دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی
دانشکده مهندسی و علم مواد

پلیمرهای پیشرفته

جلسه ششم
(خواص حرارتی پلیمرها)

دکتر رضا اسلامی فارسانی

خواص حرارتی پلیمرها

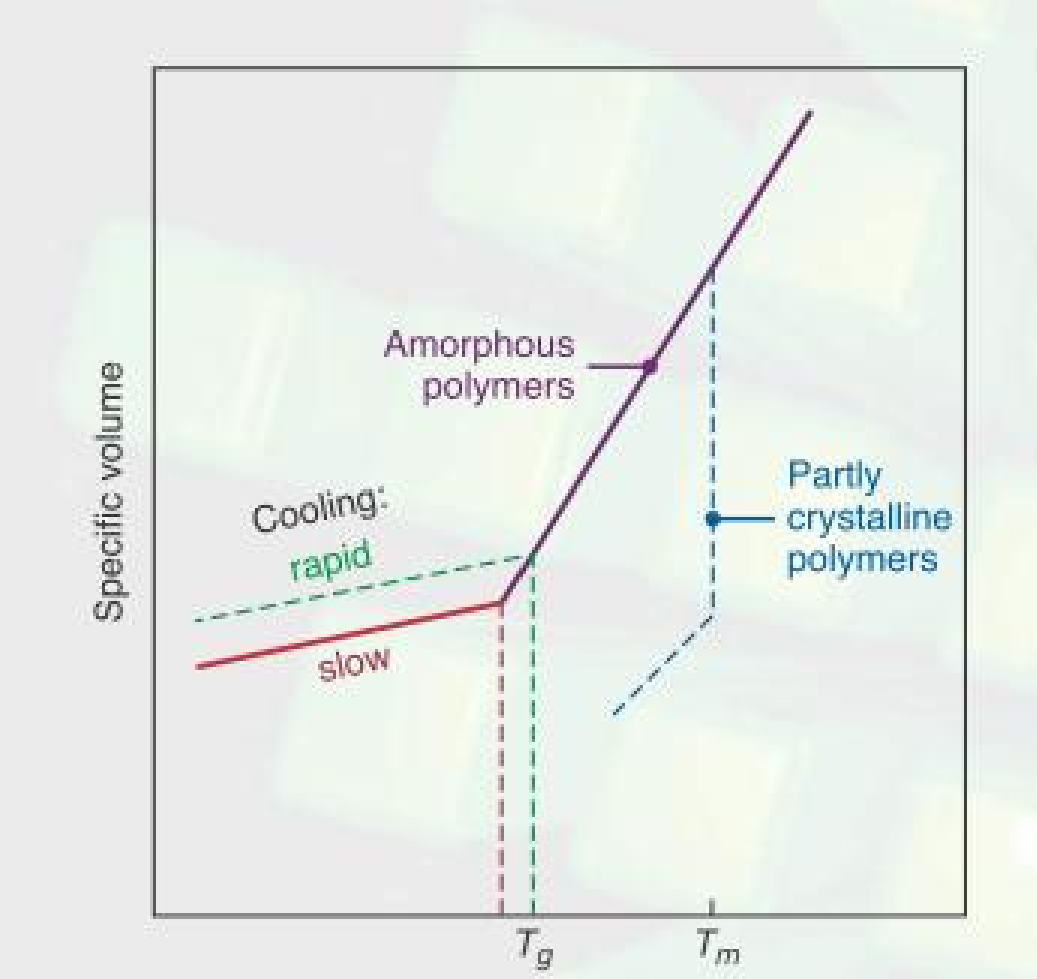
دمای انتقال (گذار) شیشه ای (Transition Glass temperature, Tg)

حداقل دمایی که در آن در شکل فضایی زنجیره های یک پلیمر تغییر ایجاد می شود، دمای انتقال شیشه ای است. انتقال شیشه ای در پلیمرهای آمورف (شیشه ای) و شبه بلوری (نیمه بلوری) روی می دهد و تمام این پلیمرها دارای Tg هستند. اما در پلیمرهای کریستالی دمای ذوب وجود دارد که از آن دما به بعد پلیمر حالت روان دارد.

وجود بخش های کریستالی باعث جلوگیری از چرخش زنجیره های پلیمری دارای ساختار کریستالی می شود و به همین علت پلیمرهای شبه کریستالی، Tg بیشتری نسبت به پلیمرهای آمورف دارند.

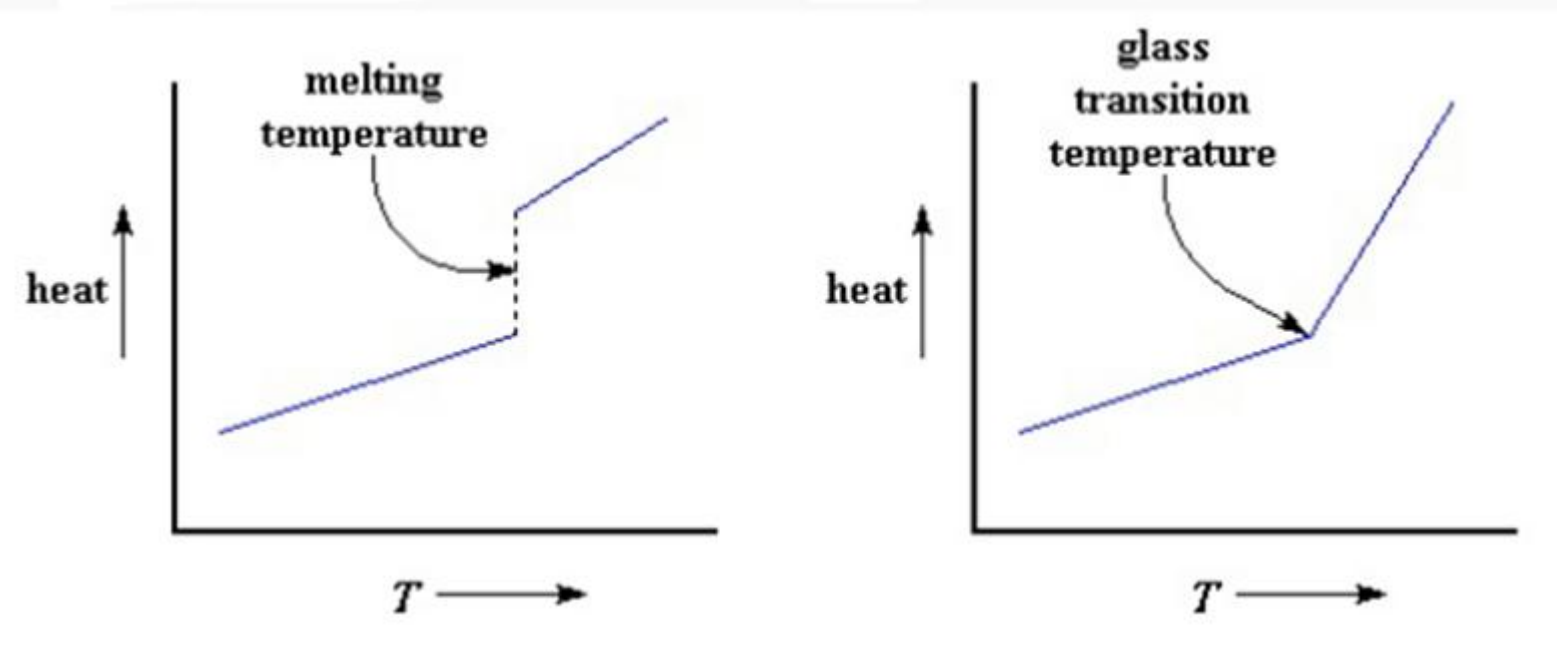
خواص حرارتی پلیمرها

دماهای Tg و Tm در پلیمرهای آمورف و شبه کریستالی



خواص حرارتی پلیمرها

مقایسه Tg و Tm در پلیمرهای آمورف و کریستالی



پلیمر بلوری　　پلیمر آمورف

نمودار حرارت برحسب دما

خواص حرارتی پلیمرها

دمای انتقال شیشه ای

با سرد کردن پلیمرهای آمورف و شبه بلوری از حالت مذاب، یک جامد صلب با ساختار مولکولی نامنظم مشابه ساختار مذاب بوجود می آید. با سرد کردن، انتقال شیشه ای به صورت تغییر فاز (استحاله) تدریجی یک مذاب به ماده لاستیکی و نهایتاً تبدیل شدن به جامد صلب صورت می گیرد. بنابراین، دمایی که در آن ماده پلیمری متحمل انتقال از حالت لاستیکی به صلب است، دمای انتقال شیشه ای نامیده می شود. علت این پدیده کاهش حرکت بخش های بزرگ زنجیرهای مولکولی با کاهش دماست

خواص حرارتی پلیمرها

دمای انتقال شیشه ای

پلیمر در پایین تر از دمای مذکور، جامد الاستیک ترد (صلب) و بالاتر از آن، جامد الاستیک انعطاف پذیر است. مثلاً دمای انتقال شیشه ای برای کائوچو $70^{o}C$ - می باشد. این بدان معناست که در زیر این دما پلیمر به شکل جامد بوده و در بالای این دما منعطف است.

پلیمرهای با زنجیره های متقارن و ساختار منظم دارای شبکه کریستالی هستند. اگر درجه کریستالیتی بیشتر از 85% باشد، پلیمر را جزء پلیمرهای کریستالی و اگر کمتر از 10% باشد، پلیمر آمورف نامند. حد فاصل بین این دو را نیز پلیمرهای شبه بلوری (نیمه بلوری) نامند.

خواص حرارتی پلیمرها

دماهای ذوب و انتقال شیشه ای

ذوب شدن یک پلیمر کریستالی، استحاله ای است که ماده جامد با ساختار منظمی از زنجیرهای مولکولی منظم (آرایش یافته) به یک مذاب لزج با ساختار بسیار بی نظم تبدیل می شود. این پدیده در اثر حرارت دادن در دمای ذوب (Tm) روی می دهد.

ذوب شدن پلیمرها برخلاف فلزات و سرامیک ها (که یک نقطه ذوب دقیق و معین دارند)، در محدوده ای از دما روی می دهد که علت آن ساختار مولکولی و مورفولوژی کریستالی لایه ای آنهاست. از طرفی در پلیمرهای کریستالی عموماً نواحی آمورف نیز کم و بیش وجود دارند، لذا حضور این نواحی کریستالی و آمورف در کنار یکدیگر هم یکی از عوامل ذوب در یک بازه دمایی می باشد.

خواص حرارتی پلیمرها

دماهای ذوب و انتقال شیشه ای

دماهای ذوب و انتقال شیشه ای، فاکتورهای مهمی در کاربرد پلیمرها هستند. این دماها به ترتیب با حد بالایی و پایینی دمای کاربرد بخصوص در پلیمرهای نیمه کریستالی مطابقت دارند. دمای انتقال شیشه ای همچنین می تواند به صورت حد بالایی دمای کاربردی در مواد آمورف تبدیل شود.

خواص حرارتی پلیمرها

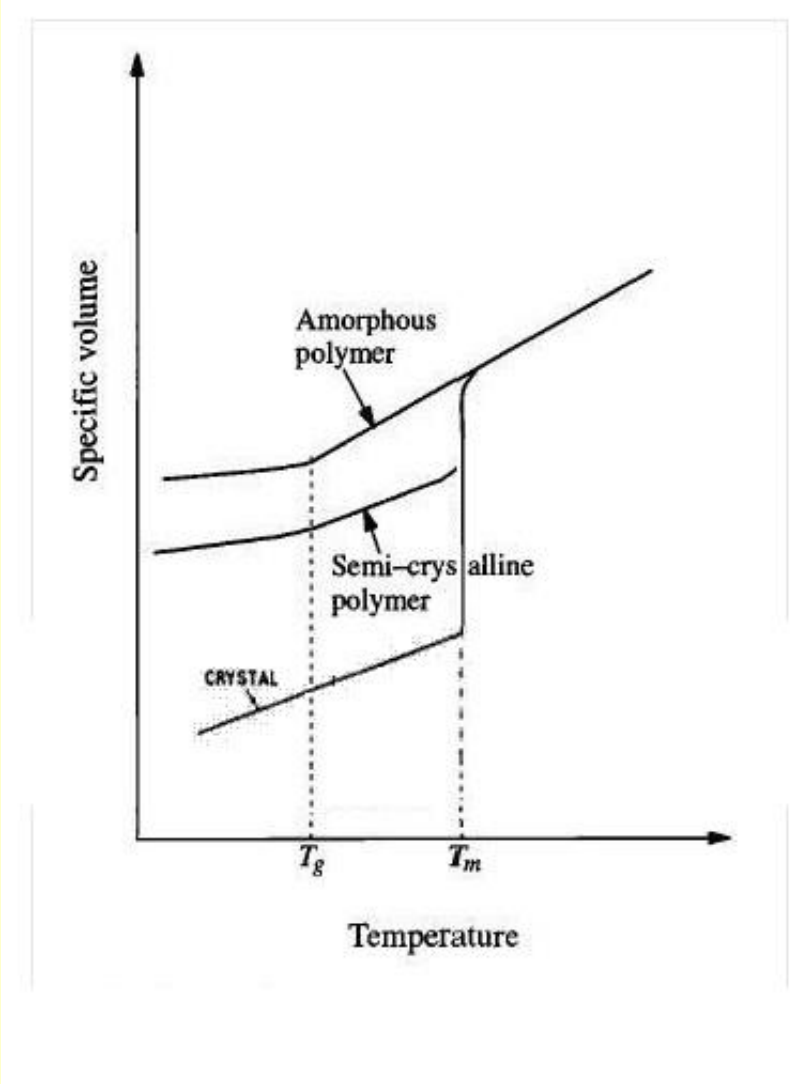
نمونه هایی از دمای انتقال شیشه ای و دمای ذوب مواد پلیمری

Material	T_g (°C)	T_m (°C)
Nylon 6,6	57	265
Polycarbonate	150	265
Polyester	73	265
Polyethylene		
High density	-90	137
Low density	-110	115
Polymethylmethacrylate	105	–
Polypropylene	-14	176
Polystyrene	100	239
Polytetrafluoroethylene (Teflon)	-90	327
Polyvinyl chloride	87	212
Rubber	-73	–

خواص حرارتی پلیمرها

دماهای ذوب و انتقال شیشه ای

دماهای Tm و Tg از روی منحنی حجم ویژه (عکس دانسیته) برحسب دما تعیین می شوند.



خواص حرارتی پلیمرها

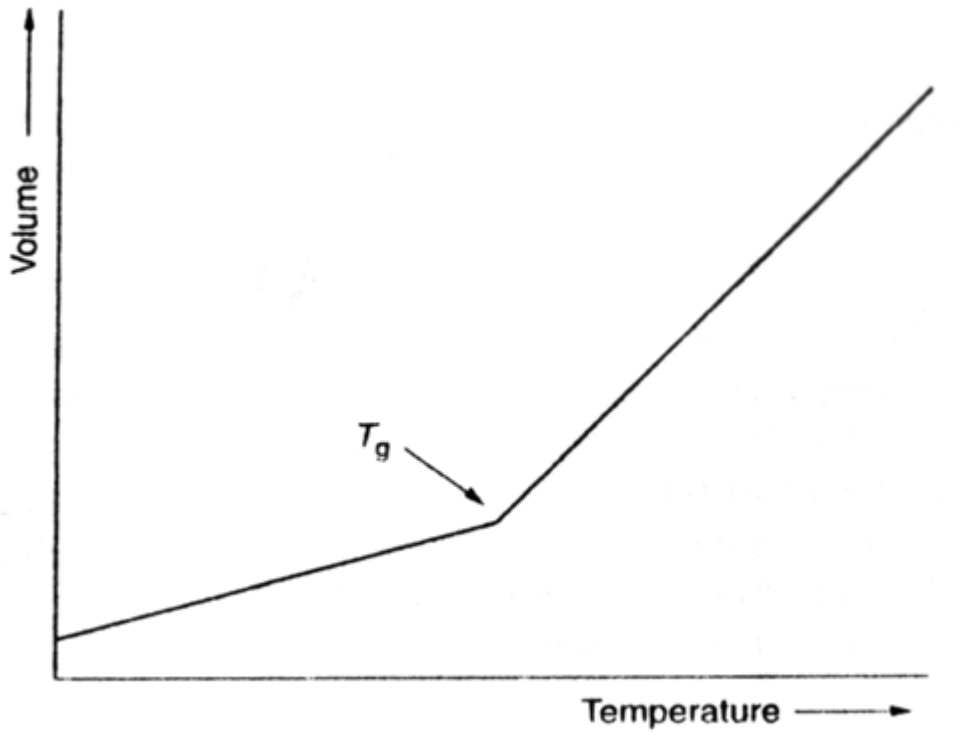
دماهای ذوب و انتقال شیشه ای

در پلیمرهای کریستالی، تغییر پیوسته حجم ویژه در دمای ذوب وجود دارد، اما این منحنی برای مواد آمورف غیرپیوسته بوده و شیب آن در دمای انتقال شیشه ای تغییر می یابد. در پلیمرهای نیمه کریستالی، چنین رفتاری، متوسط رفتارهای آمورف و کریستالی است. در این پلیمرها، پدیده های ذوب و انتقال شیشه ای هر دو روی منحنی دیده می شوند. Tm و Tg به ترتیب نشانگر خواص فازهای کریستالی و آمورف در مواد نیمه کریستالی هستند.

خواص حرارتی پلیمرها

با افزایش دما، حجم پلیمر افزایش می یابد که شیب آن بعد از دمای انتقال شیشه ای زیادتر است.

تغییرات حجم یک پلیمر با افزایش دما



خواص حرارتی پلیمرها

دمای انتقال شیشه‌ای برای چند پلیمر معروف

نام پلیمر	Tg (°C)
PDMS	-123
LDPE	-110
PTFE	-97
HDPE	-90
Polychlorophene	-50
PVDC	-17
PP	-15
PMMA	12
PVA	29
Nylon 6.6	57
PET	69
PPS	85
PPO	90
PS	100
PAN	104
PEEK	143
PI	280
Polyaramid	375

خواص حرارتی پلیمرها

محدوده نقطه ذوب در برخی پلیمرهای کریستالی و نقطه نرم شدگی در برخی پلیمرهای آمورف

Degrees(C)	Material
(soften) 102- 97	ABS
165	Acetal (Co)
180	Acetal (Ho)
(soften) 120	Acrylic
175- 125	CelAcetate
190- 180	Nylon 11
180- 170	Nylon 12
225- 215	Nylon 6
220- 210	Nylon 6,10
265- 255	Nylon 6,6
230- 225	PBT

خواص حرارتی پلیمرها

فاکتورهای اثر گذار بر دمای انتقال شیشه‌ای

1- انعطاف پذیری زنجیره

2- ریزساختار پلیمر

ü انعطاف پذیری زنجیره : این پارامتر می‌تواند توسط تعیین دوران‌های ممکن حول زنجیره اصلی پلیمر تعیین گردد. حضور ساختار صلب (مثلا گروه فنیل در زنجیره اصلی) باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. پلیمرهای هالوژن‌دار نیز زنجیره اصلی سفتی دارند و باعث افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شوند. برای مثال دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌ترافلوئورواتیلن، 115 ^{o}C است که بطور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از پلی‌اتیلن است ($-20\ ^{o}C$).

خواص حرارتی پلیمرها

فاکتورهای اثر گذار بر دمای انتقال شیشه‌ای

ü ریزساختار پلیمر: حضور گروه‌های الحاقی مانند زنجیره‌های جانبی و شاخه‌ها که به زنجیره اصلی متصل هستند، باعث افزایش انرژی لازم برای دوران گروه‌ها حول پیوندهای اولیه در زنجیره اصلی می‌شوند و ممانعت فضایی ایجاد می‌کنند. در نتیجه این گروه های الحاقی سبب افزایش دمای انتقال شیشه ای می شوند.

برای مثال دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌پروپیلن 5 ^{o}C است، در حالی که دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌اتیلن 20- ^{o}C است. تفاوت دمایی به حضور گروه متیل در پلی‌پروپیلن باز می‌گردد. گروه‌های جانبی در پلی‌پروپیلن مانع از دوران زنجیره می‌شوند، در حالی که پلی‌اتیلن زنجیره قابل انعطاف تری دارد و عاری از گروه‌های بازدارنده است.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

پلیمرها، بخش عمده ای از مشتقات نفتی هستند که در انواع مختلف در صنعت پتروشیمی، تولید و در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می گیرند. امروزه استفاده از پلیمرها به اندازه ای رایج شده که می توان گفت بدونِ استفاده از آنها بسیاری از حوایج روزمره ما مختل خواهد شد.

پلیمرهای مقاوم حرارتی انواعی از پلیمرها هستند که در برابر دمای زیاد پایداری مطلوبی از خود نشان می دهند. پلیمرهای مقاوم حرارتی بطور عمده در صنایع اتومبیل سازی، صنایع هوا- فضا، قطعات الکترونیکی، عایق ها، لوله ها، انواع صافی ها، صنایع آشپزی و خانگی، چسب ها و پوشش سیم های مخصوص مورد استفاده قرار می گیرند.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

برای این که یک پلیمر در برابر حرارت مقاوم تلقی شود، نباید در زیر دمای 400 ^{o}C تجزیه شود. همچنین باید خواص مورد نیاز و سودمند خود را تا دماهای نزدیک به دمای تجزیه حفظ کند. این گونه پلیمرها دارای Tg و دمای ذوب بالا هستند. پس می توان گفت پلیمرهای مقاوم حرارتی به پلیمرهایی گفته می شود که در دمای بالا بکار برده می شوند، بطوری که خواص مکانیکی، شیمیایی و ساختاری آنها، با خواص سایر پلیمرها در دماهای پایین متفاوت باشد.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

پایداری حرارتی پلیمرها، تابع فاکتورهای گوناگونی است. از آنجا که مقاومت حرارتی تابعی از انرژی پیوندی است، وقتی دما به حدی برسد که باعث شود پیوندها گسیخته شوند، پلیمر از طریق انرژی ارتعاشی شکسته می شود. پس پلیمرهایی که دارای پیوند ضعیفی هستند در دمای بالا قابل استفاده نیستند و از بکار بردن منومرها و هم چنین گروه های عاملی که باعث می شوند این پدیده تشدید شود، باید خودداری کرد.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

طی سال های اخیر گونه های وسیعی از پلیمرهای آروماتیک و آلی فلزی مقاوم در برابر گرما، توسعه و تکامل داده شده اند که البته تعداد کمی از آنها به علت قیمت بالا در تجارت قابل قبول بوده اند. پلیمرهای آروماتیک به خاطر اسکلت ساختاری صلب، دمای گذار شیشه ای و ویسکوزیته بالا داشته و قابلیت حلالیت کمی دارند، بنابراین سخت تر از سایر پلیمرها هستند. در حال حاضر بالاترین حد مقاومت گرمایی مربوط به پلیمرهای آلی است.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

برای تهیه پلیمرهای مقاوم حرارتی باید نکات زیر رعایت شوند:

1- استفاده از ساختارهایی که شامل قوی ترین پیوند های شیمیایی هستند، مانند ترکیبات هتروآروماتیک و آروماتیک اترها

2- عدم استفاده از ساختارهایی با پیوند ضعیف نظیر هیدروکربن های غیراشباع و آلکیلن- آلیسیکلیک

3- ساختمان ترکیب باید به گونه ای باشد که به سمت پایدار بودن میل کند و پایداری رزونانسی آن زیاد باشد.

4- ساختارهای حلقوی باید طول پیوند عادی داشته باشند، به نحوی که اگر یک پیوند شکسته شد، ساختار اصلی، اتم ها را کنار هم نگهدارد.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

هنگامی که از پلیمرهای مقاوم حرارتی صحبت می شود، باید مقاومت حرارتی آنها را برحسب زمان و دما تعریف کنیم. افزایش هر کدام از فاکتورهای ذکر شده موجب کاهش طول عمر پلیمر می شود و اگر هر دو فاکتور افزایش یابند، طول عمر به صورت لگاریتمی کاهش می یابد.

بطور کلی اگر یک پلیمر به عنوان پلیمر مقاوم حرارتی در نظر گرفته می شود، باید به مدت طولانی در دمای 250 ^{o}C، در زمان های متوسط در دمای 500 ^{o}C و در کوتاه مدت در دمای 1000 ^{o}C، خواص فیزیکی خود را حفظ کند. بطور دقیق تر یک پلیمر مقاوم حرارتی باید طی 3000 ساعت در دمای 177 ^{o}C، یا طی 1000 ساعت در دمای 260 ^{o}C، یا طی یک ساعت در دمای 538 ^{o}C و یا طی 5 دقیقه در دمای 816 ^{o}C، خواص فیزیکی خود را از دست ندهد.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

برخی از شرایط ضروری برای پلیمرهای مقاوم حرارتی

1- بالا بودن نقطه ذوب

2- پایداری در برابر تخریب اکسیداسیونی در دمای بالا

3- مقاومت در برابر فرآیندهای حرارتی و واکنش گرمای شیمیایی

سه روش اصلی برای بالا بردن مقاومت حرارتی پلیمرها

1- افزایش بلورینگی

2- افزایش اتصال عرضی

3- حذف اتصال های ضعیفی که در اثر حرارت اکسید می شوند

پلیمرهای مقاوم حرارتی

معایب و مزایای سه روش اصلی برای بالا بردن مقاومت حرارتی پلیمرها

- **افزایش بلورینگی،** کاربرد پلیمرها را در دمای بالا محدود می کند، زیرا موجب کاهش حلالیت و اختلال در فرآورش می شود.
- **برقرار کردن اتصال های عرضی،** خواص پلیمر را بطور واقعی اما غیرقابل برگشت تغییر می دهد.
- **اتصالاتی که باید حذف شود،** شامل اتصال های آلکیلی، آلیسیکلی، غیراشباع و هیدروکربن های غیرآروماتیک و پیوند NH است. اما اتصالاتی که مفید است شامل سیستم های آروماتیکی، اتر، سولفون و ایمید و آمیدها هستند. این عوامل پایدار کننده به صورت پل در ساختار پلیمر واقع و موجب پایداری آنها می شوند. از طرفی ضروری است که پلیمر از قابلیت بکارگیری و امکان فرآورش مناسب برخوردار باشد.

پلیمرهای مقاوم حرارتی

پلیمرهای مقاوم حرارتی به چهار دسته تقسیم می شوند:

- **پلیمرهای تراکم ساده: مانند پلیمرهایی که از حلقه آروماتیک تشکیل شده اند و با اتصالات تراکمی به یکدیگر متصل هستند.**
- **پلیمرهای هتروسیکل: پلیمرهایی که از حلقه های آروماتیک تشکیل شده اند اما از طریق حلقه های هتروسیکل بهم وصل شده اند.**
- **کوپلیمرهای ترکیبی تراکمی هتروسیکل: پلیمرهایی که شامل ترکیبی از اتصال های تراکمی ساده و حلقه های هتروسیکل می باشند.**
- **پلیمرهای نردبانی: پلیمرهایی که شامل دو رشته زنجیر هستند.**