

# Plast Teknologi

Udvalgt sektion

## Termiske egenskaber

Polymere materialers egenskaber påvirkes i væsentligt højere grad af temperaturen end de fleste metaller og keramiske materialer. Det kommer til udtryk ikke blot som forholdsvis store egenskabsændringer, når temperaturen ændres, men også ved at de kritiske temperaturer – først og fremmest glasovergang og smeltning – er meget lave. Derudover kan der forekomme mindre markante, termiske omdannelser. I rendyrket form forekommer glasovergang kun hos amorfe materialer. Hos de delkrystallinske plast har glasovergang kun forholdsvis lille betydning. Smeltning forekommer alene i den krystallinske fase hos delkrystallinske materialer.

Foruden de rent fysiske parametre, som er betydende for materialernes termiske egenskaber, har tiden væsentlig indflydelse, når det gælder polymerer. Forhøjet temperatur fører nemlig ofte til effekter, som kan betragtes som forandringer i polymerernes kemiske struktur. Jo længere tid materialet udsættes for varme, desto mere udpræget bliver disse forandringer normalt. Der er tale om ældningseffekter. Et almindeligt eksempel herpå er forsprødnings. En parameter som maksimal anvendelsestemperatur vil således i høj grad være bestemt af den tid, i hvilken komponenten tænkes anvendt.

Hos plastene – først og fremmest de amorfe – gælder det, at deres endelige egenskaber påvirkes af afkølingshastigheden under forarbejdningen. Denne effekt betegnes fysisk ældning og behandles senere – men først skal fænomenet glasovergang gennemgås.

## Tilstandsformer – glasovergang

### Tilstandsformer hos lavmolekylære stoffer

Lavmolekylære stoffer forekommer normalt i tre forskellige tilstandsformer: Fast, flydende og luftformig. Hvilken af tilstandsformerne, der er til stede i et aktuelt tilfælde, afhænger hovedsageligt af temperaturen. Stoffernes egenskaber er afgørende forskellige i de forskellige tilstandsformer.

Fast tilstandsform er karakteriseret ved forekomsten af et bestemt volumen og en bestemt form. Er molekylerne eller atomerne regelmæssigt ordnet, er stoffet krystallinsk; er molekylerne uordnede, er stoffet amorf.

Flydende tilstandsform, væske, er karakteriseret ved et bestemt volumen, men en ubestemt form. Luftformig tilstandsform, gas, karakteriseres ved ubestemt volumen – en luftart udfylder hele det rum, den befinder sig i – og ubestemt form.

Overgangen fra en tilstandsform til en anden sker ved ganske veldefinerede temperaturer for hvert

enkelt stof.

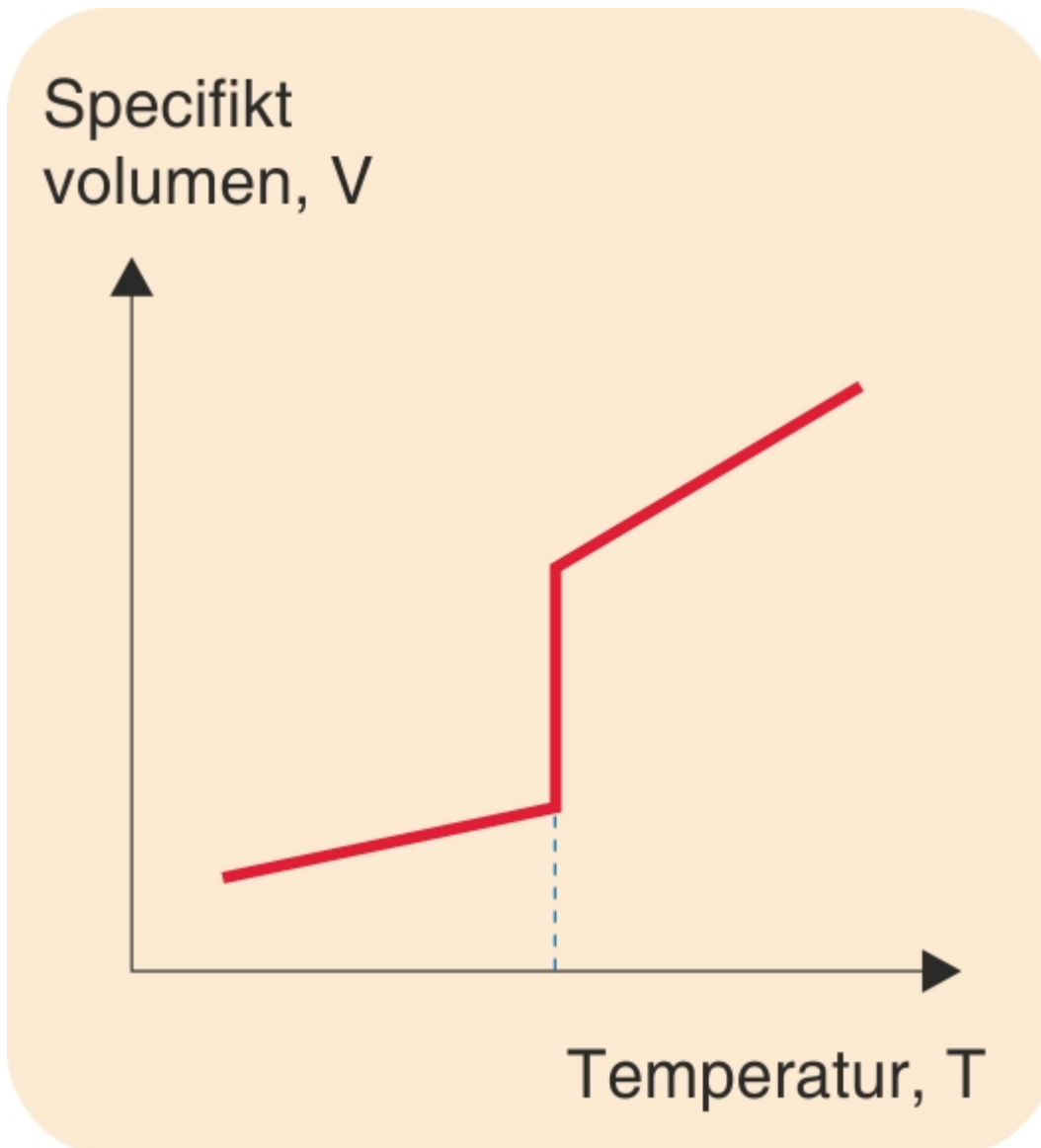
Når et stof omdannes fra fast til flydende tilstand, siger man, at det smelter. Når det modsatte sker, siger man, at det størkner eller fryser. Den temperatur, hvorved omdannelsen sker, kaldes stoffets smeltepunkt (smelte-temperatur), frysepunkt eller størkningspunkt (frysetemperatur).

Overgår et stof fra flydende til luftformig tilstand, fordampes eller koger det, mens det fortættes eller kondenseres, når det om-dannes fra luftformig til flydende tilstand. Omdannelsestemperaturen kaldes tilsvarende for kogepunkt (evt. fordampningstemperatur) eller fortætningspunkt (fortætningstemperatur).

Tilstandsformerne repræsenterer forskellige energiindhold. Ved højere temperatur tilføres et stof så megen energi, at de be-vægelser og svingninger, der altid foregår i atomer og molekyler, øges. Ved fortsat energitilførsel vil først de sekundære bindingskræfter, der holder fx ionerne i et salt på plads i et krystalgitter – og dermed gør stof-fet fast – overskrides med det resultat, at stoffet smelter. Senere vil de bindingskræfter, der stadig holder stoffet sammen til en væske, også overskrides: stoffet fordampes. I damp-fasen virker ingen intermolekylære kræfter, men kun de primære bindingskræfter, som stadig holder atomerne sammen til molekyler.

Omdannelserne mellem de tre tilstandsformer, fast, flydende og luftformig, kaldes 1. ordens omdannelser.

Et stofs specifikke volumen ( $m^3/kg$ ) ændres markant, når smeltepunktet passerer.



### Specifikt volumen i forhold til temperatur

Ændring af specifikt volumen ved smeltning af et lavmolekylært, krystallinsk stof

Desuden er typisk også egenskaberne temperaturafhængighed forskellige i forskellige tilstandsformer. På figuren, der viser ændringer af specifikt volumen med temperaturen, angiver kurvens forskellige hældninger, at den termiske udvidelseskoefficient er forskellig i fast og i flydende tilstand.

## Glasovergang – glastilstand

Polymerer opfører sig anderledes end det, der lige er beskrevet, og som gælder for krystallinske, lavmolekylære stoffer. Alle plasttyper er polymerer, men ikke alle polymerer er plast!

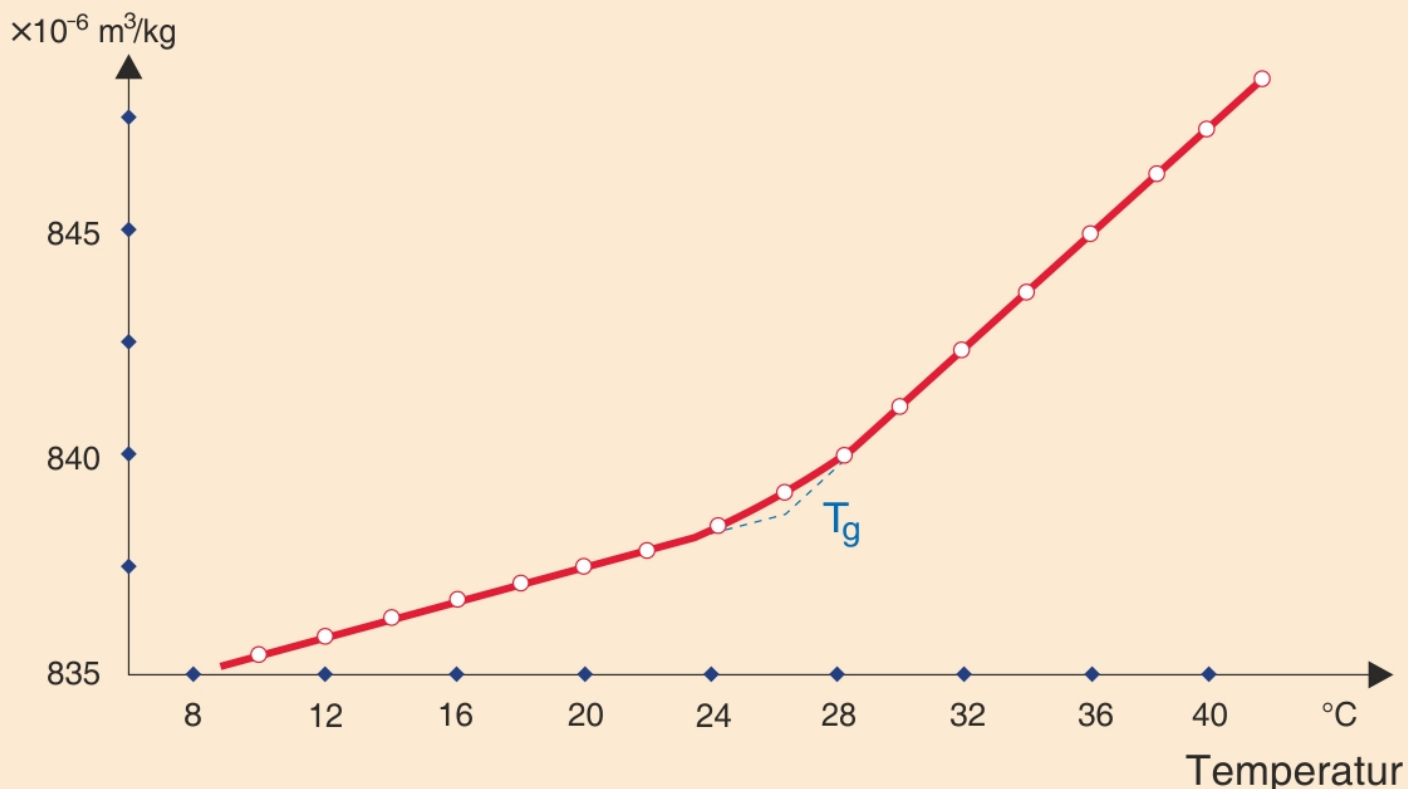
Ved tilstrækkeligt lav temperatur vil enhver polymer komme i en tilstand, hvor den optræder glasagtigt med hensyn til mekaniske egenskaber, idet den bliver hård, sprød og næsten ideelt elastisk. (Et ideelt elastisk materiale er karakteriseret ved, at det ved deformation og efterfølgende aflastning går helt tilbage til dets oprindelige form). Den indbyrdes bevægelighed af kædemolekylerne er forhindret; strukturen er fastfrosset. Hverken formændring eller indbyrdes glidning mellem molekylerne er mulig.

Denne tilstand kaldes glastilstanden.

Lange sidekæder og forgreninger samt tilsætning af blødgø-ringsmidler øger molekylernes indbyrdes afstand, hvorved deres gensidige tiltrækning nedsættes, og molekylernes bevægelighed lettes. I så tilfælde må stoffet køles længere ned, før glastilstanden kan opnås.

Når temperaturen forøges, vil de atomare svingninger i stoffet blive stadig større. Ved en vis temperatur – glasovergangstemperaturen – vil den energibarriere overskrides, som hindrer rotation af segmenter af kæde-molekylerne. Stoffet bliver blødt og gummi- eller læderagtigt, og det bliver muligt at ændre polymer-kædens form.

## Specifikt volumen



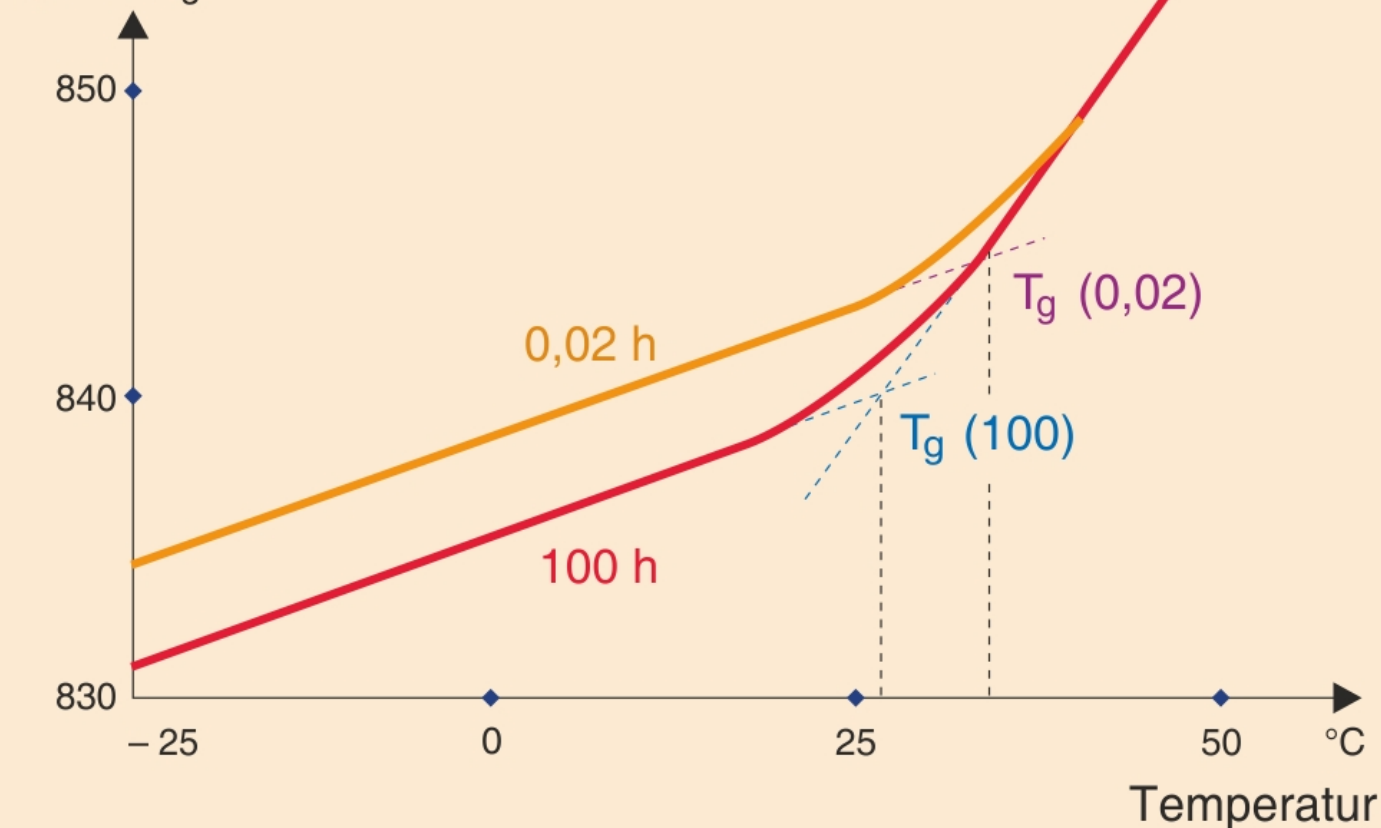
### Specifikt volumen af poly--vinyl-acetat som funktion af - temperaturen

En sådan omdannelse kaldes en 2. ordens omdannelse. Der sker typisk en ændring af stoffets egenskaber.

Man ser en ændring af den termiske udvidelseskoefficient, men ændringen sker ikke springvis som i de lavmolekylære stoffer, men som en blød over-gang.

Glasovergangs-tempera-tu-ren,  $T_g$ , er imidlertid ikke en materiale- eller stofkonstant. Stoffets termiske forhistorie, fx afkø-lingshastig-heden fra bearbejdningstemperatur og lagringstid ved stuetemperatur, på-virker  $T_g$ . Se figuren nedenfor.

## Specifikt volumen

 $\times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$ 


### Bestemmelse af glasovergangstemperatur

Det specifikke volumens ændring med temperaturen henholdsvis 1 minut (0,02 timer) og 100 timer efter chokkøling fra en temperatur over  $T_g$

Alle amorfe og delkrystallinske polymerer udviser glasovergang, men da fænomenet er knyttet til den amorfe struktur, vil det være mindre og mindre tydeligt, jo højere krystalliniteten er.  $T_g$ 's beliggenhed illustreres bedst ved bestemmelse af volumenuddvidelsen ved opvarmning af en amorf polymer som fx i øverste figur over polyvinylacetats specifikke volumen.

I praksis ændres kurvens hældning ikke ved et skarpt knæk, men ved en jævn overgang. Man finder  $T_g$  som skæringspunktet mellem de to rette kurvestykkers forlængelse.

En polymers egenskaber ved stuetemperatur vil være væsentligt forskellige, afhængigt af om polymeren ved denne temperatur befinder sig i glastilstanden eller i den læderagtige tilstand.





































**Plastpolymerer\* ordnet efter deres glasovergangstemperatur, T<sub>g</sub>, i °C**

Ved stuetemperatur vil stofferne i venstre søjle være i læderagtig tilstand og stofferne i højre søjle i glas-agtig tilstand.

T <sub>g</sub> < stuetemperatur		T <sub>g</sub> > stuetemperatur	
Polyethylen	-120	Polyamid 610	40
Polyoxymethylen	-80	Polybutylenterephthalat	40
Polyurethan, lineær	-30	Polyamid 11	45
Polyvinylidenchlorid	-17	Polychlortrifluorethylen	45
Polypropylen	-10	Polyamid 6	50
		Polyamid 66	50
		Cellulosenitrat	66
		Celluloseacetat	70
		Polyethylenterephthalat	70
		PVC	80
		Polyphenylensulfid	90
		Polystyren	100
		Acrylplast	104
		Polytetrafluorethylen	126
		Polycarbonat	150



# Smelteinterval

Som tidligere beskrevet, smelter lavmolekylære stoffer ved en veldefineret temperatur, og den ved smeltetemperaturen tilførte energi medgår netop til at omdanne hele stofmassen fra fast til flydende tilstand.

Polymerer opfører sig anderledes!

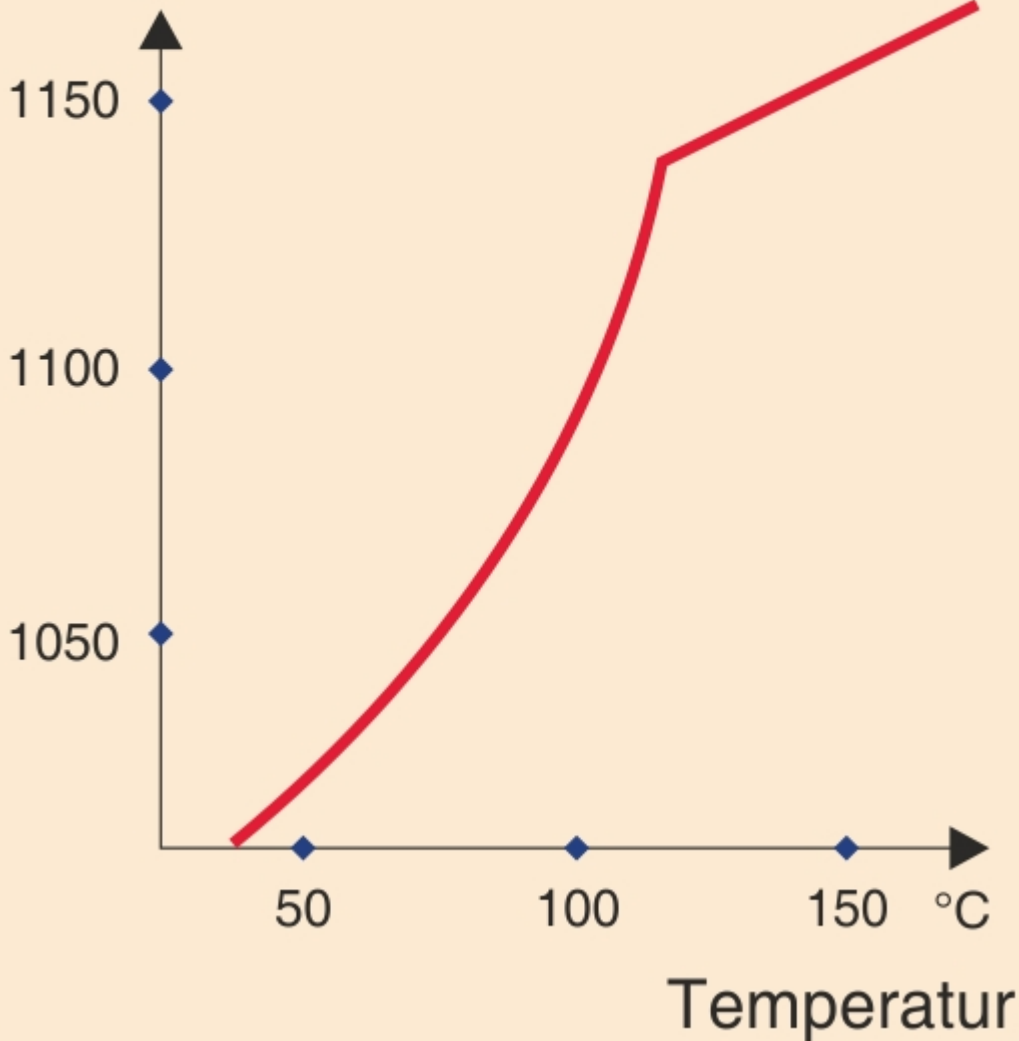
Polymerer smelter over et temperaturinterval. Hvis man kan tale om en smeltetemperatur, må det være den temperatur, hvorved den sidste kry-stallit smelter. Smeltetemperaturen beror i øvrigt, ligesom  $T_g$ , på stoffets termiske forhistorie.

Efter passage af smelteintervallet antager polymererne en tilstand som en højviskos væske med viskoelastiske egenskaber. Under smelteprocessen brydes efterhånden de svageste af de sekundære bindinger.

Smelteintervallet er for amorfe stoffer som regel ret bredt (10-20 °C), mens det for delkrystallinske stoffer ofte er ganske smalt. Dette tilskrives de sekundære bindinger inde i krystallitterne, som er mere veldefinerede end bindingerne i den amorfe struktur.

## Specifikt volumen

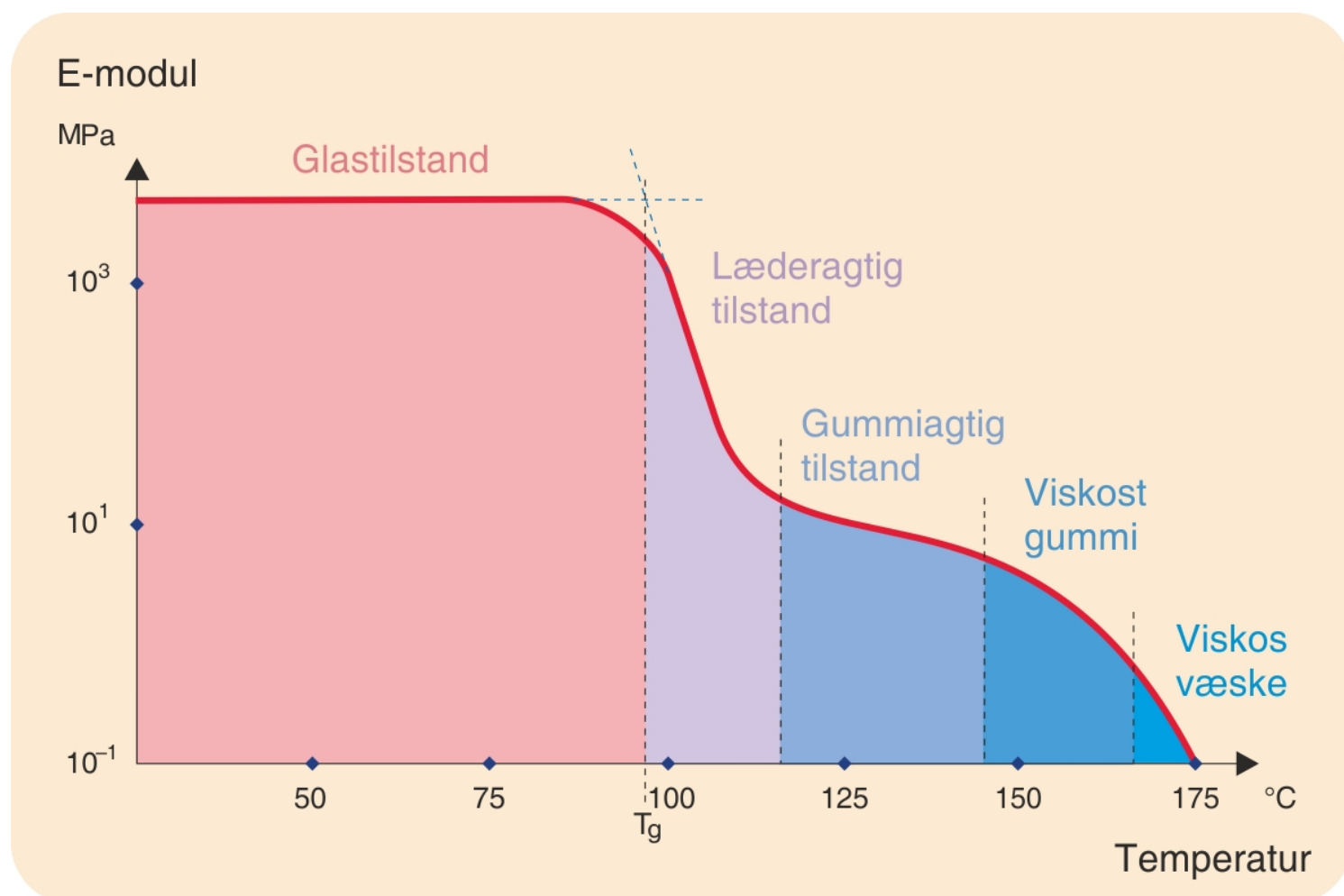
$\times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$



### Sammenhængen mellem specifikt volumen og temperatur

Luftformig tilstand forekommer ikke hos de højpolymerer stoffer. De sekundære bindingskræfter, der summeres op over de lange kædemolekyler, vil være så store, at molekylerne ved fortsat opvarmning

vil blive termisk nedbrudt, før de intermolekylære kræfter overskrides, og stoffet fordampes. De forskellige tilstandsformer for polymerer og overgangene imellem dem illustreres fint ved elasticitetsmodulens variation med temperaturen. Se figuren nedenfor.



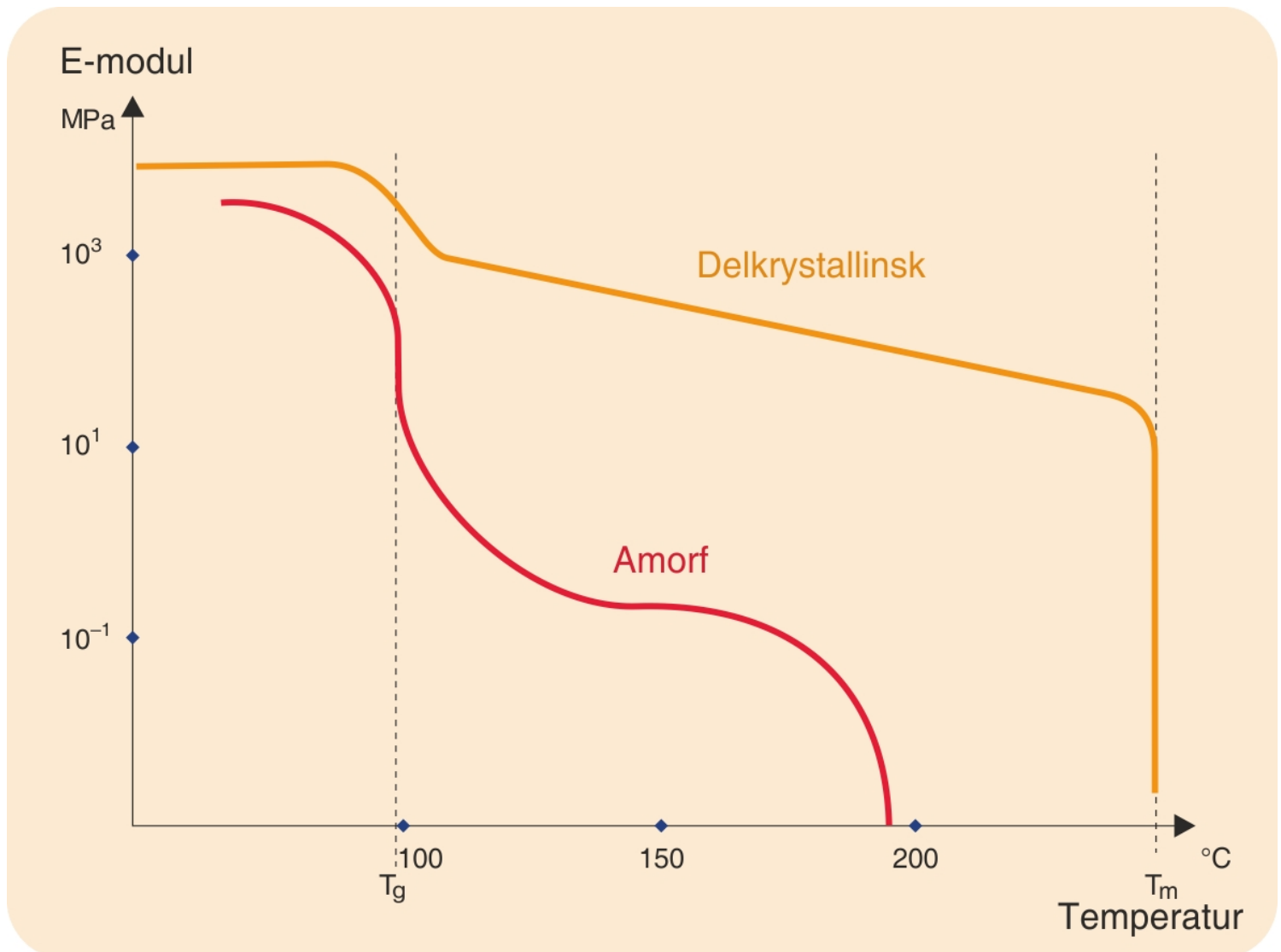
### Elasticitetsmodulens variation

Elasticitetsmodulen som funktion af temperaturen hos amorf polystyren

I hærdeplast danner molekylerne tredimensionale netværk, hvorfor molekylsegmenternes bevægelighed er stærkt begrænset. Glas-overgangs-temperaturen hos hærdeplast vil imidlertid variere med plastens udhærdningsgrad, idet stigende udhærdningsgrad afspejles i et tættere molekylært netværk og dermed i reduceret bevægelighed af molekylsegmenter.

Glasovergangen er væsentligt mere markant ved de amorfe stoffer end ved de delkrystallinske. Et karakteristisk eksempel er vist nedenfor, hvor elasticitetsmodulens temperaturvariation er angivet for en amorf og en delkrystallinsk polystyren.

For amorfe stoffer vil  $T_g$  normalt angive den øvre temperaturgrænse for deres anvendelse som konstruktionsmateriale, mens det ikke gælder for delkrystallinske stoffer, som normalt kan belastes til en temperatur i nærheden af det krystal-linske smeltepunkt.



Elasticitetsmodulen i afhængighed af temperaturen hos en amorf og en delkrystallinsk polystyren

## Øvrige termiske egenskaber

## Fysisk ældning

Det er karakteristisk for de højpolymerer stoffer, at deres egenskaber ikke kun afhænger af temperaturen, men også af den tid, stofferne er udsat for belastning. Når man fx vil bestemme en maksimal anvendelsestemperatur, må man tage hensyn til den tid, i hvilken konstruktionen påregnes anvendt. Fænomenet kaldes fysisk ældning. Det omfatter også det tidligere nævnte, at en højpolymeres slutegenskaber påvirkes af afkølingshastigheden fra for-arbejdningstemperaturen. Det er særligt udtalt ved de amorf polymerer.

## Termisk udvidelse

Den termiske udvidelseskoefficient af polymerer er omkring ti gange så høj som hos de gængse metaller. Udvidelseskoefficienten stiger med faldende elasticitetsmodul. Tilsætning af fyldstoffer og forstærkningsmaterialer, fx glasfibre, medfører en reduktion af udvidelseskoefficienten. Erfaringen viser en sammenhæng mellem udvidelseskoefficient og elasticitetsmodul som vist i formlen nedenfor.

$$\alpha = \frac{k}{\sqrt{E}}$$

### Sammenhængen mellem udvidelseskoefficient og elasticitetsmodul

$\alpha$  er udvidelseskoefficienten,  $k$  er en konstant, og  $E$  elasticitetsmodulen. For de almindeligste termo-plast er  $\alpha$   $\approx 50-250 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

## Specifik varme

Et stofs specifikke varme eller varmfylde er den varmemængde, som skal til for at hæve temperaturen af 1 kg af stoffet 1 °C. Polymerers specifikke varme stiger med temperaturen. For de almindeligste plastpolymerer er den specifikke varme ved stuetemperatur 1,05 til 2,3 kJ/kg  $\times$  °C

## Varmeledning

Varmeledningsevnen angiver den varmemængde, som ved en bestemt temperatur pr. tidsenhed kan ledes igennem et bestemt tværsnit af et materiale. Plastpolymerers varmeledningsevne er generelt meget lav; normalt klassificeres de som varmeisolatorer. Varmeledningsevnen kan øges gennem tilsætning af varmeledende tilsætningsstoffer, fx carbonfibre og metalliske fyldstoffer.

Værdierne for de almindelige plastpolymerer varierer fra 0,1 J/m  $\times$  s  $\times$  °C for polystyren til 0,5 J/m  $\times$  s  $\times$  °C for polyethylen med høj massefylde.

## Kuldeskørhed

Undertiden er man interesseret i et stofs kuldeskørhed eller sprødhedstemperatur, dvs. den temperatur, ved hvilken stoffet ved afkøling bliver skørt eller sprødt. Generelt bevarer plastmaterialerne deres mekaniske egenskaber ned til ret lave temperaturer. Polymethylpenten bliver dog skørt allerede omkring frysepunktet, og PVC mister slagsejhed ved ganske få minusgrader. Ellers ses i tabelværker ofte skørhedstemperaturer ned til  $-50$  til  $-70$  °C for de almindelige plast. Der findes dog særligt kuldebestandige specialplast. For polyethersulfon oplyses  $-175$  °C og for polyimid  $-200$  °C.

## Temperaturindeks

For anvendelse ved forhøjet temperatur angiver temperaturindekset den højeste temperatur, ved hvilken et materiale kan fungere kontinuerligt, uden at nogen egenskab forringes mere end 50 %. Det bestemmes, ved at man ved forskellige temperaturer registrerer udvalgte egenskabers tidsafhængighed, indtil værdierne er ændret til 50 % af udgangsværdierne.

Typisk vil man få kurver af typen som i figuren øverst på næste side. I praksis vælges normalt 20.000 timers eksponeringstid, hvilket er ca. 2,3 år.

Den egenskab, der hurtigst ændres med 50 % (her er det slagsejhed) bliver dimensionsgivende.

Det fremgår, at man kan have temperaturindeks for enkelte egenskaber eller for en samling af egenskaber. Ofte betegnes temperaturindeks som TUL, idet metoden er udviklet af Underwriters Laboratories i USA. I tabeller vil ofte angives TUL, hvor alle egenskaber er taget i betragtning, og TUL for slagsejhed.

Værdierne varierer fra 50 °C for de almindelige termo-plast til over 200 °C for nogle specialplast. I mange situationer ønsker man at kende et materiales maksimale anvendelsestemperatur. Det er dog ganske svært at angive en sådan, eftersom den påvirkes af såvel mekanisk belastning som af det omgivende miljø og af tiden. Desuden kan en temperaturgrænse ændres ved tilsætning af fyldstoffer, stabilisatorer og andre hjælpestoffer.

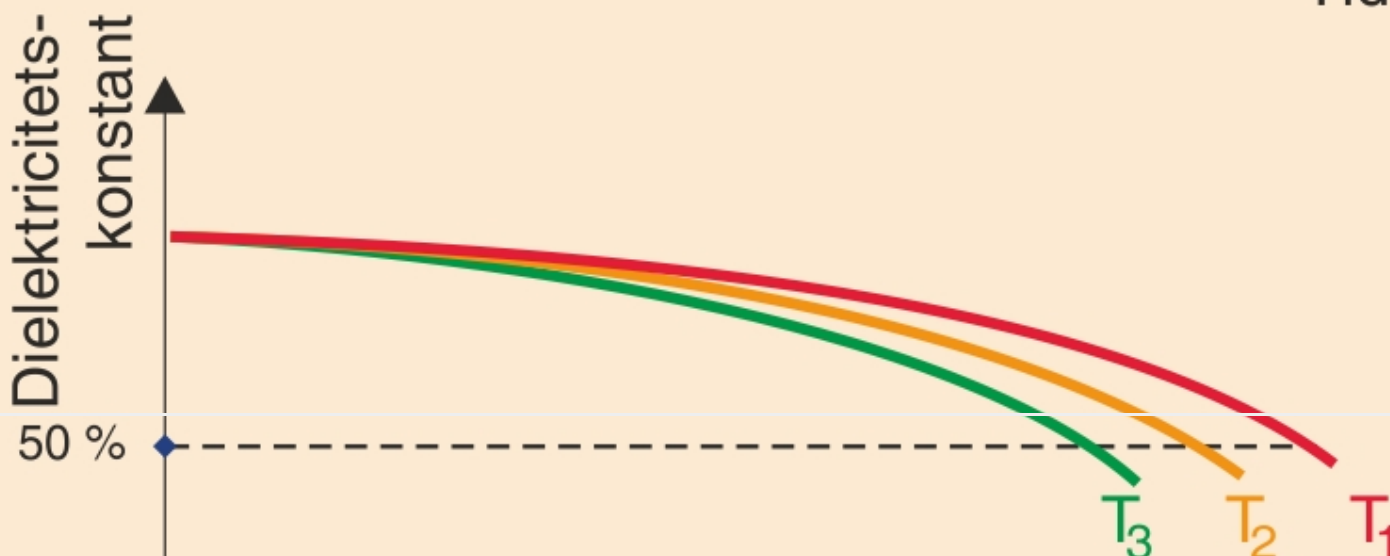
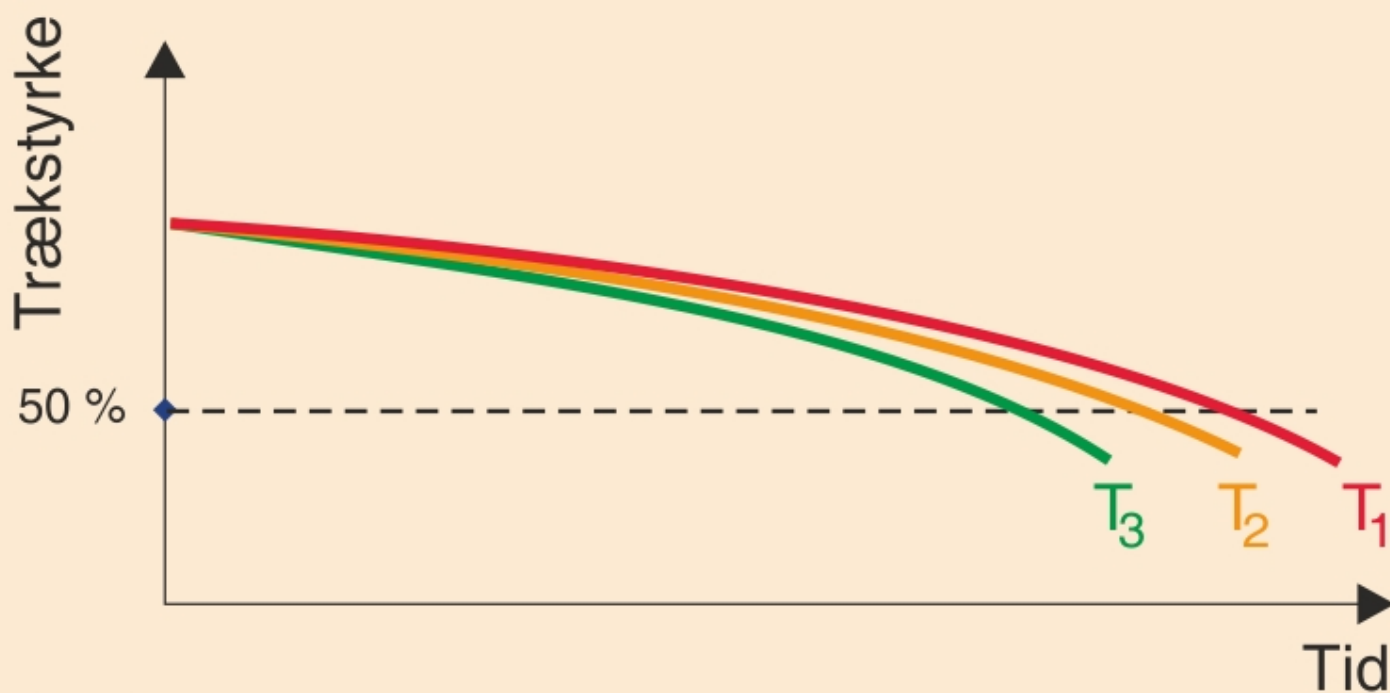
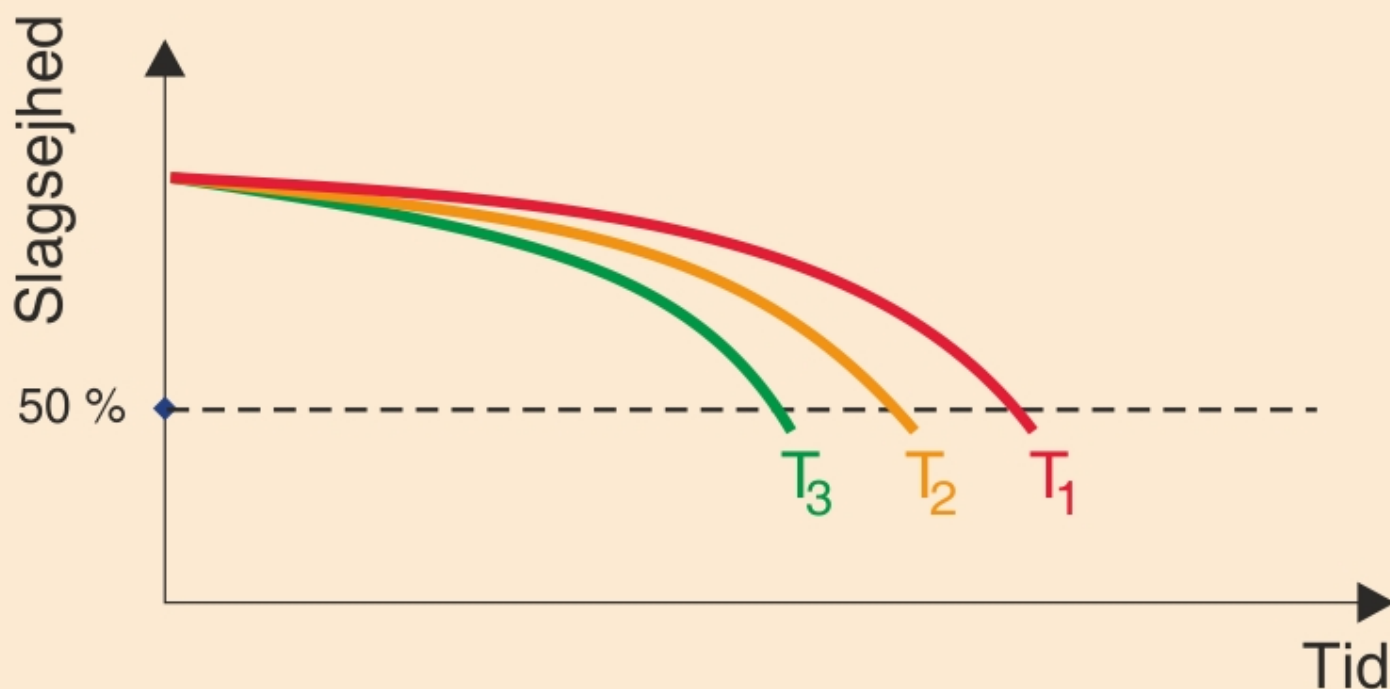












Temperaturindekset kan i visse tilfælde anses for den højeste anvendelsestemperatur, men den kan både være højere og lavere i andre tilfælde.

En række plastmaterialer er følsomme over for fugt, enten ved at de absorberer fugt, eller at de angribes kemisk og dermed undergår hydrolytisk nedbrydning. Polycarbonat kan i tørt miljø normalt anvendes vedvarende ved temperaturer op til omkring 135 °C, mens temperaturgrænsen i vand er 50 °C ved langtidsbelastning. Den maksimale anvendelsestemperatur i luft og i vand kan således være ens eller forskellig, afhængigt af materialets opbygning og sammensætning.