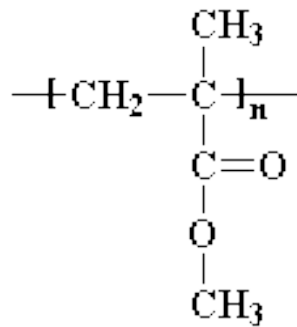
این پلی (اتر کتون) دارای T_g برابر با 225 درجه سانتیگراد است.



دمای انتقال شیشه‌ای

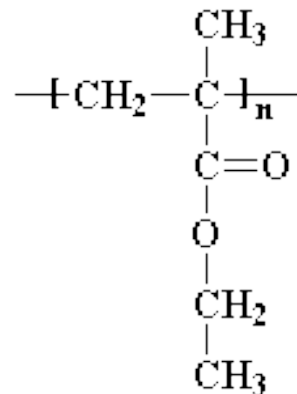
گروه متصل انعطاف پذیر:

گروه‌های جانبی منعطف، میزان نزدیکی زنجیرهای پلیمر را به هم محدود می‌کنند. هر چه زنجیرها از یکدیگر دورتر باشند، حرکت آنها به اطراف تسهیل می‌شود.



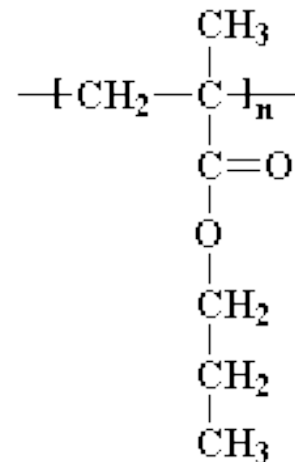
پلی (متیل متاکریلات)

$$T_g = 100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$$



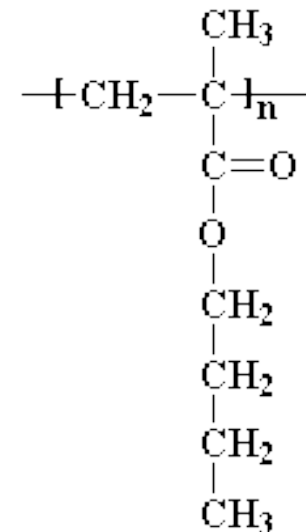
پلی (اتیل متاکریلات)

$$T_g = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$$



پلی (پروپیل متاکریلات)

$$T_g = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$$



پلی (بوتیل متاکریلات)

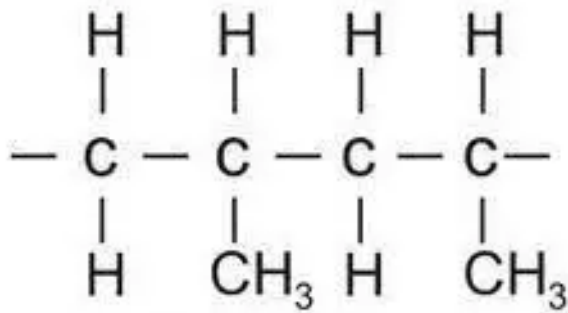
$$T_g = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$$



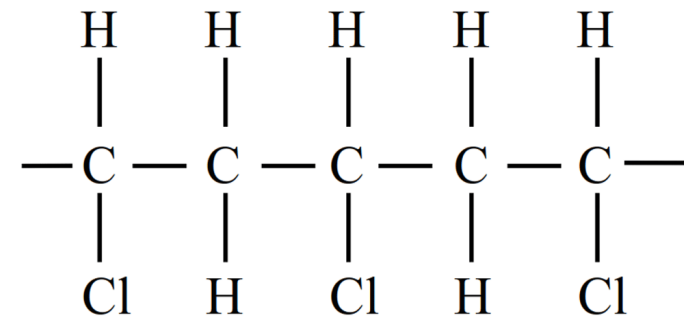
دمای انتقال شیشه‌ای

۳) نیروهای بین مولکولی

نیروهای بین مولکولی قوی دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهد.



PP ($T_g = -180^\circ\text{C}$)



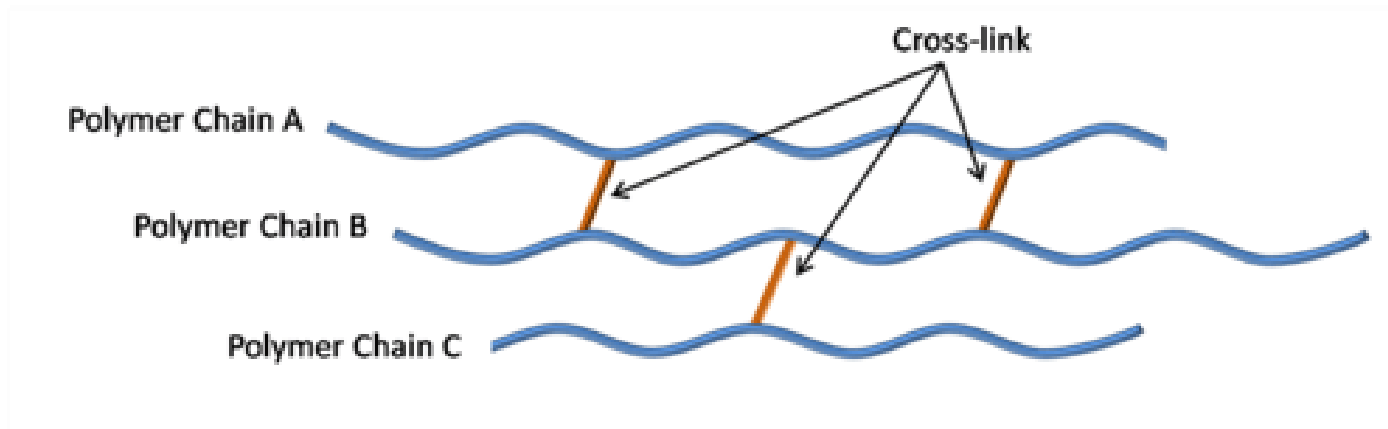
PVC ($T_g = 80^\circ\text{C}$)

با افزایش قطبیت گروه جانبی، چرخش پیوندی مشکل‌تر شده و در نتیجه T_g افزایش می‌یابد. دلیل قوی بودن پیوند بین مولکولی PVC، وجود پیوند قطبی C-Cl است

دمای انتقال شیشه‌ای

(۴) پیوند شبکه‌ای (Cross Link)

پیوند متقابل بین زنجیره‌ها، حرکت و چرخش را محدود می‌کند؛ بنابراین T_g افزایش می‌یابد. به عنوان مثال دمای انتقال شیشه‌ای HDPE با پیوند شبکه‌ای، در ماکزیمم حالت خود، 125°C است که به دمای ذوب این پلیمر در حالت خام بسیار نزدیک است. حال آن که بدون وجود پیوند شبکه‌ای، این دما به 90°C - می‌رسد.





دمای انتقال شیشه‌ای

(۵) نرم کننده (Plasticizer)

نرم کننده‌ها موادی با وزن مولکولی پایین هستند که برای افزایش انعطاف پذیری زنجیره‌ها به کار می‌روند.

این مواد، مولکولی کوچک هستند که بین زنجیره‌های پلیمر قرار گرفته و سبب می‌شوند آنها از هم فاصله بگیرند. در نتیجه زنجیره‌ها راحت تر روی هم می‌لغزند، و بنابراین نسبت به زمانی که فاقد نرم کننده بودند، در دمای پایین تری قادر به حرکت هستند.

دمای T_g در حضور نرم کننده‌ها کاهش می‌یابد.

دمای انتقال شیشه‌ای

(۵) نرم کننده (Plasticizer)

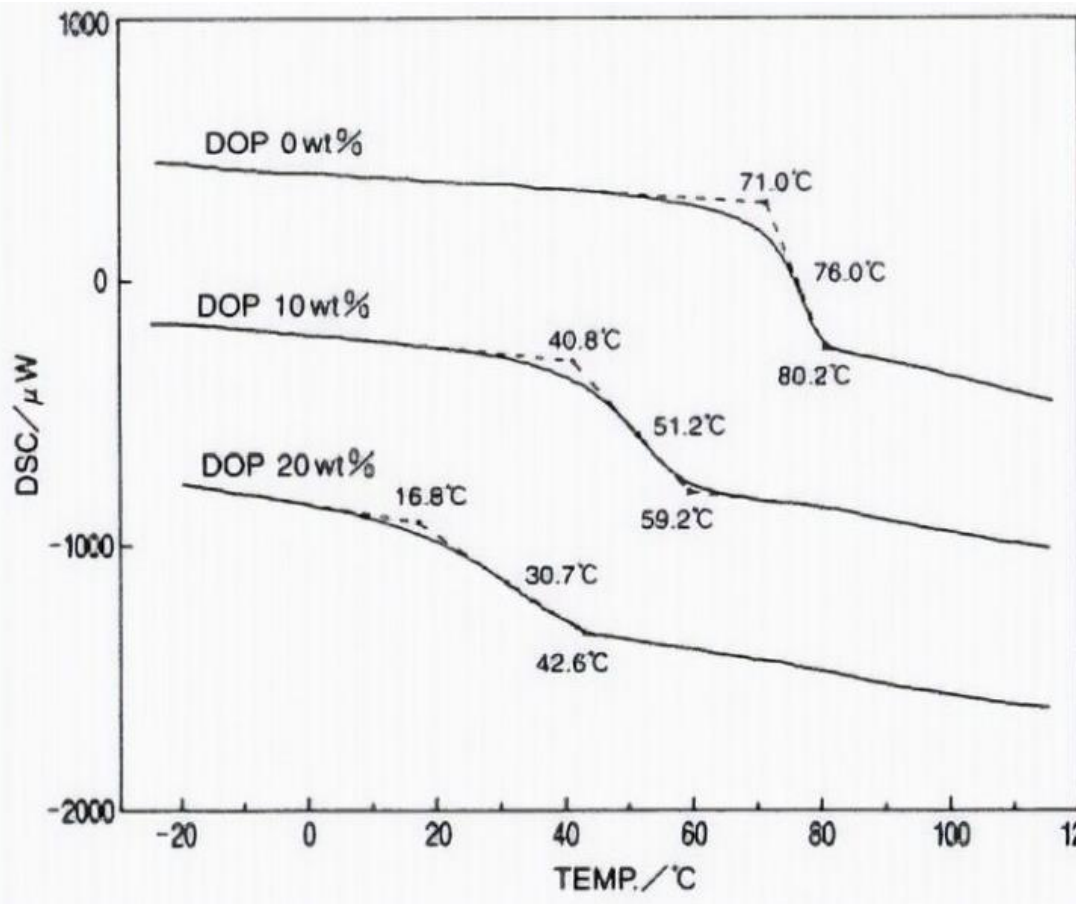
به عنوان مثال نرم کننده DOP برای پلیمر PVC استفاده می‌شود.

➤ UPVC کارت عابر بانک و

پروفیل در و پنجره

➤ Soft PVC کفپوش و سفره و

...

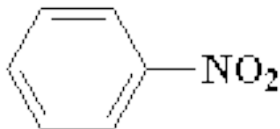




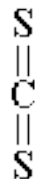
دمای انتقال شیشه‌ای

(۵) نرم کننده (Plasticizer)

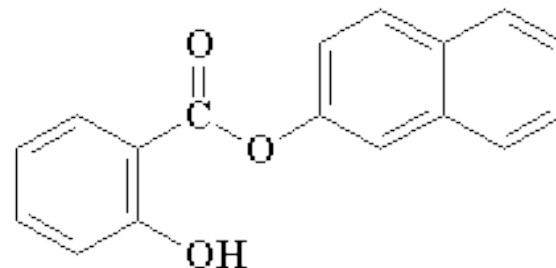
بوی ماشین نو مربوط به نرم کننده‌ای است که از قسمت‌های پلاستیکی درون ماشین تبخیر می‌شود. بعد از چند سال، اگر به اندازه کافی از آن تبخیر شده باشد، داشبورد دیگر نرم شده نیست و Tg پلیمر استفاده شده در داشبورد ماشین، به بالاتر از دمای اتاق صعود کرده، داشبورد شکننده شده و ترک برمی‌دارد.



نیترобенزن



دی سولفید کربن



β-تفتیل سالیسیلات



دمای انتقال شیشه‌ای

۶) پرکننده‌ها (Fillers)

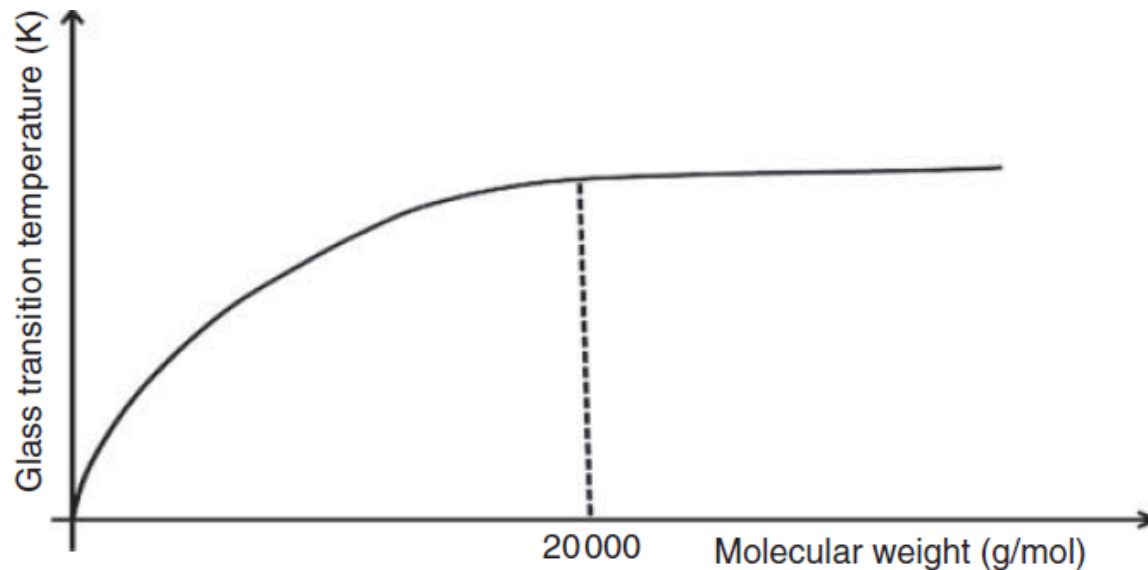
پرکننده‌ها عمدتاً مانند مانعی در جهت حرکت زنجیره‌های پلیمری شده و با چسبیدن به زنجیره‌های پلیمری سبب محدودیت حرکت آنها شده و دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهند.



دمای انتقال شیشه‌ای

(۷) وزن مولکولی

وزن مولکولی با افزایش سختی در حرکت و چرخش زنجیره‌های پلیمری، باعث افزایش T_g می‌شود. با توجه به شکل زیر، با افزایش وزن مولکولی ماده پلیمری تا ۲۰۰۰۰، T_g هم زیاد شده است؛ ولی پس از آن، بیشتر شدن وزن مولکولی تأثیر چشم گیری بر این دما ندارد.





دمای انتقال شیشه‌ای

(۸) بلورینگی و عوامل موثر بر آن

هرچه درصد فاز بلوری در ماده بیشتر شود T_g افزایش می‌یابد.

در واقع مناطق بلوری مانند مانعی در برابر حرکت زنجیره‌ها بوده و تحرک آنها را کم می‌کند.

عوامل موثر بر میزان بلورینگی مانند هندسه فضایی پلیمر روی دما شیشه‌ای اثر دارد. ساختارهای سیندیوتکتیک بیشترین T_g و ساختار اتکتیک کمترین T_g را خواهند داشت.



دمای انتقال شیشه‌ای

Polymer	T_g (°C)
Polytetrafluoroethylene	-97
→ Polypropylene (isotactic)	+100
Polystyrene	+100
Poly(methylmethacrylate) (atactic)	+105
Nylon 6,6	+57
Polyethylene (LDPE)	-120
Polyethylene (HDPE)	-90
→ Polypropylene (atactic)	-18
Polycarbonate	+150
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	+28
Polyester(PET)	+69
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	+85
Poly(vinyl chloride) (PVC)	+87



روش های اندازه گیری T_g

- این روش ها به این دلیل اهمیت دارند که به خواص متفاوت شیمیایی و فیزیکی گره خورده اند.
- به عنوان مثال با افزایش دما و رسیدن به منطقه انتقال شیشه ای، خواص مکانیکی از جمله مدول یانگ، به صورت جهشی شروع به کاهش می کند، که خود نشان دهنده منطقه انتقال شیشه ای است.
- لذا با استفاده از تغییر این خواص به شکل جهشی، می توان دمای انتقال شیشه ای را تعیین نمود.



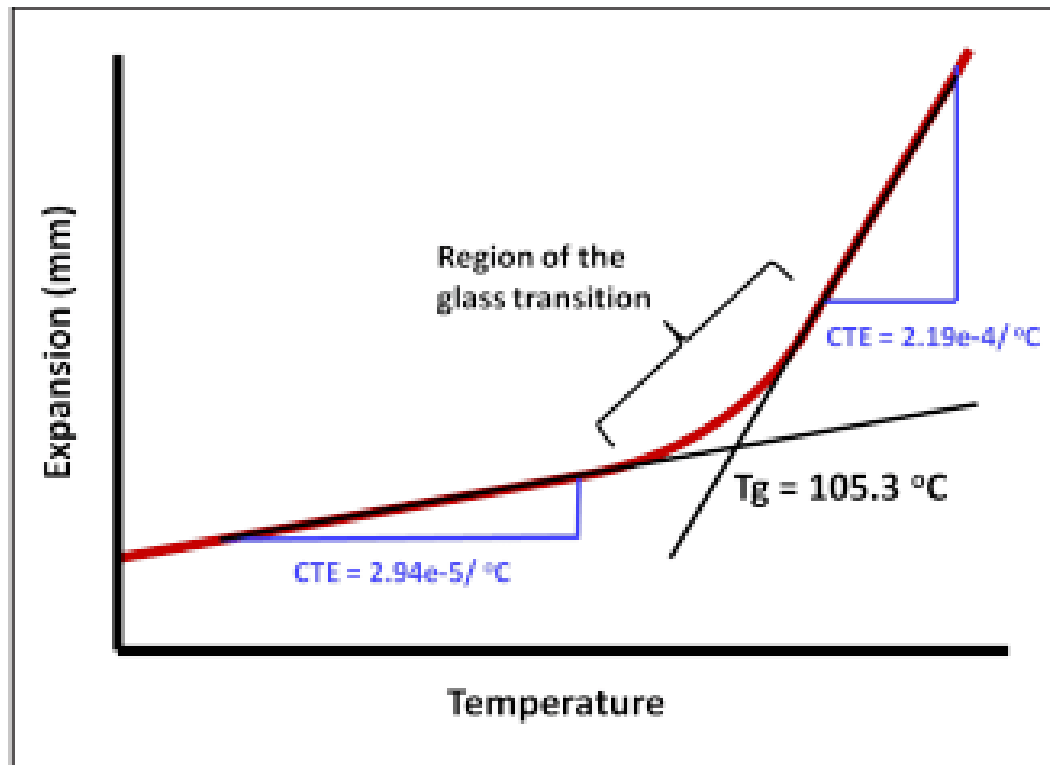
روش های اندازه گیری T_g

(۱) دیلاتومتری

در این روش، یک نمونه کوچک از پلیمر مورد نظر استفاده می شود. یک میله با نیروی اندک بر روی نمونه قرار گرفته و خود نمونه بر روی سطحی درون یک حمام روغن قرار می گیرد. پس از آن، حرارت دهی به حمام روغن آغاز شده و دستگاه ترانسفورماتور متغیر خطی LVDT، مقدار تغییرات طول میله متصل به نمونه را اندازه گیری می کند. دمای حمام روغن به طور معمول در هر دقیقه ۵ درجه سانتی گراد افزایش می یابد. در این حالت شیب نمودار تغییرات طول بر حسب دما، بیان گر ضریب انبساط حرارتی است. هر دمایی که در آن شیب خط و یا همان ضریب انبساط حرارتی تغییر کند، منطقه انتقال شیشه ای نامیده می شود.

روش های اندازه گیری T_g

دیلاتومتری





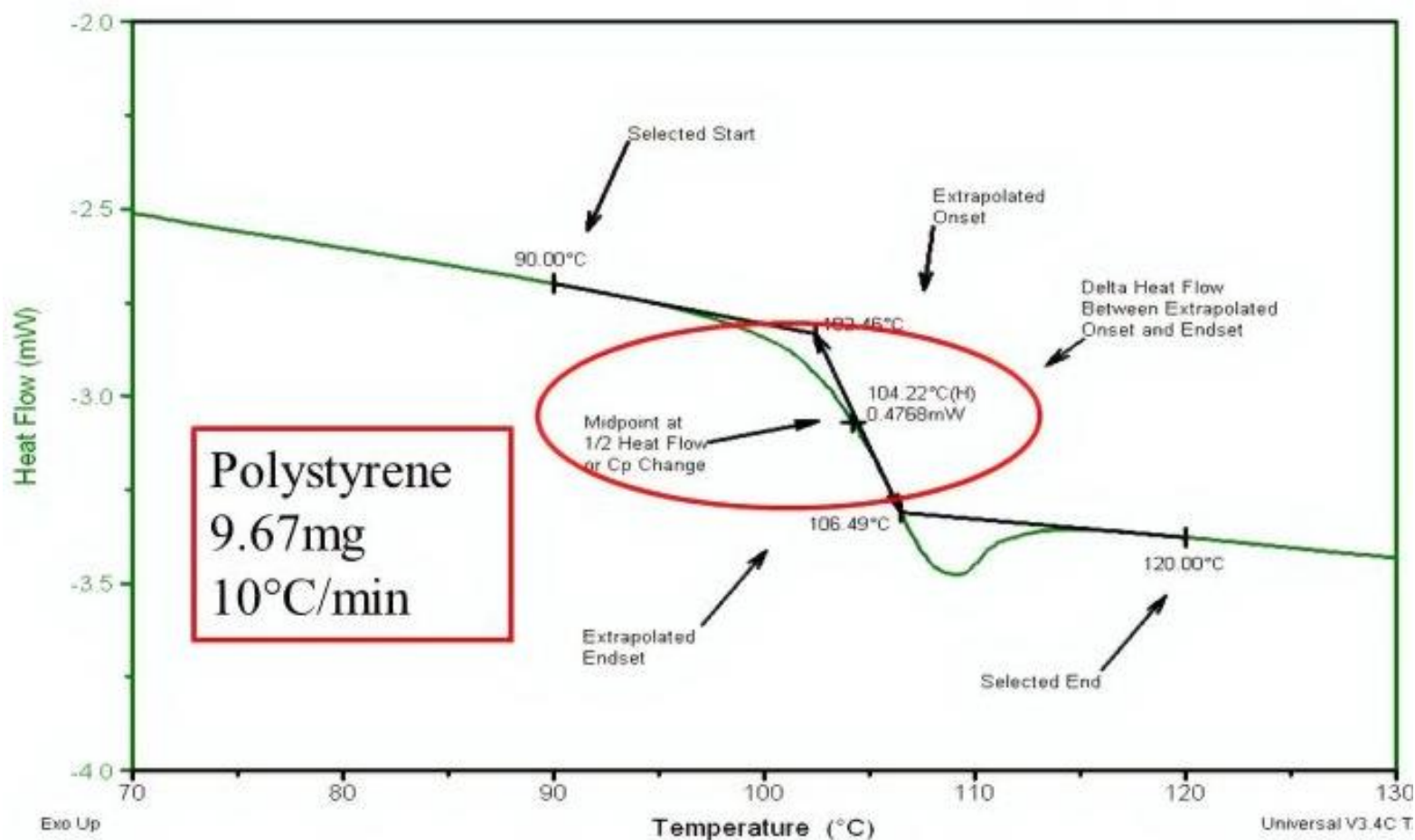
روش های اندازه گیری T_g

(۲) آنالیز حرارتی (DSC)

در این روش یک نمونه کوچک از پلیمر تهیه و به آن گرما داده می شود که در این مدت مقدار انرژی مورد نیاز برای دادن گرما به نمونه اندازه گیری می شود. از آن جا که در محدوده انتقال شیشه ای خواص فیزیکی تغییر می کند، انرژی لازم برای گرما دادن به نمونه نیز دستخوش تغییر می شود. این اتفاق به شکل یک خمیدگی در نمودار نشان داده می شود.

روش های اندازه گیری T_g

(۲) آنالیز حرارتی (DSC)





روش های اندازه گیری T_g

۳) آزمون دینامیکی-مکانیکی (DMA)

مبنای تعیین دمای انتقال شیشه ای در این روش اندازه گیری خواص مکانیکی است. در ابتدا نمونه ای از پلیمر مورد نظر را تهیه کرده و تحت فرکانس ۱ هرتز و نرخ گرمایش ۵ درجه سانتی گراد بر دقیقه قرار می دهیم. مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب گرمایشی را اندازه گیری کرده و بر حسب دما در یک نمودار رسم می کنیم. با افزایش دما، خواص مکانیکی رو به تخریب می رود تا آن که به منطقه ای با جهش هایی مشخص برسد که شروع آن ناحیه را دمای انتقال شیشه ای می دانیم.

روش های اندازه گیری T_g

(۳) آزمون دینامیکی-مکانیکی (DMA)

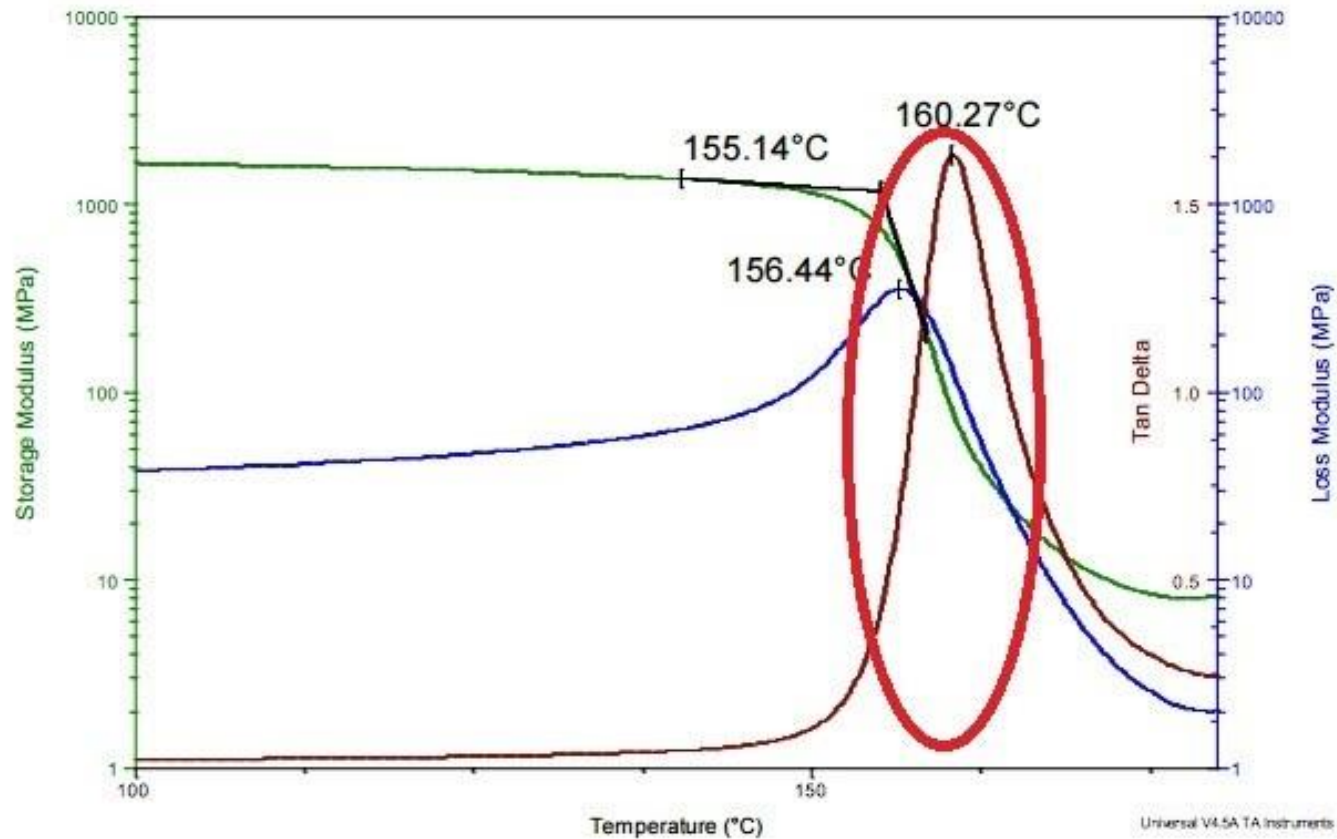


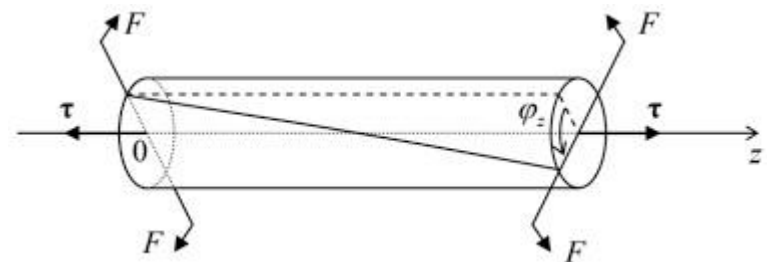
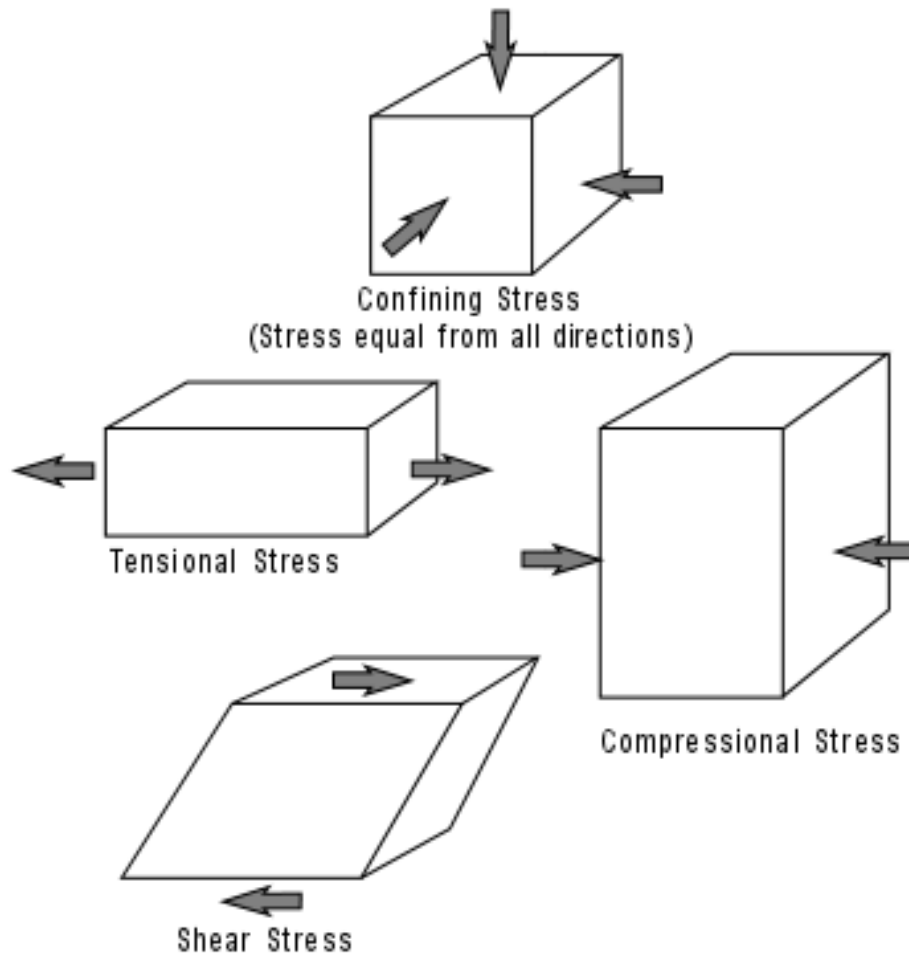
Figure 1. Dynamic mechanical analysis of the glass transition of polycarbonate.



خواص مکانیکی پلیمرها

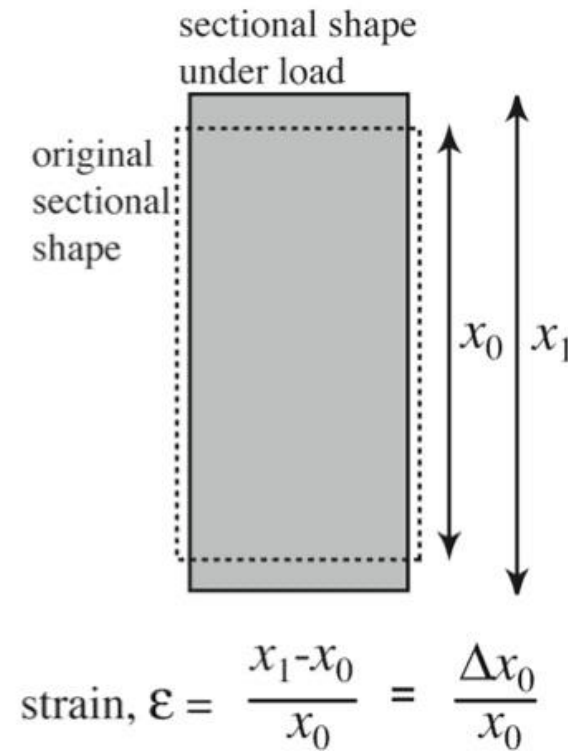
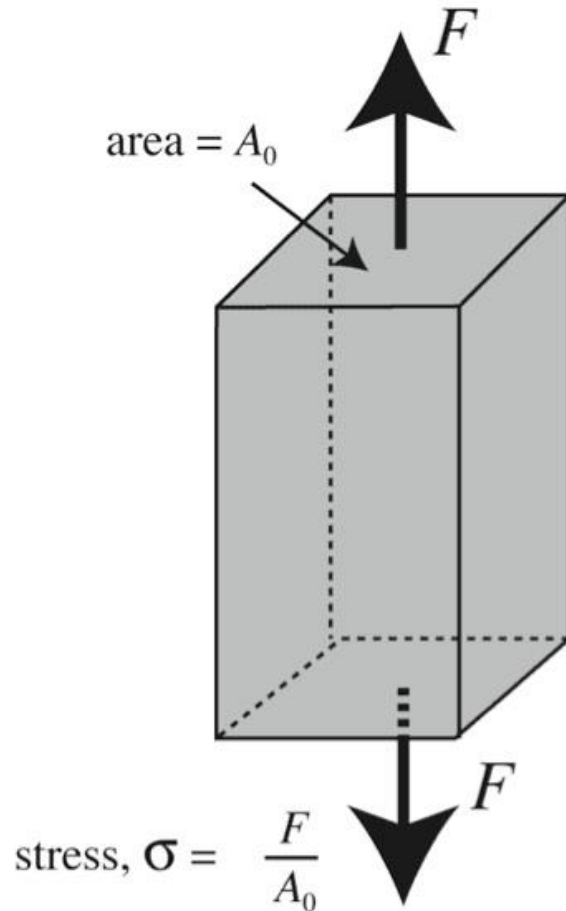
خواص مکانیکی پلیمرها

انواع نیروهای وارده بر یک قطعه



Torsion

آزمون کشش

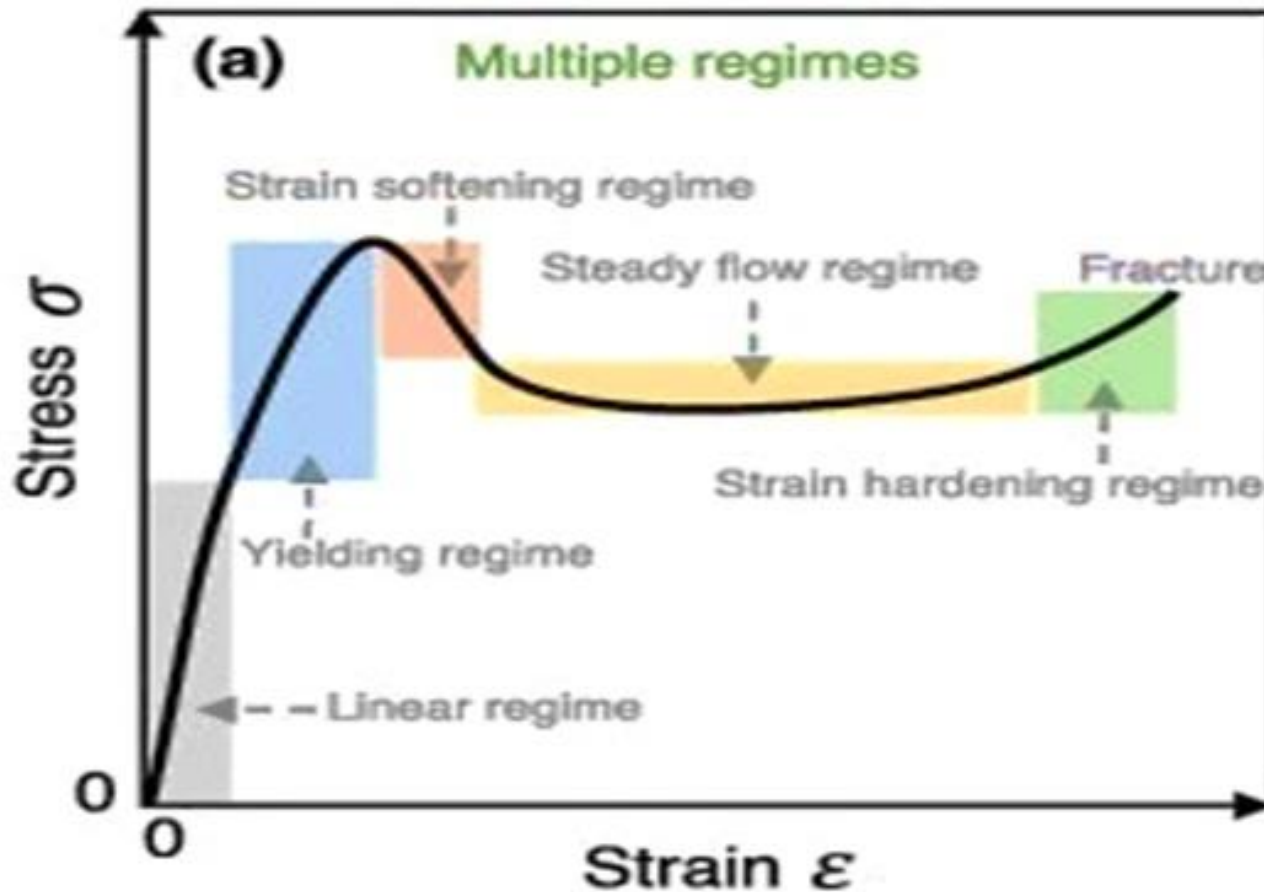




آزمون کششی

- **مقاومت کششی** یک نمونه، نیروی لازم برای شکست آن است.
- **ازدیاد طول نهایی** عبارت است از مقدار تغییر طولی که نمونه پیش از شکست داشته است.
- **ازدیاد طول برگشت پذیر** درصد ازدیاد طولی است که می توان بدون تغییر شکل دائمی نمونه بدان دست یافت.
- **الاستومرها** باید بتوانند تحت ازدیاد طول زیادی قرار گیرند و با این حال باز هم به سرعت به حالت اولیه خود بازگردند. بسیاری از آن ها می توانند بین ۵۰۰ تا ۱۰۰۰٪ ازدیاد طول پیدا کرده و بدون هیچ مشکلی به طول اولیه ی خود بازگردند.

منحنی تنش-کرنش



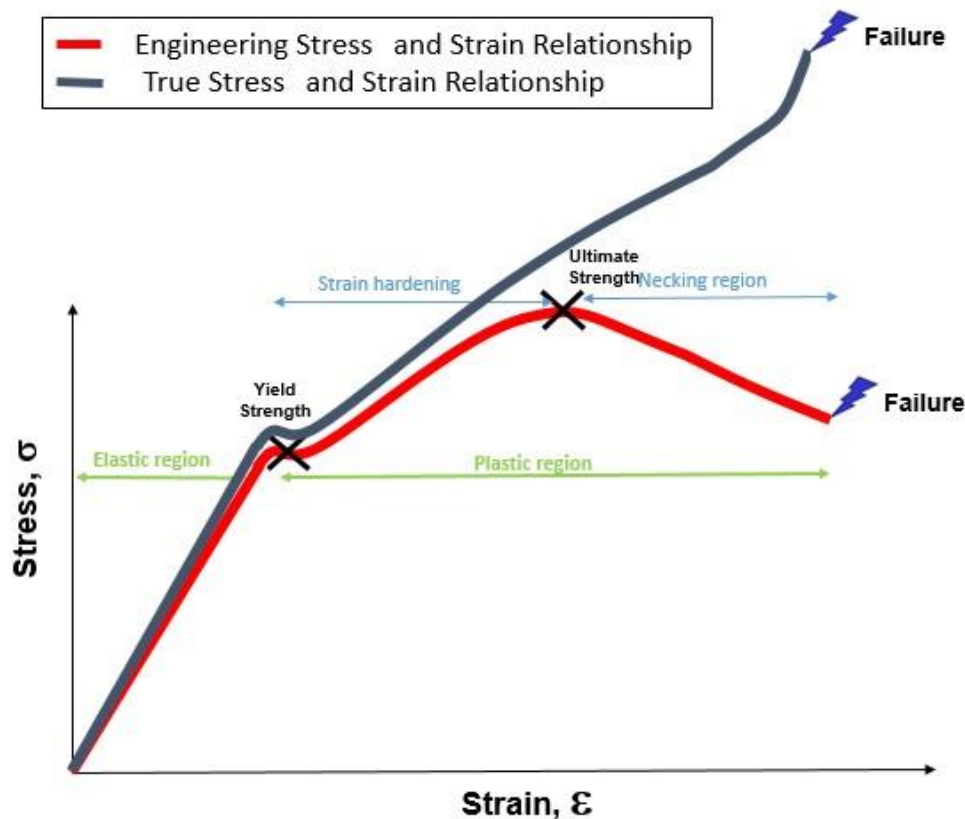
انواع مناطق

- منطقه خطی
- منطقه تسلیم
- منطقه پلاستیک
- منطقه شکست



منحنی تنش - کرنش

تفاوت منحنی تنش - کرنش حقیقی و مهندسی



در منحنی تنش - کرنش مهندسی

سطح مقطع را ثابت فرض

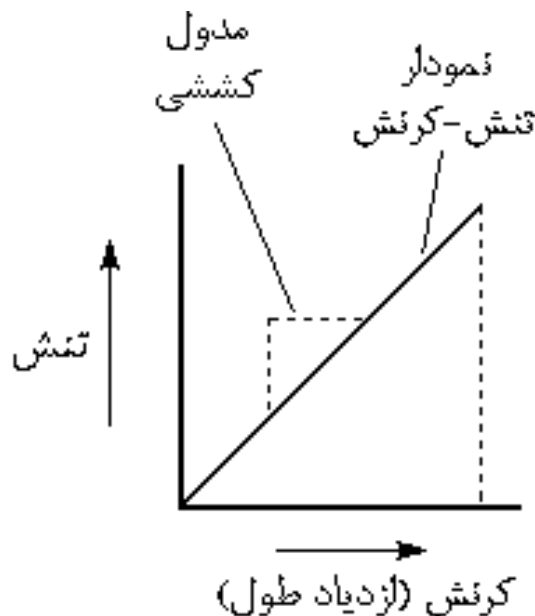
می کنند.

مدول الاستیک

الاستومرها باید بتوانند ازدیاد طول بازگشت پذیر زیادی از خود نشان دهند، ولی برای موادی مانند پلاستیک‌ها بهتر است که به راحتی کشیده نشده و یا تغییر شکل ندهند.

برای مطالعه‌ی میزان مقاومت جسم در برابر تغییر فرم، کمیتی به نام **مدول** را اندازه‌گیری

می‌کنیم.

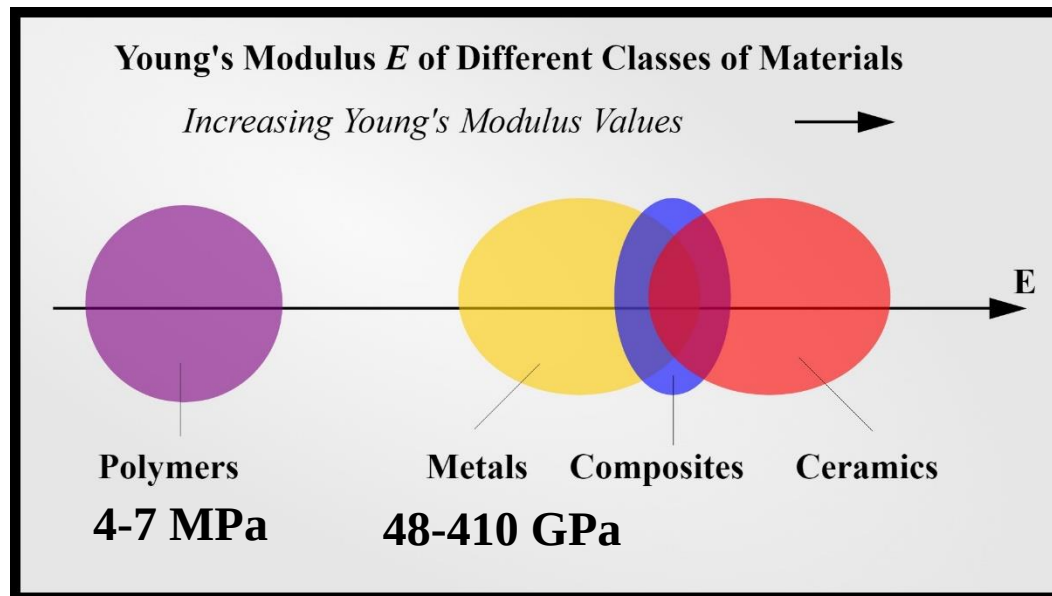


$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

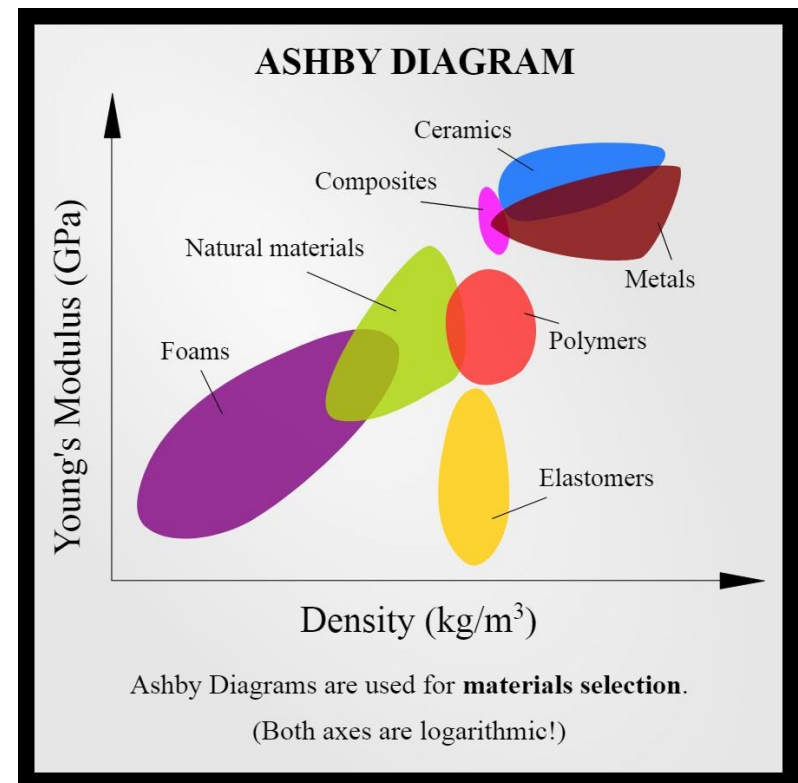
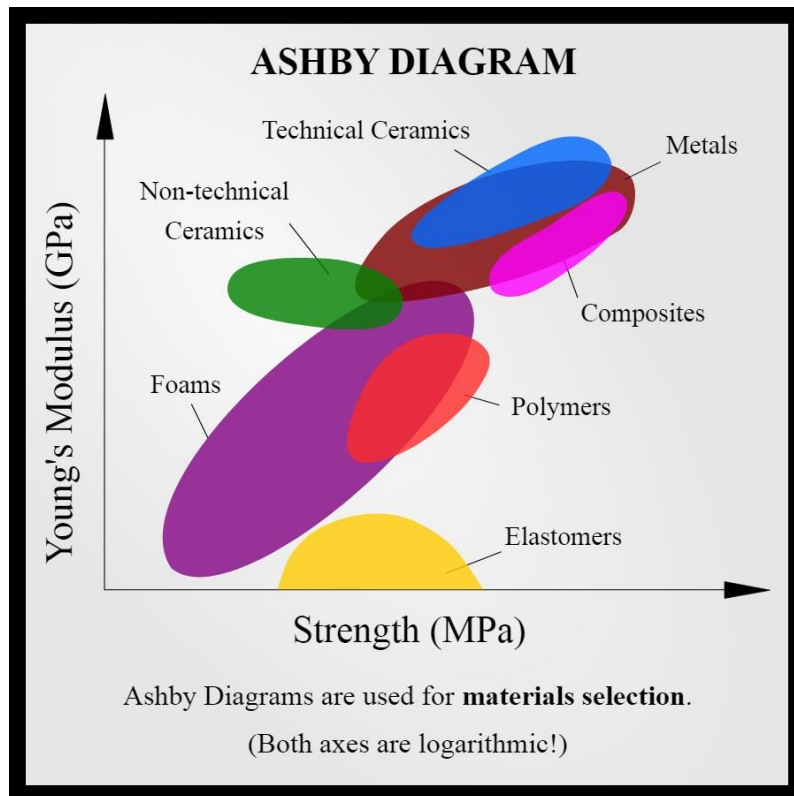


مدول الاستیک

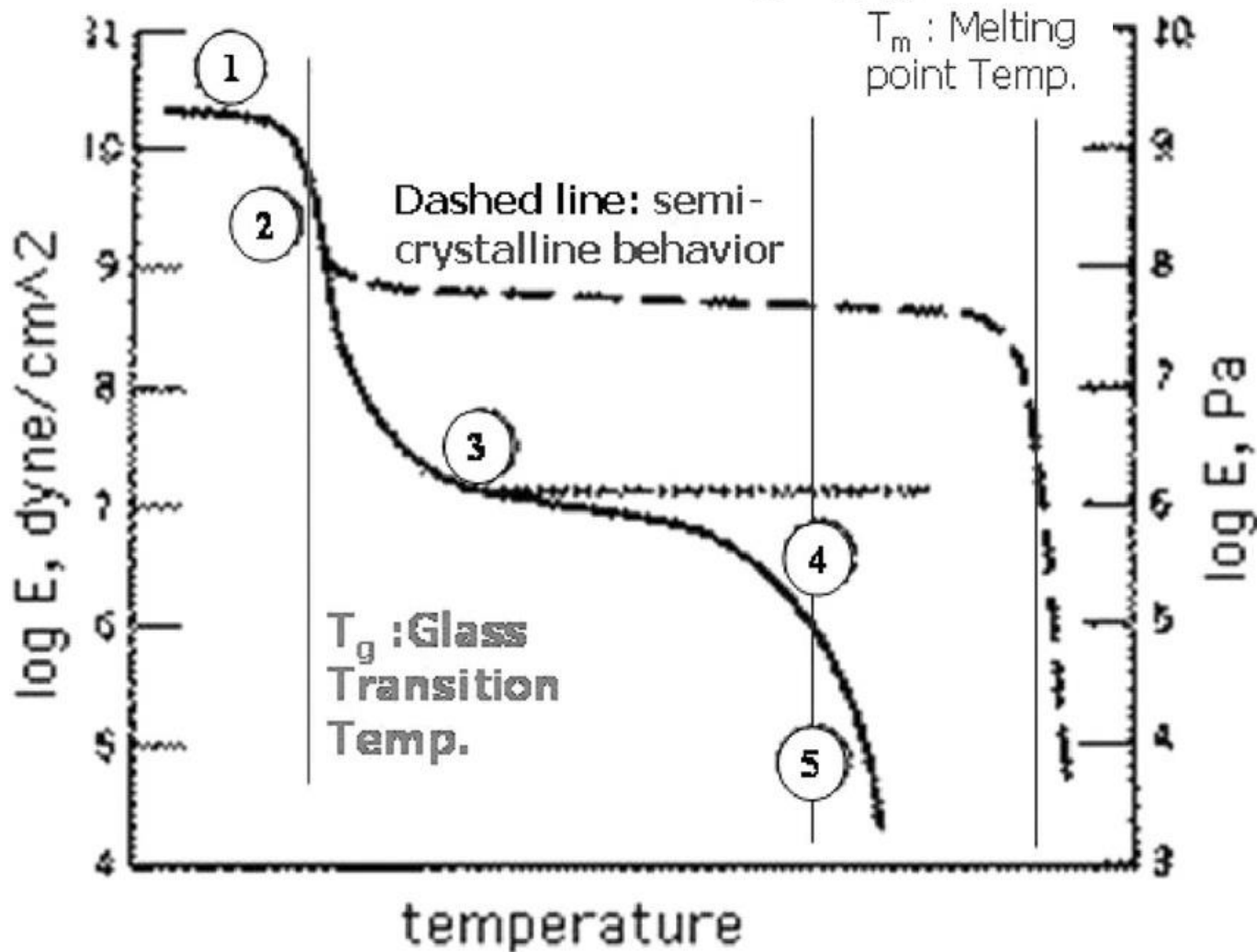
- **شیب تند** نمودار، نمایانگر مدول کششی بالای نمونه است و بدین معنی است که نمونه در برابر تغییر شکل، از خود مقاومت نشان می‌دهد.
- **شیب کم**، بیانگر مدول کششی پایین و تغییر شکل آسان نمونه می‌باشد.



مدول الاستیک



تغییرات مدول با دما





تغییرات مدول با دما

ناحیه اول (منطقه شیشه‌ای):

- پلیمرها در این ناحیه شیشه‌ای بوده و سخت و شکننده‌اند.
- مدول یانگ در این ناحیه برای پلیمر ثابت بوده و در حدود $10^9 - 10^{10}$ پاسکال است.
- در ناحیه شیشه‌ای مولکولهای پلیمر تنها حرکت درجا و مقدار بسیار محدودی حرکتهای چرخشی حول پیوندهای شیمیایی خود دارند.



تغییرات مدول با دما

ناحیه دوم (منطقه انتقال شیشه‌ای):

- در محدوده دمای T_g پلیمر اتفاق افتاده و مدول یانگ به یکباره افت می‌کند.
- درجه حرارت نقطه عطف نمودار برابر با دمای T_g است.
- حرکت زنجیره‌های پلیمری راحت‌تر انجام می‌گیرد



تغییرات مدول با دما

ناحیه سوم (منطقه لاستیکی):

- بعد از انتقال شیشه‌ای وارد منطقه لاستیکی می‌شویم و در این منطقه مدول یانگ ثابت می‌ماند.
- پلیمر حالت لاستیکی داشته و با اعمال نیرو کشیده شده و دوباره به حالت قبل باز می‌گردد.
- اگر پلیمر فاقد اتصالات عرضی باشد، مدول به آرامی کاهش می‌یابد.
- اگر دارای اتصالات عرضی باشد، مطابق نقطه چین بوده و مدول با افزایش دما ثابت مانده و در نهایت دچار تخریب می‌شود.



تغییرات مدول با دما

ناحیه چهارم (منطقه روانش لاستیکی):

- در این ناحیه پلیمر هم حالت لاستیکی داشته و هم روان می شود مانند آدامس جویده شده.
- نوع عکس العمل پلیمر به زمان اعمال نیرو بستگی دارد، برای نیروهای لحظه ای عکس العمل لاستیکی داشته و برای نیروی طولانی مانند یک سیال عمل کرده و روان می شود.
- در نیروی کوتاه، زنجیرهای پلیمر درهم درگیر بوده و رفتار لاستیکی دارند ولی در زمان طولانی زنجیرها فرصت کافی برای حرکت داشته و درگیری ها برطرف شده و روی هم می لغزند.
- اتصالات عرضی مانع حرکت زنجیره ها شده و پلیمر روان نمی شود.



تغییرات مدول با دما

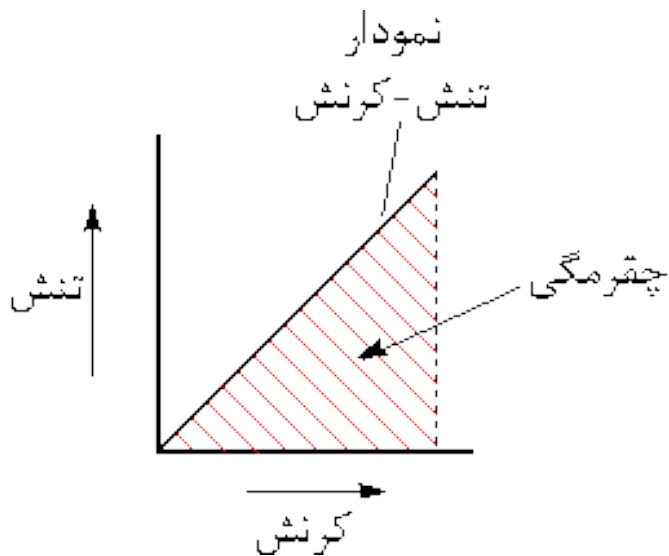
ناحیه پنجم (منطقه روانش مایع):

- در این ناحیه پلیمر کاملاً روان شده و سیال می‌شود.
- زنجیرها انرژی حرکتی بالایی داشته و درگیری بین زنجیرها از بین رفته و به راحتی جریان می‌یابند.
- در مورد پلیمرهای نیمه بلوری نیز در دمای ذوب، قسمت بلوری پلیمر ذوب شده و مقاومت مکانیکی خود را از دست داده و در نتیجه مدول یانگ به سرعت افت می‌کند.

چقرمگی

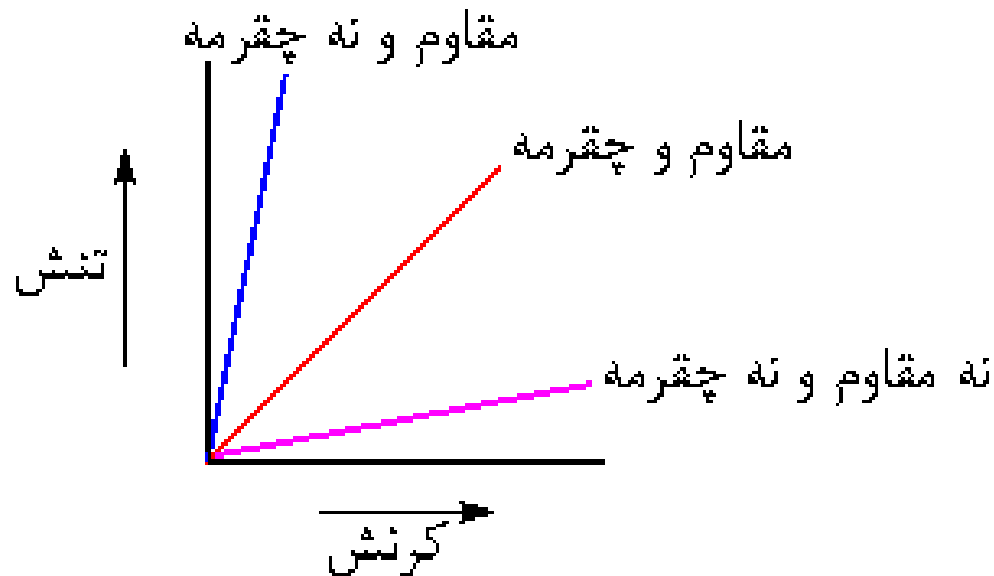
• چقرمگی میزان انرژی جذب شده توسط نمونه قبل از رسیدن به نقطه شکست می باشد.

• سطح زیر نمودار تنش- کرنش برابر با مقدار چقرمگی است



$$\text{انرژی} = \text{مسافت} \times \text{نیرو} = \text{کرنش} \times \text{مقاومت}$$

- از دیدگاه علم فیزیک، مقاومت (استحکام) بیانگر مقدار نیروی لازم برای شکست نمونه، و چقرمگی مقدار انرژی لازم برای رسیدن به نقطه شکست می‌باشد.
- مقاوم بودن یک نمونه لزوماً به معنای چقرمه بودن آن نیست.





چقرمگی

نمودار آبی رنگ، متعلق به نمونه‌ای مقاوم و در عین حال، غیر چقرمه است.

این نمونه به نیروی زیاد و با وجود این انرژی کمی برای شکست نیاز دارد، و کوچکی سطح زیر نمودار هم این مطلب را تأیید می‌کند. بدین ترتیب، این نمونه نمی‌تواند پیش از رسیدن به نقطه‌ی شکست، زیاد کشیده شود.

چنین ماده‌ای که مقاوم است، ولی نمی‌تواند زیاد، تغییر شکل دهد، به عنوان **ماده‌ای شکننده** شناخته می‌شود.



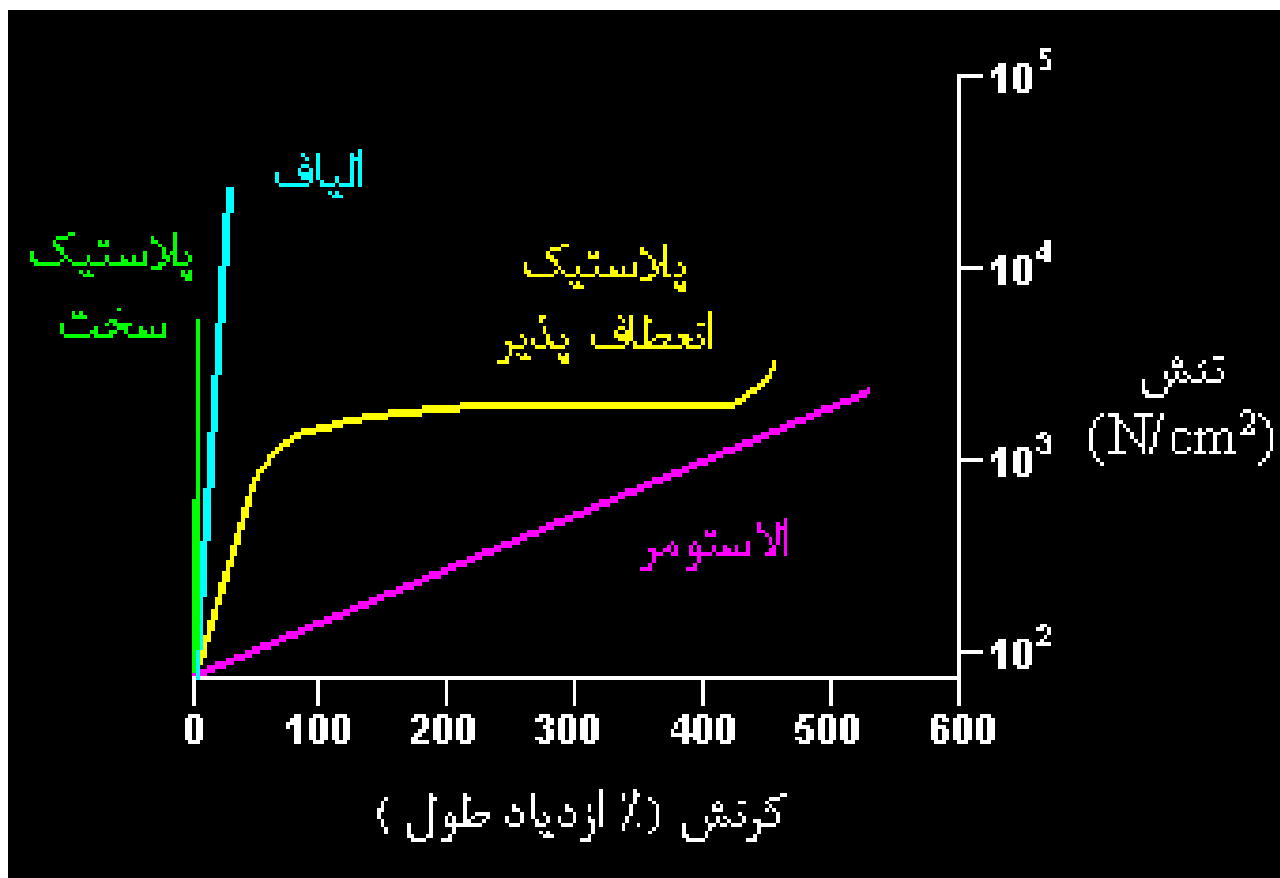
چقرمگی

نمودار قرمز رنگ، مربوط به ماده‌ای مقاوم و در عین حال، چقرمه می‌باشد.

این ماده به اندازه‌ی نمونه نمودار آبی مقاوم نیست، ولی سطح زیر نمودار بسیار بزرگ‌تری نسبت به آن دارد که حاکی از جذب انرژی بسیار بیشتر آن برای رسیدن به شکست می‌باشد.

نمونه‌ی قرمز، ازدیاد طول زیادی نسبت به نمونه آبی، قبل از شکست دارد. و تغییر شکل، به نمونه اجازه می‌دهد که انرژی را تلف کند. نمونه‌ای که نمی‌تواند تغییر شکل یابد، انرژی را نیز تلف نمی‌کند و همین امر موجب شکست نمونه خواهد شد.

نمودار تنش-کرنش انواع پلیمرها





نمودار تنش- کرنش انواع پلیمرها

نمودار سبز رفتار مکانیکی پلاستیک سختی همچون پلی استایرن، پلی (متیل متاکریلات) یا پلی کربنات را نشان می دهد که می توانند در برابر تنش های بالایی مقاومت کنند ولی ازدیاد طول چندانی تا رسیدن به نقطه ی شکست ندارند.

پلاستیک های سخت معمولاً مقاوم هستند، در مقابل تغییر شکل ایستادگی می کنند، و در عین حال، معمولاً خیلی چقرمه نیستند، یعنی شکننده اند.



نمودار تنش- کرنش انواع پلیمرها

نمودار آبی روشن مربوط به الیافی همچون کولار و الیاف کربن و نایلون است.

مانند پلاستیک‌های سخت، اینها هم بیشتر مقاوم هستند تا چقرمه، و تغییر شکل زیادی تحت تنش کششی ندارند.

هنگامی که مقاومت نیاز است، الیاف بسیار مقاوم هستند. آنها از پلاستیک‌ها و حتی پلاستیک‌های سخت نیز مقاوم ترند،

برخی الیاف پلیمری همچون کولار، الیاف کربن و پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا، مقاومت کششی بهتری نسبت به فولاد دارند.



نمودار تنش – کرنش انواع پلیمرها

نمودار زرد رنگ پلاستیک‌های انعطاف پذیر همچون پلی اتیلن و پلی پروپیلن را نشان می‌دهد.

این مواد در مقابل تغییر شکل، به خوبی ایستادگی نمی‌کنند، ولی با این وجود معمولاً نمی‌شکنند. توانایی آن‌ها در تغییر شکل از شکست آن‌ها جلوگیری می‌کند. مدول اولیه آن‌ها نیز بالاست و لذا تا حدی در برابر تغییر شکل مقاومت می‌کنند، ولی چنانچه تنش کافی روی آن‌ها اعمال شود نهایتاً تغییر شکل می‌دهند.

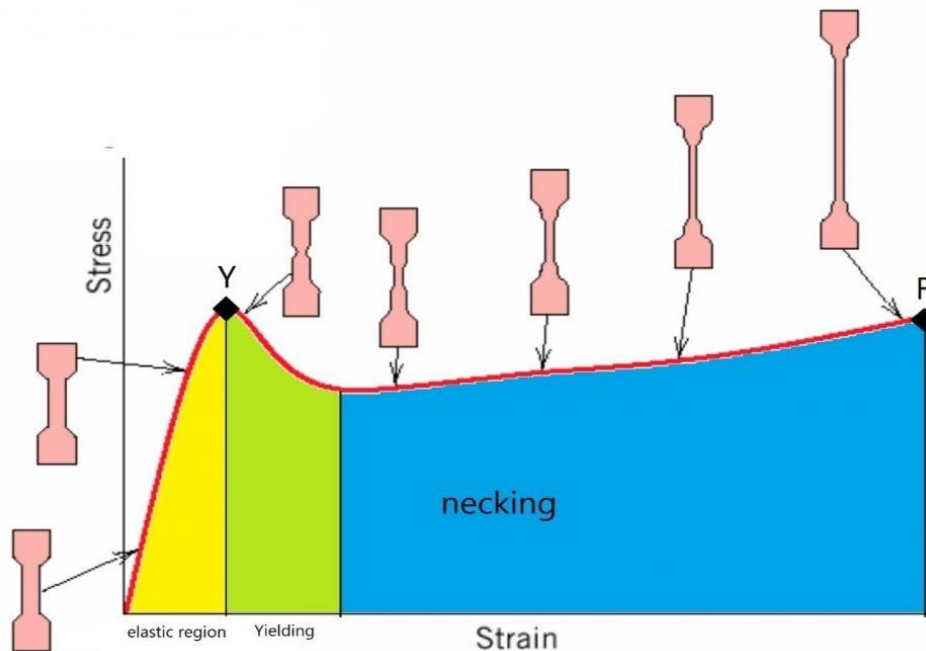
در حقیقت پلاستیک‌های نرم به اندازه‌ی پلاستیک‌های سخت، مقاوم نیستند ولی بسیار چقرمه‌تر می‌باشند.

نمودار تنش-کرنش انواع پلیمرها

بعد از نقطه تسلیم، نمونه بدون افزایش بیشتر نیرو دچار تغییر شکل شده و در منطقه گسترده‌ای بدون آنکه مقاومت بیشتری نشان دهد تغییر شکل داده و **پدیده گلویی** در وسط نمونه رخ می‌دهد. اعمال تنش سبب افزایش طول ناحیه گلویی شده و در حقیقت زنجیره‌های پلیمری در

جهت اعمال نیرو جهتگیری کرده

و آرایش جدید می‌یابند.





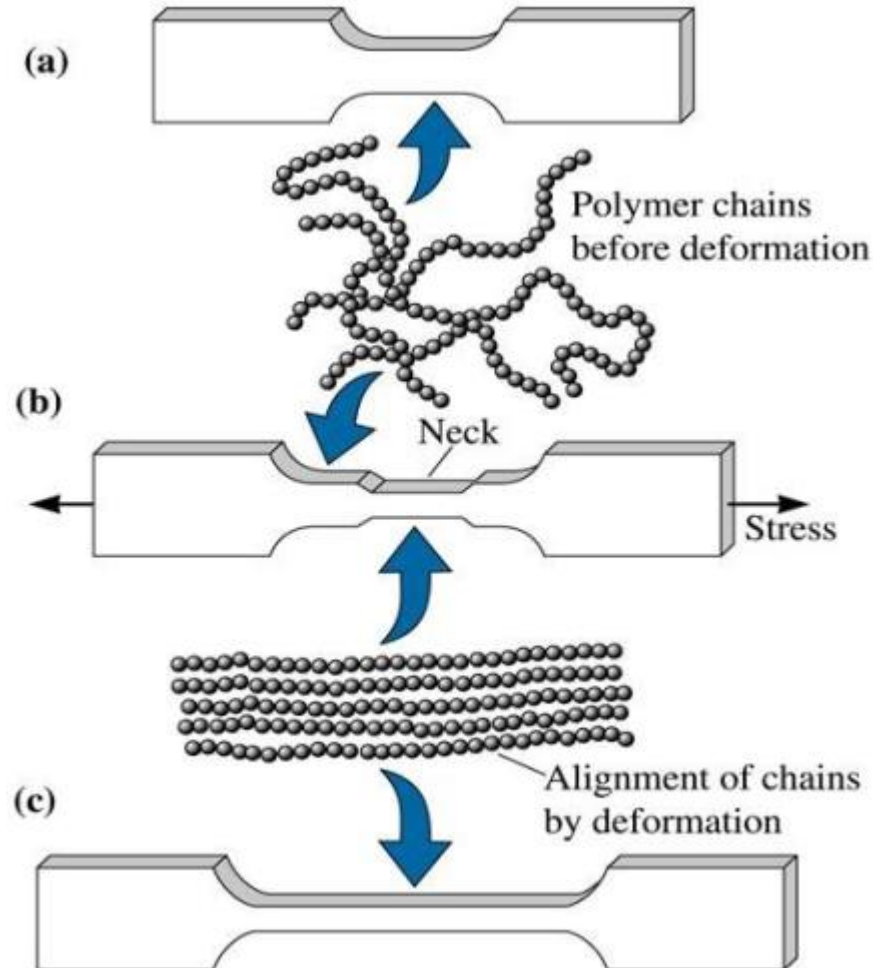
نمودار تنش- کرنش انواع پلیمرها

می توان گفت بعد از نقطه تسلیم، پیوند و نیروی بین زنجیره های پلیمری کاهش یافته و با اعمال کرنش، نیروی لازم برای تغییر شکل کاهش می یابد.

از طرفی با گسستن پیوند بین زنجیره ها، زنجیره های پلیمری در جهت اعمال نیرو آرایش یافته و کم کم ساختار بلوری و جهت یافته پیدا می کنند.

از آنجا که ساختار بلوری استحکام را افزایش می دهد بنابراین کاهش استحکام ناشی از گسستن پیوند بین زنجیره ها با افزایش استحکام ناشی از بلورینگی خنثی شده و استحکام تقریباً ثابت می ماند.

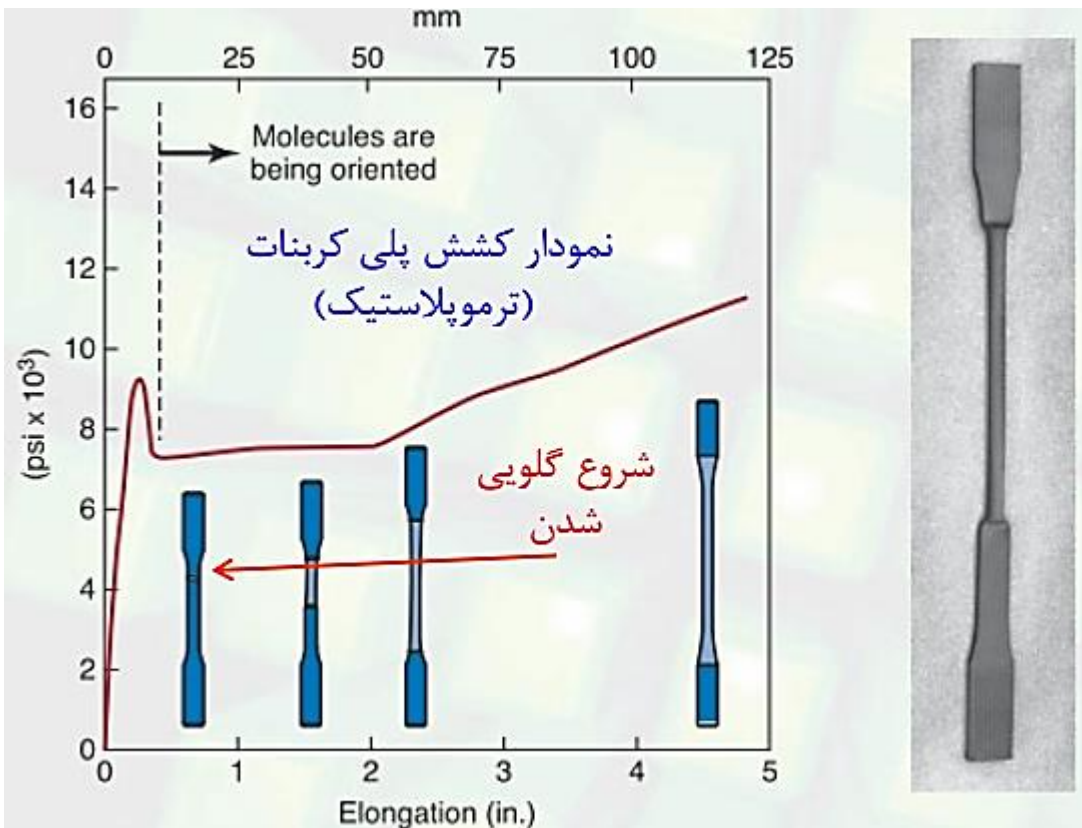
نمودار تنش-کرنش انواع پلیمرها





نمودار تنش-کرنش انواع پلیمرها

و چون پدیده گلویی رخ می دهد و سطح مقطع کاهش می یابد، بنابراین استحکام با شیب ملایمی افزایش می یابد.



با افزایش درصد بلورینگی، افزایش استحکام ناشی از بلورینگی بر کاهش استحکام ناشی از گسست زنجیره ها غلبه کرده و شیب نمودار بیشتر می شود.



نمودار تنش- کرنش انواع پلیمرها

نمودار بنفش رنگ رفتار مکانیکی الاستومرهایی همچون پلی ایزوپرن، پلی بوتادین، و پلی ایزوبوتیلن را نشان می دهد.

الاستومرها مدول بسیار کمی دارند که این موضوع از شیب کم نمودار قابل تشخیص است. اگر الاستومرها مدول کمی نداشته باشند، الاستومرهای خیلی خوبی نیستند.

البته مدول کم صرفا به معنای الاستومر بودن نیست بلکه **ازدیاد طول بازگشت پذیر بالا** به همراه مدول کم به معنی الاستومر است.



تقویت پلیمرها

گاهی با ترکیب دو پلیمر با خواص متفاوت، می‌توانیم به ماده‌ای جدید با بخشی از ویژگی‌های هر دو دست پیدا کنیم. سه روش مهم برای این کار وجود دارد که عبارتند از:

1. کوپلیمریزاسیون
2. آلیاژ کردن
3. ساخت مواد کامپوزیتی



تقویت پلیمرها

نمونه‌ای از یک کوپلیمر که خواص دو ماده را ترکیب می‌کند، **اسپاندکس** می‌باشد.

این کوپلیمر حاوی قطعه‌هایی الاستومری از پلی‌اکسی‌اتیلن و قطعه‌هایی از یک پلی‌یورتان سخت تشکیل دهنده الیاف می‌باشد.

محصول آن الیافی است که کش می‌آیند. این ماده برای لباسهایی، مثل شلوار دوچرخه‌سوارها، به کار می‌رود که باید کش بیایند.



تقویت پلیمرها

پلی استایرن ضربه پذیر (HIPS)، یک آلیاژ امتزاج ناپذیر می باشد که خواص پلی استایرن و پلی بوتادین را دارد.

پلی استایرن یک پلاستیک سخت است که در صورت اختلاط با الاستومر پلی بوتادین، مخلوطی دو فازی حاوی ذرات پخش شده یک فاز در فاز دیگر تشکیل می دهد.

این ماده استحکام پلی استایرن و چقرمگی پلی بوتادین را دارد. به همین دلیل HIPS شکنندگی بسیار کمتری نسبت به پلی استایرن معمولی دارد.



تقویت پلیمرها

در مورد مواد کامپوزیتی، معمولاً یک لیف را برای تقویت یک ماده گرماسخت به کار می‌بریم.

گرماسخت‌ها، موادی شبکه‌ای هستند که رفتار تنش-کرنش آن‌ها شبیه پلاستیک‌ها می‌باشد.

لیف، استحکام کششی کامپوزیت را افزایش می‌دهد، در حالی که ترموست‌ها مقاومت فشاری و چقرمگی به کامپوزیت می‌بخشند.



رفتار ویسکوالاستیک

در دنیای اطراف ما بسیاری از مواد وجود دارند که نه مثل جامد بوده و شکل مشخصی دارند و نه مثل مایع به شکل ظرفی که در آن ریخته می‌شوند در می‌آیند. مانند **خمیر نان**

خمیر نان نه مثل جامد شکل مشخصی دارد نه مثل مایع جاری می‌شود بلکه با قرار گرفتن روی سطح هم مثل مایع تا حدودی جاری می‌شود و هم مثل فنر جمع شده و به عقب برمی‌گردد.

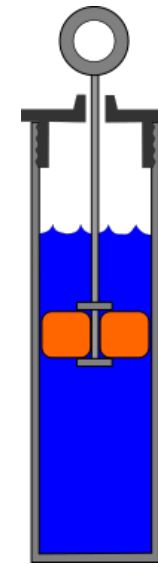
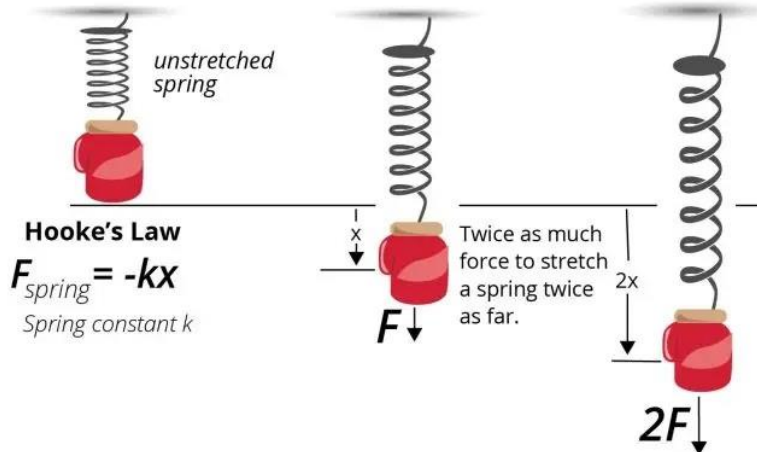
وقتی **عسل** از قاشق به پایین ریخته می‌شود، مانند مایع به سمت پایین جریان یافته و آخرین قطره آن مانند فنر به سمت قاشق برمی‌گردد.

این رفتار دوگانه را رفتار ویسکوالاستیک می‌نامند.

رفتار ویسکوالاستیک

ویسکوالاستیسیته به رفتاری ترکیبی شبیه به مایعات ویسکوز و جامدات الاستیک اشاره دارد.

Viscoelasticity = Viscous Liquids + Elastic Solids





رفتار ویسکوالاستیک

مواد الاستیک موادی هستند که تمام نیروی اعمال شده را به صورت انرژی در خود ذخیره کرده و بعد از برطرف شدن نیرو، انرژی را باز می‌گردانند.

پاسخ آنی به نیروی اعمالی می‌دهند

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E}$$

تنش یا نیروی اعمال شده $\rightarrow$

مدول الاستیک $\rightarrow$

تغییر شکل $\leftarrow$



رفتار ویسکوالاستیک

مواد ویسکوز موادی هستند که تمام نیروی اعمال شده را صرف تغییر شکل کرده و انرژی را هرگز باز نمی‌گردانند. تمامی مایعات مانند آب رفتار ویسکوز دارند.

نیروی اعمالی را تلف کرده و پاسخ متناسب با زمان به نیروی اعمالی دارند

✓ نرخ تغییر شکل (Rate of Deformation) متناسب با نیروی اعمال شده می‌باشد. یعنی :

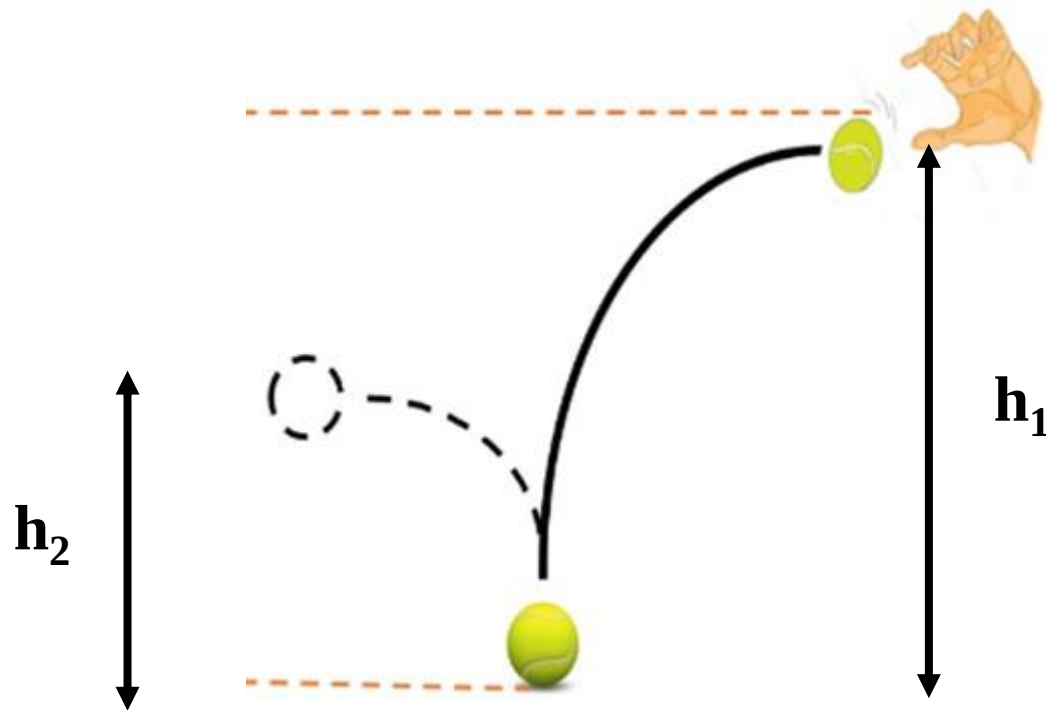
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$$

تنش یا نیروی اعمال شده $\rightarrow \sigma$

$\frac{d\varepsilon}{dt}$ $\leftarrow$ نرخ تغییر شکل

η $\rightarrow$ ویسکوزیته ظاهری

رفتار ویسکوالاستیک

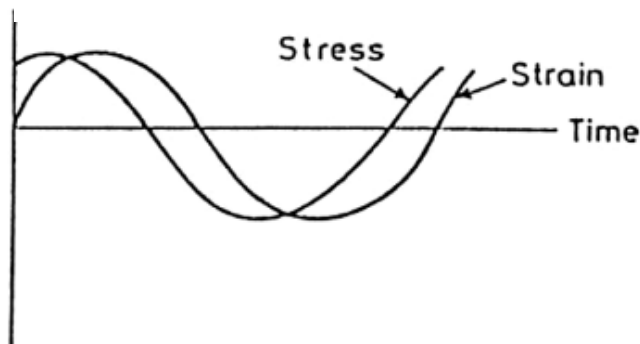




رفتار ویسکوالاستیک

آزمون مکانیکی دینامیکی (Dynamic Mechanical Test)

➤ آزمون‌های مکانیکی دینامیکی با قرار دادن نمونه در یک **میدان ارتعاشی** و **تغییر فرکانس** انجام می‌شوند که روش مرسوم **تغییر سینوسی** تنش وارده به نمونه می‌باشد.



Lag of strain behind stress in dynamic testing

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t - \delta)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\delta \text{ زاویه فاز})$$

از نقطه نظر ریاضی تنش دارای **دو بخش** می‌باشد: یک بخش آن که با کرنش **هم‌فاز** است و بخش

بعدی که **اختلاف فاز** ۹۰ درجه با کرنش دارد.



رفتار ویسکوالاستیک

$$E' = \frac{\sigma_1}{\epsilon_0}$$

✓ مدول هم‌فاز با کرنش :

$$E'' = \frac{\sigma_2}{\epsilon_0} = \frac{\sigma_1}{\epsilon_0} \cdot \tan \delta$$

✓ مدولی که با کرنش ۹۰ درجه اختلاف فاز دارد :

E' : مدول ذخیره‌ای (Storage Modulus)، متناسب با انرژی قابل بازگشت

E'' : مدول اتلافی (Loss Modulus)، متناسب با انرژی تلف شده بصورت گرما در هر سیکل

بسته به مقادیر مدول ذخیره و مدول اتلاف برای هر ماده، درصد رفتار الاستیک و رفتار ویسکوز ماده مشخص می‌شود

رفتار ویسکوالاستیک

