به نام خدا

آشنایی با مواد پلیمری

عناوین

- تعریف
- کاربرد پلیمرها
- نامگذاری پلیمرها
- طبقه بندی پلیمرها
- خواص فیزیکی اصلی پلیمرها

تعریف

- **Term “polymer”: greek poli (many) + meros (unit) = many units**
- پلیمرها دسته بزرگی از مواد هستند که شامل مولکولهای بسیار کوچکی به نام "مونومر" هستند. این مونومرها به یکدیگر متصل شده و تشکیل زنجیره های مولکولی بزرگی داده که به آن "ماکرو مولکول" گویند.
- یک پلیمر شامل دهها هزار زنجیره پلیمری است. به خاطر زنجیره های بزرگ مولکولی، پلیمرها به عنوان ماکرومولکول طبقه بندی می شوند.
- پلیمرهای طبیعی معمولاً به شکل پروتئین، سلولوز (گیاهان)، نشاسته، و لاستیک طبیعی یافت می شود.

وزن مولکولی

- وزن مولکولی برابر با میانگین وزن مولکولها است. این مقدار با تقسیم وزن نمونه به تعداد زنجیره های مولکولی بدست می آید:

$$\bar{M} = \frac{W}{N}$$

- خواص پلیمرها قویاً بستگی به وزن مولکولی دارد. مثلاً پلی استایرن با درجه پلیمریزاسیون 1000 در دمای اتاق سفت و شکننده است در حالیکه با درجه پلیمریزاسیون 10 نرم است. با افزایش وزن مولکولی ویسکوزیته همواره افزایش می یابد اما سفتی تا یک مقدار حداکثر افزایش می یابد.

وزن مولکولی

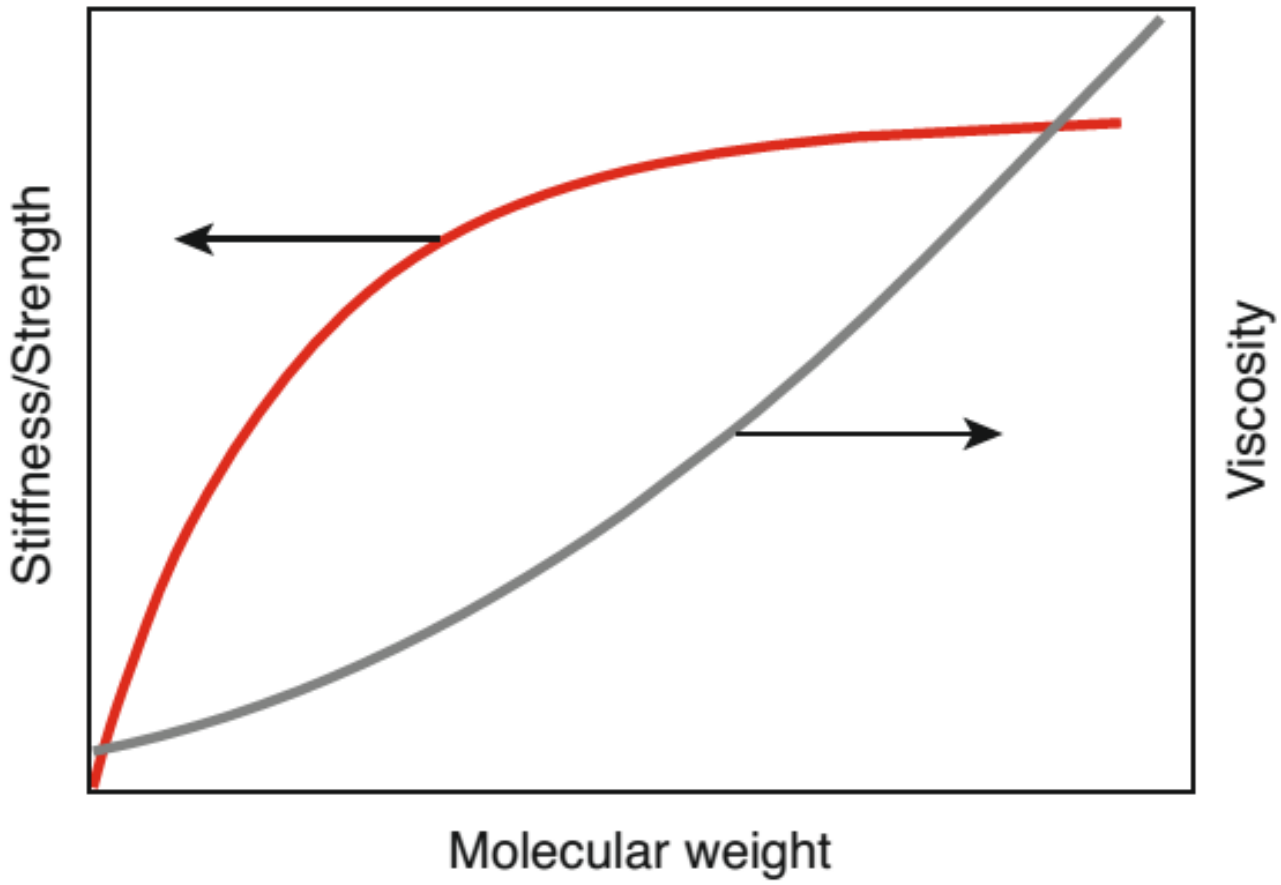


Figure 3.4 Influence of molecular weight on mechanical properties

میانگین عددی جرم مولکولی

- برای یک تابع توزیع وزنی ، میانگین عددی جرم مولکولی، میانگین وزنی جرم مولکولی و میانگین ویسکوزیته تعریف می شود.
- میانگین عددی ممان اول و میانگین ممان دوم تابع توزیع وزنی است.
- میانگین عددی جرم مولکولی:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

mi: وزن
Mi:وزن مولکولی
ni:تعداد مولکول با i واحد تکرار

میانگین وزنی و ویسکوزیته جرم مولکولی

$$\bar{M}_W = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

$$\bar{M}_V = \left(\frac{\sum m_i M_i^{\alpha+1}}{\sum m_i} \right)^{1/\alpha}$$

- برای پلیمرهای تک توزیعه (دارای زنجیره های مولکولی با جرم یکسان (monodispersed)) با طول یکسان می توان نوشت:

$$\bar{M}_w = \bar{M}_n = \bar{M}_v$$

- برای پلیمرهای چند توزیعه (دارای زنجیره های مولکولی با جرم متفاوت (polydispersed)) داریم:

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

- شاخص چند توزیعه به صورت زیر تعریف می شود:

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

- درجه پلیمریزاسیون ماده پلیمری به صورت زیر تعریف می شود:

$$n = \frac{M_n}{M_o}$$

مثال : یک رزین پلی‌اتیلن $-[CH2-CH2]-$ از زنجیره‌های زیر ساخته شده است.

N_A 200 g-mol M_A 20,000 g/g-mol
N_B 400 g-mol M_B 15,000 g/g-mol
N_C 100 g-mol M_C 10,000 g/g-mol
N_D 500 g-mol M_D 50,000 g/g-mol

الف) میانگین عددی وزن مولکولی (M_n) رزین پلی‌اتیلن را تعین کنید.

ب) میانگین وزنی وزن مولکولی (M_w) رزین پلی‌اتیلن را تعین کنید.

حل:

زنجیره‌ها	N_i	M_i	N	$n_i = \frac{N_i}{N}$	N_iM_i
A	۲۰۰	۲۰۰۰۰	۱۲۰۰	۰.۱۶۶۷	۴۰۰۰۰۰۰
B	۴۰۰	۱۵۰۰۰	۱۲۰۰	۰.۳۳۳۳	۶۰۰۰۰۰۰
C	۱۰۰	۱۰۰۰۰	۱۲۰۰	۰.۰۸۳۳	۱۰۰۰۰۰۰
D	۵۰۰	۵۰۰۰۰	۱۲۰۰	۰.۴۱۶۰	۲۵۰۰۰۰۰۰

$\sum(\mathbf{NiMi}) =$ ۳۶۰۰۰۰۰۰

$$\bar{M}_n = \sum \frac{(N_i M_i)}{\sum N_i} = \sum (n_i M_i)$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum(\mathrm{NiMi})}{N} = \frac{36000000}{1200} = 30000 \quad {}^{g}/_{g-mol}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum(\mathrm{NiMi}^2)}{\sum(\mathrm{NiMi})} = 3.97 \times 10^4$$

$$I_D = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.32$$

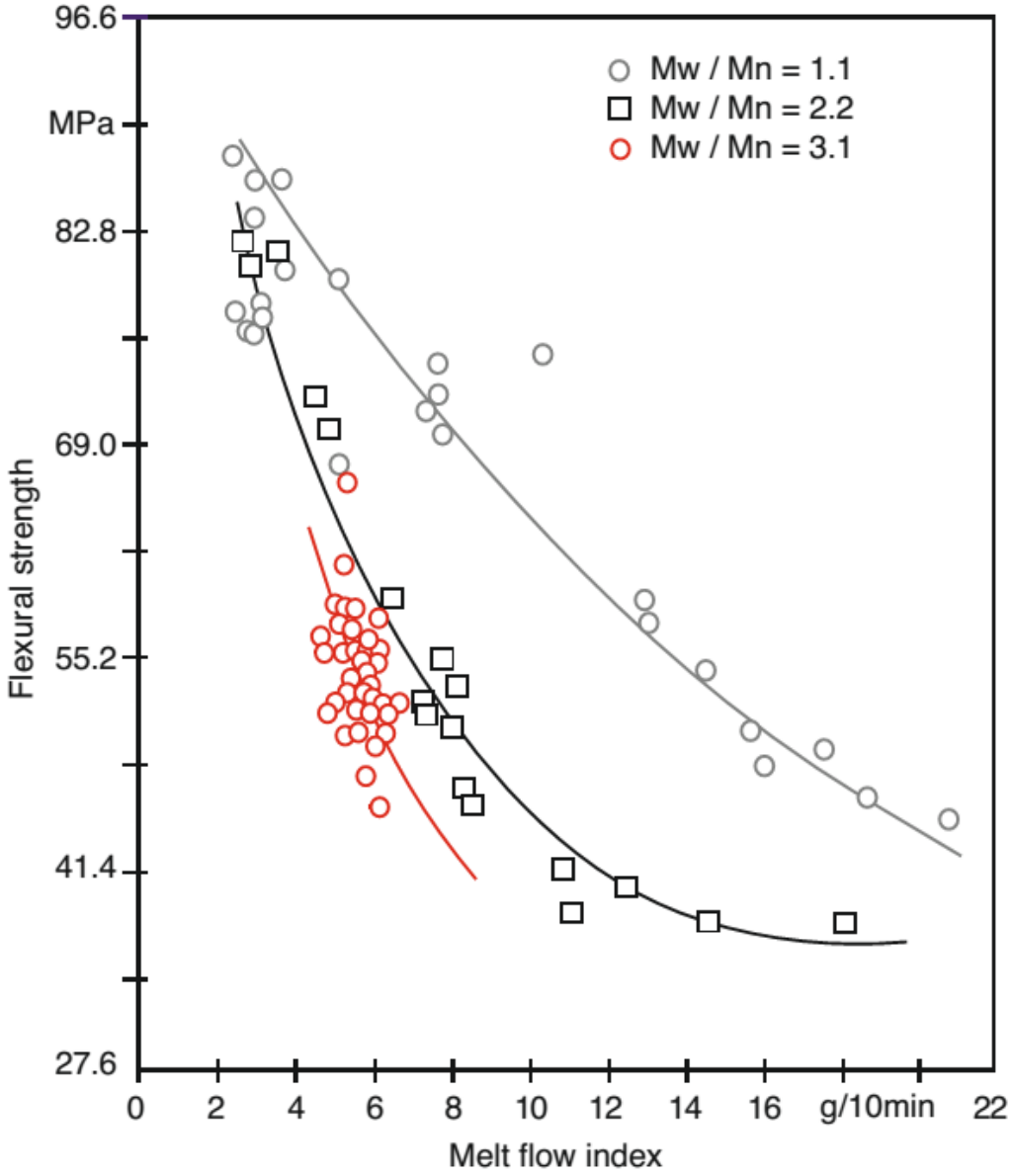
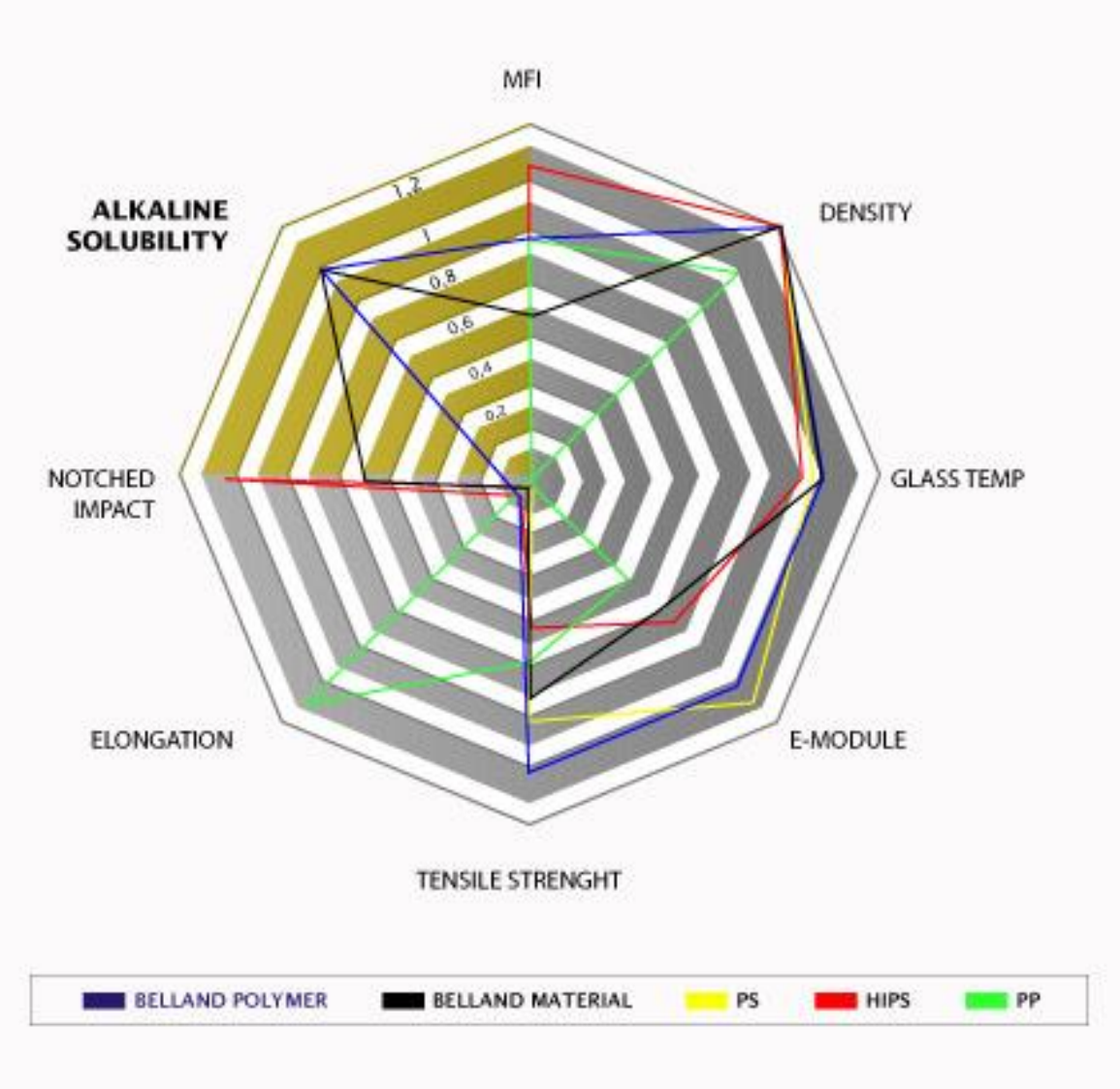


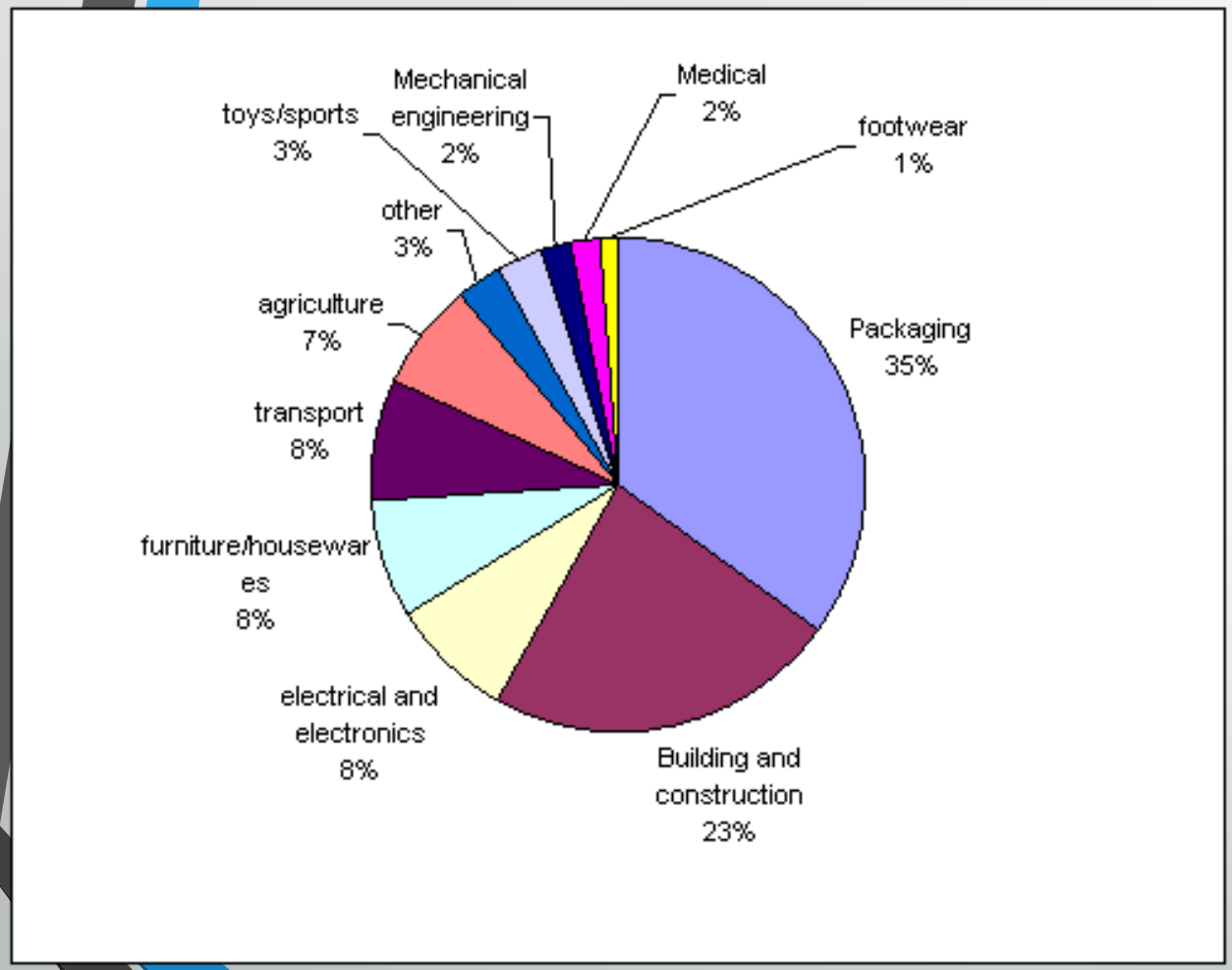
Figure 3.8 Effect of molecular weight on the strength-melt flow index interrelationship of polystyrene for three polydispersity indices

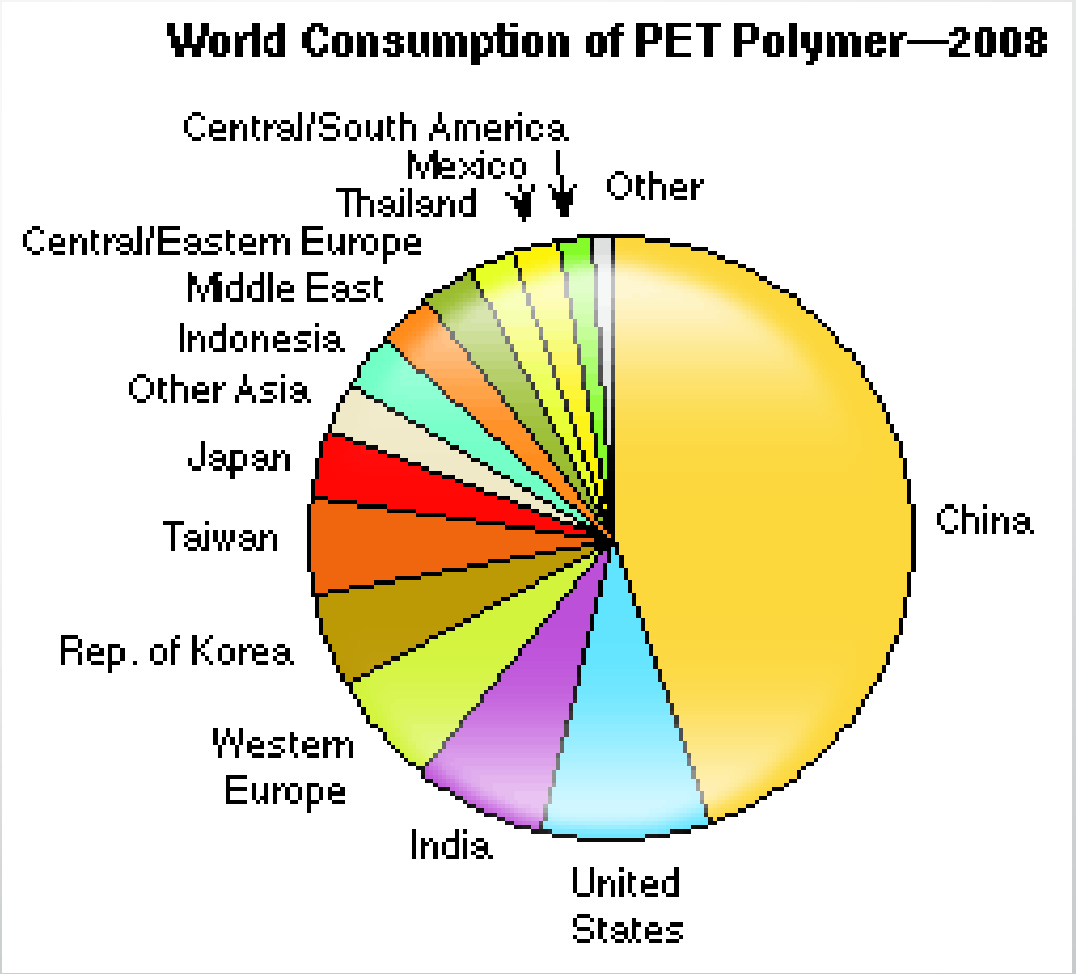
کاربرد پلیمرها



- حوزه پلاستیک یکی از صنایع به سرعت در حال رشد است. علاقه به پلاستیکها به خصوص پلاستیکهای مهندسی به دلیل قابلیت ساخت آنها، قابلیت بازیافت، خواص مکانیکی، و هزینه پایین آنها در مقایسه با بسیاری از آلیاژها و سرامیکها است.

کاربرد پلیمرها





کاربرد پلیمرها

A quick look at the world consumption of polymers from 2006 to 2016

World Consumption – Polymers
(Thousand metric tonnes)

Market sector	2006	2016	2006–2016 CAGR, %
Food	42,025	71,774	5.5%
Textiles	32,176	51,630	4.8%
Furniture	13,687	22,993	5.3%
Printing	780	1,220	4.6%
Plastic products	43,500	78,361	6.1%
Fabricated metals	1,519	2,259	4.0%
Machinery	2,397	3,658	4.3%
Electrical/electronic	13,810	25,499	6.3%
Other transportation	9,330	16,181	5.7%
Vehicles & parts	10,746	15,625	3.8%
Other equipment	3,852	6,334	5.1%
Other manufacturing	21,238	33,569	4.7%
Construction	45,886	72,919	4.7%
Total	240,947	402,022	5.3%

Net trade – 2016 (kmt)

Canada	697
US	(4,231)
Mexico	(2,886)
Brazil	553
Argentina	(1,301)
Other South & Central America	(4,412)
Western Europe	(406)
Russia	1,439
Other Central & Eastern Europe	(2,375)
China	(15,588)
India	1,148
Japan	155
South Korea	5,278
Taiwan	3,679
Thailand	1,030
Australia New Zealand	(1,302)
Other Asia Pacific	(3,534)
Middle East	25,251
Africa	(3,125)

نامگذاری پلیمرها

1. **نامگذاری بر اساس مونومر:**

مانند پلی (وینیل کلراید) PVC که از مونومر وینیل کلراید ساخته شده است.

Poly-X

If " X " is a single word the name of polymer is written out directly , ex. polystyrene $-CH_2-CH(Ph)-$

If " X " consists of two or more words parentheses should be used ex , poly (vinyl acetate) $-CH_2-CH(OCOCH_3)-$

2. **بر اساس ساختار پلیمر:** مرسوم ترین روش برای پلیمرهای متراکم است که به جای یک مونومر دارای چند گروه تابعی متفاوت هستند.

نامگذاری پلیمرها

PC = Polycarbonat
PPE = Polyphenylether
SMA = Styrol-Maleinsäureanhydrid
ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol
PMMA = Polymethylmethacrylat
PS = Polystyrol
SAN = Styrol-Acrylnitril-Copolymere
PVC = Polyvinylchlorid
PET = Polyethylenterephthalat (PETP)
PBT = Polybutylenterephthalat (PBTP)
PA = Polyamid
POM = Polyoxymethylen
RF-PP = Resorcin-Formaldehyd-Polypropylen
PE-UHMW = Polyethylen-ultra high molecular weight
PP = Polypropylen
PE-HD = Polyethylen hoher Dichte (High Density)
PE-LD = Polyethylen niedriger Dichte (Low Density)

طبقه بندی پلیمرها

انواع روشهای طبقه بندی پلیمرها

- بر اساس منشاء
- بر اساس ترکیب مونومر
- براساس ساختار زنجیره
- بر اساس رفتار حرارتی
- بر اساس کاربرد

طبقه بندی بر اساس منشاء

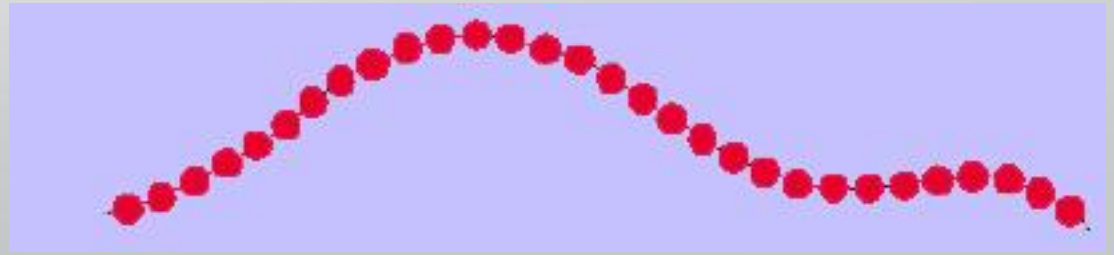
- پلیمرهای آلی مصنوعی
- پلیمرهای زیستی: (proteins, polypeptides, polynucleotide, polysaccharides, natural rubber)
- پلیمرهای نیمه مصنوعی:
- پلیمرهای غیر آلی: (siloxanes, silanes, phosphazenes)

طبقه بندی بر اساس ترکیب مونومر

- همو پلیمرها (Homopolymers)
- کوپلیمرها (Copolymers)
  - بلوک Block
  - شاخه ای Graft
  - متناوب Alternating
  - تصادفی یا آماری Statistical

هموپلیمرها: شامل تنها یک نوع واحد تکرار (A) هستند.

AAAAAAAAAAAAAAA



- **کوپلیمرها:**

شامل دو یا چند واحد تکرار هستند (A-B).

انواع کوپلیمرها عبارتند از:

- **کوپلیمرهای تصادفی:** واحدهای تکرار بصورت تصادفی توزیع شده اند.

ABAABABBBAABAABB

- **کوپلیمر متناوب:** واحدهای تکرار یکی درمیان قرار گرفته اند.

ABABABABABABABAB

- **کوپلیمر بلوکی:**

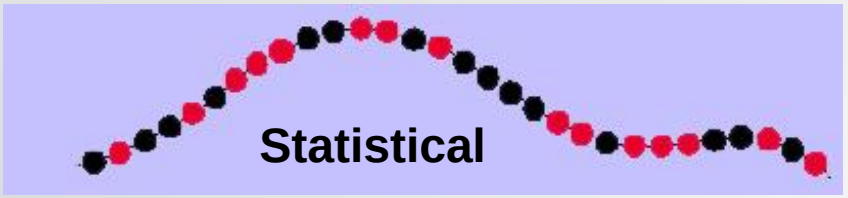
AAAAAAAAABBBBBBBBB

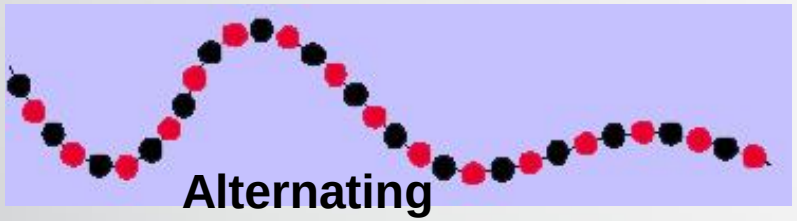
- **کوپلیمر شاخه ای:** شامل زنجیره هایی از یک نوع مونومر با شاخه های از مونومر دیگر

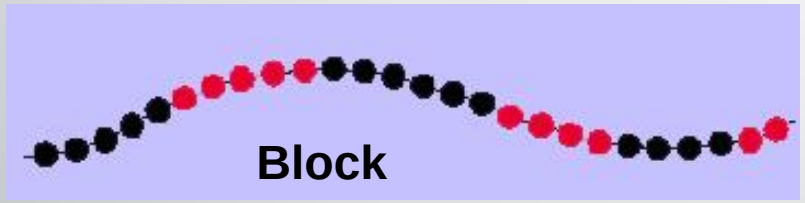
AAAAAAAAAAAAAAAAA

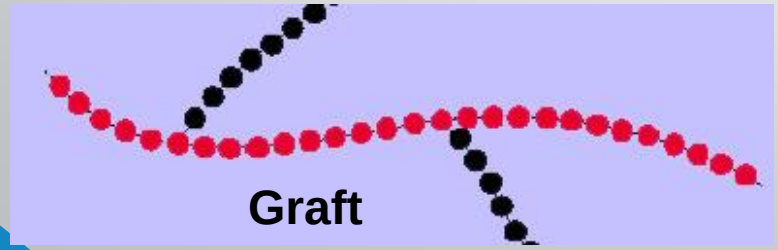
B B B

B B B



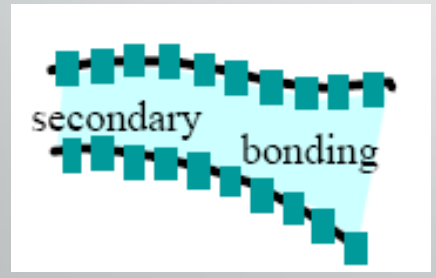




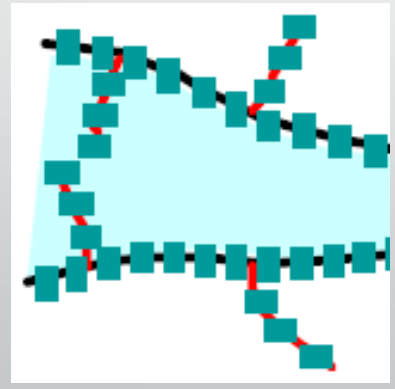


طبقه بندی بر اساس ساختار زنجیره

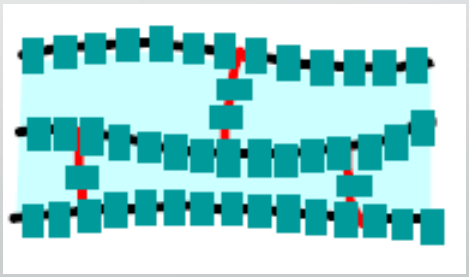
- **زنجیره های خطی:** پلیمر شامل یک زنجیره پیوسته از واحدهای تکرار است.
- **زنجیره های شاخه دار:** پلیمر شامل زنجیره های جانبی از واحدهای تکرار بوده که به زنجیره اصلی متصل است.
- **پلیمرها با پیوند عرضی:** زنجیرههای پلیمری توسط مولکولهایی به هم متصل می شوند.
- **پلیمرهای شبکه ای:** پلیمری با اتصالات عرضی که تعداد اتصالات بین زنجیره ها خیلی زیاد است.



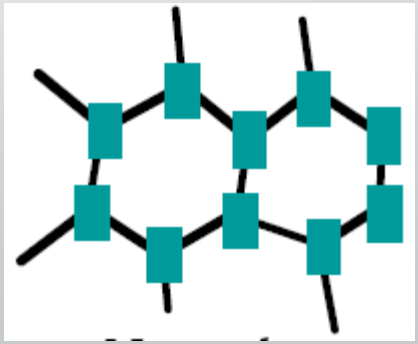
Linear



Branched



Cross-linked



Network

طبقه بندی بر اساس رفتار حرارتی پلیمر

بر اساس رفتار حرارتی، پلیمرها به دو دسته تقسیم می شوند:

- گرمانرم ها (Thermoplastics)
- گرما سخت ها (Thermosets)

الف) گرمانرمها:

پلاستیکهای گرمانرم پس تحت تاثیر گرما نرم شده و پس از سرد شدن منجمد می شوند. برای تهیه محصول از این مواد نیاز به دما و فشار همزمان است. از منظر مولکولی، وقتی دما افزایش می یابد نیروهای ثانویه بین مولکولها از بین رفته و زنجیره های مولکولی مجاور تحت تنش اعمالی نسبت به همدیگر حرکت می کنند. بیشتر پلیمرهای خطی و پلیمرهای شاخه دار جزء این دسته هستند. پلیمرهای گرمانرم معمولا نرم و داکتیل هستند. از جمله گرمانرم های معروف عبارتند از: پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، PVC، نایلون و ...

گرمانرمها

- ترموپلاستيكها خود به دو دسته كالايي (Commodity Resins) و مهندسي (Engineering Resins) تقسيم مي‌شوند.
- معروفترين ترموپلاستيكهاي كالايي عبارتند از:

- High-density polyethylene (HDPE)

- Low-density polyethylene (LDPE)

- Polypropylene (PP)

- Polystyrene (PS)

- Polyvinyl chloride (PVC)

- بيش از 90% ترموپلاستيك مصرفي را شامل مي‌شوند.

گرمانرمها

- معروفترين ترموپلاستيکهاي مهندسي عبارتند از:

- Acetal

- Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)

- Nylon

- Polycarbonate (PC)

- اين مواد داراي خصوصيات برتري مانند خصوصيات مکانيکي بالاتر، مقاومت حرارتي بالاتر و استحکام ضربه بالاتر و البته قيمت بالاتر مي‌باشند.

طبقه بندی بر اساس رفتار حرارتی پلیمر

ب) گرماسخت ها:

پلیمرهای گرماسخت پس از گرما دیدن سخت شده و دیگر قابلیت نرم شدن را ندارند. بنابراین نمی توانند دوباره به شکل دیگری درآیند. پلیمرهای گرماسخت در حین سخت شدن بین زنجیره های مولکولی پیوندهای عرضی از نوع کوالانسی بوجود می آید. این پیوندهای عرضی از حرکت و چرخش زنجیره ها نسبت به هم جلوگیری می کند. افزایش زیاد دما باعث قطع پیوند و تخریب زنجیره های مولکولی می شود. پلیمرهای گرماسخت نسبت به گرمانرمها سخت تر و تردتر بوده و پایداری ابعادی بهتری دارند. معروفترین گرماسخت ها عبارتند از:

- **لاستیک های ولکانیزه شده**
- **اپوکسی ها**
- **فنول ها**
- **پلی استر**

- گرما سخت ها قابلیت بازیابی نداشته و در دماهای بالا نسبت به گرمانرم ها پایداری کمتری دارند و از نظر شیمیایی خنثی هستند.

مقایسه گرمانرم ها و گرماسخت ها

	گرمانرمها	گرماسختها
ریزساختار	- مولکولهای خطی یا شبکه‌ای - عدم وجود پیوند شیمیایی بین مولکولها	شبکه دارای پیوندهای جانبی به همراه پیوندهای شیمیایی بین مولکولها بعد از واکنش شیمیایی
عکس‌العمل در برابر حرارت	می‌توان بارها آنها را ذوب نمود (تغییر فاز فیزیکی)	بعد از ایجاد پیوندهای جانبی دیگر نمی‌توان آنها را ذوب نمود
خصوصیات عمومی	- استحکام به ضربه بالا - عمل‌آوری آسان - مناسب برای تولید شکلهای پیچیده	- استحکام مکانیکی بالاتر - پایداری ابعادی بالاتر - مقاومت در برابر حرارت و رطوبت بالاتر

آلياژها و تركيبات پليمري Polymer Alloys and Blends

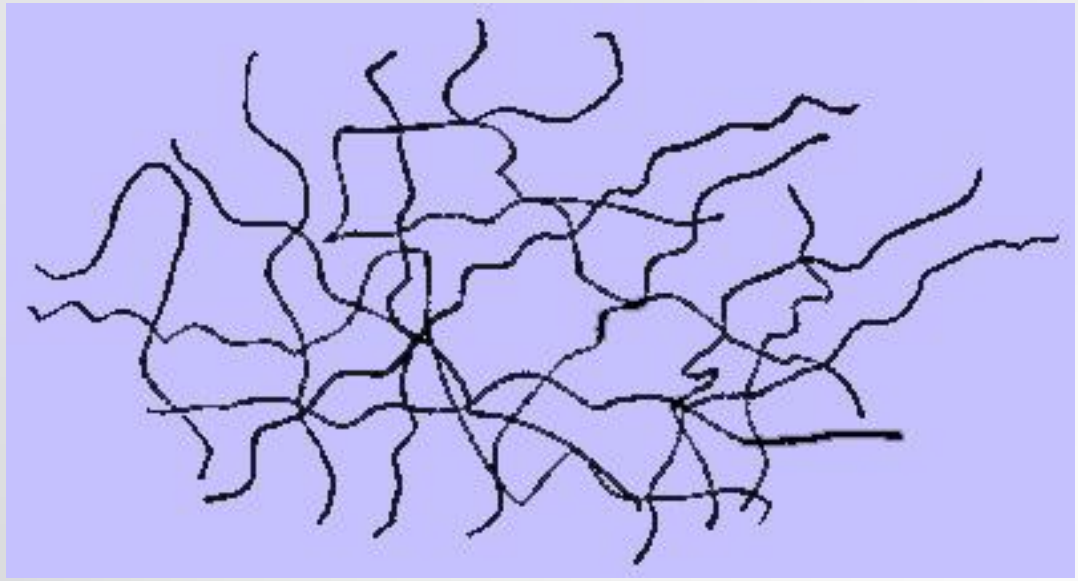
- آلياژها و تركيبات پليمري، مواد مخلوط شده از دو يا چند پليمر خالص مي‌باشند.
- هنگامي كه ماده جديد (تركيب چند پليمر) داراي يك نقطه نرم‌شدگي (شيشه‌اي) بوده و موجب بروز اثر جمع‌شوندگي (Synergistic effect) شود، بدين معني كه خصوصيات مخلوط، بهتر از هركدام از مواد پليمري به تنهايي باشد، به اين مخلوط اصطلاحا" آلياژ پليمري (Polymer Alloy) مي‌گويند.
- وقتي كه محصول جديد داراي چند نقطه شيشه‌اي شدن بوده و خصوصيات ماده جديد ميانگين خصوصيات پليمرهاي تركيب‌شده باشد، به اين مخلوط اصطلاحا" تركيب پليمري (Polymer Blend) مي‌گويند.
- يكي از موفق‌ترين و اقتصادي‌ترين تركيبات پليمري، ABS بوده كه خصوصيات مقاومت شيميايي، چقرمگي و صلبيت مواد تركيبي را با هم دارا مي‌باشد.

خواص فیزیکی اصلی پلیمرها

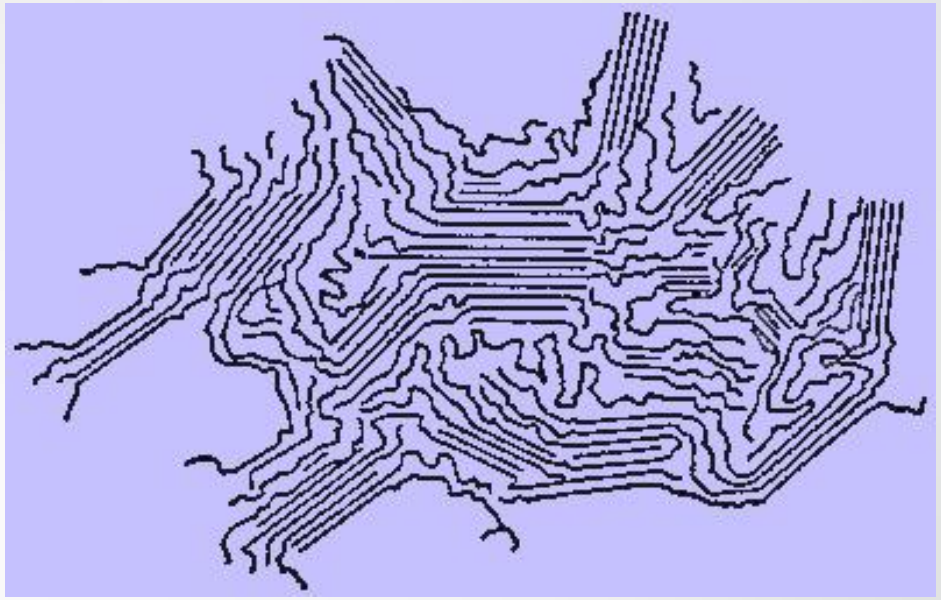
1. پیوندهای اولیه: پیوندهای کوالانسی بوده که اتمها را به یکدیگر متصل کرده و زنجیره ها را تشکیل می دهند.
2. پیوندهای ثانویه: پیوندهای غیرکوالانسی بوده که زنجیره ها را در کنار هم نگه می دارد.
3. پلیمرهای بلورین (Crystalline): پلیمرهای جامد با درجه بالایی از نظم ساختاری و صلبیت
4. پلیمرهای بی شکل (Amorphous): پلیمرهای جامد با نظم ساختاری بسیار کم
5. پلیمرهای نیمه بلورین (Semi-Crystalline): پلیمرهای جامدی که قسمتی از آنها منظم بوده و قسمتی بی شکل است.
6. دمای ذوب کریستالی (Tm): دمایی که پلیمرهای کریستالی ذوب می شوند.
7. دمای انتقال شیشه ای (Tg): دمایی است که یک پلیمر از حالت سخت به نرم تبدیل می شود و بالعکس.

خواص فیزیکی اصلی پلیمرها

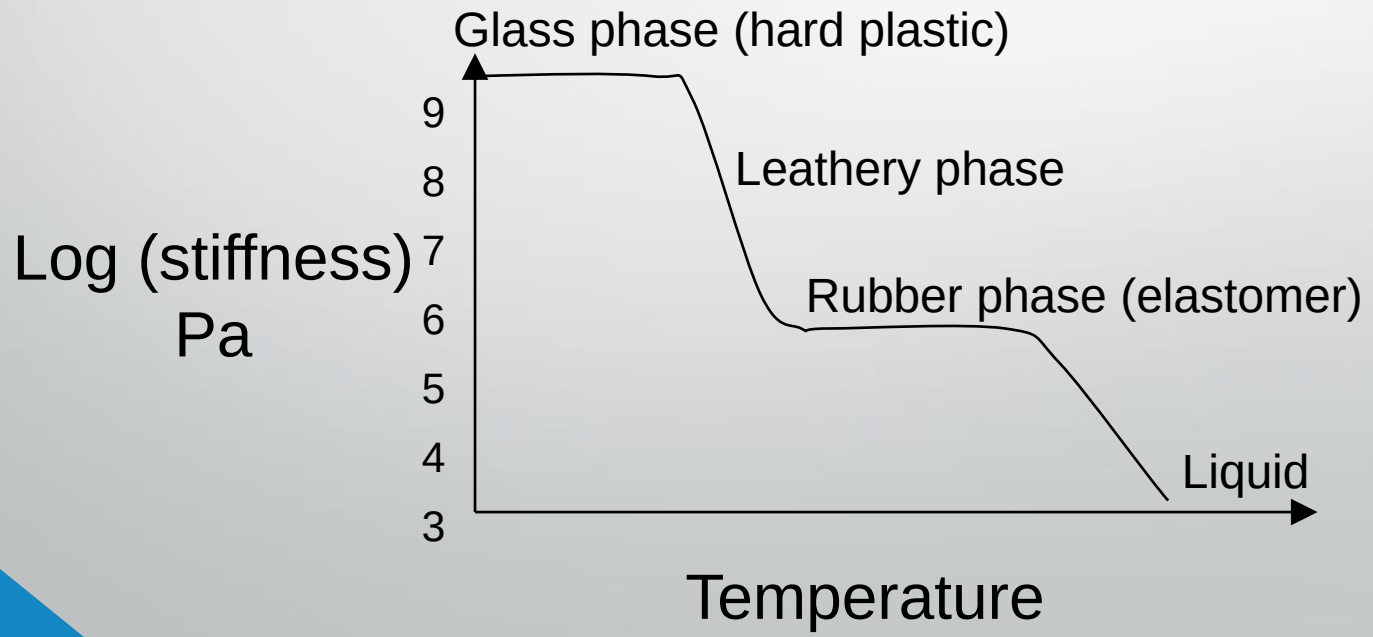
8. پلیمرهای کریستال مایع: پلیمرهایی که در حالت مایع نیز تا حدی دارای نظم ساختاری هستند.



Amorphous



Crystalline

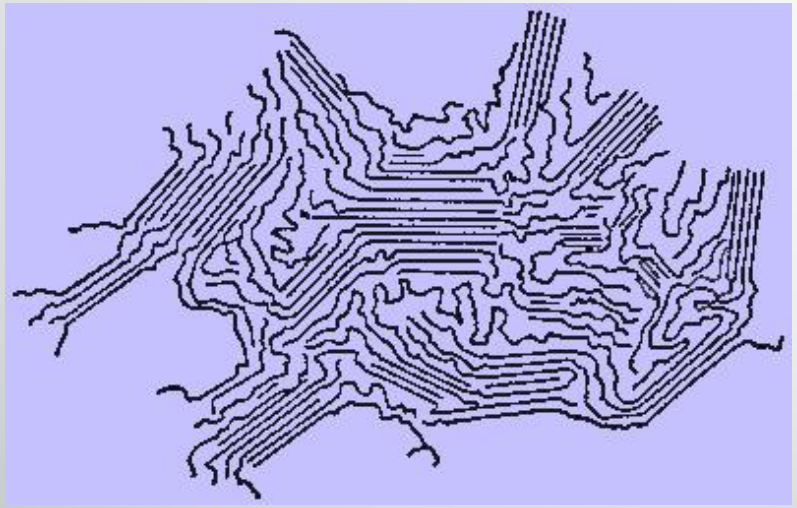


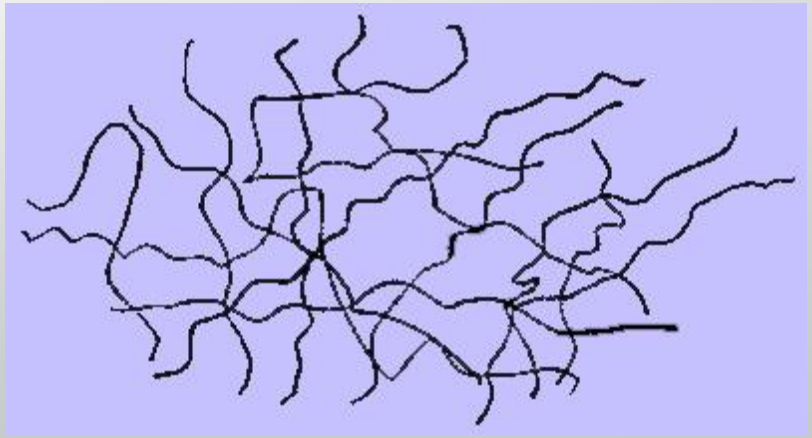
پلیمرها در حالت جامد

Semi-crystalline

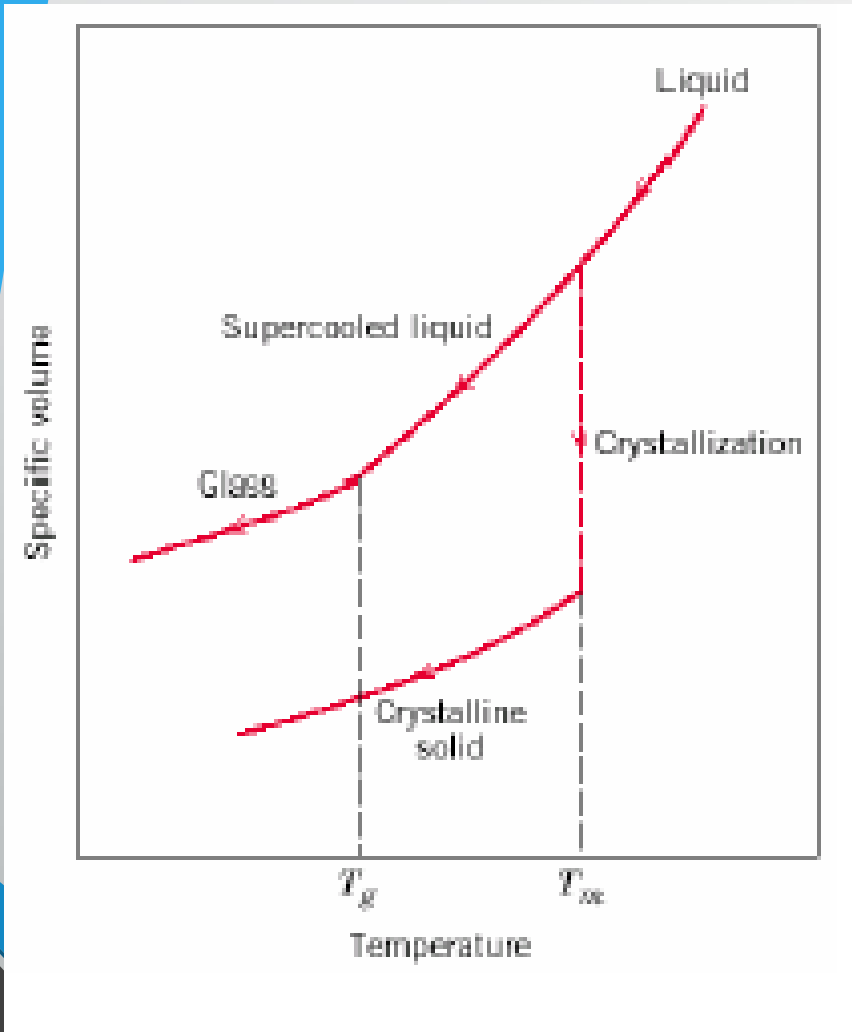
Amorphous

Glassy ⇌ Rubbery





دمای انتقال شیشه ای



- دمای انتقال شیشه ای، Tg، دمایی است که زیر آن پلاستیک ترد و شکننده می شود و بالاتر از آن نرم و انعطاف پذیر است.
- Tg در نگاه اول معیاری از استحکام پیوندهای ثانویه بین زنجیره های مولکولی است. هرچه استحکام پیوند قویتر باشد دمای انتقال شیشه ای بالاتر است.

Polyethylene Tg = 0°C;

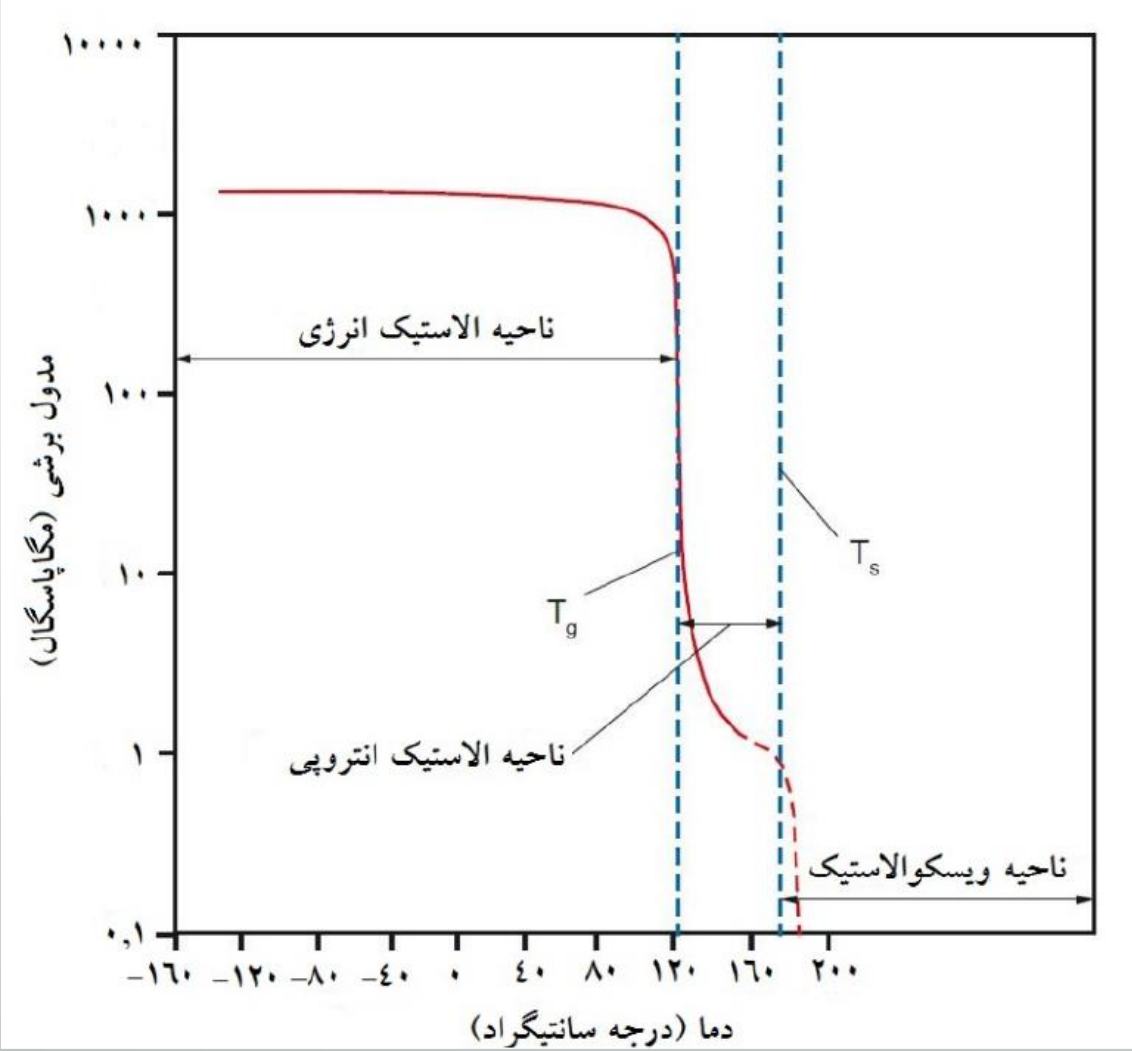
Polystyrene = 97 °C

PMMA (plexiglass) = 105 °C.

Since room temp. is < Tg for PMMA, it is brittle at room temp.

For rubber bands: Tg = - 73°C....

مدول برشی پلی استایرن به عنوان یک پلیمر بی شکل در دماهای مختلف



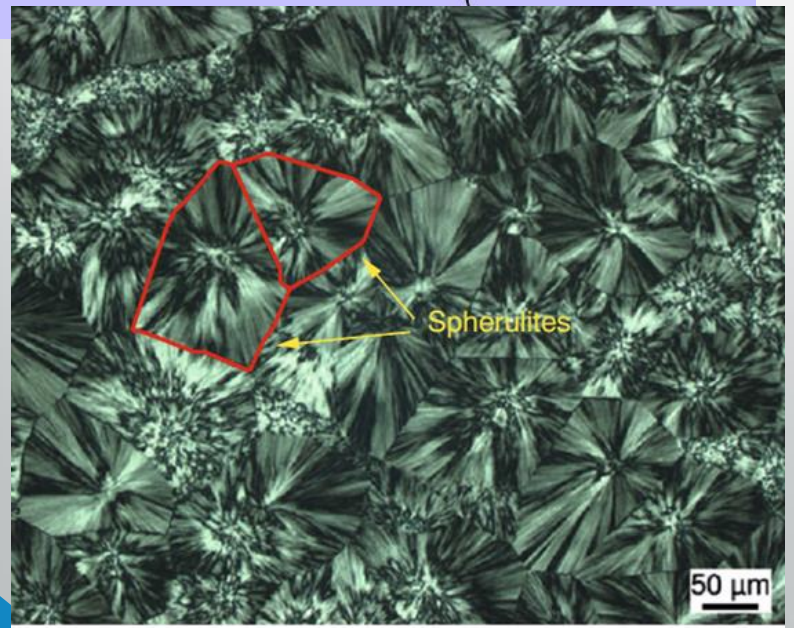
تبلور Crystallinity

- تبلور در پلیمرهای خطی: رسیدن به نظم خیلی بالایی از مونومرها

اثرات:

- افزایش چگالی
- افزایش سفتی (مدول)
- کاهش نفوذ پذیری
- افزایش مقاومت شیمیایی
- کاهش چقرمگی

پلیمرهای کریستالی (درمقابل پلیمرهای بی شکل)



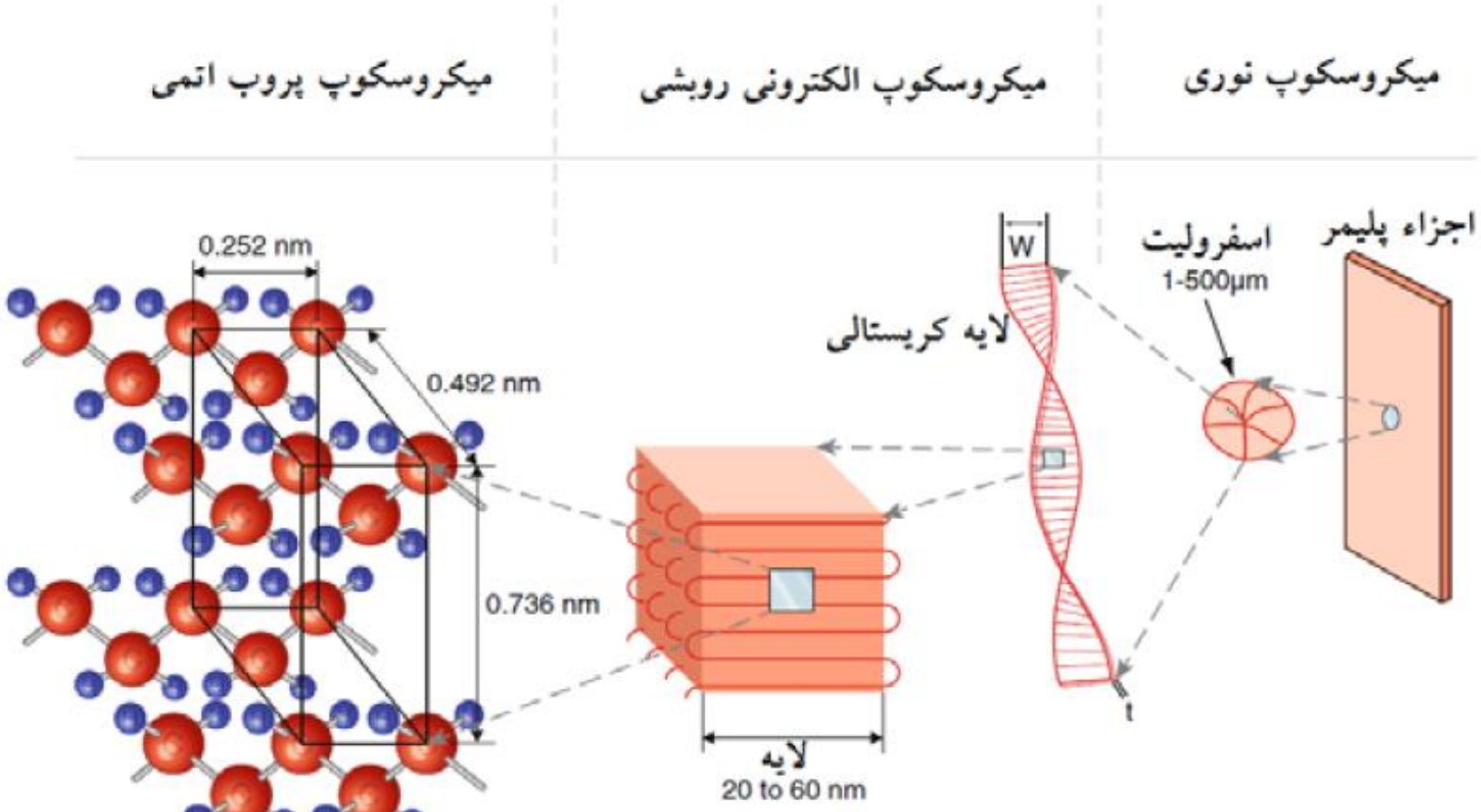
- **مستحکم تر و چقرمه تر:** به دلیل برهمکنش های قویتر
- **چگالی بیشتر، مقاومت به حلال بیشتر:** به دلیل مورفولوژی بسته تر
- **مات تر:** به دلیل پخش شدم نور توسط کریستال ها
- **انقباض بالاتر**

مورفولوژی پلیمرهای کریستالی:

- اسفرولیت (Spherulite): تجمعی از رشته های کوچک در الگوی شعاعی.

سلسله مراتب ساختاری در پلیمرهای بلوری

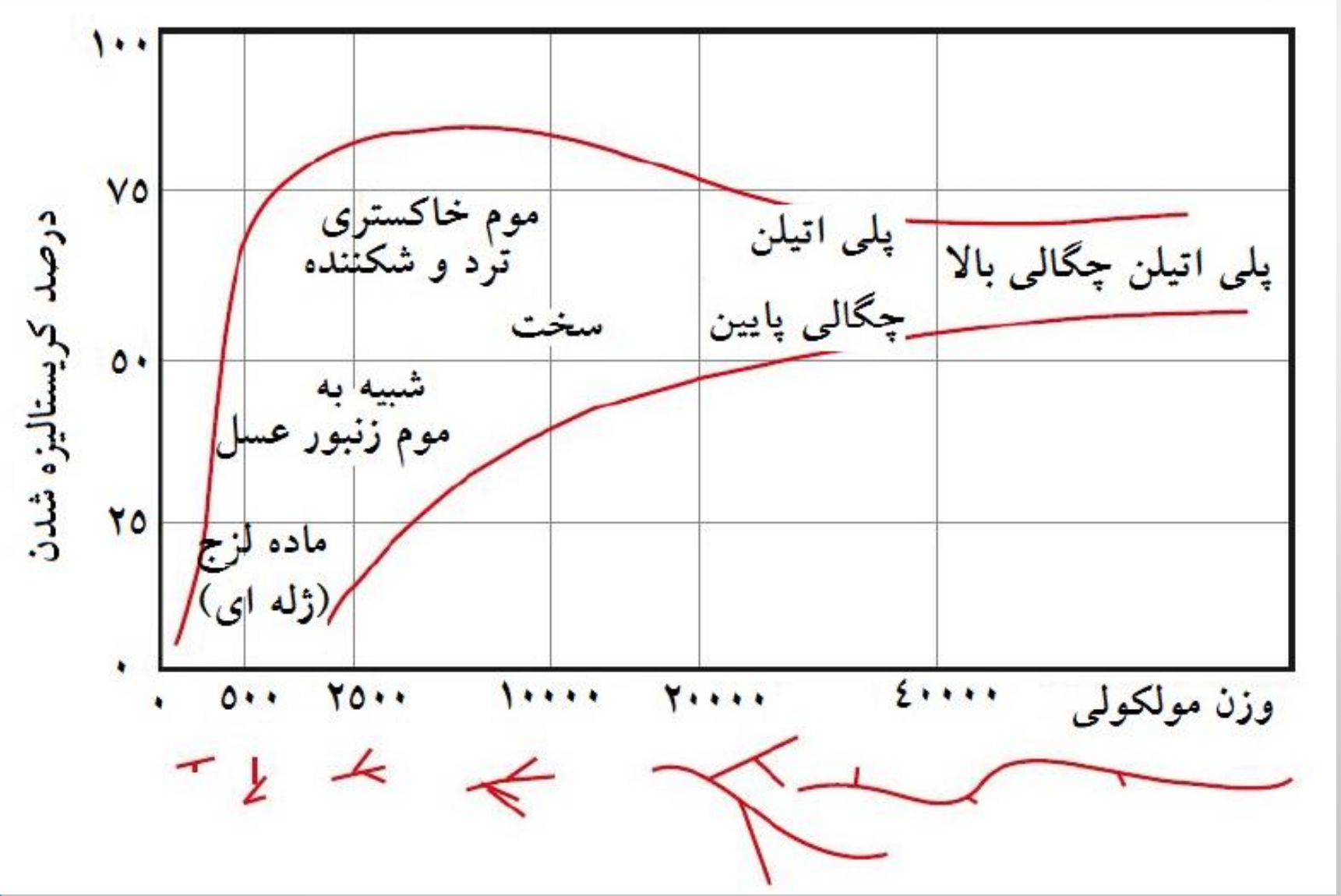
- سلول واحد (Unit Cell)
  - کوچکترین واحد تکرار
- لاملا (Lamella)
  - ضخامت
- اسفرولیت (Spherulite)
  - اندازه
- محصول متبلور



تاثیر میزان تبلور بر خواص پلی اتیلن

خواص	چگالی پایین	چگالی بالا
چگالی (gr/cm^3)	۰/۹۱-۰/۹۲۵	۰/۹۴۱-۰/۹۶۵
درصد تبلور (بلورینگی)	۴۲-۵۳	۶۴-۸۰
دمای مذاب (°C)	۱۱۰-۱۲۰	۱۳۰-۱۳۶
مدول کششی (MPa)	۱۷-۲۶	۴۱-۱۲۴
استحکام کششی (MPa)	۴/۱-۱۶	۲۱-۳۸

تاثیر وزن مولکولی بر میزان تبلور و رفتار پلی اتیلن



عوامل موثر بر میزان تبلور پلیمرها

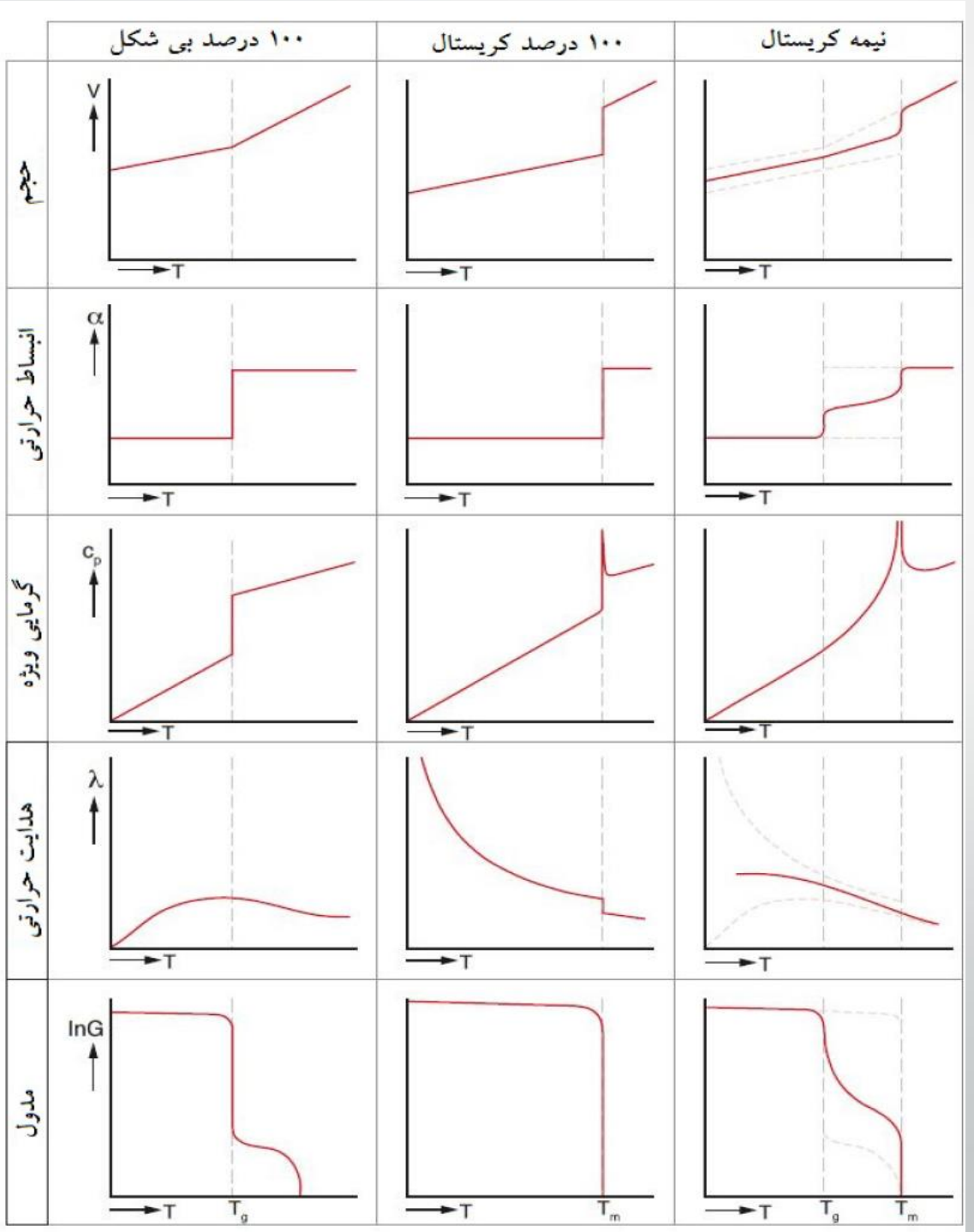
۱-پیچیدگی ساختار پلیمر: هرچه زنجیره‌های مولکولی پلیمر ساده‌تر باشد، یعنی شامل مولکول‌های حجیم یا شاخه‌های طویلی از گروه‌های اتمی مانند پلی‌اتیلن با چگالی پایین نباشد، کریستالیزه شدن آن آسان‌تر شکل می‌گیرد. اساساً وجود شاخه‌ها از تراکم چیده شدن زنجیره‌ها بر روی یکدیگر و کریستالیزه شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. بنابراین چگالی، سفتی و استحکام پلیمر را نیز کاهش می‌دهد. هرچه تعداد شاخه‌ها زیادتر باشد پلیمر ضعیف‌تر است. بدین علت است که استحکام پلی‌اتیلن با چگالی بالا که در حقیقت شاخه‌ای ندارد، بیش از استحکام پلی‌اتیلن با چگالی پایین است.

۲-سرعت سرد کردن: سرد کردن آرام که در آن زمان برای جهت‌گیری زنجیره‌ها بیشتر است، سبب تقویت فرآیند کریستالیزه شدن می‌شود.

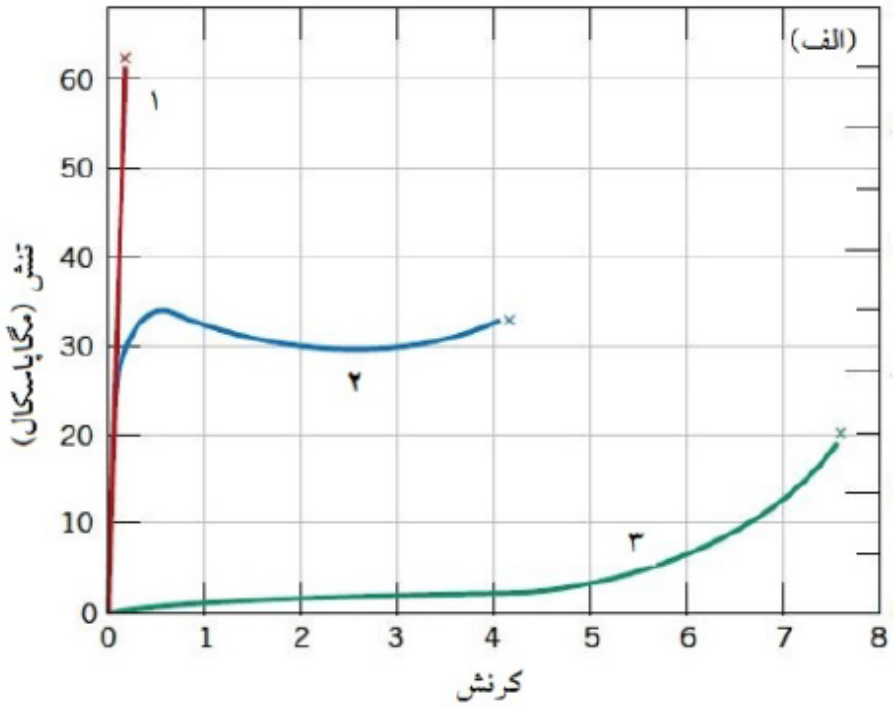
۳-آنیل کردن: حرارت دهی به پلیمر با ساختار بی‌شکل در زیر دمای ذوب فعالیت حرارتی پلیمر را برای جوانه‌زنی کریستال و رشد آن‌ها میسر می‌سازد.

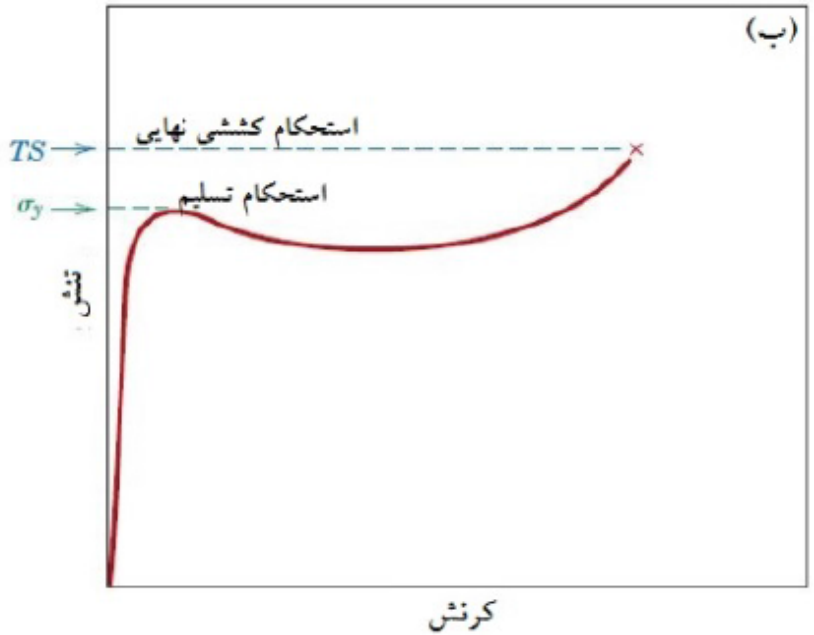
۴-درجه پلیمریزاسیون: پلیمرهایی که شامل زنجیره‌های طولانی هستند سخت‌تر متبلور (کریستالیزه) می‌شوند.

۵-تغییر شکل: تغییر شکل با سرعت‌پایین پلیمر در دمای بین نقطه ذوب و تبدیل شیشه‌ای می‌تواند با مستقیم کردن زنجیره‌ها کریستالیزه شدن را ترویج دهد، به‌طوری‌که زنجیره‌ها می‌توانند با هم حرکت کنند.


۱۰۰ درصد بی شکل
۱۰۰ درصد کریستال
نیمه کریستال
حجم
انبساط حرارتی
گرمایی ویژه
هدایت حرارتی
مدول
V
α
c_p
λ
lnG
T
T_g
T_m

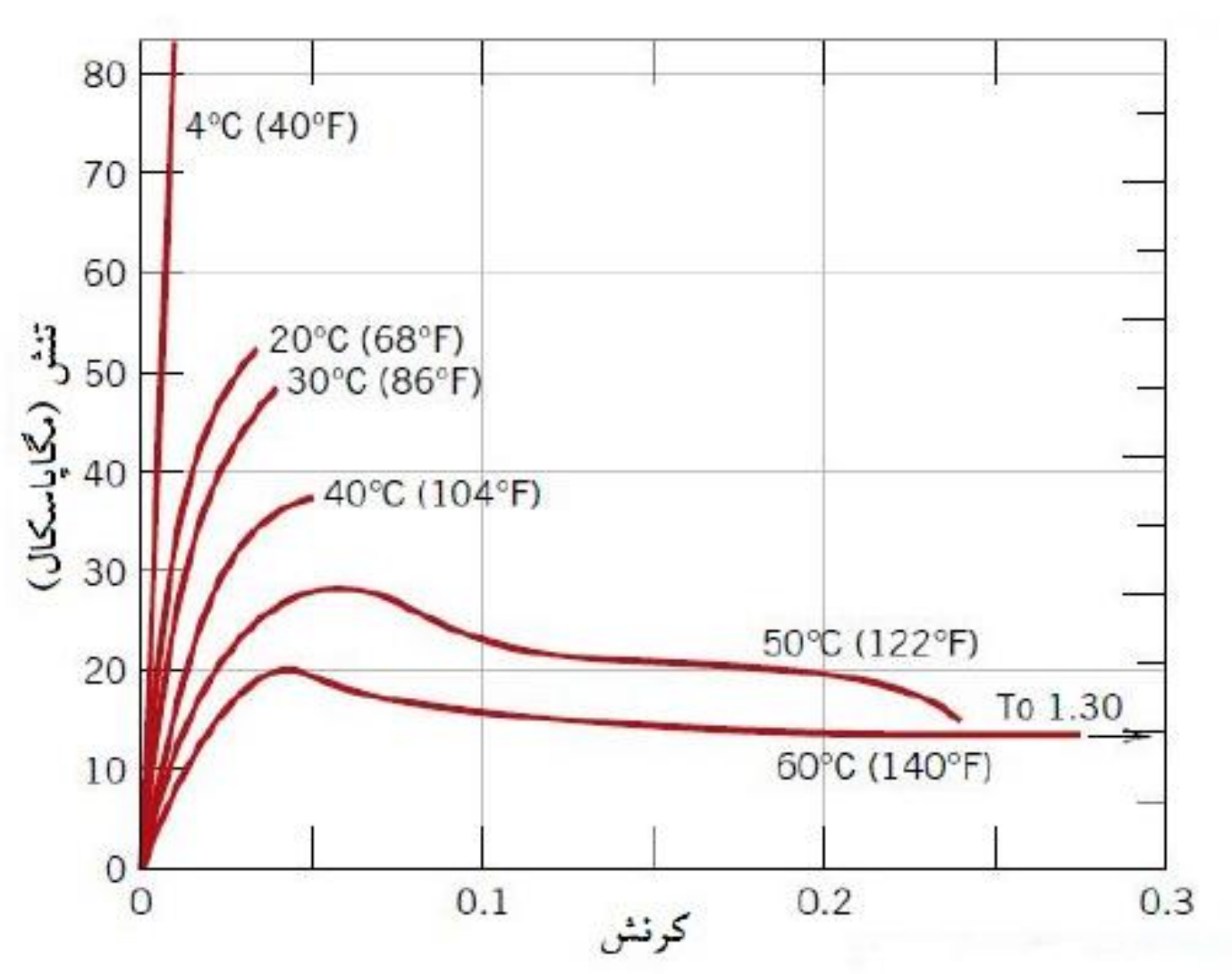
رفتار مکانیکی پلیمرها



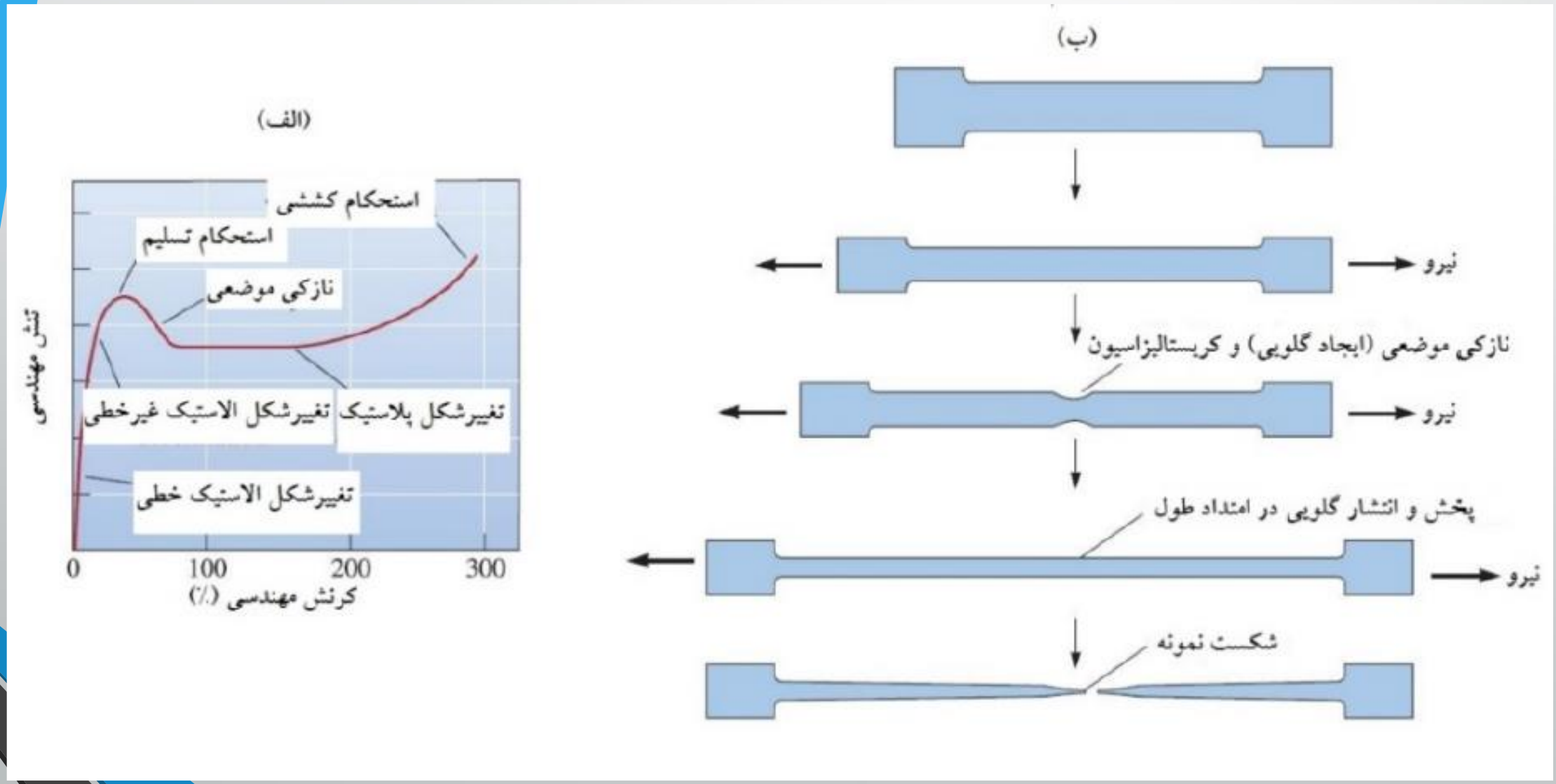


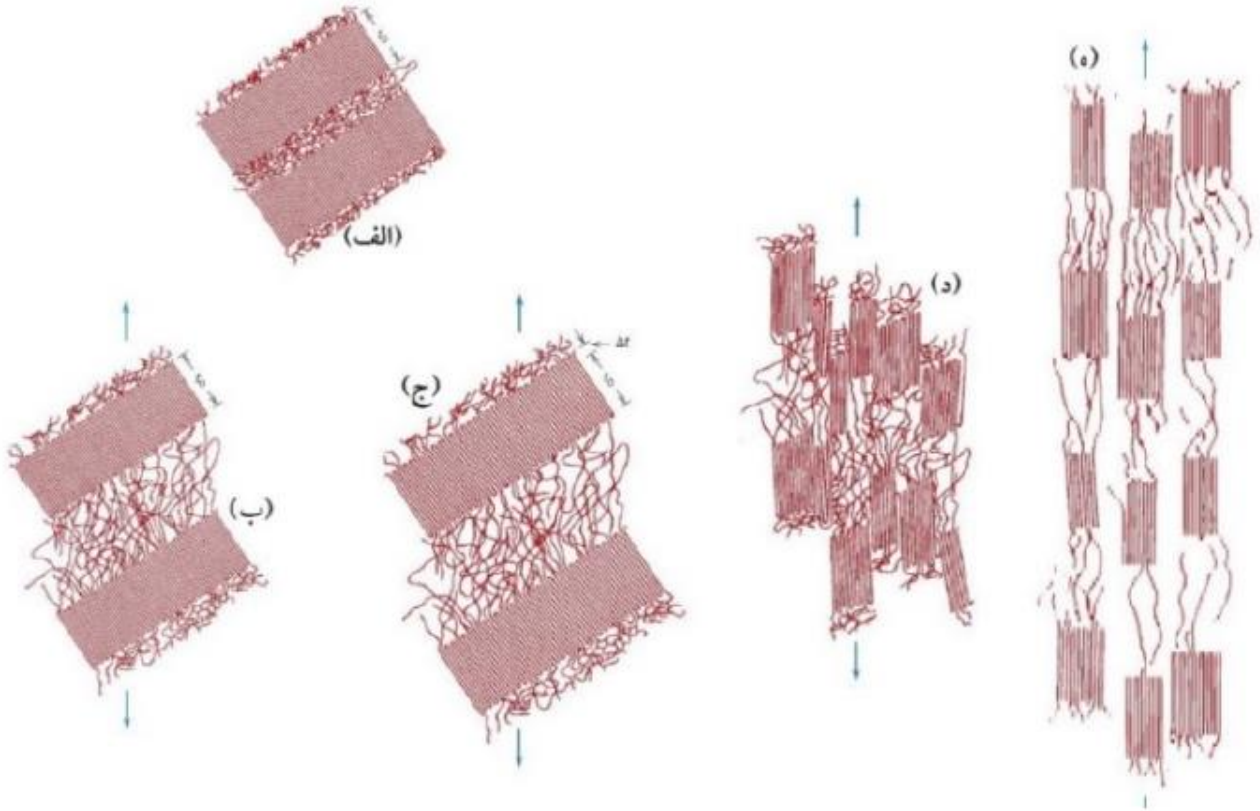
شکل ۱-۲۳: (الف) رفتار تنش-کرنش برای مواد ترد (۱)، پلاستیک (۲) و الاستیک بالا (لاستیک) (۳) و (ب) شماتیکی از منحنی تنش-کرنش برای یک پلیمر پلاستیک و نشان دادن استحکام‌های تسلیم و کششی [۸]

تاثیر دما بر رفتار مکانیکی PMMA به عنوان یک پلیمر بی شکل



رفتار مکانیکی پلی آمید به عنوان یک پلیمر نیکه بلورین





شکل ۱-۲۶: تغییرشکل یک پلیمر نیمه کریستالی که ساختار اصلی آن: (الف) شامل لایه‌های کریستالی که با گره زنجیره‌های بی‌شکل از یکدیگر مجزا می‌شوند، (ب) با اعمال تنش لایه‌ها لغزیده و گره زنجیره‌ها باز می‌شوند، (ج) تغییرشکل بیشتر زنجیرهای تا شده در لایه‌ها را کج کرده و گره زنجیرها را از هم بازتر می‌کند، (د) لایه‌ها به قطعات کوچک‌تری می‌شکنند و (ه) قطعات کریستالی کوچک‌تر به یک ردیف در امتداد معینی قرار می‌گیرند [۲].

مثال (۱-٦): یک گرید جدید از پلی‌اتیلن مقاوم به ضربه و انعطاف‌پذیر برای استفاده به‌عنوان فیلم نازک با چگالی بین ۰/۸۸ و ۰/۹۱۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب مورد نیاز است. چگالی پلی‌اتیلن بی‌شکل (آمورف) نیز در حدود ۰/۸۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. پلی‌اتیلن مورد نیاز جهت تولید این خواص را طراحی کنید.

حل

برای تولید خواص و چگالی مورد نیاز، کنترل درصد کریستالی پلی‌اتیلن موردنیازاست.

پلیمر	ساختار کریستالی	پارامترهای شبکه (نانومتر)
پلی‌اتیلن	اورتورومبیک (راست لوزی)	$a_0 = 0 \cdot 741 \quad b_0 = 0 \cdot 495 \quad c_0 = 0 \cdot 255$

- حتی در پلیمرهای کریستالی، همیشه ناحیه‌های نازکی بین لایه‌ها و هم‌چنین بین اسفرولیت‌ها وجود دارد، که ناحیه‌های انتقال بی‌شکل (آمورف) هستند. درصد وزنی ساختار که کریستالی است، توسط چگالی پلیمر و به کمک رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\%Crystalline = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

که در آن ρ چگالی پلیمر، ρ_a چگالی پلیمر بی‌شکل (آمورف) و ρ_c چگالی پلیمر کریستالی کامل است.

بنابراین:

$$\rho_c = \frac{(4\,C)\left(12\frac{g}{mol}\right) + (8\,H)\left(1\frac{g}{mol}\right)}{(7.41\times10^{-8}cm)(2.55\times10^{-8}cm)\left(6.022\times10^{23}\frac{atoms}{mol}\right)}$$
$$= 0\cdot9942\ {}^{g}/_{cm^3}$$

می‌دانید که $\rho_a = 0\cdot87\ {}^{g}/_{cm^3}$ و چگالی بین ۰/۸۸ و ۰/۹۱۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب است. پس:

$$\%\text{Crystalline} = \frac{(0\cdot9942)(0\cdot88-0\cdot87)}{(0\cdot88)(0\cdot9942-0\cdot87)}\times100 = 9\cdot2$$

$$\%\text{Crystalline} = \frac{(0\cdot9942)(0\cdot915-0\cdot87)}{(0\cdot915)(0\cdot9942-0\cdot87)}\times100 = 39\cdot4$$

بنابراین بایستی قادر به تولید پلی‌اتیلنی با درجه کریستالی در رنج بین ۹/۲ درصد و ۳۹/۴ درصد باشید.

مقایسه مواد بی شکل و نیمه کریستالی

	مواد بی‌شکل	مواد نیمه‌کریستالی
مواد معروف	ABS, PC, PS, PVC	Acetal, Nylon, PE, PP, PET, PBT
ریزساختار	جهت‌گیری تصادفی مولکولها هم در حالت مذاب و هم جامد	جهت‌گیری تصادفی مولکولها در حالت مذاب و حالت شبکه‌ای با چگالی بالا در حالت جامد
عکس‌العمل دربرابر حرارت	در یک محدوده حرارتی نرم می‌شوند. (یک نقطه ذوب مشخص ندارند)	دارای نقطه ذوب مشخص می‌باشند.
خصوصیات عمومی	- شفاف (معمولا") - مقاومت شیمیایی ضعیف - انقباض حجمی کم در قالبگیری - دارای استحکام پایین (معمولا") - ویسکوزیته مذاب بالا - ظرفیت گرمایی کم‌تر	- نیمه‌شفاف یا مات - مقاومت شیمیایی عالی - انقباض حجمی بالا در قالبگیری - استحکام بالا (معمولا") - ویسکوزیته مذاب پایین (معمولا") - ظرفیت گرمایی بالا (حرارت لازم برای کریستالی شدن)

قابلیت اشتعال

- اکثر مواد پلیمری قابل اشتعال هستند. عاملی که برای توصیف اشتعال پذیزی پلیمرها استفاده می شود شاخص حد اکسیژن (LOI) است که به شاخص اکسیژن بحرانی نیز معروف است.
- این مقدار حداقل درصد حجمی غلظت اکسیژن، ترکیب شده با نیتروژن، مورد نیاز برای محافظت از سوختن پلیمر را تحت آزمایش تعریف می کند که بر اساس استاندارد ASTM D 2863 است.
- از آنجایی که هوا دارای 21% حجمی اکسیژن است، تنها پلیمرهایی با LOI بزرگتر از 0.21 خود خاموش کن هستند.
- در عمل LOIبزرگتر از 0.27 به عنوان حد خود خاموش شوندگی درنظر گرفته می شود.

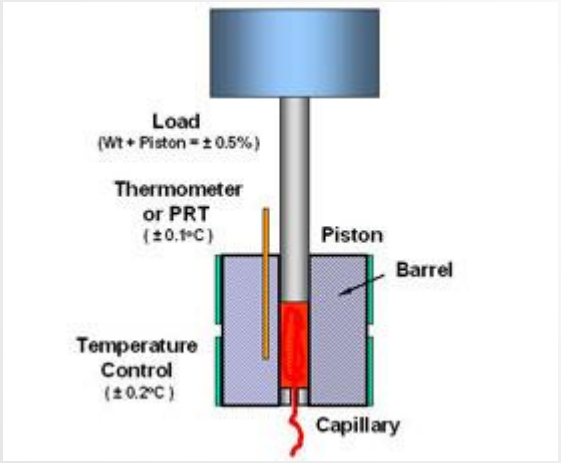
قابلیت اشتعال

Table 3.5 LOI Values for Selected Polymers

Polymer	LOI
Polyformaldehyde	0.15
Polyethylene oxide	0.15
Polymethyl methacrylate	0.17
Polyacrylonitrile	0.18
Polyethylene	0.18
Polypropylene	0.18
Polyisoprene	0.185
Polybutadiene	0.185
Polystyrene	0.185
Cellulose	0.19
Polyethylene terephthalate	0.21
Polyvinyl alcohol	0.22
Polyamide 66	0.23
Epoxy	0.23
Polycarbonate	0.27
Aramid fibers	0.285
Polyphenylene oxide	0.29
Polysulfone	0.30
Phenolic resins	0.35
Polychloroprene	0.40
Polyvinyl chloride	0.42
Polyvinylidene fluoride	0.44
Polyvinylidene chloride	0.60
Carbon	0.60
Polytetrafluoroethylene	0.95

شاخص جریان مذاب Melt Flow Index (MFI)

- برای شناسایی خواص پلیمرها، آزمایش های گوناگونی در آزمایشگاههای معتبر انجام میگردد که بعضا بسیاری از این آزمایشات وقت گیر و دارای هزینه های زیادی می باشد. اما در صنعت بعلت لزوم شناسایی سریعتر خواص فرایندی پلیمرها از شاخص MFI (mold flow index) استفاده میگردد. این شاخص بنوعی نشان دهنده بزرگی دانسیته مولکول پلیمری و درنهایت روانی مذاب پلیمری در شرایط آزمایشگاهی می باشد.
- شاخص جریان مذاب اندازه گیری سهولت جریان مذاب یک پلیمر گرمانرم است. این پارامتر بر حسب جرمی از پلیمر بر حسب گرم که در مدت زمان ۱۰ دقیقه از طریق یک لوله موبین با قطر مشخص و طول مشخص تحت یک نیروی معین که بصورت وزنی برای یک دمای معین اندازه گیری می شود،تعریف می گردد. برای مثال MFIنوعی از HDPEبدین صورت نوشته می شود:
- MFI ۱۹۰/۲۱,۶ =ISO 1133که واحد آن gr/10 minاست. این مطلب نشان می دهد که MFI این پلیمر تحت شرایط دمایی ۱۹۰ درجه سانتیگراد و وزنه ۲۱,۶ kgقرار گرفته است و مقدار خروجی آن بر حسب گرم در ۱۰ دقیقه اندازه گیری شده است.
- استانداردهای مورد استفاده برای اندازه گیری MFI ASTM D1238و ISO 1133هستند. اساس کار بدین صورت است که نمونه در یک استوانه تحت دما و نیرویی که از طرف وزنه بالای آن اعمال می شود، قرار می گیرد. تحت این شرایط مذاب آن شروع به خروج از منفذ تعبیه شده در پایین آن می کند. مقدار خروجی آن در زمانهای معین توسط کاتر خودکاری برش خورده و در نهایت همه بریده ها بصورت تکی وزن و وزن میانگین اندازه گیری می شود. طبق فرمولی مقدار MFIجسم تعیین می گردد.


Load
(Wt + Piston = ± 0.5%)
Thermometer
or PRT
(± 0.1°C)
Piston
Barrel
Temperature
Control
(± 0.2°C)
Capillary

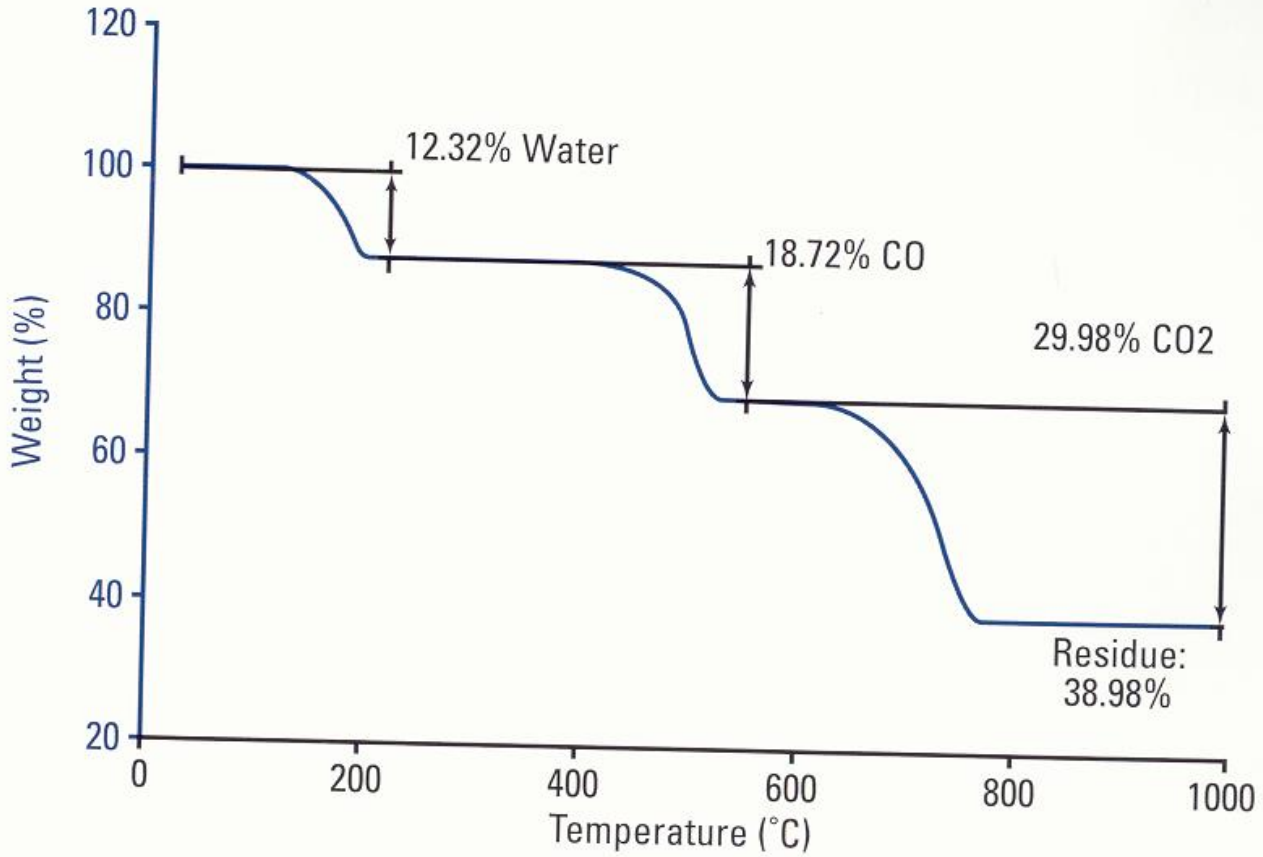
آزمونهای حرارتی پلیمرها

- آنالیز مانیکی حرارتی Thermal mechanical Analysis (TMA)
  - ضریب انبساط حرارتی
- آنالیز دینامیکی Dynamic mechanical Analysis (DMA)
  - خواص ویسکوالاستیک
- کالریمتری روبشی تفاضلی Differential scanning calorimetry (DSC)
  - شار حرارتی در طول استحاله ها (گذارها)
- آنالیز وزنی حرارتی Thermal gravimetric analysis (TGA)
  - کاهش وزن در طول تخریب
  - **Derivative Thermogravimetric Analysis (DTG)**
- آنالیز حرارتی تفاضلی Differential thermal analysis (DTA)
  - گرمای گذارها

اصول اساسی

- نمونه در نرخ ثابت گرم می شود.
- خواص ماده اندازه گیری می شود.
  - وزن TGA
  - اندازه TMA
  - شار گرما DSC
  - ذما DTA

TGA

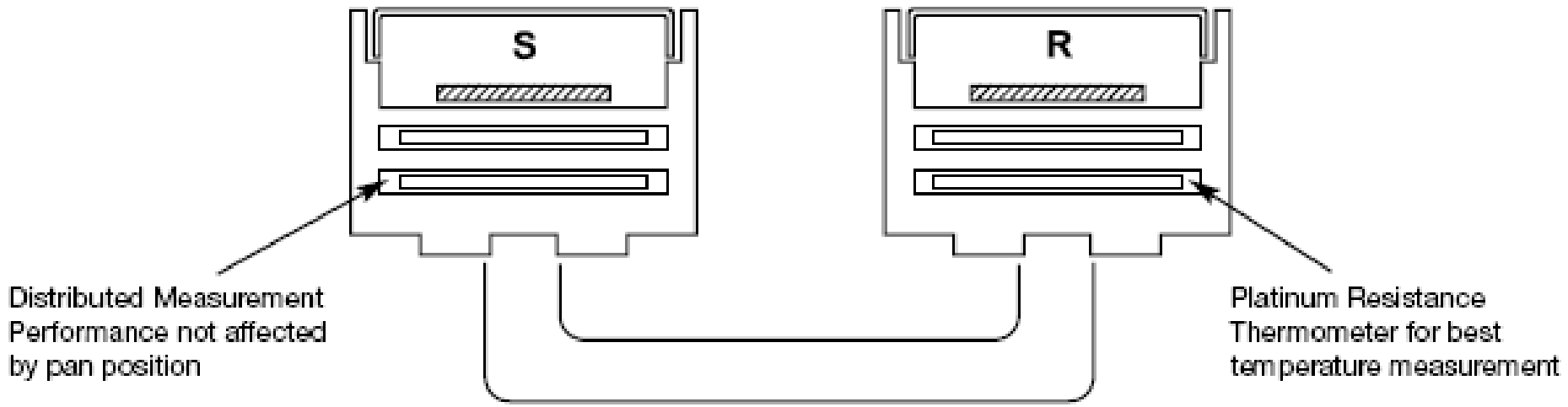


- گرمادهی در نرخ ثابت
  - دمای ابتدایی
  - دمای انتهایی
  - نرخ گرما دهی °C/min
- داده ها
  - وزن نسبت به زمان
  - وزن نسبت به دما
- مشتق این داده ها (DTG)

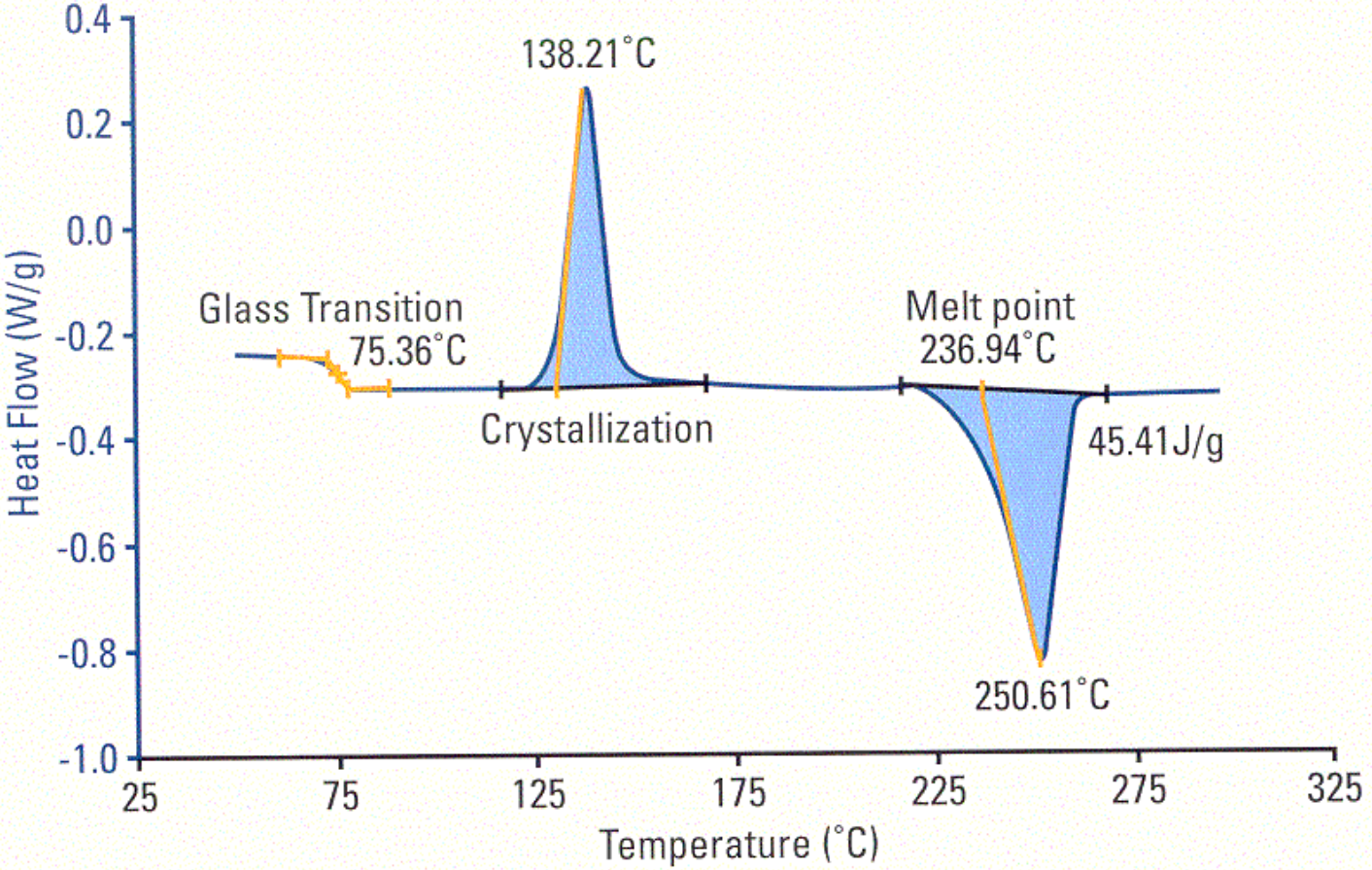
DSC

The power-compensation principle

With power-compensation DSC, the sample and the reference material are placed in independent furnaces. When the temperature rises or falls in the sample material, power (energy) is applied to or removed from the calorimeter to compensate for the sample energy. As a result, the system is maintained at a "thermal null" state at all times. The amount of power required to maintain system equilibrium is directly proportional to the energy changes occurring in the sample. No complex heat-flux equations are necessary with a power-compensation DSC because the system directly measures energy flow to and from the sample.



DSC

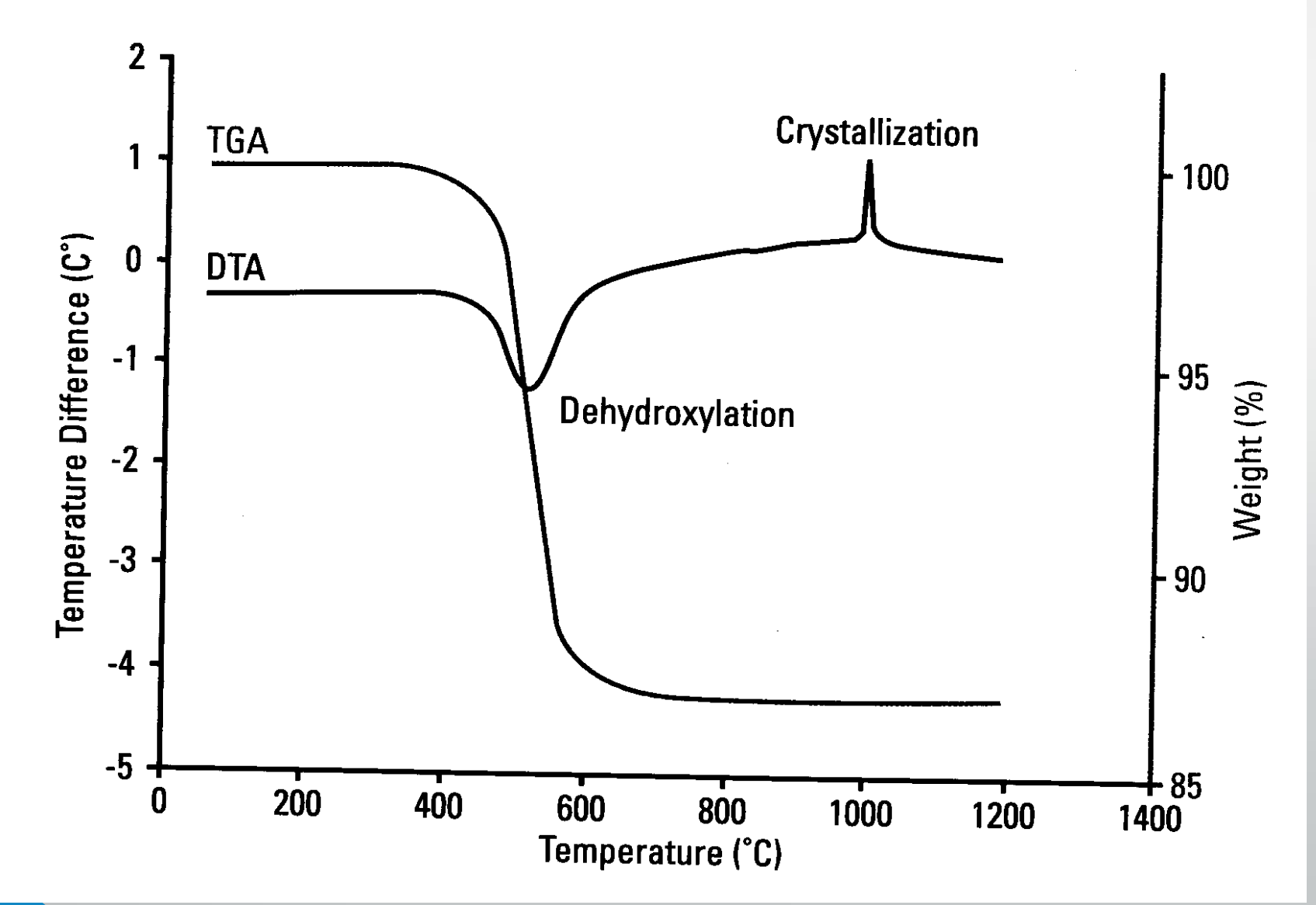


- گرمادهی در نرخ ثابت
  - دمای ابتدایی
  - دمای انتهایی
  - نرخ گرما دهی °C/min
- داده ها
  - شار گرما به نمونه نسبت منهای شار گرما به نمونه مرجع نسبت به زمان
- اندازه گیری گرمای تبلور

DTA

- نمونه و مرجع داخل گرمکن قرار داده می شوند.
- نرخ گرمادهی ثابت
  - دمای ابتدایی
  - دمای انتهایی
  - نرخ گرما دهی °C/min
- داده ها
  - دمای نمونه نسبت به زمان (دما)
  - دمای مرجع نسبت به زمان (دما)
- اندازه گیری
  - گرمای تبلور
  - دمای انتقال شیشه ای

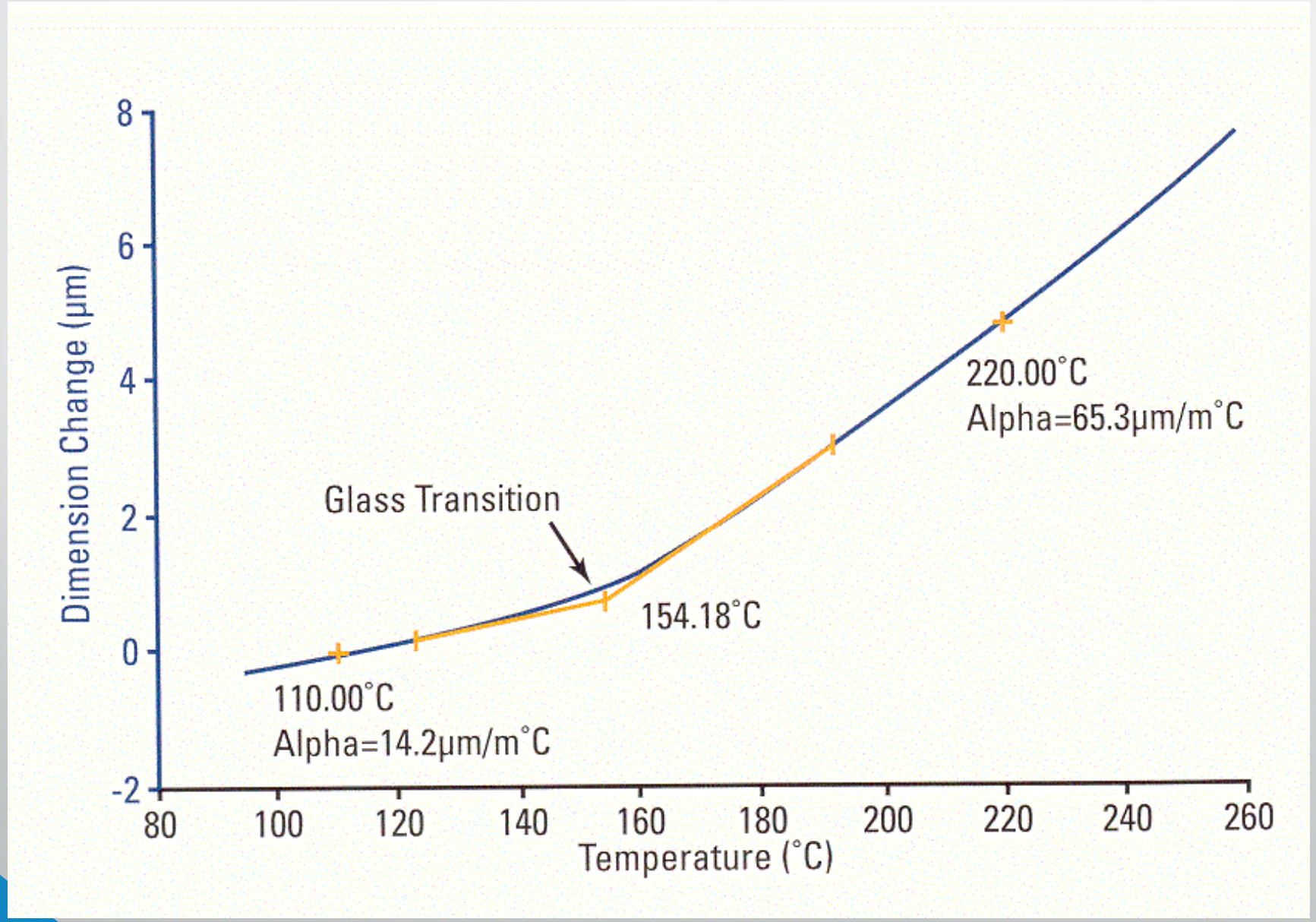
DTA + TGA


TGA
DTA
Crystallization
Dehydroxylation
Temperature Difference (C°)
Weight (%)
Temperature (°C)
2
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
100
95
90
85
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

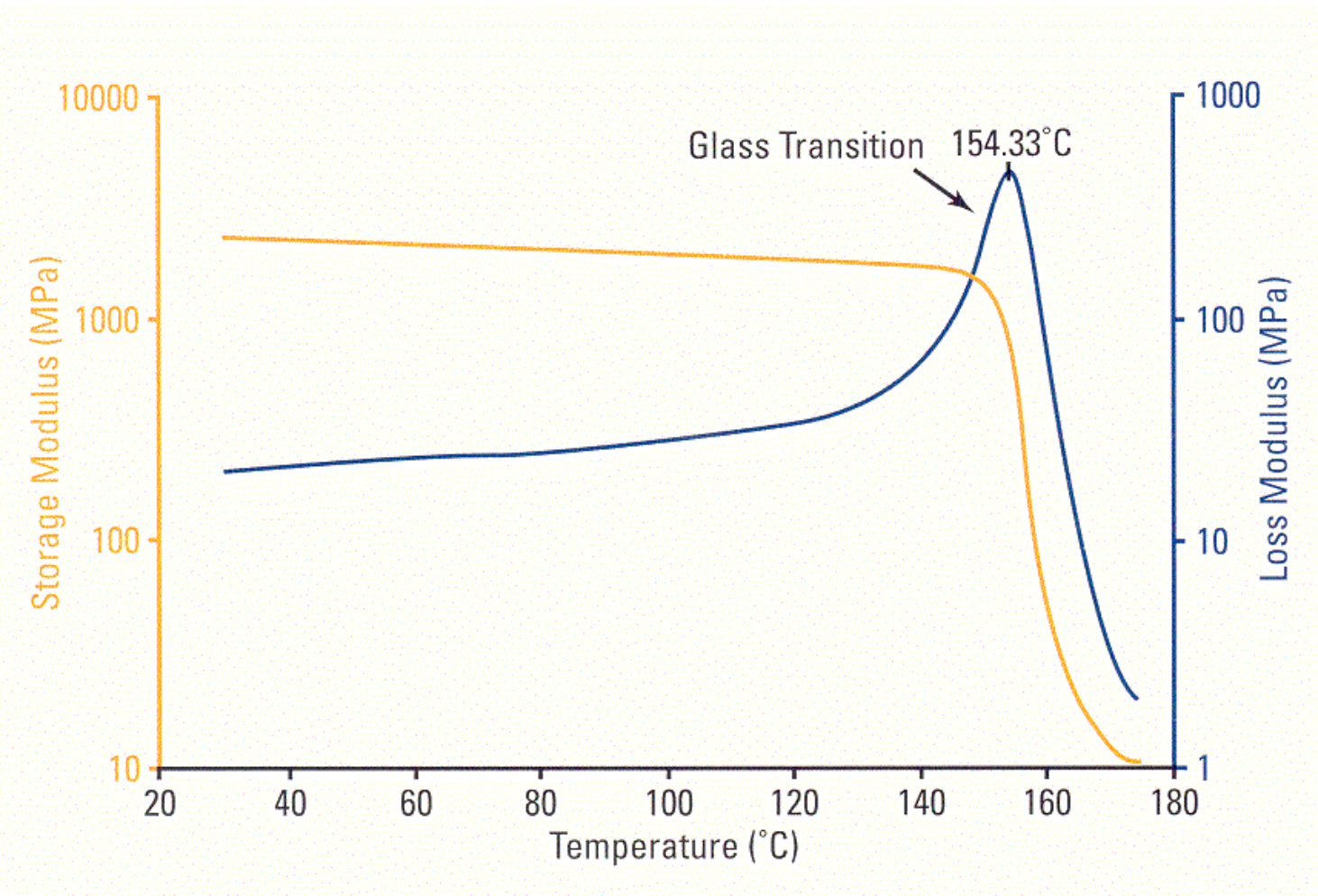
TMA

- گرمادهی در نرخ ثابت
  - دمای ابتدایی
  - دمای انتهایی
  - نرخ گرما دهی °C/min
- داده ها
  - اندازه نمونه نسبت به زمان (دما)
- اندازه گیری
  - ضریب انبساط حرارتی
  - تغییر حجم در تبلور
  - انتقال شیشه ای

TMA


Dimension Change (µm)
8
6
4
2
0
-2
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
Temperature (°C)
Glass Transition
154.18°C
110.00°C
Alpha=14.2µm/m°C
220.00°C
Alpha=65.3µm/m°C

DMA



- گرمادهی در نرخ ثابت
  - دمای ابتدایی
  - دمای انتهایی
  - نرخ گرما دهی °C/min
- داده ها
  - نیرو نسبت به زمان (دما)
  - تاخیر نیرو نسبت به زمان (دما)
  - خواص ویسکوالاستیک (مدول ذخیره ای و ازدست رفته)
- اندازه گیری
  - خواص ویسکوالاستیک
  - انتقال شیشه ای