

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ** *ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ* 

# ΘΕΜΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ «ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ **ΚΩΣΤΑΚΗ ΜΑΡΙΝΟΥ** 

ΕΠΙΒΛΕΨΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ: **ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΟΝΤΟΥ** Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα, Μάρτιος 2009

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά την επιβλέποντα καθηγήτριά μου κ. Ευαγγελία Κοντού για την καθοδήγηση, την βοήθεια και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για να φέρω εις πέρας αυτή την διπλωματική εργασία.

Ευχαριστώ επίσης τον διδακτορικό Γιώργο Ανθούλη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Τέλος ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Μανωλάκο και κ. Σκουρμπούτη

Ευγένιο για τη συμβολή τους ως μέλη της επιτροπής εξέτασης.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το έναυσμα για την εκπόνηση αυτής της εργασίας ήταν μια ευρύτερη έρευνα που συνδέεται με τις προηγμένες κόλλες βασισμένες σε πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά και οι οποίες χρησιμοποιούνται ως συνδετικό μέσο για την κατασκευή τμημάτων αεροσκαφών αλλά και σε πολλές άλλες εφαρμογές. Σε αυτήν την διπλωματική εργασία λοιπόν μελετήσαμε τις θερμομηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμερών υλικών με βάση τον μοντμοριλλονίτη, των οποίων η σύνθεση βασίζεται κυρίως στα πολυκυανουρικά πλέγματα (PCN). Το PCN αποτέλεσε μήτρα για την παραγωγή των νανοσύνθετων υλικών που μελετήσαμε. Ακόμα με την ανάμειξη του PCN και της πολυμεθακρυλικής ουρεθάνης (PUMA), ενός πρωτοεμφανιζόμενου υλικού στην έρευνα, πραγματοποιήθηκαν διάφορα πειράματα και μελετήσαμε τις ελαστικές και τις θερμομηγανικές ιδιότητες (όπως το μέτρο ελαστικότητας, την τάση θραύσης, την παραμόρφωση θραύσης και τα δυναμικά μέτρα) αυτού του σύνθετου υλικού. Το υλικό αυτό σχεδιάστηκε για να βελτιώσει την ψαθυρή συμπεριφορά του PCN. Με σειρά δοκιμίων PCN/PUMA/MMT, κρατώντας σταθερή ποσότητα PCN και PUMA κάθε φορά και αλλάζοντας μόνο την περιεκτικότητα σε ΜΜΤ διεξαχθήκαν πειράματα με σκοπό να μελετηθούν οι θερμομηχανικές ιδιότητες, η συμπεριφορά της υαλώδους μετάβασης, το μέτρο ελαστικότητας και την επιμήκυνση στην θραύση. Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η δυναμική μηγανική ανάλυση (DMA), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και τα πειράματα εφελκυσμού. Βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας (Ε) παρατηρείται καθώς αυξάνεται το ποσοστό του ΜΜΤ στο σύνθετο υλικό που μελετήσαμε (PCN/PUMA/MMT) κυρίως από τα πειράματα της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης και τα πειράματα εφελκυσμού. Ακόμα μελετήθηκε η συμπεριφορά υλικών βασισμένων στο υλικό PCN και ενισγυμένων ή όγι σε MMT, ως κόλλες. Για το σκοπό αυτό διαμορφώθηκαν ειδικά δοκίμια και έγινε έλεγχος της διατμητικής αντοχής της κόλλας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν ανώτερα από αντίστοιχη εμπορική κόλλα. Αυτό πρέπει να αποτελέσει αντικείμενο μελλοντικής έρευνας.

#### **ABSTRACT**

The tinder for the elaboration of this work was a wider research that is connected with advanced glues based on polymer nanocomposites materials and what is used as conjunctive means for the manufacture of departments of planes but also in a lot of other applications. Therefore, in this diplomatic work, we studied the thermomechanics attributes of nanocomposites polymer materials based in montmorillonite, the composition of which is based mainly on polykyanurate networks (PCN). The PCN constituted as a matrix for the production of nanocomposites materials that we studied. Still with the mixture of PCN and polyurethane methacrylate (PUMA), a new material in the research, various experiments were performed and studied the flexible and thermomechanics attributes (as the modulus of elasticity, the tensile strength, the ultimate strain and the dynamic moduli) of this composite This material was designed in order to improve the fragile material. behaviour of PCN. With a number of materials based on PCN / PUMA / MMT, keeping constant quantity of PCN and PUMA each time and changing only the content in MMT experiments were carried out with a view to study the thermomechanical responds, the behaviour of glass transity, the modulus of elasticity and the elongation in fracture. The experimental techniques that were used are dynamic mechanic analysis (DMA), the scanning electronic microscopy (SEM) and stress-strain measurements. Improvement of modulus of elasticity (E) is observed with increasing the percentage of MMT in the composite material that we studied (PCN / PUMA / MMT) mainly from the experiments of dynamic mechanic analysis and the stress-strain measurements. In addition to was studied the behaviour of materials, as glues based on PCN and reinforced or not with MMT. For this purpose special specimens were prepared in order to study the shear resistance at the glue. The results were not superior from corresponding commercial glue. This should be the subject for future research.

# 1. <u>ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ</u>

## 1.1 <u>Γενικά</u>

Αν και τα πολυμερή αποτελούσαν συστατικό της ζωής του ανθρώπου από την αρχή της ιστορίας του, η επιστημονική προσέγγιση της δομής τους καθώς και η συνθετική παραγωγή τους αποτελούν επιτεύγματα του 20ού αιώνα. Τα πολυμερικά υλικά διακρίνονται στα φυσικά και στα συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή απαντώνται στη φύση (ξύλο, βαμβάκι) ενώ τα συνθετικά παράγονται από τον άνθρωπο. Ορίζουμε τα πολυμερή ως φυσικές ή τεχνητά παρασκευασμένες ύλες, αποτελούμενες από μόρια μεγάλων διαστάσεων (μεγάλου μοριακού βάρους), τα μακρομόρια [1]. Τα πολυμερή συνδυάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων, όπως το ότι μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα και να δώσουν προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, διαθέτουν διαφάνεια οπότε μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί, έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά γαμηλό κόστος. Παρόλα αυτά παρουσιάζουν και κάποια σημαντικά μειονεκτήματα. Όπως έχει αποδειχθεί ήδη, η χρήση των πλαστικών υλικών προκαλεί μια από τις σημαντικότερες αιτίες μόλυνσης του περιβάλλοντος. Συγχρόνως, ένα μεγάλο ποσοστό πλαστικών προϊόντων έχει σαν πρώτη ύλη το πετρέλαιο, γεγονός που σημαίνει ότι η παραγωγή τους έχει άμεση εξάρτηση από την τιμή και την πολιτική του πετρελαίου, μιας μη ανανεώσιμης πρώτης ύλης.

# 1.2 Ιστορικά

Ο κόσμος μας είναι γεμάτος από πολυμερικά υλικά. Τα αντικείμενα που χρησιμοποιούμε καθημερινά, το χαρτί που γράφουμε, τα ρούχα που φοράμε, ακόμα και εμείς οι ίδιοι είμαστε φτιαγμένοι από πολυμερικές δομές. Τα πολυμερή βρίσκονται παντού στη φύση. Για παράδειγμα το ξύλο, το βαμβάκι, το μετάξι, οι ίνες των οργανισμών, τα οστά και φυσικά το DNA των κυττάρων, καθώς και η μεμβράνη που χωρίζει το ένα κύτταρο από το άλλο αποτελούν παραδείγματα φυσικών 29 πολυμερών. Η ιστορία των πολυμερικών υλικών ξεκινάει πριν εκατοντάδες χρόνια, όταν οι άνθρωποι χρησιμοποιούσαν τα φυσικά πολυμερή, που έχουν φυτική ή ζωική προέλευση, στην καθημερινή τους ζωή (Εικ.1.1). Παρόλα αυτά, μόλις τον 20ό αιώνα ξεκίνησε η επιστημονική προσέγγιση και παραγωγή συνθετικών πολυμερών, μετά τη λήξη του Δεύτερου Παγκοσμίου πολέμου, περίοδο ιδιαίτερης άνθησης για τον τομέα των υλικών.





Το 19ο αιώνα η χρήση των πολυμερών άλλαξε δραματικά με την παραγωγή ημι-συνθετικών πολυμερών, δηλαδή φυσικών πολυμερών που επεξεργάζονται χημικά ώστε να προκύψουν υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Χαρακτηριστικής σημασίας είναι η μετατροπή του καουτσούκ σε ελαστικό καλύτερων ιδιοτήτων με την προσθήκη θείου που πρώτος παρατήρησε ο Charles Goodyear (1839), διαδικασία που αργότερα καθιερώθηκε με το όνομα βουλκανισμός. Το πρώτο πλαστικό που παρασκευάστηκε ήταν η συνθετική κυτταρίνη (celluloid) το 1870. Τη δεκαετία του 1920 ο χημικός Hermann Staudinger εισήγαγε την έννοια του μακρομορίου. Ο ίδιος βραβεύτηκε με Nobel το 1953 [1]. Μετά το Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο η βιομηγανία των πολυμερών είχε ραγδαία ανάπτυξη με την παραγωγή συνθετικών 30 πολυμερών με χημικές κατεργασίες, και αυτό συνέβη κυρίως εξαιτίας της ανεπάρκειας φυσικών πολυμερών. Έτσι, τα συνθετικά αντικατέστησαν τα φυσικά πολυμερή, δίνοντάς τους έτσι τεράστια ώθηση, με κύριο συντελεστή ανάπτυξης τις Η.Π.Α. Την εποχή αυτή αναπτύχθηκαν και τα θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως το πολυστυρένιο (PS), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το γλωριούχο πολυβινύλιο (PVC).

#### 1.3 <u>Δομή πολυμερών</u>

Η λέξη πολυμερές είναι σύνθετη και προέρχεται από το πολύς + μέρος. Τα πολυμερή είναι φυσικά ή τεχνητά παρασκευασμένα υλικά που αποτελούνται από μόρια μεγάλων διαστάσεων, τα μακρομόρια. Δομικά συστατικά των μακρομορίων είναι τα μονομερή, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τη μακρομοριακή αλυσίδα των πολυμερών. Το επαναλαμβανόμενο μονομερές (A) είναι η δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται σε όλη τη δομή του πολυμερούς. Το πολυμερές τότε έχει τη μορφή:

## -A-A-A-....-Α-Α-Α- ή [A]v

Ο αριθμός των επαναλήψεων του μονομερούς (ν) ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού (degree of polymerization ή β.π.). Ο β.π. έχει σχέση και με το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Αν τα μονομερή που αποτελούν το πολυμερές είναι ενός τύπου, το μακρομόριο ονομάζεται <u>ομοπολυμερές</u> ενώ αν το αποτελούν διάφοροι τύποι μονομερών ονομάζεται <u>συμπολυμερές</u>. Ο βαθμός πολυμερισμού επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών.

Στα πολυμερή συναντάμε τρία είδη χημικών δεσμών: ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας του μακρομορίου, που είναι και οι πιο ισχυροί, δεσμούς Van der Waals και δεσμούς υδρογόνου μεταξύ απομακρυσμένων τμημάτων της ίδιας αλυσίδας ή μεταξύ διαφορετικών μακρομορίων, οι οποίοι είναι πιο ασθενείς δεσμοί. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δεσμών άνθρακα στο μόριο του πολυμερούς, η αλυσίδα του πολυμερούς είναι αδύνατο να ευθυγραμμιστεί, ενώ το μόριο 31 περιστρέφεται και αλλάζει συνεχώς κατευθύνσεις. Τα μόρια των πολυμερών με την ίδια σύσταση μπορούν να έχουν διαφορετική διευθέτηση των ατόμων τους, ένα φαινόμενο που ονομάζεται ισομέρεια [2].





Εικόνα 1.2: Άμορφο πολυμερες

Εικόνα 1.3 : Ημικρυσταλλικό πολυμερές

Ως κρυσταλλικό θεωρείται το πολυμερές του οποίου οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη, ενώ άμορφο θεωρείται το πολυμερές του οποίου η δομή μοιάζει με αυτή της υγρής φάσης και δεν παρουσιάζει κανονικότητα (Εικ.1.2-3). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα των πολυμερών είναι η αρχιτεκτονική των αλυσίδων, δηλαδή αν υπάρχει συμμετρία των αλυσίδων ή αν υπάρχουν πλευρικές ομάδες. Επίσης, το βαθμό κρυσταλλικότητας επηρεάζει ο βαθμός πολυμερισμού. Με την αύξηση βαθμού πολυμερισμού μειώνεται η κρυσταλλικότητα του του πολυμερούς. Η αύξηση της θερμοκρασίας μετά τη μορφοποίηση του πολυμερούς ευνοεί την κρυστάλλωση ενώ η άσκηση μηχανικής καταπόνησης, εφελκυσμού για παράδειγμα, προκαλεί την παράλληλη διευθέτηση των αλυσίδων και επομένως διευκολύνει την κρυστάλλωση. Τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι γενικά πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των ημικρυσταλλικών πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές και επομένως τόσο πιο αδιαφανές είναι το υλικό. Τα άμορφα πολυμερή γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια, ιδιότητα σημαντική για πολλές εφαρμογές, όπως σε συσκευασίες τροφίμων και φακούς επαφής. Τα πολυμερή με μικρά μοριακά βάρη είναι σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Τα πολυμερή με μοριακό βάρος περίπου 1000 gr/mol είναι κηρώδη στερεά ενώ τα στερεά πολυμερή έχουν συνήθως μοριακά βάρη μεταξύ 1000 και μερικών εκατομμυρίων gr/mol. Τα φυσικά γαρακτηριστικά των πολυμερών δεν εξαρτώνται μόνο από το μοριακό τους βάρος αλλά και από τις δομές των μοριακών αλυσίδων. Οι μοριακές δομές είναι γραμμικές, διακλαδιζόμενες, διασταυρωμένες και δικτυωμένες.

## 1.4 Γενικά χαρακτηριστικά πολυμερών

Κάποια από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι τα παρακάτω:

- Αποτελούνται κυρίως από C και Η.
- Έχουν χαμηλά σημεία τήξης
- Τα πιο πολλά δεν είναι αγωγοί θερμότητας και ηλεκτρισμού.

Τα πολυμερή έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και γι' αυτό βρίσκουν εφαρμογή ως θερμομονωτικά. Επίσης χρησιμοποιούνται και ως μονωτές ηλεκτρισμού. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί των πολυμερών δεν επιτρέπουν ελεύθερο ηλεκτρικό φορτίο, οπότε και εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Επίσης γενικά παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή. Τα πολυμερικά υλικά είναι ελαφριά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα και αυτό γιατί τα στοιχεία Η, C έχουν μικρά ατομικά βάρη ενώ η δομή των πολυμερών είναι ανοιχτή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα άμορφα εξαιτίας της πυκνής κανονικής διάταξης. Τα πιο ελαφριά πολυμερή είναι τα θερμοπλαστικά. Τα συνθετικά πολυμερή χωρίζονται σε δυο βασικές κατηγορίες: στα πολυμερή προσθήκης και στα πολυμερή συμπύκνωσης [3]. Τα πολυμερή προσθήκης προκύπτουν με διαδοχικές αντιδράσεις προσθήκης μονομερών μέχρι να προκύψει το τελικό πολυμερές (Εικ.1.4). Τα πολυμερή προσθήκης στην κύρια αλυσίδα έχουν μόνο άτομα άνθρακα. Τα πολυμερή συμπύκνωσης προκύπτουν με την αντίδραση δύο μορίων πολυμερών διαφορετικών ομάδων (Εικ.1.5). Το πολυμερές που προκύπτει συνήθως περιλαμβάνει στην κύρια αλυσίδα και άλλα άτομα εκτός από άνθρακα.



Εικόνα 1.4 : Πολυμερισμός Προσθήκης



Εικόνα 1.5 : Πολυμερισμός Συμπύκνωσης

#### 1.5 Ταξινόμηση πολυμερών

Οι όροι «πολυμερή» και «πλαστικά» συνήθως θεωρούνται συνώνυμοι. Στην πραγματικότητα όμως υπάρχει διαφορά μεταξύ τους. Το πολυμερές είναι ένα καθαρό υλικό που προκύπτει από τη διαδικασία του πολυμερισμού και συνήθως εκπροσωπεί την οικογένεια των υλικών που χαρακτηρίζονται από μακρομοριακή δομή (συμπεριλαμβανομένων και των ελαστομερών). Καθαρά πολυμερή σπανίως χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές. Συνήθως τα πολυμερή εμπεριέχουν και διάφορες πρόσθετες ουσίες και τότε ονομάζονται πλαστικά. Η ταξινόμηση των πολυμερών πραγματοποιείται με διάφορα κριτήρια. Με κριτήριο την αρχιτεκτονική της αλυσίδας τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- Γραμμικά
- Διακλαδωμένα
- Διασταυρωμένα
- Δικτυωμένα

Γραμμικά είναι τα πολυμερή στα οποία οι ομάδες μονομερών συνδέονται μεταξύ τους από τα άκρα σε απλές αλυσίδες. Μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται δυνάμεις Van der Waals. Παραδείγματα πολυμερών με γραμμικές δομές είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο, το πολυστυρένιο, το nylon και άλλα. Διακλαδωμένα είναι τα πολυμερή των οποίων οι κύριες αλυσίδες συνδέονται με πλευρικές αλυσίδες. Η παρουσία πλευρικών αλυσίδων μειώνει την πυκνότητα του πολυμερούς. Στα διασταυρωμένα πολυμερή οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (Εικ.2.6). Πολλά από τα ελαστικά υλικά είναι διασταυρωμένα. Τέλος, τα δικτυωμένα πολυμερή ονομάζονται έτσι εξαιτίας των τρισδιάστατων δικτύων που σχηματίζουν τα άτομα άνθρακα των ομάδων των μονομερών με τους τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς που διαθέτουν.



Εικόνα 1.6 : Γραμμικό, διακλαδωμένο και διασταυρωμένο πολυμερές

Με κριτήριο τη μηχανική συμπεριφορά τους κατά τη θέρμανση, τα πολυμερή κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Θερμοπλαστικά (thermoplastics)
- Θερμοσκληρυνόμενα (thermo sets)
- Ελαστομερή (elastomers)

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή μαλακώνουν όταν θερμαίνονται και σκληραίνουν όταν ψύχονται. Οι διαδικασίες αυτές είναι αντιστρεπτές. Τα υλικά αυτά μορφοποιούνται με εφαρμογή θερμότητας και πίεσης. Τα θερμοπλαστικά είναι μαλακά και όλκιμα υλικά. Τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή είναι θερμοπλαστικά. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σκληραίνουν μόνιμα όταν ψύχονται, εφαρμόζεται σε αυτά τάση και δεν μαλακώνουν με θέρμανση. Είναι σκληρότερα, ισχυρότερα και πιο ψαθυρά από τα θερμοπλαστικά και διαθέτουν σταθερότητα διαστάσεων. Τα περισσότερα διασταυρωμένα και δικτυωμένα πολυμερή είναι θερμοσκληρυνόμενα, όπως για παράδειγμα το καουτσούκ, οι εποξειδικές και οι πολυεστερικές ρητίνες. Τα ελαστομερή κατά τη φόρτισή τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα όταν το φορτίο σταματήσει να υφίσταται. Έγουν μικρά μέτρα ελαστικότητας ενώ η ελαστική περιοχή στην καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική. Με κριτήριο την προέλευση τα πολυμερή διακρίνονται σε:

- Φυσικά πολυμερή (natural polymers)
- Ημισυνθετικά πολυμερή (artificial polymers)
- Συνθετικά πολυμερή (synthetic polymers)

Τα φυσικά πολυμερή βρίσκονται στη φύση. Ημισυνθετικά ονομάζονται τα πολυμερή που προκύπτουν από χημική επεξεργασία φυσικών πρώτων υλών. Τα συνθετικά πολυμερή έχουν μη ανανεώσιμες πρώτες ύλες και συντίθενται χημικά.

## 1.6 Ιδιότητες πολυμερών

Η μηχανική συμπεριφορά των πολυμερών στηρίζεται κυρίως σε δύο χαρακτηριστικά: στην ακαμψία τους, δηλαδή την αντίστασή τους στην ελαστική παραμόρφωση και στην αντοχή τους, δηλαδή την αντίστασή τους στη θραύση. Κάποιες από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται για τη μελέτη των πολυμερών είναι:

- το μέτρο ελαστικότητας E (Young' s modulus)
- το όριο διαρροής  $\sigma_y$  (yield strength)
- η αντοχή στον εφελκυσμό (tensile strength)
- η επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break)

Η συμπεριφορά των πολυμερών στις θερμοκρασιακές αλλαγές περιγράφεται γενικά από δύο τιμές. Τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature **Tg**) και τη θερμοκρασία τήξης (melting temperature **Tm**).

#### 1.6.1 Μέτρο ελαστικότητας- όριο διαρροής- αντοχή στον εφελκυσμό

Το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την ακαμψία του πολυμερούς, το όριο διαρροής εκφράζει την αντοχή του πολυμερούς μέχρι τη στιγμή που τελειώνει η ελαστική και ξεκινάει η πλαστική παραμόρφωση και η αντοχή στον εφελκυσμό εκφράζει την αντοχή του πολυμερούς μέχρι τη θραύση. Η επιμήκυνση κατά τη θραύση εκφράζει το ποσοστό επιμήκυνσης του πολυμερούς μέχρι τη στιγμή της θραύσης (Εικ.1.7). Η δοκιμή του εφελκυσμού χρησιμοποιείται για την εύρεση μηγανικών ιδιοτήτων των υλικών όπως είναι η σχέση τάσης (σ)- παραμόρφωσης (ε) που θεωρούνται χρήσιμες κατά το σχεδιασμό. Η ονομαστική ή μηχανική (engineering) τάση δίνεται από τον τύπο  $\sigma = F/A_0$  και μετριέται σε MPa, όπου **F** η δύναμη που ασκείται σε επιφάνεια Ao. Για μικρές παραμορφώσεις κατά τον εφελκυσμό, η τάση με την παραμόρφωση συνδέονται με τη σχέση  $\sigma = E \epsilon$ . Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως νόμος του Hooke και η σταθερά αναλογίας Ε είναι το μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young και μετριέται σε GPa ή psi (145 psi= 1 MPa). Όταν η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης, οι παραμορφώσεις είναι γραμμικά ελαστικές. Τις μηχανικές ιδιότητες επηρεάζουν διάφοροι παράγοντες όπως για παράδειγμα η φύση του φορτίου που ασκείται, η διάρκεια του φορτίου, καθώς και οι περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην ελάττωση του μέτρου ελαστικότητας, στη μείωση της αντοχής εφελκυσμού και στην αύξηση της ολκιμότητας. Το μοριακό βάρος επηρεάζει την αντοχή στον εφελκυσμό. Με την αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνεται και η αντοχή στον εφελκυσμό. Επίσης, αύξηση της κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς γενικά αυξάνει την αντοχή του και το υλικό τείνει να γίνει πιο ψαθυρό [2].



Εικόνα 1.7 : Διάγραμμα τάσης- παραμόρφωσης πολυμερούς

Το σημείο το οποίο σταματάει η ελαστική και αρχίζει η πλαστική παραμόρφωση ονομάζεται όριο διαρροής (σy) του πολυμερούς. Το μέτρο Ε μπορεί να θεωρηθεί και ως η δυσκαμψία του υλικού ή η αντίστασή του σε ελαστική παραμόρφωση. Όσο μεγαλύτερο είναι το Ε τόσο πιο δύσκαμπτο είναι το υλικό ή αλλιώς τόσο μικρότερη είναι η ελαστική παραμόρφωση που προκύπτει από την εφαρμογή μιας τάσης. Ως αντοχή των πλαστικών πολυμερών εκλαμβάνεται συνήθως η αντοχή στον εφελκυσμό. Στις περισσότερες εφαρμογές αυτό που μας ενδιαφέρει είναι ο σγεδιασμός να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να εξασφαλίζεται το γεγονός ότι θα προκύψουν μόνο ελαστικές παραμορφώσεις. Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, εκτός από τα ελαστομερή που συμβαίνει το αντίθετο, αφού η ελαστικότητά τους είναι εντροπική. Το μέτρο ελαστικότητας Ε στα πολυμερή είναι αρκετά μικρότερο από αυτό των μετάλλων και αυτό οφείλεται στους δευτερεύοντες ασθενείς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων. Αντίθετα με τα μέταλλα και τα κεραμικά, το Ε στα πολυμερή εξαρτάται από το γρόνο επιβολής του φορτίου (ιξωδοελαστικότητα). Το μέτρο ελαστικότητας για τα ελαστομερή μπορεί να είναι της τάξης των 7 MPa, για τα θερμοπλαστικά 1- 4 GPa και για τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή 1-22 GPa [1]. Οι μεγαλύτερες εφελκυστικές αντοχές στα πολυμερή είναι της τάξης των 100 MPa και η επιμήκυνση των ελαστομερών μπορεί να φτάσει και 400-500% [1,2].

ΥΛΙΚΟ	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	Αντοχή διαρροής (MPa)	Επιμήκυνση κατά τη θραύση %
LDPE	0.17-0.28	8.3-3.14	9.0-14.5	100-650
HDPE	1.06-1.09	22.1-31.0	26.2-33.1	10-1200
PVC	2.4-4.1	40.7-51.7	40.7-44.8	40-80
PP	1.14-2.5	31-41.4	31.0-37.2	100-600
PS	2.28-3.28	35.9-51.7	-	1.2-2.5
PE	2.8-4.1	48.3-72.4	59.3	30-300
Nylon 6.6	1.58-3.8	75.9-94.5	44.8-82.8	15-300

Πίνακας 1.1 : Μηχανικές ιδιότητες βασικών πολυμερών

#### 1.6.2 Θερμοκρασία τήξης - θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης **Tg** αποτελεί την κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται όλκιμα, ενώ κάτω από αυτή συμπεριφέρεται ως ψαθυρό και εύθραυστο υλικό. Η υαλώδης μετάπτωση εμφανίζεται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή. Κατά την ψύξη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς αντιστοιχεί στο σταδιακό μετασχηματισμό του από υγρό σε ελαστόμορφο υλικό και τελικά σε άκαμπτο. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται με την παρουσία πλευρικών ομάδων στο μόριο του πολυμερούς, και με την ύπαρξη διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων στις αλυσίδες. Η αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται καθιστούν το υλικό πιο άκαμπτο.

ΥΛΙΚΟ	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	Θερμοκρασία τήξης
	(° C)	(° C)
LDPE	-110	115
HDPE	-90	137
PP	-18	175
Nylon 6.6	57	165
PET	69	265
PVC	87	212
PS	100	240

Πίνακας 1.2 : Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης- τήξης για τα βασικά πολυμερή

Ως θερμοκρασία τήξης ονομάζουμε τη θερμοκρασία κατά την οποία ένα στερεό πολυμερές με τακτική δομή μοριακών αλυσίδων μετατρέπεται σε παχύρευστο υγρό με τυχαία δομή. Η κρυσταλλικότητα επηρεάζει και τη θερμοκρασία τήξης. Όσο μεγαλύτερο βαθμό κρυστάλλωσης έχει ένα πολυμερές, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για το διαχωρισμό των μορίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η **Tm**. Συνεπώς, τα άμορφα πολυμερή έχουν χαμηλότερες **Tm**. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η τήξη και η υαλώδης μετάβαση σε ένα πολυμερές προσδιορίζονται από μια γραφική παράσταση του ειδικού όγκου (το αντίστροφο της πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας [1]. Για το κρυσταλλικό υλικό υπάρχει μια ασυνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου στη θερμοκρασία τήξης. Για το άμορφο υλικό η καμπύλη είναι συνεχής αλλά υφίσταται μια μικρή μείωση της κλίσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή η συμπεριφορά είναι ενδιάμεση (Εικ1.8).



Εικόνα 1.8 : Γραφική παράσταση του ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη

Ο ρυθμός ψύξης καθορίζει και το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Στα άμορφα πολυμερή το υλικό δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη και μένει σε άμορφη κατάσταση, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεταβολή στο ρυθμό μείωσης του ειδικού όγκου του υλικού. Στα κρυσταλλικά, αντίθετα, στη θερμοκρασία τήξης παρατηρείται αλλαγή φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό καθώς το υλικό προλαβαίνει να σχηματίσει περιοδική δομή. Στα ημικρυσταλλικά παρατηρείται μερική κρυστάλλωση στο σημείο τήξης. Αν το υλικό κρυσταλλωθεί παρατηρείται ασυνέχεια στο μοριακό όγκο κατά τη θερμοκρασία τήξης Tm. Αν δεν συμβεί κρυστάλλωση ο ρυθμός μεταβολής όγκου-θερμοκρασίας δεν αλλάζει στη θερμοκρασία τήξης και η υγρή δομή παραμένει και κάτω από την Tm. Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης το υλικό παρουσιάζει μηχανικές ιδιότητες στερεού παρά υγρού που ψύγεται. Μερικά υλικά κρυσταλλώνονται μερικώς στην θερμοκρασία τήξης και η συμπεριφορά αυτή απεικονίζεται από την καμπύλη c. Μόνο οι απλές πολυμερικές μοριακές αλυσίδες κρυσταλλώνονται εύκολα [1]. Σε θερμοκρασίες μικρότερες του Tg ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε ημικρυσταλλική μορφή όπου οι κρυσταλλικές περιοχές βρίσκονται σε ισορροπία με άμορφες περιοχές ή σε καθαρά άμορφη, υαλώδη κατάσταση. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του Tg οι άμορφες περιοχές είναι σε ρευστή κατάσταση [4]. Η θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης καθορίζουν αντίστοιχα το ανώτερο και κατώτερο θερμοκρασιακό όριο για τις κατεργασίες των πολυμερών.

## 1.7 Σύνθετα υλικά (πολυμερούς μήτρας)

Ως σύνθετο υλικό θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες των επιμέρους φάσεων, ούτως ώστε να επιτυγγάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους (Αργή της συνδυασμένης δράσης). Τα σύνθετα υλικά κατασκευάζονται με μηγανικό τρόπο και αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά με διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες και τα οποία παραμένουν διακριτά σε μακροσκοπικό αλλά και μικροσκοπικό επίπεδο (νανοσύνθετα) [5]. Τα σύνθετα αποτελούνται από δύο φάσεις: τη μήτρα, η οποία είναι συνεχής και περιβάλει την άλλη φάση, η οποία ονομάζεται διεσπαρμένη φάση. Χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: στα σύνθετα με ενίσχυση κόκκων, τα σύνθετα με ενίσχυση ινών και στα πολύστρωτα σύνθετα υλικά ή σύνθετα τύπου σάντουιτς (Εικ.1.9). Η ενίσχυση ινών χωρίζεται σε συνεχή (ευθυγραμμισμένες ίνες) και σε ασυνεχή (κοντές ίνες). Μεγάλος αριθμός σύνθετων υλικών απαντώνται στη φύση. Τα οστά για παράδειγμα είναι σύνθετα της ανθεκτικής και μαλακής πρωτεΐνης

κολλαγόνου ως ενίσχυση και του σκληρού και εύθραυστου απατίτη ως μητρική φάση.



Εικόνα 1.9 : Σχήμα ταξινόμησης των σύνθετων υλικών

Τα ινώδη σύνθετα χαρακτηρίζονται για την υψηλή αντοχή και δυσκαμψία τους. Ινώδη σύνθετα υλικά με υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας παράγονται με τη χρήση ινών χαμηλής πυκνότητας και μήτρας. Όταν η κατανομή των ινών είναι ομοιόμορφη, οι ιδιότητες είναι συνολικά καλύτερες. Όταν η τάση εφαρμόζεται κατά τη διεύθυνση των ινών, η αντοχή του σύνθετου είναι μεγάλη [6]. Όταν η τάση εφαρμόζεται κάθετα στη διεύθυνση των ινών, η αντοχή του σύνθετου δεν είναι η επιθυμητή. Σύμφωνα με τον νόμο μιγμάτων για τα σύνθετα με ενίσχυση ινών (συνεχών και ευθυγραμμισμένων) [2], το μέγιστο μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{E}_{c} = \mathbf{E}_{m} \mathbf{V}_{m} + \mathbf{E}_{f} \mathbf{V}_{f}$$
$$\mathbf{E}_{c} = \mathbf{E}_{m} (\mathbf{1} \cdot \mathbf{V}_{f}) + \mathbf{E}_{f} \mathbf{V}_{f}$$

όπου  $\mathbf{E}_c$  είναι το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου,  $\mathbf{E}_m$  της μήτρας και  $\mathbf{E}_f$  των ινών και  $\mathbf{V}_m$  και  $\mathbf{V}_f$  οι κατ' όγκο αναλογίες για τη μήτρα και τις ίνες αντίστοιχα

$$(\mathbf{V}_m + \mathbf{V}_f = \mathbf{1}).$$

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για ίνες ενίσχυσης έχουν μεγάλες εφελκυστικές αντογές. Τα ινώδη υλικά είναι κυρίως πολυμερή ή κεραμικά. Η μητρική φάση των ινωδών σύνθετων υλικών μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερική ή κεραμική. Η μήτρα συνδέει τις ίνες μεταξύ τους και ενεργεί σαν το μέσο μέσα από το οποίο η εφαρμοζόμενη τάση μεταφέρεται στις ίνες. Τα σύνθετα πολυμερούς μήτρας αποτελούνται από μία πολυμερική ρητίνη ως μήτρα και ίνες ως μέσο ενίσχυσης. Τα υαλονήματα (fiberglass) είναι ένα παράδειγμα σύνθετου από ίνες γυαλιού σε πολυμερή μήτρα και παράγονται σε μεγάλες ποσότητες. Οι ίνες γυαλιού είναι ο συνηθέστερος τύπος ίνας που χρησιμοποιείται σαν ενισχυτικό των πλαστικών γιατί προσφέρουν έναν καλό συνδυασμό αντοχής, ακαμψίας και κόστους [6]. Εφαρμογή των υαλονημάτων συναντάμε σε σκελετούς αυτοκινήτων και πλοίων, σε πλαστικούς σωλήνες, σε βιομηχανικά δάπεδα και σε βιομηχανίες μεταφοράς για ελάττωση του βάρους και εξοικονόμηση στα καύσιμα [2]. Οι πιο συνηθισμένες πολυμερείς ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως μήτρα είναι οι πολυεστέρες και οι βινυλεστέρες. Ως προς την πρόσφυση στο σύνθετο με υαλονήματα, οι ίνες γυαλιού είναι ανόργανες ενώ η μήτρα (δηλ. η ρητίνη) είναι οργανική και επομένως οι δυο αυτές συνιστώσες δεν αναπτύσσουν δεσμούς μεταξύ τους, εκτός και αν η επιφάνεια καλυφθεί με κατάλληλο επικαλυπτικό [6].

## 1.8 Τεχνικές μορφοποίησης

Η διαδικασία παραγωγής πλαστικών προϊόντων περιλαμβάνει τρεις φάσεις: την παραγωγή του πολυμερούς από μονομερή, την ανάμειξή του με πρόσθετα για βελτίωση των ιδιοτήτων του και την τελική μορφοποίηση του προϊόντος στο επιθυμητό σχήμα [1]. Η κατεργασία των πλαστικών συνήθως γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και συνήθως με την εφαρμογή πίεσης. Κάποιες από τις διάφορες τεχνικές μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται αναφέρονται παρακάτω[2]:

- Χύτευση με συμπίεση και μεταφορά (compression molding)
- Χύτευση με έγχυση (injection molding)
- Εκβολή (extrusion)
- Χύτευση με εμφύσηση (blow molding)
- Κατασκευή λεπτών φύλλων (polymer foil manufacturing)
- Ινοποίηση (fiber manufacturing)

Στη χύτευση με συμπίεση διακρίνουμε δύο τμήματα καλουπιού τα οποία θερμαίνονται, το ένα όμως μόνο μετακινείται. Όταν κλείσει το καλούπι εφαρμόζεται θερμότητα και πίεση έτσι ώστε το πλαστικό να πάρει το σχήμα του καλουπιού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στα

θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Στη χύτευση με μεταφορά το υλικό αρχικά τήκεται. Στη συνέχεια μεταφέρεται στο θάλαμο του καλουπιού και η πίεση μεταδίδεται στο υλικό ομοιόμορφα μέχρι να πάρει την επιθυμητή μορφή. Στη χύτευση με έγχυση, που είναι και η πιο διαδεδομένη μέθοδος μορφοποίησης για θερμοπλαστικά πολυμερή, η ποσότητα του υλικού το οποίο είναι σε μορφή κόκκων συνήθως εισάγεται σε ένα χωνί, και από κει σε ένα κύλινδρο. Στη συνέχεια, σε ένα θάλαμο θέρμανσης το υλικό τήκεται και σχηματίζει ένα παχύρρευστο υγρό και μέσω ενός εμβόλου ωθείται στην περιοχή του καλουπιού και δέχεται πίεση μέχρι να στερεοποιηθεί. Η ταχύτητα με την οποία παράγονται τα τεμάχια με τη μέθοδο αυτή είναι αρκετά μεγάλη. Η εκβολή είναι παρόμοια με την χύτευση έγχυσης ενός παχύρρευστου θερμοπλαστικού. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη για τεμάχια με σταθερή γεωμετρία όπως σωλήνες, ράβδους, μεμβράνες και νήματα. Η χύτευση με εμφύσηση είναι κατάλληλη μέθοδος κατασκευής πλαστικών φιαλών και προϊόντων με κοιλότητες [1]. Κατά τη χύτευση με εμφύσηση το πολυμερές τοποθετείται σε ένα καλούπι δύο κομματιών το οποίο έγει το επιθυμητό σχήμα. Το κοίλο μέρος δημιουργείται με την εμφύσηση αέρα υπό πίεση ο οποίος υπογρεώνει τα τοιχώματα του σωλήνα να ακολουθήσουν το περίγραμμα του καλουπιού. Με χύτευση μπορούν να μορφοποιηθούν τόσο τα θερμοπλαστικά όσο και τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά.

## 1.9 <u>Εφαρμογές</u>

Τα πλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται κάθε σε τομέα της καθημερινότητας του ανθρώπου, σε πλήθος εφαρμογών που ποικίλει από μέχρι εφαρμογές φθηνές εφαρμογές μιας γρήσης προηγμένων πολυμερικών υλικών σε τομείς όπως η αεροναυπηγική και η αυτοκινητοβιομηγανία. Ενδεικτικά κάποιες εφαρμογές πολυμερών αναφέρονται παρακάτω [2]:

- Συγκολλητικές ύλες
- Συσκευασίες
- Είδη οικιακής χρήσης
- Πλαστικά χρώματα
- Υγροί κρύσταλλοι
- Ρούχα
- Υλικά χαμηλού συντελεστή τριβής (Teflon)
- Λάστιχα
- Συνθετικά λίπη και έλαια

## 1.10 Διάσπαση πολυμερών

Τα πολυμερικά προϊόντα συσχετίζονται με το περιβάλλον με την έννοια της επιβαρύνσεως του περιβάλλοντος τόσο από τη διαδικασία παραγωγής τους όσο και από τα απορρίμματα μετά τη χρησιμοποίηση του πλαστικού προϊόντος. Η απαλλαγή του περιβάλλοντος από τα πολυμερή συγνά βασίζεται σε αντιδράσεις που πρέπει να γίνουν επί του πολυμερούς. Ως διάσπαση ορίζεται μια μη αντιστρέψιμη διαδικασία που οδηγεί σε αλλαγή της δομής ενός υλικού, που συνοδεύεται από απώλεια των ιδιοτήτων του, όπως το μοριακό βάρος. Η διάσπαση επηρεάζεται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Αντιδράσεις με τις οποίες ελαττώνεται ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς ονομάζονται αποικοδομήσεις. Η αποσύνθεση ή διάσπαση των πολυμερών οδηγεί στην καταστροφή της χημικής δομής τους και στην απώλεια των ιδιοτήτων τους. Αυτό συμβαίνει κυρίως σε περιπτώσεις που το πολυμερές εκτίθεται για μεγάλο χρονικό διάστημα στην επίδραση του περιβάλλοντος, ιδιαίτερα του φωτός και του αέρα. Η αποσύνθεση μπορεί να οφείλεται σε φυσικούς, χημικούς, θερμικούς και μικροβιακούς παράγοντες και πιο συγκεκριμένα σε παράγοντες όπως η έκθεση στο φως και ιδιαίτερα στην υπεριώδη ακτινοβολία UV, η υγρασία, η ζέστη, το οξυγόνο και άλλοι. Η χημική αποσύνθεση των πολυμερών επέρχεται είτε με την απευθείας αντίδρασή τους με το οξυγόνο και το όζον (ατμοσφαιρική οξείδωση), είτε με την καταλυτική δράση της ακτινοβολίας στην αντίδραση αποσύνθεσης της πολυμερικής αλυσίδας (φωτοαποσύνθεση). Στην περίπτωση ατμοσφαιρικής οξείδωσης, η καταστροφή του υλικού είναι ταχύτερη όταν υπάρχουν ακόρεστοι δεσμοί στην μοριακή αλυσίδα. Για την προστασία των πολυμερών από την ηλιακή ακτινοβολία προστίθενται σταθεροποιητές [1]. Η θερμική αποσύνθεση είναι το φαινόμενο της καταστροφής της δομής του πολυμερούς κατά τη μορφοποίηση ή τη λειτουργία του σε υψηλές θερμοκρασίες. Ένας από τους περιοριστικούς παράγοντες από τη χρήση των πλαστικών είναι ότι σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν την τάση να μαλακώνουν και να διασπώνται θερμικά. Κατά τη θερμική διάσπαση τα συστατικά της μακρομοριακής αλυσίδας αρχίζουν να διαχωρίζονται και στη συνέχεια αντιδρούν μεταξύ τους, αλλάζοντας τις ιδιότητες του υλικού. Τα αποτελέσματα της θερμικής διάσπασης είναι αλλαγές στο μοριακό βάρος, και κάποιες αλλαγές που γίνονται οπτικά αντιληπτές όπως ψαθυρότητα, αλλαγές στο χρώμα.

#### 1.10.1 <u>Βιοδιάσπαση</u>

Η μικροβιακή διάσπαση ή βιοδιάσπαση, η οποία απασχολεί κυρίως την παρούσα εργασία, πραγματοποιείται από μικροβιακή ή ενζυματική δράση, επιλεκτικά, σε φυσικά κυρίως πολυμερή όπως η κυτταρίνη και το άμυλο για παράδειγμα, και προκαλεί σταδιακή μείωση του μεγέθους του μορίου του πολυμερούς έως την πλήρη μετατροπή του σε συστατικά όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Μια κοινή βιοδιάσπαση πολυμερών είναι αυτή των πρωτεϊνών και των λιπιδίων κατά την πέψη για θρεπτικούς σκοπούς. Η μικροβιακή διάσπαση έγει εφαρμογές κυρίως σε πολυμερή με χαμηλό μοριακό βάρος. Τα ένζυμα προκαλούν διάσπαση των πολυμερών που αποτελούν μέρος ζωντανών οργανισμών, όπως είναι οι πρωτεΐνες. Οι μικροοργανισμοί, όπως τα βακτήρια και οι μύκητες, διασπούν τα πολυμερή επιδρώντας στα μόρια άνθρακα που αποτελούν τη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Η μικροβιακή αποικοδόμηση συνεπάγεται οπτικές και μακροσκοπικές μεταβολές (όπως αδιαφάνεια, ρύπανση χρώματος, στίγματα και επιφανειακή διάβρωση) αλλά και χειροτέρευση διαφόρων ιδιοτήτων, όπως η ηλεκτρική μονωτική ικανότητα του πολυμερούς [1].

# 2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

## 2.1 Η Ιστορία των Αργιλο/πολυμερών Νανοσύνθετων Υλικών

Στη προηγούμενη δεκαετία, τα πολυμερικά νανοσύνθετα είχαν προκύψει ως νέα κατηγορία υλικών ιδιαίτερου ενδιαφέροντος και αποτελούσαν επένδυση στην έρευνα και την ανάπτυξη παγκοσμίως .Αυτό οφείλεται κατά ένα μεγάλο μέρος στις νέες τους και συχνά πολύ βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα μακρό- και τα μικρο- αντίστοιχά τους. Γενικά, τα πολυμερικά νανοσύνθετα παράγονται με τη διασκόρπιση των ανόργανων ή οργανικών νανοσωματιδίων είτε σε ένα θερμοπλαστικό είτε θερμοσκλυρηνόμενο πολυμερές. Τα νανοσωματίδια μπορεί να είναι τρισδιάστατα σφαιρικά και πολύεδρα νανοσωματίδια (π.χ., κολλοειδές πυρίτιο), δισδιάστατες νανοίνες (π.χ., νανοσωλήνες άνθρακα, μουστάκι) ή μονοδιάστατος δίσκος-όπως νανο<u>σωματίδια (π.χ., αιμοπετάλιο αργίλου)</u>.



Εικόνα 2.1: Δομή νανοσωλήνα άνθρακα

Τέτοια νανοσωματίδια προσφέρουν τα τεράστια πλεονεκτήματα πέρα από τα παραδοσιακά μακρό- ή τα μικρομόρια (π.χ. γυαλί, ίνες άνθρακα) που οφείλονται στην υψηλότερη περιοχή επιφάνειας και το λόγο διάστασης τους, τη βελτιωμένη προσκόλληση μεταξύ του νανοσωματιδίου και του πολυμερούς σώματος, και το χαμηλότερο ποσό φόρτωσης. Μια γενική προσέγγιση για να προετοιμάσουμε το πολυμερικό νανοσύνθετο είναι μέσω της χημείας παρεμβολής των βαλμένων σε στρώσεις ανόργανων στερεών. Τέτοιου τύπου στερεά περιλαμβάνουν το γραφίτη, τα μεταλλεύματα αργίλου, τα φωσφορικά άλατα μετάλλων, τα βαλμένα σε στρώσεις διπλά υδροξείδια κ.λπ. Από τα παραπάνω, τα μεταλλεύματα αργίλου ήταν τα περισσότερο χρησιμοποιημένα και πολύ αποτελεσματικά χάρη στη μοναδική δομή και τις ιδιότητες τους. Τέτοια μεταλλεύματα περιλαμβάνουν και τους φυσικούς αργίλους (π.χ., μοντμοριλονίτη (ΜΜΤ),

εκτορίτη και σαπονίτη) και τους συντεθειμένους αργίλους (π.χ., fluorohectorite, laponite και magadiite) όπως φαίνεται στον πίνακα 2.Ι. Ο μοντμοριλονίτης και ο εκτορίτης είναι μέχρι σήμερα ευρύτατα χρησιμοποιημένα μεταλλεύματα αργίλου.[7]

Type of clay	Formula	Origin	Substitution	Layer charge
2:1 type				
MMT	$M_r(Al_{2-r}Mg_r)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Ν	Octahedral	Negative
Hectorite	$M_r(Mg_{3-r}Li_r)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	N	Octahedral	Negative
Saponite	$M_rMg_3(Si_{4-r}Al_r)O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	Ν	Tetrahedral	Negative
Fluorohectorite	$M_r(Mg_{3-r}Li_r)Si_4O_{10}F_2 \cdot nH_2O$	S	Octahedral	Negative
Laponite	$M_r(Mg_{3-r}Li_r)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	S	Octahedral	Negative
Fluoromica (Somasif)	NaMg <sub>2.5</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	S	Octahedral	Negative
1:1 type				
Kaolinite	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Ν	—	Neutral
Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$	Ν		Neutral
Layered silicic acid				
Kanemite	$Na_2Si_4O_9 \cdot 5H_2O$	N/S	Tetrahedral	Negative
Makatite	NaHSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> · 7H <sub>2</sub> O	N/S	Tetrahedral	Negative
Octasilicate	$Na_2Si_8O_{17} \cdot 9H_2O$	S	Tetrahedral	Negative
Magadiite	$Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 10H_2O$	N/S	Tetrahedral	Negative
Kenyaite	$Na_2Si_{20}O_4 \cdot 10H_2O$	S	Tetrahedral	Negative

M indicates exchangeable ions represented by monovalent ions. Symbols: N (nature) and S (synthetic).

Πίνακας 2.Ι : Μεταλλεύματα αργίλου τα οποία χρησιμοποιούνται σε πολυμερή νανοσύνθετα

Αν και η έρευνα για την παρεμβολή των αργιλο/πολυμερών μπορεί να άργισε πριν από το 1980, αυτές οι εξελίξεις δεν πρέπει να ληφθούν υπόψη στην ιστορία των αργιλό/πολυμερών νανοσύνθετων σωμάτων δεδομένου ότι η μελέτη δεν οδήγησε σε ουσιαστική βελτίωση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Η εποχή της νανοτεχνολογίας των αργιλο/πολυμερών στην πραγματικότητα αρχίζει με την εργασία της Toyota για την αποφολίδωση του αργίλου-πηλού σε naylon-6 στο τέλος του 1980 και στις αρχές του 1990. Ήταν αυτή η εργασία που ανέδειξε μια σημαντική βελτίωση σε ένα ευρύ φάσμα των μηχανικών ιδιοτήτων με την ενίσχυση των πολυμερών σωμάτων με τον άργιλο στην νανοκλίμακα. Από τότε έχουν διεξαγθεί εκτενείς έρευνες σε αυτόν τον τομέα. Αυτή την στιγμή η ανάπτυξη έχει διερευνηθεί σχεδόν σε κάθε πολυμερές συμπεριλαμβανομένων και των πολυπροπυλενίου πολυαιθυλενίου (PP), πολυστυρενίου(PS), πολυμεθυλμεθακριλίου(PMMA), αιθυλενιο-βινυλίου, συμπολυμερούς οξικού άλατος (EVA) πολυακρινουτριλίου. πολυκαρβουνικόυ, πολυιμιδίου, πολυγαλακτικού, πολυκαπρολακτόνης, πολυουρεθάνη, οξείδιο πολυαιθυλενίου (PEO), εποξική ρητίνη και φαινολικές ρητίνες.[8]

Η προσέγγιση των νανοσύνθετων έχει πλεονεκτήματα συγκρινόμενη με τα παραδοσιακά ινώδη σύνθετα για μικρές κ.ό περιεκτικότητες. Παρ'όλα

αυτά, η αγορά για τα υψηλής απόδοσης ενισχυμένα σύνθετα με υψηλά μέρη όγκου ινών δεν έχει επηρεαστεί από αυτές τις εξελίξεις.

Το μυστήριο του 'νανο-κόσμου' έχει αποκαλυφθεί σταδιακά στα πρόσφατα χρόνια. Η κλίμακα νανομέτρων είναι απλά μια σειρά μεταξύ των μίκρο και των μοριακών διαστάσεων. Οι επιστήμες σε αυτές τις δισδιάστατες σειρές έχουν εξερευνηθεί κελά από τους επιστήμονες και τους φαρμακοποιούς υλικών. Οι γνωστές τεχνολογίες νανομετροκλίμακας που αναπτύχθηκαν μέσα στην επιστήμη και τη χημεία υλικών στο παρελθόν δεν μπορούν να θεωρηθούν εύλογα ως νανοτεχνολογία. Το πραγματικό ενδιαφέρον για τη νανοτεχνολογία είναι να δημιουργηθούν οι επαναστατικές ιδιότητες και λειτουργίες με την προσαρμογή των υλικών και το σχεδιασμό των συσκευών στην κλίμακα νανομέτρων.

Μέχρι τώρα σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί στην ανάπτυξη συνθετικών μεθόδων εφαρμοζόμενων σε πολυμερή υψηλής απόδοσης και στην εξέταση σημαντικών μηχανικών ιδιοτήτων. Ωστόσο είμαστε πολύ μακριά στο να καταλάβουμε τους μηχανισμούς επίδρασης της ενίσχυσης στα νανοσύνθετα.

Τα πολυμερή νανοσύνθετα βασισμένα σε πηλό προσφέρουν τεραστία βελτίωση σε ένα ευρύ φάσμα των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων εφαρμοσμένης μηχανικής για τα πολυμερή υλικά με μικρές περιεκτικότητες σε έγκλεισμα. Αυτή η τεχνολογία μπορεί τώρα να εφαρμοστεί εμπορικά και έχει μελετηθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια. Η σημαντικότερη ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα(νανοτεχνολογία των αργιλό/πολυμερών νανοσύνθετων) έχει πραγματοποιηθεί κατά την διάρκεια των τελευταίων 15 ετών.

Αυτή η κατηγορία υλικών χρησιμοποιεί σμηκτικού τύπου πηλούςάργιλους όπως ο εκτορίτης, ο μοντμοριλονίτης και τη συνθετική μίκα ως υλικά πληρώσεως για να ενισχύσει τις ιδιότητες των πολυμερών σωμάτων. Οι πηλοί- άργιλοι σμεκτικού τύπου έχουν δομή σε στρώσεις. Κάθε στρώμα κατασκευάζεται από τα τετραεδρικά άτομα Si που ενώνονται στο οκταεδρικό πεδίο είτε του Al(OH) είτε του MG(OH).Σύμφωνα με τη φύση της σύνδεσης μεταξύ αυτών των ατόμων, τα στρώματα πρέπει να έχουν άριστες μηχανικές ιδιότητες παράλληλες στην κατεύθυνση των στρωμάτων. Εντούτοις, οι ακριβείς μηχανικές ιδιότητες των στρωμάτων δεν είναι ακόμα γνωστές. Έχει υπολογιστεί από πρόσφατη εργασία διαμόρφωσης ότι το μέτρο του Young στην κατεύθυνση στρώματος είναι 50 εώς 400 φορές υψηλότερος από αυτό σε ένα τυπικό πολυμέρες. Τα στρώματα έχουν έναν υψηλό λόγο διάστασης και το καθένα είναι περίπου 1nm σε πάχος, ενώ η διάμετρος μπορεί να ποικίλει από 30 nm εως μερικά μικρά ή και μεγαλύτερη. Τα εκατοντάδες ή ακόμα και χιλιάδες αυτά στρώματα συσσωρεύονται μαζί με τις αδύνατες van der Waals δυνάμεις για να διαμορφώσουν ένα μόριο αργίλου-πηλού. Με μια τέτοια διαμόρφωση, είναι δυνατόν να προσαρμοστούν οι άργιλοιπηλοί στις διάφορες διαφορετικές δομές σε ένα πολυμερές σώμα.

Στο παρελθόν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στην χρήση αργίλων για την ενίσχυση πολυμερών ήταν η διάσπαση των σωματιδιακών συσσωμάτων σε αυτόνομα σωματίδια για να δημιουργηθούν ενισχυμένα πολυμέρη με εγκλείσματα μικρών διαστάσεων όπως στο σχήμα 1. Μπορεί να φανταστεί κανείς ότι οι άριστες μηχανικές ιδιότητες κάθε μεμονωμένου στρώματος στα μόρια αργίλου-πηλού δεν μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε ένα τέτοιο σύστημα.

Η αδύναμη σύνδεση ενδιάμεσων σωμάτων μπορεί να ενεργήσει ως περιοχή έναρξης ζημίας στις εφαρμογές. Είναι σύνηθες να χρησιμοποιείται η υψηλή φόρτωση αργίλου-πηλού για να επιτευχθεί η επαρκής βελτίωση του μέτρου, ενώ η δύναμη και η ανθεκτικότητα του πολυμερούς σώματος μειώνονται.

Η αρχή που χρησιμοποιείται στα αργιλο/πολυμερικά νανοσύνθετα είναι να χωριστούν όχι μόνο τα σύνολα αργίλου-πηλού αλλά και τα μεμονωμένα στρώματα πυριτικών αλάτων σε ένα πολυμερές, όπως διευκρινίζεται σχηματικά στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Οι διαφορετικές αρχές που εφαρμόζονται για την κατασκευή των συμβατικών μικρο- και νανο-σύνθετων.

Όταν συμβαίνει αυτό, οι άριστες μηχανικές ιδιότητες των μεμονωμένων στρωμάτων αργίλου-πηλού μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά, ενώ ο αριθμός ενίσχυσης των συστατικών αυξάνεται εντυπωσιακά επειδή κάθε μόριο αργίλου περιέχει εκατοντάδες ή και χιλιάδες στρώματα. Κατά συνέπεια ένα ευρύ φάσμα μηχανικών ιδιοτήτων μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με ένα χαμηλό ποσοστό υλικών πληρώσεως, συνήθως λιγότερο από 5% σε βάρος. Σε ένα τέτοιο χαμηλό ποσοστό το μέτρο του Young 103%,

στην εκτατή δύναμη 49% και στην θερμοκρασία μαλάκωσης 146%. Άλλες βελτιωμένες ιδιότητες φυσικές και μηχανικές περιλαμβάνουν την βραδικαυστότητα (εικόνα 2.2), την αντίσταση φραγμού και την ιοντική αγωγιμότητα.



Εικόνα 2.2 : Βραδυκαυστότητα

Ένα άλλο πλεονέκτημα των αργιλό/πολυμερικών νανοσύνθετων είναι ότι οι οπτικές ιδιότητες του πολυμερούς δεν επηρεάζονται σημαντικά. Το πάχος των μεμονωμένων στρωμάτων αργίλου-πηλού είναι πολύ μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός έτσι ώστε τα καλά αποφλοιωμένα αργιλό/πολυμεροί νανοσύνθετα πρέπει να είναι οπτικά σαφή. Οι εικόνες των μικρό- και των νανο- σύνθετων που παρουσιάστηκαν στο σχήμα 2.1, δημιουργήθηκαν χρησιμοποιώντας το ίδιο μείγμα αργίλου-πηλού και πολυπροπυλενίου και εφαρμόζοντας διαδικασίες μιας γρήγορης ψύξης για να ελαχιστοποιήσουν την επίδραση κρυστάλλωσης. Τα συμβατικά μικροσύνθετα εμφανίζονται με χρώμα καφέ και αδιαφανή, ενώ τα νανοσύνθετα είναι σχεδόν διαφανή.

Είναι σαφές από αυτά τα στοιχεία ότι τα αργιλό/πολυμερή νανοσύνθετα είναι μια καλή επίδειξη νανοτεχνολογάς. Με την προσαρμογή της δομής αργίλου στα πολυμερή σώματα στην κλίμακα νανομέτρων, οι νέες υλικές ιδιότητες έχουν βρεθεί. Ένα άλλο ενδιαφέρον συμπέρασμα για την ανάπτυξη των αργιλό/πολυμερών νανοσύνθετων είναι ότι η τεχνολογία μπορεί να εφαρμοστεί αμέσως για τις εμπορικές εφαρμογές, ενώ οι περισσότερες από τις άλλες νανοτεχνολογίες είναι ακόμα σε πρωθύστερο στάδιο.

Η πρώτη εμπορική εφαρμογή αυτών των υλικών ήταν τα αργιλο/naylon-6 νανοσύνθετων σωμάτων ως καλύψεις ζωνών συγχρονισμού για τα αυτοκίνητα της Toyota, σε συνεργασία με Ube το 1991.

Αμέσως μετά από αυτό η Unitica εισήγαγε nylon-6 νανοσύνθετα για τις καλύψεις μηχανών σε GDI engines της Mitsubishi τον Αύγουστο 2001. Η

General Motors & Besell ανήγγειλαν την εφαρμογή του νανοσύνθετου που βασίζεται σε νανοπολυολεφίνη και νανοπηλό ως βοηθητικό τμήμα βημάτων για τα GMC Safari και Chevrolet Astro. Έπειτα αυτά τα νανοσύνθετα χρησιμοποιήθηκαν στις πόρτες της Chevrolet Impalas. Στην συνέχεια τα ευγενή πολυμερή σώματα ανέπτυξαν αργιλο-προπυλένιο νανοσύνθετα για τις δομικές πλάτες καθισμάτων στο αυτοκίνητο Honda Acura, ενώ η Ube αναπτύσσει τον άργιλο/naylon-12 νανοσύνθετου για τα τμήματα γραμμών αυτοκινήτων και συστημάτων καυσίμων.

Το Alcoa CSI έχει εφαρμόσει τον πολυστρωμματικό αργιλό/πολυμερές νανοσύνθετο ως υλικό σκαφών για εφαρμογές εγκλεισμού. Η Honeywell έχει αναπτύξει το αργιλό/naylon-6 νανοσύνθετο προϊόν, AegisTM NC ρητίνη για την συσκευασία ποτών. Πιο πρόσφατα η Mitsubishi Gas Chemical και η Nanocor έχουν συναναπτύξει το naylon-MXD6 νανοσύνθετο για το πολυστρωματικό μπουκάλι τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET).[8]

## 2.2 <u>Τύποι Νανοσύνθετων Πολυμερών Σωμάτων</u>

Ανάλογα με τη δύναμη των ενδιάμεσων αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερούς μήτρας και του πυριτικού άλατος, τρεις διαφορετικοί τύποι νανοσύνθετων είναι δυνατοί :1) σύνθετο διαχωρισμού φάσης (phase separated), όπου το ανόργανο έγκλεισμα διατηρεί την αρχική του κατάσταση των αθροισμένων συστάδων στρωμάτων χωρίς αλληλεπίδραση με το νανοσύνθετο πολυμερές 2) παρεμβεβλημένο νανοσύνθετο (intercalated nanocomposites) οπού οι εκτεταμένες πολυμερείς αλυσίδες είναι στο ενδιάμεσο στρωματικό διάστημα του πυριτικού άλατος, ποσοστό ανεξάρτητα από το αργίλου, διαμορφώνοντας μια πολυστρωματική δομή με το εναλλασσόμενο πολυμερές. 3) ανόργανα αποφολιδωμένου (exfoliated) νανοσύνθετου, στρώματα όπου 01 αλληλεπιδράσεις ενδιάμεσων στρωμάτων είναι αμελητέες και τα μεμονωμένα στρώματα πυριτικών αλάτων είναι εντελώς διαχωρισμένα μεταξύ τους και τυχαία διασκορπισμένα στη συνεχή πολυμερή μήτρα.

## 2.3 <u>Τεχνολογία Επεξεργασίας-Παρασκευής Νανοσύνθετων</u> Πολυμερών Σωμάτων Βασισμένων Σε Φυλλόμορφους Πυλούς

Ο απώτερος στόχος των βασισμένων σε άργιλο πολυμερών σωμάτων είναι να χωρίσουν και να διασκορπίσουν τα μεμονωμένα στρώματα αργίλουπηλού σε ένα πολυμερές. Η εφαρμοσμένη στρατηγική εξαρτάται από την συμβατότητα του αργίλου-πηλού και του πολυμερούς που χρησιμοποιούνται. Αυτό καθορίζει εάν η προεπεξεργασία των αργίλωνπυλών και των πολυμερών είναι απαραίτητη πριν την παρεμβολή. Εάν η επιφάνεια των στρωμάτων πυριτικών αλάτων στους αργίλους είναι

συμβατή με το πολυμερές, η άμεση παρεμβολή μεταξύ των δύο μπορεί να εμφανιστεί χωρίς την ανάγκη για την προεπεξεργασία. Αυτό συμβαίνει με τα υδροδιαλυτά πολυμερή σώματα όπως το ΡΕΟ και PVP. Αυτά τα πολυμερή και η επιφάνεια των στρωμάτων πυριτικών αλάτων είναι υδρόφιλα. Οι διπολικές ή van der Waals δυνάμεις μεταξύ των στρωμάτων πυριτικών αλάτων οδηγούν στην εύκολη απορρόφηση των υδρόφιλων μορίων και της δυνατότητας να επεκταθεί κάθετα στα στρώματα. Αυτό οδηγεί στον γωρισμό των μεμονομένων στρωμάτων πηλού σε αυτά τα πολυμερή στρώματα. Ωστόσο τα περισσότερα πολυμερή σώματα είναι υδρόφοβα και ασύμβατα με τους υδρόφιλους πηλούς. Σε αυτή την περίπτωση η προεπεξεργασία είτε των πηλών είτε των πολυμερών κρίνεται απαραίτητη. Οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι για την τροποποίηση του αργίλου-πηλού είναι η χρήση αμινοξέων, αλάτων οργανικού αμμωνίου ή τετρα οργανικού φωσφόρου για να μετατρέψουν την επιφάνεια αργίλου από υδρόφιλο σε οργανοφιλικό. Οι άργιλοι τροποποιημένοι κατά αυτόν τον τρόπο είναι γνωστοί ως οργανικοί πυλοί. Για εκείνα τα πολυμερή χωρίς πολικές λειτουργικές ομάδες, όπως τα PP, είναι κοινό να εφαρμοστούν οι τεχνικές των πολικών λειτουργικών ομάδων επάνω στις πολυμερείς αλυσίδες ή στα ενοφθαλμισμένα πολυμερή κατά την διάρκεια της επεξεργασίας. Παραδείγματος χάριν το PP ενοφθαλμισμένο με μαλε'ι'κό ανδρίτη έχει χρησιμοποιηθεί για να παράγει νανοσύνθετα ΡΡ/νανοπηλού άμεσα. Η επόμενη ανάπτυξη χρησιμοποίησε επίσης ένα μείγμα των PP ενοφθαλμισμένων με μαλεϊκό ανδρίτη και του οργανοπηλού. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι για να παράγουν τα αργιλό/πολυμερή νανοσύνθετα. Τρεις μέθοδοι αναπτύχθηκαν στα πρώτα στάδια αυτού του τομέα και ήταν εφαρμοσμένοι ευρέως. Οι τρεις αυτοί τρόποι είναι(σγήμα 2.2):

- 1. <u>Επιτόπου πολυμερισμός</u> (In situ polymerization)
- 2. <u>Παρεμβολή τήγματος</u> (Solution induced intercalation)
- 3. Διαδικασία τήξης (melt procession)



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα ροής των τριών μεθόδων παρασκευής-δημιουργίας των βασισμένων σε άργιλο νανοσύνθετων πολυμερών

Η πρώτη μέθοδος περιλαμβάνει την παρεμβολή ενός πολυμερούς προδρόμου μεταξύ των στρωμάτων του αργίλου-πηλού και έπειτα την ανάπτυξη και τον διασκορπισμό των στρωμάτων αργίλου στην μήτρα μέσο πολυμερισμού.

Η πρώτη εργασία έγινε από την ερευνητική ομάδα της Toyota για να παράγει το αργιλό/naylon-6 νανοσύνθετο σώμα, όπως προαναφέρθηκε. Αυτή η μέθοδος παράγει καλά αποφλοιωμένα νανοσύνθετα σώματα και έχει εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα των πολυμερών συστημάτων.

Η δεύτερη μέθοδος παρεμβολής διαλύματος χρησιμοποιεί τους διαλύτες για να διογκώσει και να διασκορπίσει τους πηλούς μέσα σε ένα διάλυμα πολυμερούς. Αυτή η προσέγγιση θέτει δυσκολίες για την εμπορική παραγωγή των νανοσύνθετων λόγω των μεγάλων δαπανών που απαιτούνται για τους διαλύτες και του χωρισμού των συντεθειμένων προϊόντων από αυτούς. Υπάρχουν επίσης ανησυχίες για τη ασφάλεια της υγείας των εργαζομένων που συνδέονται με την εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας. Ωστόσο η παρεμβολή ισχύει στα υδροδιαλυτά πολυμερή σώματα, λόγω του χαμηλότερου κόστους του διαλύτη (χρησιμοποίηση νερού ως διαλύτη) και λόγω του χαμηλού κινδύνου υγείας. Επομένως

Η τρίτη μέθοδος, είναι μέθοδος επεξεργασίας τήξης που προκαλεί της παρεμβολή των πυλών και των πολυμερών σωμάτων κατά την διάρκεια της τήξης. Η αποδοτικότητα της παρεμβολής αυτής της μεθόδου μπορεί να μην είναι τόσο υψηλή όσο αυτής της πρώτης μεθόδου (επιτόπου πολυμερισμός) και συχνά τα σύνθετα παραχθέντα προϊόντα περιέχουν μία μερικώς αποφλοιωμένη σε στρώσεις δομή. Παρόλο αυτά η προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί από την βιομηχανία επεξεργασίας πολυμερών στα νανοσύνθετα προϊόντα βασισμένα στις παραδοσιακές τεχνικές πολυμερούς επεξεργασίας, όπως η μορφοποίηση εξώθησης και εγχύσεων. Επομένως η τεχνολογία έχει παίξει ένα σημαντικό ρόλο στην επιτάχυνση της προόδου της εμπορικής παραγωγής των αργιλο/πολυμερών νανοσύνθετων προϊόντων.

Εκτός από αυτές τις τρεις σημαντικές μεθόδους επεξεργασίας έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι κατά καιρούς. Αυτές είναι: στερεοπαρεμβολή και συμ-βουλκανισμό. Μερικές από αυτές τις μεθόδους είναι στα πρώτα στάδια της ανάπτυξης και ακόμα δεν έχουν εφαρμοστεί ευρέως.[8]

## 2.4 <u>Τεχνικές Επεξεργασίας Νανοσύνθετων Πολυμερών Σωμάτων</u> <u>Βασισμένα Σε Πηλό</u>

Έχουν εφαρμοστεί διάφορες τεχνικές για την μελέτη των πολυμερών νανοσύνθετων.(ΠΙΝΑΚΑΣ 2.ΙΙ)

Techniques	Characteristics and properties Davies		
XRD/WAXRD	Degree of swelling and interlayer distance of clays Dispersion degree of clay platelets Thu, 25 A Morphology (conventional, intercalated, exfoliated		
	or mixed)		
	Kinetics of intercalation process		
SEM	Surface roughness and morphology Dispersion degree of clay particles		
TEM/HRTEM	Morphology and its development Microstructure (intercalated vs exfoliated) Spatial distribution of clay platelets Structural heterogeneities Defect structure and atomic arrangement		
AFM	Crystallization behavior of polymer Surface roughness Particle size and distribution Morphology and microstructure (intercalated vs exfoliated)		
FTIR	Component identification and analysis Interfacial interactions Crystallization and orientation of polymer		
NMR	Local dynamics of polymer chains Morphology and dispersion of clay particles Surface chemistry		
SAXS	Dispersion of nanoscale clay platelets Morphology (intercalated, exfoliated or mixed) and its development Phase behavior and structure evolution Lamellar texture and thickness		
TGA	Thermal stability		
DSC	Melting and crystallization behavior Local dynamics of polymer chains		
Cone calorimetry	Flame retardancy, such as heat release rate and carbon monoxide yield Thermal stability		
Rheometry Mechanical test	Nanorheology Young's modulus Tensile strength Elongation at break Viscoelastic properties		

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.ΙΙ : Τεχνικές χαρακτηρισμού για τα νανοσύνθετα πολυμερή

Τα εργαλεία χαρακτηρισμού είναι κρίσιμα για την κατανοήση των βασικών φυσικών και χημικών ιδιότητων των PNCs. Οι συνήθως

χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι οι: (WAXD), (SAXS), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης(SEM), (TEM). Τα SEM παρέχουν τις εικόνες των χαρακτηριστικών γνωρισμάτων επιφάνειας που συνδέονται με ένα δείγμα. Εντούτοις, υπάργουν άλλα δύο είδη μικροσκοπίας τα (SPM) και (STM). Το SPM χρησιμοποιεί την αλληλεπίδραση μεταξύ μιας αιχμηρής άκρης και μιας επιφάνειας για να λάβει μια εικόνα. Στο STM, μια αιχμηρή άκρη κρατιέται αρκετά κοντά σε μια επιφάνεια (χαρακτηριστικά περίπου 0.5 nm), έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια μπορούν να περάσουν σαν σε τούνελ πέρα από το κενό. Αυτή η μέθοδος παρέχει τις δομικές και ηλεκτρονικές πληροφορίες επιφάνειας σε ατομικό επίπεδο. Η εφεύρεση του STM ενέπνευσε την ανάπτυξη άλλων μικροσκοπίων όπως η μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM). Το AFM χρησιμοποιεί μια αιχμηρή άκρη που ανιχνεύει την επιφάνεια του δείγματος. Η φασματοσκοπία κατά Ραμάν έχει αποδείξει επίσης έναν χρήσιμο έλεγχο των ιδιοτήτων των βασισμένων σε άνθρακα υλικών. Λόγω της ευκολίας διαθεσιμότητας, WAXD είναι συνηθέστερα και της το η χρησιμοποιημένη τεχνική για να εξετάσει τη δομή των νανοσύνθετων και περιστασιακά για να μελετήσει τις κινητικές των παρεμβεβλημένων πολυμερών. Στα τοποθετημένα σε στρώσεις συστήματα πυριτικών αλάτων, ένα πλήρως αποφολιδωμένο σύστημα χαρακτηρίζεται από την απουσία αιχμών έντασης στο σχέδιο WAXD. Αφ' ενός, το TEM επιτρέπει μια ποιοτική κατανόηση της εσωτερικής δομής (χωρική διανομή των διάφορων φάσεων) και των απόψεων της ελαττωματικής δομής μέσω της άμεσης απεικόνισης, σε μερικές περιπτώσεις των μεμονωμένων ατόμων. Επομένως, τα στοιγεία ΤΕΜ συμπληρώνουν την βάση δεδομένων WAXD. Τα γραφήματα WAXD και οι αντίστοιχες εικόνες ΤΕΜ τριών διαφορετικών τύπων νανοσύνθετων παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 : WAXD patterns and TEM images από τρεία διαφορετικού τύπου νανοσύνθετα

Μια πιο κοντινή παρατήρηση του μικρογραφήματος στην υψηλότερη ενίσχυση αποκαλύπτει ότι κάθε σκοτεινή γραμμή αντιστοιχεί συχνά σε διάφορα στρώματα αργίλου. Το TEM, το AFM, και τα SEM, χρησιμοποιούνται επίσης για να χαρακτηρίσουν νανοσωματίδια, τη διασπορά ινών και την κατανομή τους. Εντούτοις, η διάθλαση ακτίνας X έχει σχετικά περιορισμένη επιτυχία στην έρευνα CNT. Για το θερμικό χαρακτηρισμό και για να μελετήσουν τη συμπεριφορά σκλήρυνσης των PNCs, οι συνήθως χρησιμοποιημένες τεχνικές είναι θερμιδομετρητής διαφορικής σάρωσης (DSC), θερμοζυγός(TGA), θερμομηχανική ανάλυση (TMA), υπέρυθρη (FTIR), δυναμική μηχανική ανάλυση κατά Φουριέ (DMA) κ.λπ. [9]

## 2.5 Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων

Η βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερικού νανοσύνθετου μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή ακαμψία και το λόγο διάστασης μαζί με την καλή συγγένεια μεταξύ του πολυμερούς σώματος και του οργανικού πυλού. Οι κατά πολύ βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες του νάυλον αργιλο-6 νανοσύνθετου που συντέθηκε από τον επιτόπιο πολυμερισμό καταδείχθηκε αρχικά από τους ερευνητές στην Toyota Central Research Laboratories. Τέτοια νανοσύνθετα εμφανίζουν σημαντική βελτίωση, δηλαδή 40%, στην αντοχή σε εφελκυσμό, 60% στην δύναμη κάμψης, 68% στον εκτατό συντελεστή, και 126% στον συντελεστή κάμψης. Η RTP Company έχει αναφέρει την ισοδύναμη αύξηση ιδιοτήτων του νάυλον αργιλο-6 νανοσύνθετου που συντίθεται μέσω τήξης. Η αύξηση του συντελεστή εφελκυσμού θεωρείται ότι συνδέεται άμεσα με τον υψηλό λόγο διάστασης των στρωμάτων αργίλου καθώς επίσης και της νανοδομής. Επιπλέον μια εντυπωσιακή αύξηση παρατηρήθηκε επίσης στα αποφολιωμένα νανοσύνθετα όπως βασισμένο σε θερμοσκλυρηνόμενο εποξικό ενισχυμένο με ΜΜΤ. Τα σχήματα 2.4 και 2.5 παρουσιάζουν την επίδραση της φόρτωσης αργίλου σε μέτρο ελαστικότητας συντελεστή και υλικού αντοχής κάποιου πολυμερικού νανοσύνθετου.



Αντίθετα, μια σχετικά μικρή αύξηση αναφέρθηκε για νανοσύνθετα όπως εκείνα από τον άργιλο και πολυμεθυκρυλικό μεθύλιο(PMMA) και πολυστυρένιο(PS). Η αλληλεπιδρωμένη δύναμη στη διεπαφή έχει επιπτώσεις στις μηγανικές ιδιότητες του πολυμερικού νανοσύνθετου. Για παράδειγμα το πολικό PMMA και το ιοντικό νάυλον 6 αλληλεπιδρούν με τα στρώματα αργίλου που μπορούν να εξηγήσουν την αύξηση τάσης για ΡΜΜΑ νανοσύνθετα και αποφολιδωμένα νάυλον 6 νανοσύνθετα, αντίστοιγα. Η αντογή σε κρούση που μετρήθηκε για νάυλον 6 νανοσύνθετο έδειξε ότι αυτή δεν επηρεάστηκε πολύ με τη διαδικασία αποφλοίωσης. Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου (PP) η μικρή αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό αποδίδεται μερικώς στην έλλειψη ενδιάμεσης προσκόλλησης μεταξύ των άπολων PP και των πολικών αργίλων, οι οποίοι μπορούν να βελτιωθούν με την προσθήκη των μηλεϊνικών τροποποιημένων ανυδριτών PP στη μήτρα. Η αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται περαιτέρω στα PS παρεμβαλλόμενα νανοσύνθετα λόγω της αδύνατης αλληλεπίδρασης στα PS και τα αργιλο-συνθετικά στοιχεία. Στα θερμοσκληρυνόμενα νανοσύνθετα, η αποφολίδωση των μεταλλευμάτων αργίλου μπορεί επίσης να οδηγήσει στην ουσιαστική βελτίωση ιδιοτήτων, συμπεριλαμβανομένων των ενισχυμένων μηγανικών ιδιοτήτων, της διαστατικής σταθερότητας, θερμικής σταθερότητας, χημικής σταθερότητας, αντίστασης στη διαλυτική διόγκωση, άριστη διαφάνεια μαζί με τη μείωση της ευφλεκτότητας του πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού.[7]

#### 2.6 <u>Προκλήσεις Στην Επεξεργασία Και Στην Κατασκευή Των</u> <u>Νανοσύνθετων</u>

Τα νανοσύνθετα υλικά δίνουν τη δυνατότητα να επαναπροσδιοριστεί ο τομέας των παραδοσιακών σύνθετων υλικών και από την άποψη της απόδοσης και από την άποψη των πιθανών εφαρμογών. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι το πολυμερές νανοσύνθετο έχει την τεράστια δυνατότητα αγοράς και ως αντικαταστάτες για τα τρέχοντα σύνθετα και στη δημιουργία των καινούργιων αγορών μέσω των σημαντικών ιδιοτήτων τους. Αλλά αναπτύσσοντας τεχνολογίες επεξεργασίας-κατασκευής οι όροι της ποσότητας και της αξίας για την εμπορευματοποίηση θα είναι μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις. Παραδείγματος χάριν:

- η διασπορά των νανοσωματιδίων ή της χημικής συμβατότητας με τα υλικά μητρών είναι το σημαντικό ζήτημα. Μια ομοιογενής διασπορά των νανοσωματιδίων σε ένα πολυμερές σώμα με τη χρησιμοποίηση των παρόντων/παραδοσιακών τεχνικών σύνθεσης είναι πολύ δύσκολη λόγω της ισχυρής τάσης των λεπτών μορίων να συσσωματώνονται .Συγχρόνως εάν υποβάλλεται σε δύναμη υπάρχει μια δυνατότητα διαχωρισμού του συσσωματώματος νανοσωματιδίου. Επομένως, η πρόωρη αποτυχία παίρνει θέση στο τελικό προϊόν.
- Η εξαέρωση είναι ένα άλλο κρίσιμο πρόβλημα επεξεργάζοντας ένα νανοσύνθετο σώμα. Ο αέρας που παγιδεύεται χύνοντας το ιδιαίτερα ιξώδες υλικό στη φόρμα (5 - 10wt% του αργίλου στη μήτρα), ενεργοποιεί τη ρωγμή και η θραύση του υλικού μπορεί να πραγματοποιηθεί κάτω από τις χαμηλές τάσεις.
- Η ευθυγράμμιση των νανοσωματιδίων στη σύνθετη μήτρα μπορεί να είναι κρίσιμη για την μεγιστοποίηση των ομοιοκατευθυνόμενων ιδιοτήτων όπως το μέτρο και η αντοχή. Όπως στην περίπτωση των παραδοσιακών σύνθετων είναι ακόμα πιο ενδιαφέρον να καθοριστεί η δύναμη, η σύνθεση και η λειτουργία της ενδιάμεσης περιοχής.

Οι McMorrow και Chartoff χρησιμοποίησαν έναν μύλο δυο-ρολών (two roll mill)για διασκόρπιση των ινών άνθρακα στη βινυλεστερική ρητίνη μέσω της συνεχούς διάτμησης. Το αποτέλεσμα ήταν ένα ξηρό και εύθραυστο μίγμα μετά από 6 λεπτά της άλεσης και της ελλιπούς διασποράς λόγω των περιορισμών ιξώδους. Εντούτοις, ανέφεραν ότι η τεχνική οδηγεί σε ρητίνες χαμηλότερου ιξώδους εάν η θερμοκρασία ή/και τα προστιθέμενα διαλυτικά βοηθούν στη μείωση του ιξώδες του μίγματος. Δεν πέτυχαν όμως μια βελτίωση στις μηχανικές και θερμομηχανικές ιδιότητες ως λειτουργία της φόρτωσης CNF, τα οποία ήταν αντίθετα με αυτό που αναμενόταν για καλά-διασκορπισμένο νανοσύνθετο με την καλή προσκόλληση ίνα-μητρών. Η φύση του νανοσωματιδίου είναι κρίσιμη για τη βελτίωση ιδιοτήτων. Ο Han κ.α εξέτασαν τις ελαττωματικές δομές και τις ιδιότητες των ανθρακο-νανοσωλήνων. Παρήγαγαν τις πρότυπες διαμορφώσεις των νανοσωλήνων. Για να βελτιωθεί η διασπορά και η συμβατότητα στις πολυμερείς μήτρες, οι νανοσωλήνες ερευνώνται / επεξεργάζονται / αναπτύσσονται. Ο Wilkins πρότεινε ότι στην περίπτωση των σύνθετων, μπορεί να υπάρξει ένας περιορισμός της χρησιμοποίησης

αυτών των υλικών στην αεροδιαστημική εφαρμογή καθώς οι μήτρες αντιδρούν με την ακτινοβολία. Υπάρχει ακόμα μια έλλειψη σε πραγματικό χρόνο μεθόδων χαρακτηρισμού, ενοργάνωσης, εργαλείων, καθώς επίσης και μιας έλλειψης προσιτής υποδομής (εγκαταστάσεις, εξοπλισμός, εργαλεία σχεδίου, ειδικευμένο προσωπικό). Για να προωθηθεί η νανοτεχνολογία, απαιτείται εκπαίδευση και για τους επιστήμονες και για τους μηγανικούς είτε ακαδημαϊκούς είτε βιομηγανίας. Συγγρόνως, οι ερευνητές πρέπει να συνεχίσουν να αποδεικνύουν την αποδιοργανωτική και συγκεγχυμένη φύση αυτής της τεχνολογίας και να πιέζουν τη βιομηγανία να μην αφήσει το δίλημμα του καινοτόμου να επιβραδύνει την εισαγωγή των νανοπροιόντων. Παραδείγματος χάριν η αλλαγή σε Tg με τη χρησιμοποίηση νανοεγκλεισμάτων των σύνθετων είναι αμφισβητούμενη. Η μοριακή προσομοίωση δυναμικής (MD) και οι θεωρητικές αναλύσεις είναι κυρίως βασισμένες σε ορισμένες υποθέσεις που δεν μπορούν να εφαρμοστούν ουσιαστικά σε μια πραγματική κατάσταση στα σύνθετα νανοσωλήνο/πολυμερικών υλικών. Οι μηγανικές ιδιότητες και ιδιότητες διασποράς, και η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων περιλαμβάνονται κυρίως στην ενίσχυση των ιδιοτήτων των σύνθετων νανοσωλήνο/πολυμερών σωμάτων. Εντούτοις, είναι επίσης δύσκολο να επιτευχθεί αυτό χωρίς μια καλή ενδιάμεση σύνδεση μεταξύ νανοσωλήνα και μήτρας. Προς το παρόν δύο ανοιχτά προβλήματα υπάρχουν και δεν έχουν λυθεί ακόμα: 1)εάν η χημική σύνδεση μεταξύ των νανοσωλήνων και της μήτρας υπάρχει ή όχι και 2)διατηρούν οι νανοσωλήνες ακόμα τις εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές, και θερμικές ιδιότητες τους εάν υπάρχει χημική σύνδεση μεταξύ του νανοσωλήνα και της μήτρας. Για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιότητων των προηγμένων σύνθετων υλικών, απαιτείται περισσότερη έρευνα και αυτό είναι σίγουρα μια πρόκληση για όλους τους ανθρώπους που εργάζονται στην κοινότητα των σύνθετων.[9]

#### 2.7 Εφαρμογές Των Νανοσύνθετων Πολυμερών

Σήμερα, τα πολυμερικά σύνθετα χρησιμοποιούνται ευρέως στις αυτοκινητοβιομηχανίες. Τέτοια σύνθετα κατασκευάζονται με την προσθήκη μεγάλων ποσών μικρομορίων, θερμικών σταθεροποιητών, γημικών ανθεκτικών και πυρίμαχων πρόσθετων ουσιών στην πολυμερική μήτρα. Η βελτιωμένη απόδοση τους οφείλεται στην πυκνότητα των υλικών και τη χαμηλή αποδοτικότητα καυσίμου. Αντίθετα, το πολυμερές νανοσύνθετο υλικό προσφέρει την υψηλότερη απόδοση με τη σημαντική μείωση βάρους και προσιτά υλικά για τις βιομηχανίες μεταφορών όπως αυτοκίνητο και αεροδιαστημική βιομηχανία. Το πρώτο εμπορικό προϊόν του βασισμένου σε άργιλο πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού είναι η χρονισμένη κάλυψη ζώνης (timing-belt cover) που γίνεται από νανοσύνθετο νάυλον 6 στις μηχανές της Toyota στις αρχές του 1990. Αυτή παρουσίαζε άριστη θερμική σταθερότητα και κανένα περικάλυμμα. Μείωσε επίσης το βάρος έως και 25% λόγω του χαμηλότερου ποσού χρησιμοποιούμενων αργίλων. Εκτός αυτού, τα νανοσύνθετα νάυλον 6 χρησιμοποιηθεί επίσης ως κάλυψη μηχανών, δεξαμενών έχουν πετρελαίου και μάνικες καυσίμων στην αυτοκίνητοβιομηγανία λόγω της αξιοπρόσεκτης αύξησης τους σε HDT και ενισχυμένων ιδιότητων εμποδίων μαζί με τις μηχανικές ιδιότητες τους. Εκτός από το νάυλον 6, μια θερμοπλαστική ολεφίνη ενισχυμένη με μικρό ποσοστό όπως ο άργιλος 2.5% χρησιμοποιήθηκε από την General Motors το 2002.Τώρα θεωρείται ότι το πολυμερικό νανοσύνθετο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πιθανό υλικό στα διάφορα οχήματα για τα εξωτερικά και εσωτερικά μέρη όπως οι βάσεις-φωλιές καθρεφτών, οι λαβές θυρών και τα μέρη κάτω από την κουκούλα. Το πλεονέκτημα βάρους από το πολυμερικό νανοσύνθετο θα μπορούσε να έχει έναν σημαντικό ρόλο στην προστασία του περιβάλλοντος και την υλική ανακύκλωση. Η διαδεδομένη χρήση του πολυμερούς νανοσύνθετου σώματος θα έσωζε 1.5 δισεκατομμύρια λίτρα βενζίνης κατά τη διάρκεια της ζωής της παραγωγής ενός έτους των οχημάτων και θα μείωνε τις σχετικές εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα σε περισσότερα από 5 δισεκατομμύρια κιλά.[7]

Επίσης τα νανοσύνθετα πολυμερή έχουν χρησιμοποιηθεί και σαν επιστρώματα ή χρωστικές ουσίες. Το PlanoColors ή οι νανοχρωστικές που γίνονται από τους αργίλους και τις οργανικές χρωστικές ουσίες θεωρούνται ως πιθανά ευνοϊκά για το περιβάλλον υποκατάστατα του τοξικού καδμίου (Cd) και του παλλαδίου (Pd) (χρωστικές ουσίες). Το PlanoColors μπορεί να είναι εύκολα διασκορπισμένο σε νανοεπίπεδο στα μαζικά πολυμερή καθώς επίσης και στα επιστρώματα. Διάφορα χρώματα παράγονται ενδεχομένως με την επιλογή των κατάλληλων χρωστικών ουσιών από έναν πλούτο των οργανικών χρωστικών ουσιών. Επιπλέον, υλικά που βάφονται με PlanoColors παραμένουν απολύτως διαφανή δεδομένου ότι το μέγεθος αυτών των χρωστικών ουσιών είναι μικρότερο από το μήκος κύματος του φωτός. Επιπλέον, μια βελτιωμένη σταθερότητα στο οξυγόνο, την υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και τη θερμοκρασία συνδυασμένα με την υψηλή αποδοτικότητα λαμπερότητας και χρώματος είναι στοιχεία που οφείλονται πιθανώς στον τεράστιο τομέα επιφάνειας των νανοχρωστικών και της ενισχυμένης αλληλεπίδρασής τους με το φως. Ακόμα τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά ανοίγουν έναν νέο δρόμο για νέα οργανικά-ανόργανα υλικά με ιδιαίτερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Η αξιοπρόσεκτη ηλεκτροχημική συμπεριφορά των πολυμερών που συνδέονται με μεταλλεύματα αργίλου προσελκύουν τις πιθανές εφαρμογές όπως τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια, βιοαισθητήρες, στερεάς κατάστασης μπαταρίες, έξυπνα παράθυρα και άλλες ηλεκτροχημικές συσκευές. Για παράδειγμα, το PPR νανοσύνθετο μπορεί να αναπτυχθεί για
τα τροποποιημένα ηλεκτρόδια χρησιμοποιούμενα όπως οι αισθητήρες ή ως συσκευές για ηλεκτροκατάλυση. [7]

# 2.8 <u>Δυσκολίες Στην Ανάπτυξη Των Πολυμερών Νανοσύνθετων</u> <u>Βασισμένων Σε Άργιλο</u>

Εκτός από την φόρτωση υλικών πληρώσεως, οι σημαντικότερες δυσκολίες που αντιμετωπίζονται στην ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας αργίλο/πολυμερών είναι η έλλειψη κατανόησης των μηχανισμών της επίδρασης αυξήσεων, δυσκολία στην εφαρμογή θερμοσκλυρηνόμενων πολυμερών και έλλειψη των θερμικά σταθερών οργανικών πηλών.

Aν και μεγάλο μέρος της μοντελοποίησης-τυποποίησης έγει πραγματοποιηθεί για να προάγει την κατανόηση των μηχανισμών της αύξησης σημαντικών φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιώντας τα νανοσυνθετα υλικά, είμαστε πολύ μακριά από το τέλος της λύσης. Παραδείγματος γάριν, οι ακριβείς μηγανικές ιδιότητες των μεμονωμένων στρωμάτων πυριτικών αλάτων δεν είναι γνωστές. Για το λόγο αυτό είναι δύσκολο να αναπτυχθεί ένας μηχανισμός ενίσχυσης. Η δομή του άνθρακα αργιλο-πολυμερικού διαμορφώνεται από την καύση του που νανοσύνθετου υλικού δεν είναι ακόμα ξεκάθαρη. Χωρίς αυτό δεν είναι δυνατό να αναπτυχθεί ένας μηχανισμός βραδικαυσίας. Η εκτενής βασική διαμόρφωση και n πειραματική έρευνα πρέπει να πραγματοποιηθούν στο μέλλον για να αφαιρέσουν τα εμπόδια αυτά.

Η εφαρμογή στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή παρουσιάζει σημαντική δυσκολία στην ανάπτυξη των νανοσύνθετων. Η παρεμβολή των αργίλων θερμοσκλυρηνόμενο πολυμερές μπορεί αλλάξει uε να την λειτουργικότητα των πολυμερών. Η αλλαγή στη λειτουργία έχει επιπτώσεις στην έκταση της διασύνδεσης. Είναι γνωστό ότι οι σημαντικότερες μηχανικές ιδιότητες των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών συνδέονται με την έκταση των σταυροδεσμών. Ωστόσο, μικρή πρόοδος έχει γίνει με τα υψηλού βαθμού διασυνδεμένα πολυμερή συστήματα. Η τελευταία δυσκολία ενδιαφέρει άμεσα την εμπορευματοποίηση της νανοτεχνολογίας αργίλου/πολυμερούς, δηλαδή η έλλειψη διαθεσίμων στο εμπόριο και θερμικά σταθερών οργανοπηλών.

Το ζήτημα της θερμικής σταθερότητας των οργανοπηλών είναι τώρα καλά τεκμηριωμένο. Οι περισσότερη οργανοπηλοί που είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο, παράγονται από την ανταλλαγή κατιόντων μετάλλου στις στοές αργίλου με τα οργανικά άλατα αμμωνίου. Αυτά τα άλατα αμμωνίου είναι θερμικά ασταθή και μπορεί να αποσυντεθούν σε θερμοκρασίες περίπου 170 βαθμών Κ. Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του αργίλου του αργιλο/πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού αποτελεί ένα ερώτημα. Αν και πολλοί θερμικά σταθεροί οργανοπηλοί έχουν προσδιοριστεί όπως το phosphonium είναι πάρα πολύ ακριβοί για εμπορική χρήση. Οι νέες

πρωτοβουλίες κινούνται προς την άμεση τροποποίηση των υδρόφιλων αργίλων χρησιμοποιώντας τα πολυσύνθετα πολυμερή και ολιγομερή για να παράγουν θερμικά σταθερούς οργανικούς πηλούς για τα αργιλο/πολυμερή νανοσύνθετα.[8]

#### 2.9 Υγεία Και Περιβαλλοντικές Επιδράσεις

Το εθνικό ίδρυμα για την επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία (NIOSH) υπολογίζει ότι το 42% του αμερικανικού εργατικού δυναμικού διατρέχει έναν κίνδυνο δερματικής έκθεσης στα επικίνδυνα υλικά. Τα υλικά άνθρακας και γραφίτης παραδείγματος γάριν, προκαλούν δερματικές ασθένειες και αναπνευστικές μολύνσεις. Υπάρχει μια γενική ανησυχία ότι τα μόρια σε νανοκλίμακα μπορούν να έχουν αρνητικές στην υγεία και στο περιβάλλον επιδράσεις. Αν και τα νανομέταλλα εισάγονται πραγματικά στο σώμα για την ανίχνευση ασθενειών, απεικόνιση, και επεξεργασία, υπάρχουν ανησυχίες για την πιθανή τοξικότητα τέτοιων υλικών. Οι εξαιρετικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων άνθρακα μπορούν επίσης να οδηγήσουν σε κινδύνους υγείας. Αυτό είναι επειδή το μέγεθος των νανουλικών είναι συγκρίσιμο με τα ανθρώπινα κύτταρα και τις μεγάλες πρωτεΐνες με αποτέλεσμα το ανθρώπινο ανοσοποιητικό σύστημα μπορεί να μην λειτουργήσει ενάντια σε αυτούς. Ενώ το σώμα μπορεί να εισαγάγει νανοσωματίδια από την εισπνοή, λόγω της επαφής δερμάτων, ή από την κατάποση, η σημαντικότερη ανησυχία είναι από την εισπνοή κατά διάρκεια της επεξεργασίας, τη της γρήσης και της επαναγρησιμοποίησης αυτών των πολύ λεπτών μορίων. Οι άνθρωποι μπαίνουν σε συνεχή επαφή με τα μικρά μόρια, και γενικά δεν βλάπτονται από την έκθεση σε αυτά τα μόρια. Εντούτοις, η εισπνοή των μικρόταξινομημένων μορίων χαλαζία ή των ινών αμιάντων έχει αποδειχθεί αρκετά επιβλαβής στην υγεία. Ομοίως, νανοσωματίδια ως αποτέλεσμα της καύσης ή διαδικασίες όπως οι δασικές πυρκαγιές ή η βιομηγανική ρύπανση έχουν μια καταστρεπτική επίδραση. Επιπλέον, οι μελέτες ήταν προσανατολισμένες για να παρατηρήσουν την πνευμονική τοξικότητα στα μόρια των αρουραίων. Έχει διαπιστωθεί ότι η τοξικότητα συσχετίζεται με την εισπνοή των νανοσωματιδίων, η οποία μπορεί να διαπεράσει στο βαθύ ιστό των πνευμόνων. Έχει προταθεί ότι οι ιδιότητες επιφάνειας όπως η χημεία επιφάνειας και ο τομέας των νανοσωματιδίων και της παραγωγής ελεύθερων ριζών με την αλληλεπίδραση κυττάρων διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στην αυξανόμενη τοξικότητα των νανοσωματιδίων. Κατά συνέπεια, το μικρό μέγεθος των μορίων και το επίστρωμα σε αυτά τα μόρια είναι και οι δύο σημαντικές παράμετροι. Επιπλέον παρουσίασαν

υπερδόμηση και μορφολογικές αλλαγές στα καλλιεργημένα σωματικά κύτταρα που ακολουθήθηκαν από την έκθεση σε νανοσωλήνες άνθρακα. Υπάρχουν κάποια στοιχεία που δείχνουν ότι νανοσωματίδια TiO2 (που χρησιμοποιείται σε μερικά προϊόντα προστασίας από τον ήλιο) δεν διαπερνούν το δέρμα αλλά δεν είναι σαφές εάν το ίδιο συμπέρασμα ισχύει για τα άτομα των οποίων το δέρμα έχει βλαφθεί από τον ήλιο ή από τις κοινές ασθένειες όπως το έκζεμα. Χημικά τροποποιημένα Τί02 νανοσωματίδια από τα αντιηλιακά προϊόντα έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί το σχηματισμό των ελεύθερων ριζών υδροξυλίου και της οξειδωτικής ζημίας DNA . Επιπλέον, φωτισμένο με φως του ήλιου TiO2 αποδείχθηκε ότι προκαλεί καταλυτική ζημία του DNA στα ανθρώπινα κύτταρα. Τα νανοσωματίδια καυσίμων μπορούν να προκαλέσουν έναν αυξανόμενο κίνδυνο έκρηξης ως αποτέλεσμα της αυξανόμενης περιοχής επιφάνειας τους. Πολυμερή νανοσύνθετα βασισμένα σε άργιλο έχουν παρασκευαστεί για να προκαλείται επιβράδυνση της φωτιάς. Εντούτοις, κάποιος πρέπει να γνωρίζει τη δυνατότητα που μπορεί να έχουν τα μόρια που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα της καύσης και που εισπνέονται έπειτα από τους ανθρώπους. Για τα PNCs που χρησιμοποιείται στα αυτοκίνητα, αυτό μπορεί να συμβεί κατά τη διάρκεια ενός ατυχήματος όταν μπορεί να πιάσει το όχημα πυρκαγιά και μπορεί επίσης να συμβεί στο τέλος της χρήσιμης ζωής του αυτοκινήτου, όταν μπορεί το απορριμμένο PNC να καταλήξει σε έναν αποτεφρωτήρα ως καύσιμα αποβλήτων. Ο Agarwal κ.ά μελέτησαν PNCs περιέχοντας τους διαφορετικούς τύπους επιφανειών που καίγονται σε ένα διαφορικό φασματόμετρο κινητικότητας καύσης DMS500. Τα αποτελέσματα παρουσίασαν μια αύξηση στο ποσοστό εκπομπής μορίων με μια μείωση στη διανομή μεγέθους μορίων. Εν τούτοις από την άποψη της ασφάλειας, αυτά τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα δεν είναι επιθυμητά. Η εισαγωγή των νέων υλικών στη βιομηχανία απαιτεί την αξιολόγηση ασφάλειας καθώς επίσης και μια κατανόηση του αντίκτυπου των νανοϋλικών στο περιβάλλον, και τις ανθρώπινες υγείες ή άλλα βιολογικά είδη. Αυτές οι πληροφορίες ασφάλειας έχουν πραγματοποιηθεί από τη βιομηγανία και αυτήν την περίοδο δεν έχουν δημοσιευθεί ευρέως. Ο Fiorito κ.ά ερεύνησε ιδιαίτερα καθαρισμένο νανοϋλικό άνθρακα και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα ιδιαίτερα καθαρισμένο νανοϋλικό άνθρακα κατέχουν μια πολύ χαμηλή τοξικότητα ενάντια στα ανθρώπινα κύτταρα μακρόφαγων. Δεδομένου ότι ο προσδιορισμός της τοξικότητας των νανοσωματιδίων είναι αρκετά περίπλοκος, περισσότερη εργασία απαιτείται σε όλα τα νέα νανουλικά άνθρακα για να αξιολογήσει επαρκώς την τοξικότητα και τους κινδύνους για την υγεία τους. Μια άλλη ανησυχία είναι η ανάγκη για την προσοχή κατά την ερμηνεία των στοιχείων αποκτηθέντων που

χρησιμοποιούν αυτά τα ιδιαίτερα σύνθετα βιο/νανοϋλικά συστήματα. Ο Hurt κ.ά συζήτησε τη γενικές θέση και τις τάσεις της τοξικολογίας σχετικών με των νανοϋλικων του άνθρακα. Ανέφεραν ότι αντί της υποστήριξης καθεμίας ακραίας άποψης, αυτό που είναι καλύτερο είναι να συνεχιστεί την έρευνα για την τοξικότητα και την ασφάλεια με ένα ευρύ φάσμα των νέων υλικών.[9]

# 3. ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ ΑΡΓΙΛΟΥ (Φυλλόμορφοι πυλοί)

#### 3.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Τα μεταλλεύματα αργίλου (συχνά αποκαλούμενο και ως φυλλόμορφα) αποτελείται συνήθως από ένα σωματικό τύπο, και ένα ένυδρο μέρος, μαγνησίου ή πυριτικών αλάτων. Κάθε μετάλλευμα αργίλου περιέχει δύο τύπους φύλλων, τετραεδρικό και οκταεδρικό. Για καλύτερη κατανόηση των σημαντικότερων ορυκτών ομάδων αργίλου-πυλού, παρατίθενται ο πίνακας 3.Ι μαζί με τις ιδανικές δομικές χημικές συνθέσεις.

Structure type	Group	Mineral examples	Ideal composition	Basal spacing (Å)
2:1(TOT)	Smectite	Montmorillonite Hectorite Saponite	$ \begin{array}{l} [(AI_{3.5-2.8}Mg_{0.5-0.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4] \ Ex_{0.5-1.2} \\ [(Mg_{5.5-4.8}Li_{0.5-1.2})(Si_8)O_{20}(OH)_4] \ Ex_{0.5-1.2} \\ [(Mg_6)(Si_{7.5-6.8}AI_{0.5-1.2})O_{20}(OH)_4] \ Ex_{0.5-1.2} \end{array} $	12.4–17
2:1(TOT)	Illite	Illite	[(Al <sub>4</sub> ) (Si <sub>7.5–6.5</sub> Al <sub>0.5–1.5</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> ]K <sub>0.5–1.5</sub>	10
2:1(TOT)	Vermiculite	Vermiculite	[(Al <sub>4</sub> )(Si <sub>6.8-6.2</sub> Al <sub>.1.2-1.8</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> ]Ex <sub>1.2-1.8</sub>	9.3–14
1 : 1(TO)	Kaolin- serpentine	Kaolinite, dickite, nacrite	Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	7.14

Πίνακας 3.Ι : Ταξινόμηση και παραδείγματα φυλλόμορφων πηλών

Ο εκτορίτης, σαπονίτης, και ο μοντμοριλλονίτης είναι τα συνηθέστερα χρησιμοποιημένα σμηκτικού τύπου φυλλόμορφα νανοσωματίδια για την προετοιμασία των νανοσύνθετων. Ο μοντμοριλλονίτης (MMT) έχει την ευρύτερη αποδοχή για τη χρήση στα πολυμερή λόγω της υψηλής διεπιφάνειας. Είναι ένα ένυδρο μετάλλευμα αργίλου με 2:1 κρυσταλλική δομή επεκτείμενη σε στρώσεις, με οκτάεδρα ΑΙ που ενσωματώνεται μεταξύ δυο τετράεδρων στρωμάτων πυριτίου. Κάθε τοποθετημένο σε στρώσεις φύλλο είναι περίπου 1nm παχύ(10A°), οι πλευρικές διαστάσεις αυτών των στρωμάτων μπορούν να ποικίλουν από 30nm σε μερικά μικρά ή μεγαλύτερος, ανάλογα με το ιδιαίτερο διαστρωματικό πυριτικό άλας. Ο λόγος διάστασης είναι περίπου 10 : 1000 και η περιογή επιφάνειας είναι 750m2/g. Όταν ένα οκταεδρικό φύλλο συνδέεται με ένα τετραεδρικό φύλλο, αποτέλεσμα είναι ένα 1:1 ορυκτό αργίλου. Οι 2:1 άργιλοι -πυλοί διαμορφώνονται όταν συνδέονται δύο τετραεδρικά φύλλα με ένα οκταεδρικό φύλλο. Ο λόγος διάστασης του 1000 είναι δυνατός όταν ένα φιλλίδιο αργίλου είναι καλά διεσπαρμένο στην πολυμερή μήτρα χωρίς. Πρακτικά, ο γωρισμός των φιλλιδίων αργίλου κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μίξης

της σε υψηλή διάτμηση και μεγάλη πίεση διάτμησης συντελεί σε μια αναλογία λόγου διάστασης 30-300.[9]

#### 3.2 Οργανικά Τροποποιημένα Φιλλίδια Αργίλου/Δομή και Ιδιότητες

Η συσσώρευση στρωμάτων οδηγεί σε ένα κανονικό van der Waals χάσμα μεταξύ των στρωμάτων αποκαλούμενο ως το ενδιάμεσο στρώμα ή στοά. Η ισομερής αντικατάσταση (παραδείγματος χάριν tetrahedral Si4+ από Al3+ ή octahedral A13+ από Mg2+ ή Fe2+) μέσα στα στρώματα παράγει τις αρνητικές δαπάνες που αντισταθμίζονται από τα κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών (χαρακτηριστικά Na+ ή Ca2+) που τοποθετούνται μέσα στις στοές. Αυτός ο τύπος από το τοποθετημένο σε στρώσεις πυριτικό άλας χαρακτηρίζεται από μια μέτρια δαπάνη επιφάνειας γνωστή ως ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Οι λεπτομέρειες σχετικά με τη δομή και το χημικό τύπο των τοποθετυμένων σε στρώσεις πυριτικών αλάτων παρέχονται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 : Βασική δομή από 2:1 μεταλλεύματα αργίλου

Γενικά ,οι οργανικά τροποποιημένοι πηλοί πυριτικών αλάτων αναφέρονται ως νανοπηλοί ή οργανικά πυρίτια. Είναι σημαντικό να είναι γνωστό ότι το φυσικό μίγμα ενός πολυμερούς σώματος και το τοποθετημένο σε στρώσεις περιέχουν συνήθως τα ενυδατωμένα Na+ ή K+. Τα-μόρια MMT, που δεν είναι χωρισμένα, αναφέρονται συχνά ως συστάδες. Το πιο δύσκολο έργο είναι να αναλυθούν οι συστάδες στην κλίμακα των μεμονωμένων μορίων

στη διαδικασία διασποράς για να διαμορφώσει τα αληθινά νανοσύνθετα. Στα ανεπίδεκτα συστήματα σύμμειξης, η φτωχή φυσική αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών και ανόργανων συστατικών οδηγεί στις φτωχές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Αντίθετα, η διασπορά των μεμονωμένων φύλλων των τοποθετημένων σε στρώσεις πυριτικών αλάτων στην πολυμερή μήτρα δημιουργεί μια μεγάλη περιοχή επαφών. Επιπλέον, η ομοιόμορφη διασπορά κατασκευάζει την ενδιάμεση σύζευξη μεταξύ των μεμονωμένων φύλλων και της πολυμερούς μήτρας που διευκολύνουν τη μεταφορά πίεσης στη φάση ενίσχυσης. Αυτό μειώνει τα αδύνατα σημεία που υπάρχουν στα συμβατικά πολυμερή σύνθετα.[9]

#### 3.3 Ταξινόμηση Αργίλων

Τα μεταλλεύματα αργίλου που χρησιμοποιούνται για τα πολυμεροί νανοσωματίδια μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ομάδες όπως συνοψίζονται στον πίνακα 2.Ι. Είναι οι εξής : τύπος 2:1, τύπος 1:1 και διαστρωματικά πυριτικά οξέα. Οι δομές τους (Σχήμα 3.2) περιγράφονται εν συντομία:



Σχέδιο 7: Δομή από μεταλλεύματα αργίλου που αντιπροσωπεύονται από τον μοντμοριλλονίτη, καολινίτης και κανεμίτης. Είναι παρασκευασμένα με συνδιασμούς από τετραεδρικά και οκταεδρικά φύλλα των οπόιων τα βασικά συστατικά είναι συνήθως τετραεδρικό Si–O και οκταεδρικό Al–O, αντίστοιχα.

type 2.1) Οι άργιλοι ανήκουν στη οικογένεια σμηκτιτών. Η κρυστάλλική τους δομή αποτελείται από τα στρώματα πάχους νανομέτρων (φυλλίδια). Το κάθε φυλλίδιο αποτελείται από ένα οκταεδρικό φύλλο αλουμινίου που στριμώχνεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα πυριτίου. Η ισομορφική αντικατάσταση του Al με το MG, το Fe, το Li στα οκταεδρικά φύλλα ή/και το Si με το Al στα τετραεδρικά φύλλα δίνει σε κάθε 3-φύλλο στρώμα ένα γενικό αρνητικό φορτίο, που αντισταθμίζεται από τα ανταλλάξιμα κατιόντα μετάλλων κατοικώντας στο διάστημα ενδιάμεσων στρωμάτων, όπως το NA, το ασβέστιο, το MG, το Fe, και το Li.

- type 1.1) Οι άργιλοι αποτελούνται από στρώματα φτιαγμένα από ένα οκτεδρικό φύλλο αλουμινίου και ένα τετραεδρικό φύλλο πυριτίου. Κάθε στρώμα δεν αντέχει κανένα φορτίο λόγω της απουσίας ισομορφικής αντικατάστασης είτε στο οκταεδρικό είτε στο τετραεδρικό φύλλο. Κατά συνέπεια, εκτός από τα μόρια νερού, ούτε τα κατιόντα ούτε τα ανιόντα δεν καταλαμβάνουν το διάστημα μεταξύ των στρωμάτων, και τα στρώματα διατηρούν τη συνοχή με τη σύνδεση υδρογόνου μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου στα οκταεδρικά φύλλα και του οξυγόνου στα τετραεδρικά φύλλα των παρακείμενων στρωμάτων.
- Διαστρωματικά πυριτικά οξέα) Οι άργιλοι αποτελούνται κυρίως από τετράεδρα φύλλα πυριτίου με διαφορετικό πάχος στρώματος. Οι βασικές δομές τους αποτελούνται από τα στρωματικά δίκτυα πυριτικών αλάτων και ενδιάμεσα στρώματα ενυδατωμένων αλκαλικών μεταλλικών κατιόντων. Οι ομάδες πυριτίου στις περιοχές ενδιάμεσων στρωμάτων ευνοούν την οργανική τροποποίηση με την ενσωμάτωση των οργανικών λειτουργικών ομάδων στις περιοχές ενδιάμεσων στρωμάτων. Είναι φυσικά μεταλλεύματα αργίλου εκτός από το οκταεδρικό πυρίτιο, αλλά μπορεί επίσης να συντεθεί. Τα στρωματικά πυριτικά οξέα είναι πιθανοί υποψήφιοι για την προετοιμασία των πολυμερών νανοσύνθετων σωματιδίων επειδή παρουσιάζουν παρόμοια χημεία παρεμβολής με τους σμηκτικούς αργίλους. Εκτός αυτού, κατέχουν υψηλή αγνότητα και τις δομικές ιδιότητες που συμπληρώνουν τους σμηκτικούς αργίλους.[7]

#### 3.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Είναι σαφές ότι τα μεταλλεύματα αργίλου είναι οικονομικώς αποδοτικές και ευπροσάρμοστες πρώτες ύλες για τα πολυμερικά νανοσύνθετα, λόγω της μοναδικής στρωματικής δομής τους, τα πλούσια χημικά παρεμβολής, τον

υψηλό λόγο διάστασης, υψηλή αντοχή και ακαμψία, καθώς επίσης και αφθονία στη φύση και τη διαθεσιμότητα με χαμηλό κόστος. Το πολυμερικό νανοσύνθετο εμφανίζει σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες, όπως μηχανικές, θερμικές, οπτικές, ηλεκτρικές, χαμηλή ανεφλεξιμότητα κ.λ.π. Επιπλέον, το πολύ χαμηλό επίπεδο της φόρτωσης αργίλου καθιστά τη γενική πυκνότητα παρόμοια με το καθαρό πολυμερές και επίσης βελτιώνει πολύ την ικανότητα επεξεργασίας τους για την ταινία ή τις ίνες, γεγονός ακατόρθωτο στα σύνθετα πολυμερή. Κατά συνέπεια, συμβατικά παράγονται зц εξοικονόμηση ενέργειας και ευνοϊκά για το περιβάλλον πολλά είδη προϊόντων όπως μέρη αυτοκίνητων και υλικά συσκευασίας. Οι μελλοντικές αγορές τους θα επεκταθούν περαιτέρω από τα τμήματα αυτοκινήτου, τη συσκευασία και τα εμπορευματοκιβώτια, τα επιστρώματα και τις χρωστικές ουσίες σε άλλες βιομηγανίες όπως οι συσκευές και τα εργαλεία αλλά και υλικά για την μικροηλεκτρονική. Επιπλέον, το βασισμένο σε άργιλο πολυμερές νανοσύνθετο σώμα έχει παρουσιάσει ελπιδοφόρες εφαρμογές στους βιοϊατρικούς και βιομηχανικούς τομείς. Εντούτοις, παρά αυτές τις προσπάθειες και μερικές επιτυχίες στην εμπορική ανάπτυξη, το σχέδιο και την κατασκευή του βασισμένου σε άργιλο πολυμερούς νανοσύνθετου σώματος, η νανοτεχνολογία σε αυτόν τον τομέα είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Οι λόγοι είναι κυρίως λόγω της περιορισμένης θεωρητικής γνώσης σχετικά με τέτοια νέα νανοδομής υλικά, όπως μια βασική οδηγία για την επιλογή των μέσων επιβολής και την τροποποίηση των αργίλων με στόχο ένα συγκεκριμένο υλικό. Επομένως, η περαιτέρω ανάπτυξη των πολυμερών νανοσύνθετων υλικών εξαρτάται κατά ένα μεγάλο μέρος από την κατανόηση των βασικών αρχών σε σχέση με το σχηματισμό τους, επεξεργασία, ιδιοκτησία, πρόβλεψη και σχέδιο. Συγκεκριμένα, η μελλοντική έρευνα αναμένεται να αντιμετωπίσει τις ακόλουθες προκλήσεις και τα ζητήματα:

- Ένας απλός αλλά αποτελεσματικός τρόπος να τροποποιηθούν τα μεταλλεύματα αργίλου και να βελτιωθεί η συμβατότητα τους με την επιθυμητή πολυμερή μήτρα από τη διασπορά των φυλλιδίων αργίλου έχει επιπτώσεις άμεσα στην τελική δομή και έτσι στις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς νανοσύνθετου. Η τροποποίηση επιφάνειας είναι σημαντικότερη για πολικά πολυμερή. Αποτελεσματικές πειραματικές τεχνικές για να χαρακτηριστούν ποσοτικά και να αναλυθούν οι μηχανικές, θερμικές, θερμοδυναμικές, και ρεολογικές ιδιότητες μικροδομής.
- 2. Σχέσεις επεξεργασίας-δομής-ιδιοτήτων για να διευκολύνεται το σχέδιο, η κατασκευή και οι εφαρμογές του βασισμένου σε άργιλο πολυμερικού νανοσύνθετου.[7,9]

# 4. <u>ΠΟΛΥΚΥΑΝΟΥΡΙΚΑ ΠΛΕΓΜΑΤΑ (PCN)</u>

## 4.1 <u>Κυανικοί Εστέρες</u>

# 4.1.1 <u>Γενικά</u>

Με την αύξηση των απαιτήσεων τα τελευταία χρόνια δημιουργήθηκε η ανάγκη κατασκευής προηγμένων υλικών υψηλών επιδόσεων, ικανών να ανταποκριθούν στις οικονομικές και μηχανικές απαιτήσεις ερευνητικών τομέων όπως η αεροδιαστημική, μια ερευνητική περιοχή που χρησιμοποιεί την τελευταία λέξη της τεχνολογίας,. Επιπλέον, η εξέλιξη των ηλεκτρονικών συσκευών, έχει οδηγήσει στην αναβάθμιση της διάταξης κυκλωμάτων σε μικρότερες, ισχυρότερες και ταχύτερες πολυστρωματικές μονάδες αποτελούμενες από σειριακά λεπτά στρώματα μεταλλικών αγωγών τα οποία βρίσκονται πάνω σε κεραμικά ή πυριτικά υποστρώματα και σε μη ενισχυμένες διηλεκτρικές πολυμερικές μεμβράνες. Αυτά τα πολλαπλά ολοκληρωμένα κυκλώματα, προσφέρουν τη δυνατότητα σχεδιασμού υψηλής πυκνότητας μέσων διασύνδεσης στην ψηφιακή επεξεργασία. Για να είναι όμως αξιόπιστες, οι συσκευές αυτές απαιτούν μικρές διηλεκτρικές απώλειες. Οι κυανικοί εστέρες (cyanate esters, CEs) είναι μια σχετικά νέα οικογένεια θερμοσκληρυνόμενων ρητινών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα (μικρο)ηλεκτρονικών εφαρμογών. Τα πλεονεκτήματα τους είναι 1) μικρή τοξικότητα.2) ευκολία στην επεξεργασία και 3)πολλές επιλογές ανάμιξης με άλλες ενώσεις, ενώ εμφανίζουν πολύ ελκυστικές φυσικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες σε σχέση με ανταγωνιστικά υλικά όπως οι εποξικές ρητίνες, γεγονός που τους καθιστά κατάλληλους για εφαρμογές στη (ηλεκτρονικά υψηλών μικροηλεκτρονική ταγυτήτων), την αεροδιαστημική (προηγμένα σύνθετα) και σε συγκολλητικά υψηλών θερμοκρασιών.

οργανικών Οı προσπάθειες παρασκευής κυανικών εστέρων τοποθετούνται στο 1857, όταν ο Cloez [10] περιέγραψε την αντίδραση αλκοξειδίων με γλωρίδιο κυανίου. Η διαδικασία αυτή όπως και επόμενες με τα αρυλοξείδια δεν είχαν μεγάλη επιτυχία διότι η περίσσεια αλκοξειδίων δημιουργούσε ενώσεις που περιείγαν τόσο τις επιθυμητές κυανικές ομάδες, όσο και τις ανεπιθύμητες (σαν παραπροϊόντα). Το 1960, αυτή η προσέγγιση τροποποιήθηκε με τη χρήση ορθόυποκατεστημένων (ortho-substituted) φαινολών, οπότε και απομονώθηκε ο πρώτος αργιλικός κυανικός εστέρας [11]. Η σύνθεση μέσω θερμόλυσης των 1,2,3,4-θιατριαζόλες (thiatriazoles) [12] αποδείχτηκε πολύ ακριβή για εμπορική εκμετάλλευση. Οι περισσότερες ενώσεις αλκιωλοκυανικές λάμβαναν μέρος σε εξώθερμες αντιδράσεις ισομερισμού προς την πιο σταθερή μορφή του ισοκυανική. Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, η εταιρεία Bayer AG ανέπτυξε μια μέθοδο κατασκευής κυανικών εστέρων, αρχικά σαν προάγγελων των καρβαμιδικών αλάτων (carbamates) με

δράση παρασιτοκτόνου. Βασιζόμενοι σ' αυτή τη μέθοδο και τη χημεία του αλογονιδίου κυανίου, οι Grigat και Putter το 1963 ανακάλυψαν τους κυανικούς εστέρες μονό- διφαινόλης [13].

Η πρόοδος της τεχνολογίας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων τη δεκαετία του 1970, έστρεψε το ενδιαφέρον προς τις ρητίνες με μικρές διηλεκτρικές σταθερές προκειμένου να επιτευχθεί γρηγορότερη διάδοση μειωμένης αντίστασης στη διέλευση σήματος μέσω των ηλεκτρομαγνητικών πεδίων. Επιπλέον, η βελτίωση της διαστατικής σταθερότητας και της αξιοπιστίας των πολλαπλών κυκλωμάτων απαιτούσε μεγάλες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (~250°C), ώστε να ταιριάζουν με τις θερμοκρασίες κασσιτεροκόλλησης τήγματος. Το 1976 η Bayer AG δημιούργησε ένα προ-πολυμερές δικυανικού εστέρα διφαινόλης Α. γνωστό με την εμπορική ονομασία, Triazine A. Έπειτα, με την άδεια της Bayer AG, η τεχνολογία των κυανικών εστέρων πέρασε στα γέρια της Mitsubishi Gas Chemical το 1978, και της Celanese το 1984 . To 1978 η Mitsubishi Gas Chemical έθεσε στο εμπόριο τη ρητίνη ΒΤ που ήταν ένα μίγμα δικυανικού εστέρα, διφαινόλης Α ή/και των προπολυμερών του με δι-μαλεϊμίδια (BMI). Το 1981 η Celanese Corp. (στις μέρες μας γνωστή ως Ciba-Geigy) τροποποίησε έπειτα τις δι- και πολυφαινόλες ώστε να επιτύγει μικρότερες διηλεκτρικές απώλειες, μεγαλύτερη υδρολυτική και θερμική σταθερότητα, μικρότερες θερμοκρασίες σκλήρυνσης (cure) και τύπους υγρών μονομερών [14]. Οι προσπάθειες αυτές σε συνδυασμό με αυτές τις εταιρείας Dow Chemical και της Allied-Signal, επέκτειναν την οικογένεια των εμπορικά διαθέσιμων κυανικών εστέρων.

Μετά το 1979, το ενδιαφέρων των ερευνητών έχει στραφεί στην ενίσχυση των CE με αρχικώς διαλυτά. κράματα μηχανολογικών θερμοπλαστικών υλικών. Με τον τρόπο αυτό παρασκευάστηκαν σύνθετα κατάλληλα για δομικά μέρη αεροσκαφών και για πίνακες κυκλωμάτων. Προς το τέλος της δεκαετίας του 1980 οι εξελίξεις στη μοριακή αρχιτεκτονική έφεραν στο φως μια δεύτερη νέα γενιά ρητινών CE με υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μεγαλύτερη δυσθραυστότητα από τις εποξικές ρητίνες και τις ρητίνες BMI, μικρότερη προσρόφηση νερού και μικρότερες διηλεκτρικές απώλειες. Τα εν λόγω υλικά βρήκαν εφαρμογές στους δορυφόρους μετάδοσης, στους κώνους της μύτης των πυραύλων, στα ραντάρ (radome) και τις κεραίες, στα κάτοπτρα, στους πίνακες ηλιακών κυττάρων, στις φέρουσες δοκούς πλαισίων, στην επεξεργασία. σημάτων φωτός στις επικοινωνίες οπτικών ινών και μικροκυμάτων, ενώ πληρούσαν τις προϋποθέσεις να χρησιμοποιηθούν σαν κρυογονικές, ανθεκτικές στην ακτινοβολία συνιστώσες στο Superconducting Supercollider Project [15].

Για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, στον τομέα της αεροδιαστημικής βιομηχανίας, οι εποξικές ρητίνες διαδραμάτιζαν ένα κυρίαρχο ρόλο σαν δομικά σύνθετα, ενώ χρησιμοποιούνταν και σαν δομικά συγκολλητικά και επικαλυπτικά υλικά και σε ηλεκτρονικές εφαρμογές [16]. Παρά την πολυλειτουργική ικανότητα αντίδρασης τους η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την υψηλή πυκνότητα σταυροδεσμών και τη βελτίωση της δυσκαμψίας της μήτρας, η εγγενής ψαθυρότητα, η σχετικά μικρή τελική θερμοκρασία χρήσης (λόγω αποικοδόμησης σε υψηλές θερμοκρασίες [17]), η φτωχή απόδοση σε θερμές/υγρές συνθήκες, η μεγάλη ευαισθησία στην επίδραση της υγρασίας, καθώς και οι σημαντικές διηλεκτρικές απώλειες [16,18], αποτελούν τροχοπέδη σε μια περαιτέρω διεύρυνση των εφαρμογών των υλικών αυτών.

Σε μια προσπάθεια αντιμετώπισης αυτών των μειονεκτημάτων, προτάθηκε η αντικατάσταση των εποξικών ρητινών από τα πολυιμίδια τα οποία για ένα διάστημα είχαν προσελκύσει την αγορά για εφαρμογές στην αεροδιαστημική [16]. Τα πολυιμίδια είναι θερμικά σταθερά πολυμερή [19], ικανά να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 200-280°C, προσφέροντας καλύτερες μηγανικές ιδιότητες από τις εποξικές ρητίνες. Παρ' όλα αυτά, τα πολυιμίδια παρουσιάζουν σοβαρά μειονεκτήματα: έχουν μικρή διάρκεια ζωής, δυσκολία στην επεξεργασία και εξαιρετικά μεγάλη ψαθυρότητα [16]. Τα νανοσύνθετα αρωματικών πολύιμιδίων/οργανικά τροποποιημένων φυλλόμορφων πηλών για παράδειγμα, εμφανίζουν πολλά προβλήματα λόγω της μικρής διαλυτότητας και της μεγάλης θερμοκρασίας μαλακότητας της μήτρας [20].

Απέναντι σ' αυτά τα μειονεκτήματα, η ρητίνη του κυανικού εστέρα προέβαλε σαν ένα πολλά υποσχόμενο σύστημα, συνδυάζοντας την ευκολία στην επεξεργασία των εποξικών ρητινών, τα θερμικά χαρακτηριστικά των bismaleimides και την αντοχή στη θερμότητα και τη φωτιά των φαινολικών ρητινών. Η αντίσταση της ρητίνης CE σε υψηλές θερμοκρασίες και η μακροπρόθεσμη θερμική σταθερότητα αυξάνουν σημαντικά την τελική θερμοκρασία χρήσης. Ακόμη, οι μικρές διηλεκτρικές απώλειες (διηλεκτρική σταθερά από 2.2 έως 2.7, συντελεστής απώλειας 0.003 σε συχνότητες GHz) τους καθιστούν πολύ δημοφιλείς στις εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής, στις οποίες ανταγωνίζονται τις εποξικές ρητίνες και τα πολυιμίδια [21].

# 4.1.2 Συστατικά Κυανικών Εστέρων και Αντιδράσεις τους

Οι κυανικοί εστέρες είναι εστέρες διφαινολών και κυανικού οξέος, οι οποίοι περιέχουν δραστικές ομάδες -Q-C=N που σχηματίζουν δακτυλίους. Παράγονται από την αντίδραση φαινόλης με αλογόνο κυανίου (σχήμα 4.1)[16].



Tris aryl cyanurate (Tris aryloxy s-triazine)

#### Σχήμα 4.1. α) Σύνθεση κυανικού εστέρα και b) η αντίδραση του με το νερό και c) με φαινόλες

Η αντίδραση αυτή γίνεται σε διάλυμα, παρουσία τριτοταγούς αμίνης η οποία απομακρύνει τα οξέα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.Η σύνθεση των κυανικών εστέρων και οι συνθήκες της αντίδρασης αυτής παρουσία διαλυτών και καταλυτών έχουν μελετηθεί συστηματικά κατά το παρελθόν. Σαν διαλύτες συνήθως επιλέγονται η ακετόνη, η μεθυλ-ισοβουτυλο-κετόνη και το διχλωρομεθάνιο, ενώ σαν ουσίες απομάκρυνσης των οξέων οι τριαιθυλική αμίνη και η πυριδίνη. Η χρήση τριαλκυλαμινών συνήθως οδηγεί στο σγηματισμό διαλκυλικών κυαναμιδίων, τα οποία καταλύουν τις αντιδράσεις των CE, μειώνοντας την απόδοση τους. Ή σύνθεση των CE γίνεται συνήθως σε συνθήκες απουσίας υγρασίας, σε αδρανές περιβάλλον. Το άτομο του άνθρακα στην ομάδα -OCN είναι ισχυρά ηλεκτροφιλικό και αυτό έγει σαν αποτέλεσμα οι κυανικοί εστέρες να αντιδρούν με νερό, φαινόλες και άλλες προσμίζεις που περιέχουν ενεργά υδρογόνα, ιμιδαζόλη κ.ά.[16]. Η αντίδραση με νερό δίνει καρβαμίδια (σχήμα 4.1-b)[22], τα οποία δρουν σαν καταλύτες της θερμικής διαδικασίας (thermal curing) για τον κυκλοτριμερισμό των κυανικών ομάδων, που οδηγεί στη δημιουργία άκαμπτων (rigid) ετεροκυκλικών φαινολικών τριάζινικών πλεγμάτων (phenolic triazine networks), τα οποία είναι γνωστά με τη ονομασία πολυκυανουρικά πλέγματα (polycyanurate networks, PCN). Η αντίδραση των αρωματικών κυανικών εστέρων με φαινόλες παρουσία βάσης δίνει bisaryl iminocarbonates ως ενδιάμεσο προϊόν, το οποίο υφίσταται αντιστρεπτό αφαιτερισμό (reversible dissociation) με απελευθέρωση της

πιο όξινης φαινόλης. Η αντίδραση των bisaryl iminocarbonates με τους κυανικούς εστέρες οδηγεί στη δημιουργία κυανουρικών (ή s-triazine) παραγώγων (tris aryl cyanurate), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1-c, ενώ η πιο όξινη φαινόλη απελευθερώνεται και πάλι.

Στο σχήμα 4.2 παριστάνεται η αντίδραση κυκλοτριμερισμού του δικυανικού μονομερούς προς παργωγή του τριδιάστατου πλέγματος ενός δακτυλίου που αποτελείται από έξι μέλη (συνδεδεμένα με οξυγόνα) symtpiaζίνης (κυανουρικό πλέγμα, cyanurate) και διφαινυλικών μονάδων.



**Σχήμα 4.2** : Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης πολυκυκλοτριμερισμού δικυανικών μονομερών για την παρασκευή του πολυκυανουρικού πλέγματος (PCN)

Η αντίδραση αυτή αποτρέπει το σχηματισμό πτητικών ουσιών ή παραπροϊόντων, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν κενά στο πλέγμα και απώλεια αντοχής στο τελικό σύστημα [23]. Οι δακτύλιοι τριαζίνης συνδέονται μέσω αρυλικων αιθέρων με το PCN. Η χρήση μεταλλικών καταλυτών ή καταλυτών αμίνης μπορούν να δώσουν μετατροπές του μονομερούς στο τελικό σύστημα μεγαλύτερες του 98% [24]. Οι υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που παρουσιάζουν έχουν αποδοθεί στη μεγάλη πυκνότητα σταυροδεσμών και την αρωματικότητά τους [25].

# 4.2 Πολυκυανουρικά Πλέγματα (PCN)

Τα πολυκυανουρικά πλέγματα παρασκευάζονται με θερμικό ή/και καταλυτικό κυκλοτριμερισμό ενός δικυανικού εστέρα, τυπικά του δικυανικού εστέρα διφαινόλης Α (DCBA) και παρουσιάζουν τα εξής πλεονεκτήματα :

1)υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,

2)μεγάλη θερμική σταθερότητα,

3)πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες,

4) εξαιρετική συγκολλητική δράση σε διάφορα υποστρώματα,

5)μικρή διηλεκτρική σταθερά,

6) μικρές τιμές διηλεκτρικών απωλειών,

7)μικρή απορρόφηση νερού και

8)αντίσταση στη διάδοση της φλόγας.

Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τους κυανικούς εστέρες κατάλληλους για εφαρμογές στην τεχνολογία διαστήματος, στην αεροναυπηγική, στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών και της μικροηλεκτρονικής.

Τα κύρια μειονεκτήματα των πολυκυανουρικών πλεγμάτων (PCN) είναι :

1) σχετικά μεγάλο κόστος,

2)μικρή ανθεκτικότητα σε θερμοκρασία δωματίου και

3)ψαθυρότητα.

Για τη βελτίωση των μειονεκτημάτων αυτών έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι: η χημική τροποποίηση μέσω της αντίδρασης με μονομερή ή ολιγομερή που περιέχουν ενεργά υδρογόνα (όπως φαινόλες, διαμίνες, διεποξείδια, αιθέρες και εστέρες), η φυσική τροποποίηση με προσθήκη ενός πολυμερούς με εύκαμπτη αλυσίδα στο στάδιο του πολυμερισμού του κυανικού εστέρα (π.χ. πολυουρεθάνες-PU), γεγονός που οδηγεί στα λεγόμενα ημιδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα [26-29], πολυσουλφόνες [30-37], polyether sulfones [38,39] και ο συνδυασμός φυσικής και χημικής τροποποίησης μέσω της χρήσης ενός αντιδραστικού coμονομερούς και ενός μη αντιδραστικού ελαστομερούς ή ενός θερμοπλαστικού υλικού που φέρει αντιδραστικά άκρα στην αλυσίδα του [30-48]. Μεταξύ των τροποποιητών που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι οι πολυαιθέρες (πολυοξυτετραμεθυλενική γλυκόλη (PTMG) [40-45], και οι πολυεστέρες (πολυβουτυλενική αδιπική γλυκόλη, PBGA) [47]. πολυφθαλικός αιθυλενεστέρας [43,48].

Η χρήση πολυαιθέρων και πολυεστέρων έχει σαν αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των PCNs, αλλά ταυτόχρονα την υποβάθμιση της θερμικής τους σταθερότητας.

Γενικώς έχει επικρατήσει το τελευταίο διάστημα, μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος ενίσχυσης των κυανικών εστέρων, η οποία είναι η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών με εισαγωγή φυλλόμορφων

πηλών (π.χ. μοντμοριλλονίτης) στη μήτρα. Τα νανοσύνθετα πολυμερούς/φυλλόμορφων πηλών έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των ερευνητών, διότι παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση στις φυσικές και χημικές ιδιότητες, σε σχέση με τα καθαρά πολυμερή.

Η ενίσχυση που προσφέρουν οι φυλλόμορφοι πηλοί εξαρτάται από το βαθμό του διαχωρισμού των φυλλιδίων και τη φύση του τελικού σύνθετου(όπως αναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα). Οι φυλλόμορφοι πηλοί είναι πολύ ελκυστικά ενισχυτικά υλικά για τους κυανικούς εστέρες, διότι μπορούν ταυτόχρονα να αυξήσουν την αντοχή σε ρωγμή και να μειώσουν τη μεταφορά μάζας μέσω του κυανικού εστέρα, ενισχύοντας έτσι την αντίσταση στην υγρασία και τη φλόγα [49-51].

Όπως είναι πολύ γνωστό στον επιστημονικό κόσμο, εδώ και σγεδόν δυο δεκαετίες έντονο ενδιαφέρον έχει παρουσιάσει η τροποποίηση των PCN με μια κατάλληλα εύκαμπτη πολυμερική συνιστώσα, όπως η πολυουρεθάνη (PU). Στην εργασία αυτή θα μελετήσουμε την συμπεριφορά των PCN με την πολυμερική συνιστώσα PUMA. Η μέθοδος αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη βελτίωση της μηγανικής συμπεριφοράς του PCN, ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει τη διατήρηση της θερμικής σταθερότητας σε υψηλό επίπεδο μέσω της αλληλοδιείσδυσης και του ενοφθαλμισμού των πολυμερικών αλυσίδων. Η ανάμιξη πολυμερών όπως τα PCN και PU δημιουργεί μίγματα πολυμερικών δικτύων με μόνιμα αλληλοσυνδεδεμένες (μέσω χημικών σταυροδεσμών) αλυσίδες, τα λεγόμενα ενοφθαλμισμένα ημιδιαπλεκόμενα δίκτυα (semiinterpenetrating polymer networks, SIPNs) και συνδεδεμένα διαπλεκόμενα δίκτυα (interpenetrating polymer networks, IPNs). Οι σταυροδεσμοί στα IPNs είναι ένας τρόπος περιορισμού του μεγέθους των φάσεων, επομένως, πολύ συχνά τα IPNs εμφανίζουν μια πολύ εκλεπτυσμένη μορφολογία φάσεων. Ένα άλλο στοιχείο που κάνει τα IPNs ενδιαφέροντα είναι ότι επιτρέπουν το συνδυασμό υπό μορφή δικτύου πολυμερών που σε άλλη περίπτωση θα ήταν ασύμβατα [29,52-62].

Στην εργασία αυτή θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της μελέτης της μορφολογίας, της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς και των μηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών πολυκυανουρικών πλεγμάτων (PCN) με την πολυμεθακρυλική ουρεθάνη(PUMA).

## 5. <u>ΑΡΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ</u>

#### 5.1 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)

Στη δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamic mechanical analysis, DMA) μετράται η τάση και η παραμόρφωση ενός δοκιμίου στο οποίο εφαρμόζεται μία περιοδικά μεταβαλλόμενη μηχανική φόρτιση. Όταν η μέτρηση γίνεται σε εξάρτηση από τη θερμοκρασία, η τεχνική χαρακτηρίζεται και ως δυναμική μηχανική θερμική ανάλυση η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA ή dynamic thermomechanical anaKsis, DTMA), ωστόσο δε γίνεται η διάκριση αυτή και χρησιμοποιείται ο όρος DMA.



Σχήμα 5.1.1. (a) Η επιβολή ταλάντωσης μέσω μιας ημιτονοειδούς τάσης σ' ένα δοκίμιο έχει σαν αποτέλεσμα ημιτονοειδή παραμόρφωση, δεδομένου ότι το υλικό βρίσκεται στην ελαστική του περιοχή. (b) Όταν το υλικό αποκρίνεται στην επιβαλλόμενη τάση τέλεια ελαστικά, η συμπεριφορά του λέγεται ότι βρίσκεται εντός φάσης ή ελαστική. (c) Όταν η απόκρισή του είναι τέλεια ιξώδης, η συμπεριφορά ονομάζεται εκτός φάσης ή ιξώδης. (d) Στην πραγματικότητα, η απόκριση των ιξωδοελαστικών υλικών βρίσκεται ανάμεσα στις δύο προηγούμενες ακραίες περιπτώσεις. Η γωνία φάσης δ και το πλάτος στην κορυφή k είναι οι τιμές που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας, του ιξώδους και της απόσβεσης.

Η μέθοδος συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης  $\sigma$  (σχήμα 5.1.1 (a)) σε κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα  $\omega$  και σε θερμοκρασία T, με τρόπο ώστε να μην υπερβαίνεται το όριο διαρροής. Εάν το υλικό είναι τέλειο ελαστικό, η παραμόρφωση  $\varepsilon$  θα είναι

σε φάση με την τάση και θα δίνεται από το νόμο του Hooke  $\varepsilon = \sigma / E$ , όπου E το μέτρο ελαστικότητας.

Όταν όμως το υλικό είναι ιξωδοελαστικό (viscoelastic), η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως επανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Η τάση τώρα είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα η ταχύτητα της ροής  $\dot{\varepsilon}$ θα δίνεται από τη σχέση  $\dot{\varepsilon} = d\varepsilon/dt = \sigma/\eta$ , όπου  $\eta$  το ιξώδες. Η παραμόρφωση θα εμφανίζει μια υστέρηση σε σχέση με την τάση (θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης ως προς την τάση κατά μια γωνία  $\delta$ , με  $0 \le \delta \le 90^\circ$ ) που θα είναι μεγαλύτερη όσο πιο υγρόμορφο (liquid-like) είναι το υλικό. Εάν  $\delta = 0^\circ$ , αναπτύσσεται τέλεια ελαστική συμπεριφορά και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος (σχήμα 5.1.1 (b)), ενώ εάν  $\delta = 90^\circ$ , αναπτύσσεται ροή ρευστού και το εμβαδό του υστερητικού βρόχου γίνεται μέγιστο (σχήμα 5.1.1 (c)). Για τιμές της γωνίας  $0 < \delta < 90^\circ$ , έχουμε ιξωδοελαστική συμπεριφορά (σχήμα 5.1.1 (d)).Οι παραμορφώσεις πρέπει να παραμένουν μικρές (< 0.5%) για να αποφεύγονται μη γραμμικά φαινόμενα. Αν η μεταβολή της τάσης με το χρόνο είναι (όπως συνήθως επιλέγεται) ημιτονοειδής,

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

όπου  $\sigma_0$  η μέγιστη τάση, ω η κυκλική συχνότητα και t ο χρόνος, η παραμόρφωση ε(t) καθυστερεί της τάσης κατά γωνία δ:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta)$$

Σε ένα πείραμα εφελκυσμού-θλίψης, σχήμα 4.4 (β), η τάση και η παραμόρφωση συνδέονται μεταξύ τους με τη σχέση:

$$\sigma(t) = E^*(\omega)\varepsilon(t)$$

όπου Ε\*(ω) το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (μιγαδικός):

$$E^{*}(\omega) = E^{(\omega)} + iE^{(\omega)}$$

όπου E`(ω) το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) και E``(ω) το δυναμικό μέτρο απωλειών (loss modulus). Το E` είναι το μέτρο της ενέργειας παραμόρφωσης που μπορεί να ανακτηθεί (ελαστική συμπεριφορά), ενώ το E``συνδέεται με την απορρόφηση ενέργειας και τη μετατροπή της σε θερμότητα. Για τη γωνία φάσης δισχύει:

$$\tan \delta = E^{\prime} E^{\prime}$$

δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών, tanδ, είναι το πηλίκο της ενέργειας που καταναλώνεται ανά περίοδο προς την ενέργεια που αποθηκεύεται. Αντίστοιχες σχέσεις ισχύουν για το δυναμικό μέτρο διάτμησης G\* που μετράται με τις διατάξεις του σχήματος 4.4 (γ) και (δ).

Αν π.χ. χρησιμοποιείται ένα εκκρεμές στρέψης, όπου το εξετεζόμενο υλικό αποτελεί τη ράβδο του εκκρεμούς, τότε θα ισχύει:

$$G^{\sim}(\omega) = \frac{21M\omega^2}{\pi r^4} \quad \kappa \alpha i \qquad G^{\sim}(\omega) = \frac{21M}{\pi r^4} \frac{\Lambda}{\pi}$$

όπου 1 το μήκος της ράβδου - δοκιμίου, Μ η ροπή αδράνειας της οριζόντιας ράβδου αδράνειας, r η ακτίνα του δοκιμίου και Λ ο λογαριθμικός συντελεστής απόσβεσης:

$$\Lambda = \frac{l}{k} \ln(\frac{A_n}{A_n + k})$$

όπου k ο αριθμός των ταλαντώσεων και A ,. το πλάτος της ταλάντωσης με αριθμό η. Η κυκλική συχνότητα ω της ταλάντωσης μπορεί να μεταβληθεί σε μικρή σχετικά περιοχή, 0,01 - 50 Hz, με μεταβολή της ροπής αδράνειας M της ράβδου αδράνειας. Σε μία διάταξη εξαναγκασμένης ταλάντωσης τύπου εφελκυσμού-θλίψης τα όρια μεταβολής της συχνότητας είναι κάπως ευρύτερα. Επειδή η συχνότητα της μέτρησης μπορεί να μεταβάλλεται, η τεχνική DMA χαρακτηρίζεται συχνά ως φασματοσκοπική (φασματοσκοπία δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, DMA spectroscopy). Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων (σχήμα 5.1.2).



Σχήμα 5.1.2. Μηχανική επιβολή ημιτονοειδούς φόρτισης (κάμψη τριών σημείων).

Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer (LVDT)) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία (σχήμα 5.1.3).



Σχήμα 5.1.3. Κατακόρυφη τομή διάταξης δυναμικής μηχανικής ανάλυσης.

Ο αισθητήρας αυτός δέχεται και ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης σταθερά. Η επιπλέον δύναμη που χρειάζεται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών. Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές μετρήσεις DMA, είναι η Perkin-Elmer DMA 7e του Εργαστηρίου Πολυμερών (σχήμα 5.1.4).



Σχήμα 5.1.4. Άποψη της Perkin-Elmer DMA 7e του Εργαστηρίου Πολυμερών

Το μηχάνημα αυτό είναι συνδεδεμένο με μονάδα ελέγχου λήψης δεδομένων (interface) και με Η/Υ εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων (σχήμα 5.1.5).



**Σχήμα 5.1.5.** Διασύνδεση της διάταξης με Η/Υ μέσω μονάδας ελέγχου λήψης δεδομένων.

Οι μέσες διαστάσεις των δοκιμίων (ορθογώνιου σχήματος) ήταν 1.1 mm × 5.2 mm × 20 mm (πάχος × πλάτος × μήκος). Οι μετρήσεις κάλυψαν ένα ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, από -130 έως 350°C με ρυθμό θέρμανσης 5°C/min. Η ψύξη επιτεύχθηκε με τη χρήση υγρού αζώτου.



Σχήμα 5. 1.6. Διάγραμμα DMA σε πολυβινυλική αλκοόλη για διάφορες συχνότητες

Το σχήμα 5.1.6 παρουσιάζει ένα παράδειγμα μετρήσεων DMA: E`, E`` και tand σε ένα πολυμερές, την πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) στην περιοχή θερμοκρασιών 100 - 500 K για διάφορες συχνότητες.

Η διαδικασία που ακολουθείται σε τέτοιες μετρήσεις είναι να σαρώνεται η θερμοκρασία σε σταθερή συχνότητα και να επαναλαμβάνεται η μέτρηση σε διάφορες συχνότητες. Η πιο εντυπωσιακή μεταβολή παρατηρείται στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στους 320 Κ περίπου(στο συγκεκριμένο παράδειγμα): το μέτρο αποθήκευσης Ε` μειώνεται σημαντικά, κατά 2 - 3 τάξεις μεγέθους στην ελαστική σε σύγκριση με την υαλώδη φάση, ενώ τα Ε` και ταπό εμφανίζουν κορυφές στην περιοχή της μετάβασης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (υαλώδης φάση) οι καμπύλες του μέτρου και του συντελεστή απωλειών παρουσιάζουν κορυφές που οφείλονται σε δευτερεύοντες, τοπικούς μηχανισμούς χαλάρωσης (περίπου στους 130 K), οι οποίοι δεν μπορούν να ανιχνευθούν με τεχνικές DTA και DSC διότι δεν αντιστοιχούν σε αλλαγές φάσης.

Η θερμοκρασιακά εξαρτώμενη συμπεριφορά των υλικών μελετήθηκε καταγράφοντας τις αλλαγές στη δύναμη και τη γωνία φάσης, κρατώντας το πλάτος της ταλάντωσης σταθερό. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες 0.001, 0.1, 1, και 10 Hz. Από αυτά κατασκευάστηκαν οι καμπύλες των μέτρων αποθήκευσης, απωλειών και εφαπτομένης απωλειών ως προς τη θερμοκρασία, αλλά και οι κύριες καμπύλες (master curves), εφαρμόζοντας την αρχή της υπέρθεσης χρόνου–θερμοκρασίας,. Η αρχή αυτή παρουσιάζεται συνοπτικά παρακάτω.

Ο χρόνος και η θερμοκρασία για πολλά ιξωδοελαστικά υλικά είναι δυο μεγέθη ισοδύναμα, και αυτό σημαίνει ότι τα πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μια θερμοκρασία μπορούν να συμπέσουν με τα δεδομένα σε μιαν άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών. Ο Tobolsky μελέτησε λεπτομερώς τη διαδικασία μεταφοράς των πειραματικών δεδομένων χαλάρωσης τάσης μιας σειράς θερμοκρασιών σε μια μοναδική καμπύλη που καλύπτει μια ευρεία περιοχή χρόνου, δηλαδή διάφορες δυνάμεις του 10, σε μια θερμοκρασία αναφοράς. Τελικά κατέληξε στην κατασκευή μιας μοναδικής καμπύλης, της κύριας ή μητρικής καμπύλης (master curve), η οποία προέκυψε από τη μετατόπιση των καμπυλών χαλάρωσης τάσης διαφόρων θερμοκρασιών κατά μήκος του λογαριθμικού άξονα του χρόνου, μέχρι να συμπέσουν τα τμήματα των καμπυλών. Τα υλικά που παρουσιάζουν αυτή τη δυνατότητα ονομάζονται *θερμο-ρεολογικά* απλά και το φαινόμενο θερμο-ρεολογική απλότητα.

Εάν θεωρήσουμε το μέτρο ακαμψίας ενός ιξωδοελαστικού υλικού, αυτό μεταβάλλεται με το χρόνο και τη θερμοκρασία και επομένως, προκειμένου να χαρακτηριστεί πλήρως ένα σύστημα, θα πρέπει οι μεταβλητές αυτές να επεκταθούν σ' ένα ευρύ φάσμα στα πειράματα DMA. Αυτό όμως πολλές φορές είναι αδύνατο, ιδιαίτερα για ακραίες τιμές του χρόνου (πολύ μεγάλος ή πολύ μικρός). Το πρόβλημα ξεπεράστηκε με τις τεχνικές που αναπτύχθηκαν για τον προσδιορισμό του μέτρου ακαμψίας σε χρόνους ή θερμοκρασίες πειραματικά ανέφικτες. Η βασική ιδέα στα θερμο-ρεολογικά υλικά είναι ότι οι χρόνοι χαλάρωσης έχουν την ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση. Έτσι μπορεί να οριστεί ο παράγοντας μετατόπισης (*shift factor*)  $a_{\rm T}$  ο οποίος παριστάνει την ποσότητα

αναφοράς  $T_{\rm R}$  (δηλαδή τη θερμοκρασία αναγωγής του συνόλου των αποτελεσμάτων) στην τρέχουσα θερμοκρασία T:

$$a_{\rm T} = \frac{\lambda_i(T)}{\lambda_i(T_{\rm R})}$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει τη δυνατότητα κατασκευής καμπυλών (master curves) ως προς το λογάριθμο του χρόνου και μέσω αυτής του υπολογισμού της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης για σημαντικά μεγαλύτερη περιοχή χρόνων (διάφορες δυνάμεις του 10) από αυτήν που μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, όπως είναι για παράδειγμα, οι χρόνοι 10<sup>-10</sup> s (ουσιαστικά μη επιτεύξιμοι πειραματικά). Οι κύριες καμπύλες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ διαφορετικές από εκείνες όπου έγιναν οι μετρήσεις.

Για την περιγραφή της συμπεριφοράς του παράγοντα μετατόπισης έχουν προταθεί δύο εξισώσεις. Η πρώτη ξεκινάει από τη σύνδεση του ιξώδους  $\eta$  με το μέτρο χαλάρωσης G(t):

$$\eta = \int_{-\infty}^{\infty} t G(t) \mathrm{d} \ln t$$

Όταν το μέτρο G(t) είναι ανάλογο της θερμοκρασίας T και της πυκνότητας  $\rho$ , ο παράγοντας μετατόπισης υπολογίζεται από μετρήσεις του ιξώδους:

$$a_{\rm T} = \frac{\eta_{\rm T} \rho_{\rm T_{\rm R}} T_{\rm R}}{\eta_{\rm T_{\rm R}} \rho_{\rm T} T}$$

Η άλλη εξίσωση που χρησιμοποιείται για την περιγραφή της εξάρτησης του παράγοντα μετατόπισης από τη θερμοκρασία είναι η εξίσωση των Williams, Landel και Ferry (WLF) [32]:

$$\log a_{\rm T} = \frac{C_1 (T - T_{\rm R})}{C_2 + (T - T_{\rm R})}$$

όπου  $C_1$  και  $C_2$  σταθερές.

#### 5.2 Δοκιμή εφελκυσμού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Τα πειράματα εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν στη μηχανή Instron 1121, μέγιστου φορτίου 1 tn.

Η δοκιμή του απλού μονοαξονικού εφελκυσμού είναι από τις σπουδαιότερες της πειραματικής αντοχής υλικών όσον αφορά τον όγκο των παρεχόμενων πληροφοριών σχετικά με το ελεγχόμενο υλικό. Με τη δοκιμή αυτή κατασκευάζεται το διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων (stress-strain) και προσδιορίζονται πολλές μηχανικές ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας και τα διάφορα τασικά όρια του πολυμερικού υλικού. Στη δοκιμή αυτή δοκίμια τοποθετούνται στην ειδική μηχανή εφελκυσμού και καταπονούνται με αξονικό φορτίο μέχρι το διαχωρισμό τους σε δύο μέρη, με σταθερό ρυθμό εκτάσεως.

Μετρώνται και καταγράφονται συνεχώς τόσο οι τιμές του επιβαλλόμενου φορτίου όσο και αντίστοιχες επιμηκύνσεις κάποιου προεπιλεγμένου αρχικού μήκους επί του δοκιμίου, με τη βοήθεια ειδικών οργάνων.

Στη συνέχεια με κατάλληλη επεξεργασία των πρωτογενών αυτών στοιχείων σχεδιάζεται το διάγραμμα τάσεων - παραμορφώσεων (σ-ε) όπως αυτό που φαίνεται στο σχήμα 5.2.1[3], χαρακτηριστικό των θερμοπλαστικών πολυμερών.



**Σχήμα 5.2.1** Τυπική καμπύλη φορτίου-επιμήκυνσης ενός πολυμερούς υποκείμενου σε ψυχρή έλαση

Κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης, αλλά και μετά το στάδιο της διαρροής, είναι πιθανό να υπάρξει ανομοιογένεια στο δοκίμιο, κι έτσι η μετρούμενη παραμόρφωση να μην είναι ακριβής. Στη δική μας περίπτωση, τα ζητούμενα μεγέθη υπολογίστηκαν με ακρίβεια εφαρμόζοντας μια πειραματική τεχνική για τον προσδιορισμό της λεπτομερούς παραμορφωσιακής κατάστασης του καταπονούμενου σώματος, κάνοντας χρήση των αρχών της συμβολομετρίας Laser.



**Σχήμα 5.2.2.** Μηχανή εφελκυσμού Instron 1121 με την διάταξη του μηκυνσιόμετρου Laser του Εργαστηρίου Πολυμερών της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

То μηκυνσιόμετρο Laser έχει τη δυνατότητα παρακολούθησης του αναπτυσσόμενου ρυθμού παραμορφώσεων στο δοκίμιο. Αν η παραμόρφωση είναι ομογενής, τότε ο αναπτυσσόμενος ρυθμός παραμορφώσεων θεωρητικά θα πρέπει να είναι ίσος με τον εξωτερικά επιβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης από την Instron, κατά μήκος όλου το δοκιμίου(αυτό επιτυγχάνεται με την χρήση κατάλληλου λογισμικού σύνδεσης του συμβολόμετρου Laser με τον Η/Υ). Για να λαμβάνουμε σωστά τα δεδομένα κατά την διάρκεια του πειράματος και να μην διακόπτεται η παροχή πληροφορίας, θα πρέπει να υπάρχει σωστή απόσταση του μηκυνσιόμετρου Laser από τη συσκευή Instron και να μην υπάρχει πολύ έντονος φωτισμός (για την αποφυγή ανεπιθύμητων ανακλάσεων).



**Σχήμα 5.2.3.** Πείραμα εφελκυσμού με Laser όπου μπορούμε να διακρίνουμε την σάρωση του μηκυνσιόμετρου στις λωρίδες των παραμορφωσιακών περιοχών του δοκίμιου που μελετάμε.

Τα δοκίμια που μελετήσαμε ήταν τύπου αλτήρα ,μήκους 20 mm και μέσου πάχους 1.1 mm. Για να μειωθεί η πιθανότητα ύπαρξης ανεπιθύμητων ανακλάσεων από την ακτίνα Laser του μηκυνσιόμετρου χρωματίστηκαν με μαύρο χρώμα. Στη συνέχεια τους κολλήσαμε λωρίδες λευκού χρώματος για να μπορούμε να ξεχωρίζουμε τις παραμορφωσιακές ζώνες που θα μελετήσουμε. Οι λωρίδες αυτές ήταν δύο, ώστε να μπορούμε να ξεχωρίσουμε την αρχή και το τέλος της παραμορφωσιακής ζώνης. Η ταχύτητα φόρτισης που επιβλήθηκε ήταν 1 mm/min, ή αλλιώς ρυθμός παραμόρφωσης  $8.33 \times 10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πραγματικό χρόνο, επιτρέποντας τον απ' ευθείας καθορισμό του αρχικού μέτρου ελαστικότητας.

Μέσω Η/Υ ελήφθησαν τα σχετικά διαγράμματα όσον αφορά τη μέση παραμόρφωση των δοκιμίων αλλά και όσον αφορά την ζώνη μέγιστης παραμόρφωσης για κάθε δοκίμιο ξεχωριστά. Από την σύγκριση των σχετικών διαγραμμάτων είδαμε ότι είναι ακριβέστερα τα αποτελέσματα στην περίπτωση που λαμβάνουμε υπόψη την ζώνη μέγιστης παραμόρφωσης, απ' ότι αν λάβουμε υπόψη ότι η παραμόρφωση είναι ενιαία σε όλο το δοκίμιο.

# 5.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) είναι μια από τις σύγγρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1,000× και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί περίπου όπως ένα οπτικό μικροσκόπιο η διαφορά τους είναι ότι το πρώτο, προκειμένου να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα, χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και τη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων Χ που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιγειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

Η βασική αρχή λειτουργίας του πειράματος περιλαμβάνει την ακτινοβολία του δείγματος με μια καλά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων της δέσμης, τη διάμετρο της δέσμης, την ταχύτητα και την ενέργεια των ηλεκτρονίων και το είδος του δείγματος.

Τα ηλεκτρόνια της δέσμης, αφού διεισδύσουν στο δείγμα ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Στην

περίπτωση της ελαστικής σκέδασης, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν ένα ποσοστό 50% εώς 80% της αρχικής ενέργειας). Τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα, έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Επομένως, η αλλαγή του ποσοστού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Με τον τρόπο αυτό παίρνουμε πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος.

Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο SEM είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και το σύστημα κενού.



Σχήμα 5.3.1. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου απεικονίζονται στο σχήμα 5.3.1 και είναι ο σχηματισμός μιας δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού, η χρήση μεταλλικών ανοιγμάτων, ηλεκτρομαγνητικών φακών και πηνίων σάρωσης για τη δημιουργία μιας λεπτής εστιασμένης μονοχρωματικής δέσμης η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, και η καταγραφή από τους ανιχνευτές (κι έπειτα η μετατροπή σε εικόνα) των αλληλεπιδράσεων της δέσμης και του δείγματος.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν

κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα. Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια που κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 0,5–30 kV. Η άνοδος είναι θετική και δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια, τα οποία με τον τρόπο αυτό κατευθύνει και επιταχύνει, ελέγχοντας την ενέργειά τους. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς του φακού αυτού καθορίζει τη διάμετρο της δέσμης.Κατά τη χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό συνθήκες κενού, το οποίο επιτυγχάνεται με χρήση δύο αντλιών (και είναι της τάξης των  $2\times10^{-3}$  Pa), για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Αν αυτό δε συμβαίνει, τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται.

Στις μετρήσεις μας χρησιμοποιήσαμε το όργανο Quanta 200 της εταιρείας FEI (σχήμα 5.3.2) συνδυασμένο με φασματόμετρο ακτίνων Χ ενεργειακής διασποράς (EDAX). Το όργανο αυτό επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 100,000× με διακριτική ικανότητα 6 nm. Χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου σαν πηγή ηλεκτρονίων, διαθέτει ένα Schottky field emission gun (FEG) για βέλτιστη χωρική ανάλυση και δύο δειγματοφορείς· έναν διαμέτρου 2 cm και έναν διαμέτρου 5 cm, των οποίων η κίνηση στους άξονες x, y και z ελέγχεται ηλεκτρονικά. Το όργανο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλό κενό (highvacuum mode, HV), χαμηλό κενό (low-vacuum mode, LV) και σε περιβάλλον (Environmental SEM (ESEM) mode). Αυτό δίνει τη δυνατότητα μελέτης δοκιμίων σε πιέσεις μέχρι και 5 Torr. Διαθέτει τρεις διαφορετικούς ανιχνευτές LFD, δευτερογενών ηλεκτρονίων (ETD, GED), έναν ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SSED) και έναν ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX). Διαθέτει ακόμη οθόνη τεσσάρων πλαισίων τα οποία παρακολουθούνται ταυτόχρονα και σε κάθε πλαίσιο παρουσιάζονται ξεχωριστά η επιφάνεια του δείγματος από τον ανιχνευτή δευτερογενών των ηλεκτρονίων, η κατανομή φάσεων από τον ανιχνευτή των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, μια μικτή εικόνα μορφολογίας και κατανομής φάσεων και μια «ζωντανή» εικόνα από το θάλαμο του δείγματος μέσω κάμερας. Παράλληλα υπάρχει δεύτερος υπολογιστής με ξεχωριστή οθόνη στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ακτινοανάλυσης με το λογισμικό EDAX Genesis.

Υπάρχει επίσης η δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σ' ένα σημείο του δείγματος, οπότε προκύπτουν φάσματα κλασικής μορφής αλλά και η δυνατότητα ανάλυσης ευρύτερης περιοχής. Σ' αυτή την περίπτωση, η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων Χ που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται σε χάρτη κατανομής των διαφόρων στοιχείων, με τη βοήθεια του λογισμικού Oxford Inca Energy Dispersive X-ray. Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης παρουσιάζονται με τη μορφή εικόνων μορφολογίας και τοπογραφίας της επιφάνειας και κατανομής φάσεων. Όλα τα υπό μελέτη δοκίμια καλύφθηκαν με αιθάλη προς αποφυγή φόρτισης από τη δέσμη ηλεκτρονίων.



**Σχήμα 5.3.2.** Ηλετρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Quanta 200 της εταιρείας FEI της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της μορφολογίας και της τοπογραφίας της επιφάνειας των δοκιμίων.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### <u>Γενικά</u>

Σε αυτήν την εργασία θα παρουσιαστούν δημιουργία η αλληλοεμπλεκομένου πλέγματος (IPN) κυανικού εστέρα/πολυμεθακρυλικής ουρεθάνης (polyurethane methacrylate-PUMA) και η επίδραση της περιεκτικότητας του PUMA στη συμπεριφορά του PCN. Η φάση ενίσχυσης αποτελείται από έναν εμπορικά διαθέσιμο οργανικά τροποποιημένο φυλλόμορφο πηλό, τον Cloisite<sup>®</sup> 30B της εταιρείας Southern Clay Products, U.S.A. Η δομή και η μορφολογία των δοκιμίων μελετήθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Για τη μελέτη της τοπολογίας των υλικών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές SEM και της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM). Η συνολική ιξωδοελαστική συμπεριφορά και οι κύριες και δευτερεύουσες μεταβάσεις μελετήθηκαν με τη δυναμική μηγανική ανάλυση (DMA), σε μια ευρεία περιογή θερμοκρασιών και συχνοτήτων. Η μηγανική συμπεριφορά των δοκιμίων μελετήθηκε με μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης (stress-strain) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και καταγράφηκαν το μέτρο ελαστικότητας, η τάση διαρροής και θραύσης και η παραμόρφωση θραύσης.

#### <u>Υλικά</u>

Στα δοκίμια που μελετήσαμε, το πλέγμα του PCN παρασκευάστηκε από το δικυανικό εστέρα της διφαινόλης A (DCBA). Ο τροποποιητής του πλέγματος ήταν η πολυμεθακρυλική ουρεθάνη-PUMA, ενώ η φάση ενίσχυσης ήταν το προϊόν 30B της εταιρείας Southern Clay Products (και τα δυο υλικά χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν \*). Πρέπει να αναφέρουμε ότι η προσθήκη μιας γραμμικής πολυουρεθάνης μεγάλου μοριακού βάρους στη ρητίνη του κυανικού εστέρα απαιτεί τη χρήση διαλύτη, πράγμα που έχει αρνιτικές τεχνολογικές και περιβαλλοντικές συνέπειες. Πειράματα απ'τους υπεύθυνους παρασκευής των υλικών έχουν δείξει ότι μικρές περιεκτικότητες PU μπορούν να διαλυθούν στη ρητίνη CE χωρίς τη χρήση διαλύτη, αλλά μια αύξηση του ποσοστού PU επιφέρει μεγάλη αύξηση του ιξώδους, γεγονός που δυσκολεύει σε μεγάλο βαθμό την επεξεργασία του υλικού. Ακόμα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αντιδρώντα των μίγματα υλικών που όλα τα μελετήσαμε, δημιουργήθηκαν σε συνθήκες κενού πριν από τη σκλήρυνση.

<sup>\* &</sup>lt;u>Τα υλικά παρασκευάστηκαν από την ομάδα του Καθηγητή Alexander Fainleib στο</u> <u>Τμήμα Αλληλοδιαπλεκόμενων Πολυμερικών Συστημάτων του Ινστιτούτου</u> <u>Μακρομοριακής Χημείας της Εθνικής Ακαδημίας Επιστημών της Ουκρανίας στο Κίεβο,</u> <u>στα πλαίσια ερευνητικής συνεργασίας.</u>

Τα υλικά που μελετήσαμε αναφέρονται στον πίνακα 1.

Ότι αφορά το υλικό PUMA, αυτό παρασκευάστηκε από την ολιγομεθακρυλική ουρεθάνη (oligo-urethane methacrylate, OUMA), με προσθήκη μικρής ποσότητας κατάλληλου φωτοεκκινητή (ketal, ποσότητα 0.3 mol % από την περιεκτικότητα του OUMA) και επιβολή υπεριώδους ακτινοβολίας (UV radiation) για 1 ώρα. Το δοκίμιο PCN/PUMA παρασκευάστηκε αναμιγνύοντας τα υλικά DCBA και PUMA στους 90°C για 10-15 λεπτά. Σε όσα δοκίμια του πίνακα 1 αναφέρεται ότι προέκυψαν από ένα κύριο μίγμα (master blend ή αλλιώς m.b), αυτό παρασκευάστηκε αναμιγνύοντας OUMA και 30B σε μια αναλογία κατά βάρος (90.5:9.5) σ' έναν αναδευτήρα Brabender Plasti-Corder στους 45°C. Για την παρασκευή νανοσύνθετων με βάση το PCN, προϋπολογισμένες ποσότητες (ανάλογα με την επιθυμητή περιεκτικότητα σε 30B στο τελικό υλικό) από το κύριο μίγμα, το καθαρό OUMA (όπου αυτό ήταν απαραίτητο), το DCBA και το φωτοεκκινητή, αναμίχθηκαν για ώρα στους 110°C. Το νανοσύνθετο PUMA/30B προέκυψε 1 αναμιγνύοντας για 1 ώρα στους 110°C προϋπολογισμένες ποσότητες από το κύριο μίγμα, το καθαρό ΟUMA και το φωτοεκκινητή. Το δοκίμιο PCN/PUMA/MMT2 προέκυψε αναμιγνύοντας για 1 ώρα στους 110°C κατάλληλες ποσότητες καθαρού OUMA, DCBA, 30B και φωτοεκκινητή. Το δοκίμιο PCN/PUMA/MMT2 ul.tr. 5min προέκυψε διαλύοντας για 1 ώρα σε θερμοκρασία δωματίου, κατάλληλες ποσότητες καθαρού ΟUMA, DCBA, και 30B σε ακετόνη. Για τη βελτίωση της διασποράς του 30B εφαρμόστηκαν επεξεργασία με υπερήγους για 5 λεπτά. Ο διαλύτης απομακρύνθηκε με απόσταξη για 1 ώρα στους 110°C. Μετά από αυτό προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα φωτοεκκινητή. Τα δύο τελευταία δοκίμια (PCN/PUMA/MMT2 και PCN/PUMA/MMT2 ul.tr. 5min) δημιουργήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της διαδικασίας σύνθεσης στη δομή του μοντμοριλλονίτη.

Σύνθεση	Ποσοστό ΡCΝ	Ποσοστό	Ποσοστό	Χρησιμοποιούμενη
	(wt%)	PUMA (wt%)	30B (wt%)	ονομασία
PUMA	0	100		PUMA
PCN/PUMA	50	50		PCN/PUMA
				(50/50)
PUMA/30B		98	2	PUMA/MMT2 m.b.
PCN/PUMA/	50	50	1	PCN/PUMA/MMT
30B				1 m.b.
PCN/PUMA/	50	50	2	PCN/PUMA/MMT
30B				2 m.b.

PCN/PUMA/	50	50	3	PCN/PUMA/MMT
30B				3 m.b.
PCN/PUMA/	50	50	4	PCN/PUMA/MMT
30B				4 m.b.
PCN/PUMA/	50	50	2	PCN/PUMA/MMT
30B				2
PCN/PUMA/	50	50	$2^*$	PCN/PUMA/MMT
30B				2 ul.tr. 5min

\* Επιβολή υπερήχων (ul.tr.) για 5 λεπτά.

Πίνακας 1. Τα υλικά των	δοκιμίων.	με τοοποποιητή	του πλένματος	το ΡUΜΑ.
III TUNNA IN IN UNINA INV	οοκιμίων,		too mophilos	

Συνιστώσα	Χημική δομή	Μοριακό βάρος (g/mol)
Δικυανικός εστέρας διφαινόλης Α (DCBA)	$N \equiv C - 0 - O - C = N$	278
toluene-2,4-diisocyanate (TDI)	H <sub>3</sub> C	174
2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)	$H_2C = C(CH_3)CO_2CH_2CH_2OH$	130
Hydroquinone	но-	110
dibutyltin dilaurate (DBTDL)	$[CH_{3}(CH_{2})_{10}CO_{2}]_{2}Sn[(CH_{2})_{3}CH_{3}]_{2}$	632

Πίνακας 2. Χημικοί τύποι και χαρακτηριστικά των υλικών των δοκιμίων που μελετήθηκαν.

















(í)

(ív)

Οι χημικοί τύποι των υλικών των δοκιμίων που μελετήθηκαν και τα μοριακά τους βάρη παριστάνονται στον πίνακα 2. Για την παρασκευή του OUMA έγινε χρήση των ενώσεων: poly(1,4-butylene glycol) adipate (PBGA, προμηθευτής Vladimir, Ρωσία), η οποία ξηράνθηκε στους 80°C υπό συνθήκες κενού (0.133 kPa) για 8 ώρες, 2,4-toluenediisocyanate (TDI), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), hydroquinone, dibutyltin dilaurate (DBTDL) (τα TDI, HEMA, και DBTDL προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Aldrich). Οι ενώσεις TDI, HEMA και DBTDL χρησιμοποιήθηκαν όπως παραλήφθηκαν.

Οι χημικές αντιδράσεις που έλαβαν χώρα για τη σύνθεση των IPNs παριστάνονται στο σχήμα 3.2. Αρχικά, παρασκευάστηκε (σύμβολο (1) στο σχήμα 3.2) το oligourethanediisocyanate (OUDI) με αντίδραση του PBGA με TDI με γραμμομοριακό λόγο 1:2. Έπειτα, παρασκευάστηκε το OUMA με αντίδραση (2) του OUDI με HEMA με γραμμομοριακό λόγο 1:2 και προσθήκη 1 wt% hydroquinone και 0.1 wt% DBTDL (ως προς το συνολικό ποσοστό κατά βάρος των συνιστωσών). Στη συνέχεια, η αντίδραση σκλήρυνσης (3) του φωτοεκκινημένου OUMA παρουσία DCBA. Τέλος, η αντίδραση θερμικής σκλήρυνσης του DCBA έδωσε το PCN. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [26,63], ο χημικός ενοφθαλμισμός δυο δικτύων μπορεί να προκύψει από την αντίδραση των κυανικών ομάδων του αναπτυσσόμενου πλέγματος του PCN με τις ουρεθανικές ομάδες του PUMA.

# 6. <u>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</u>

#### 6.1 Αποτελέσματα DMA

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Τα αποτελέσματα-διαγράμματα αυτά είτε τα έχουμε λάβει απευθείας από το μηχάνημα της δυναμικής ανάλυσης και τα αναλύουμε είτε τα έχουμε κατασκευάσει εμείς στηριζόμενοι στα παραπάνω διαγράμματα έπειτα και τα αναλύουμε(master carves). Πρώτα θα παραθέσουμε και θα αναλύσουμε το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) Ε`(ω) και το δυναμικό μέτρο απωλειών (loss modulus) Ε``(ω) συναρτήσει της θερμοκρασίας στην συχνότητα 1 Hz. Έπειτα θα παραθέσουμε και θα αναλύσουμε τις κύριες καμπύλες που έχουμε κατασκευάσει.



# Μέτρο Απωλειών (1 Hz)

**Γράφημα 6.1.1** : Δυναμικό μέτρο απωλειών (loss modulus) Ε``(ω) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις μήτρες PUMA 100%, PCN/PUMA 50/50 και για το σύνθετο υλικό PUMA/MMT 98/2

Στο γράφημα 6.1.1 βλέπουμε ότι η μετάβαση β` τάξης του PUMA 100% είναι στους - 80 °C και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $(T_g)$  εκδηλώνεται με μια κορυφή στους - 23 °C. Γνωρίζουμε ότι το υλικό PCN εμφανίζει μετάβαση γ` τάξης στους - 110 °C και μετάβαση β` τάξης στους 100 °C. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω στοιχεία και
παρατηρώντας την καμπύλη του υλικού PCN/PUMA 50/50 από το γράφημα 6.1.1, βλέπουμε ότι η μετάβαση β` τάξης του PCN/PUMA 50/50 που εμφανίζεται στους - 88 °C είναι συνδυασμός της γ` μετάβασης του υλικού PCN και της β` μετάβασης του υλικού PUMA 100%. Τέλος, στο παραπάνω γράφημα παρατηρούμε ότι η καμπύλη του υλικού PUMA/MMT 98/2 (δηλαδή 2% MMT) εμφανίζει μια μικρή μετατόπιση στην  $T_g$  στους - 37 °C.



**Γράφημα 6.1.2** : Δυναμικό μέτρο απωλειών (loss modulus) Ε``(ω) συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα υλικά με που μελετήσαμε με διάφορα ποσοστά MMT.

Στο γράφημα 6.1.2 βλέπουμε την επίδραση του MMT(μοντμοριλλονίτης) στο υλικό PCN/PUMA 50/50. Όπως παρατηρούμε στο υλικό PCN/PUMA/MMT 1.m.b η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) πέφτει ελαφρά σε σχέση με την μήτρα PCN/PUMA 50/50 λόγω των θετικών ιόντων που περιέχει ο μοντμοριλλονίτης και γι'αυτό επηρεάζεται η διαδικασία της σκλήρυνσης (curing). Η μετάβαση β` αυτού του υλικού μένει ανεπηρέαστη σε σχέση με την μήτρα.

Στην καμπύλη των υλικών PCN/PUMA/MMT 3.m.b και 4.m.b , η κύρια κορυφή μετατοπίζεται ελαφρά προς τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες σε σχέση με την μήτρα (6 °C για το υλικό 3.m.b και 12°C

για το υλικό 4.m.b και - 4°C για την μήτρα), επομένως ανεβαίνει και η  $T_s$ . Αυτό συμβαίνει γιατί υπάρχουν συσσωματώματα του MMT στις μεγάλες περιεκτικότητες (π.χ 3.m.b και 4.m.b) και επομένως η διαδικασία της σκλήρυνσης (curing) δεν επηρεάζεται με αποτέλεσμα, σε αυτές τις περιεκτικότητες, να αναδεικνύεται η β` μετάβαση του PCN, η οποία αναμένεται στους 100 °C.



## Μέτρο Αποθήκευσης (1 Hz)

**Γράφημα 6.1.3** : Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) Ε` συναρτήσει της θερμοκρασίας για τις μήτρες *PUMA 100%*, *PCN/PUMA 50/50* και για το σύνθετο υλικό *PUMA MMT 98/2* 

Όπως είχαμε πει στο γράφημα 6.1.1 παρατηρούμε και εδώ, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) για το καθαρό PUMA (100%) είναι περίπου στους - 25 °C και η μετάβαση β` στους - 80 °C. Το PCN/PUMA 50/50 παρουσιάζει μια ευρεία μεταβατική περιοχή (Ε`) από τους - 30 °C μέχρι τους 100 °C. Αυτό επιβεβαιώνεται και από την πολύ ευρεία κορυφή στο Ε``(γράφημα 6.1.1) που εκτείνεται επίσης από τους - 30 °C εώς τους - 100 °C. Στην καμπύλη του υλικού PUMA/MMT 98/2(δηλαδή 2% MMT) στο παραπάνω γράφημα, παρατηρούμε ότι η εμφάνιση του MMT δεν επηρεάζει σε μεγάλο ποσοστό την μεταβατική περιοχή.



**Γράφημα 6.1.4** : Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) Ε` συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα υλικά που μελετήσαμε με διάφορα ποσοστά MMT.

Στο παραπάνω γράφημα (6.1.4) βλέπουμε ότι υπάρχει μετατόπιση της μεταβατικής περιοχής προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται το έγκλεισμα του ΜΜΤ(μοντμοριλλονίτης). Ακόμα παρατηρούμε ότι το υλικό PCN/PUMA 2US φαίνεται να περιέγει μηγανικά ενεργούς σταυροδεσμούς με αποτέλεσμα να συγκρατεί τάσεις παρά το γεγονός ότι η θερμοκρασία φτάνει σε πολύ μεγάλες τιμές. Αυτοί οι σταυροδεσμοί (είτε φυσικοί λόγω του cloisite-μοντμοριλλονίτη είτε χημικοί λόγω του πολυκυανουρικού πλέγματος) λειτουργούν σαν ελατήρια και μοιάζει το συγκεκριμένο υλικό να έχει μία ελαστομερική συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης βλέπουμε καθαρά ότι η θερμοκρασία Τ. μεγαλώνει καθώς μειώνεται το έγκλεισμα του ΜΜΤ, με γαρακτηριστικό παράδειγμα τα υλικά PCN/PUMA 1.m.b και 2.m.b. Εξαίρεση παρουσιάζει το υλικό PCN/PUMA 2US. Τέλος γίνεται φανερό για τα περισσότερα υλικά ότι μετά την κύρια μετάβαση το μέτρο αποθήκευσης (E`) μηδενίζεται γωρίς να εμφανίζεται το πλατώ της ελαστομερούς συμπεριφοράς.

## Master Carve (Μέτρο Απωλειών)



**Γράφημα 6.1.5** : Λογάριθμος δυναμικού μέτρου απωλειών (loss modulus)  $E^{(\omega)}$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας για τα υλικά PCN/PYMA/MMT 1.m.b και PCN/PYMA/MMT 3.m.b.



## Master Carve (Μέτρο Αποθήκευσης)

**Γράφημα 6.1.6** : Λογάριθμος δυναμικού μέτρού αποθήκευσης (storage modulus) E`(ω) συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας για τα υλικά PCN/PYMA/MMT 1.m.b, PCN/PYMA/MMT 3.m.b και PCN/PYMA 50/50.

Τα σχήματα 6.1.5 και 6.1.6 παρουσιάζουν σε λογαριθμική κλίμακα το μέτρο αποθήκευσης ως προς την ανηγμένη κλίμακα της συχνότητας. Οι καμπύλες αυτές προέκυψαν από την εφαρμογή της υπέρθεσης χρόνου (συχνότητας)/θερμοκρασίας, και με τη βοήθεια του πειραματικά υπολογισμένου παράγοντα μετατόπισης  $a_{\tau}$ , η κλίμακα της συχνότητας ω διευρύνεται. Με τον τρόπο αυτό παρατηρούνται οι ιξωδοελαστικές συναρτήσεις (Ε`) στην πλήρη τους ανάπτυξη. Η μέθοδος αυτή αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4. Η μορφή των κύριων καμπύλων αποτελεί ένδειξη ότι μπορεί να εφαρμοστεί η ανωτέρω μέθοδος στα μελετώμενα υλικά. Η υαλώδης περιοχή αντιστοιχεί στις μεγάλες συχνότητες, η μεταβατική περιοχή αντιστοιχεί στις ενδιάμεσες συχνότητες και η ελαστομερική αντιστοιχεί στις χαμηλές συχνότητες. Ακόμα, στις παραπάνω κύριες καμπύλες ισχύει ότι, οι μεγάλες συχνότητες σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Στα υλικά που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία, δεν παρατηρήσαμε διακριτή περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Αυτό που παρατηρήθηκε είναι πως αμέσως μετά την μεταβατική περιοχή προέκυψε μια συνεχής μείωση του μέτρου αποθήκευσης Ε`. Από το γράφημα 6.1.6 παρατηρούμε ότι το υλικό PCN/PUMA/MMT 3.m.b, στην υαλώδη περιοχή, εμφανίζει τις μεγαλύτερες τιμές, σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά, γεγονός που επιβεβαιώνει την ενισχυτική επίδραση του πηλού-MMT στην μήτρα (PCN/PUMA 50/50).

Τέλος, όσο αναφορά το γράφημα 6.1.6, παρατηρούμε στην μεταβατική περιοχή, μετατόπιση του Ε` των νανοσύνθετων σε μικρότερες συχνότητες που είναι αντίστοιχο με την μετατόπιση των καμπύλων του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης Ε` σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Δηλαδή οι σύνθετες καμπύλες όπως αναμένεται εμφανίζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τις αρχικές πειραματικές.

Στο γράφημα 6.1.5 έχουμε μετατόπιση της κύριας κορυφής προς τις μικρότερες συχνότητες επομένως προς τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Για λόγους ευκρινείας παραλείψαμε την μήτρα PCN/PUMA 50/50 γιατί σχεδόν ταυτίζεται με το PCN/PUMA/MMT 1.m.b.



**Γράφημα 6.2.1** : Διάγραμμα Τάσεων – Παραμορφώσεων για τις μήτρες PCN/PUMA 50/50, PUMA και για το σύνθετο υλικό PUMA/MMT 98/2.

Στο γράφημα 6.2.1 έχουμε τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης από δύο διαφορετικές μήτρες. Το υλικό PUMA (100%) παρατηρούμε ότι έχει αρκετά χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και συμπεριφέρεται γραμμικά ελαστικά. Σχεδόν τίποτα δεν αλλάζει στο υλικό PUMA/MMT 98/2 (PUMA με 2% MMT) αφού παρατηρούμε και εδώ ότι η συμπεριφορά του είναι γραμμικά ελαστική. Την μόνη διαφορά που αξίζει να αναφέρουμε είναι πως το έγκλεισμα του πηλού στην μήτρα PUMA αυξάνει την ψαθυρότητα του υλικού, δηλαδή μειώνει την τάση θραύσης. Το υλικό PCN/PUMA 50/50 συμπεριφέρεται αρχικά γραμμικά ελαστικά και αυτό, στην συνέχεια όμως εμφανίζει μια διακεκριμένη τάση διαρροής και μια αυξημένη τάση θραύσης. Πρέπει να επισημάνουμε ότι, λόγω της παρουσίας του υλικού PCN (αρκετά πιο ψαθυρό από το PUMA) στο μείγμα αυτό(PCN/PUMA 50/50), μειώνεται σημαντικά η παραμόρφωση θραύσης.

## Μήτρα PCN/PUMA 50/50 με έγκλεισμα πηλού σε διάφορα ποσοστά



**Γράφημα 6.2.2** : Διάγραμμα Τάσεων – Παραμορφώσεων για τη μήτρα PCN/PUMA 50/50 με έγκλεισμα πηλού σε ποσοστό 1,2,3 και 4%.

Όπως παρατηρούμε το γράφημα 6.2.2 και τον πίνακα Ι, διαπιστώνουμε την ενισχυτική δράση του ΜΜΤ από την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας (Ε). Η προσθήκη του ΜΜΤ ελαττώνει την τάση διαρροής και την τάση θραύσης σε σχέση με την μήτρα PCN/PUMA 50/50. Αυτό συμβαίνει γιατί μετά την ελαστική περιοχή τα σωματίδια πηλού δρουν σαν περιοχές συγκέντρωσης τάσεων με αποτέλεσμα το υλικό να διαρρέει και να αστοχεί σε μικρότερη τάση.

Αντίστοιχη εικόνα έχουμε και στο γράφημα 6.2.3. Δεδομένου ότι η ταχύτητα αρπάγης ήταν 0,5 mm/min και το ελεύθερο μήκος δοκιμίου ήταν 20 mm, προκύπτει ότι ο μέσος ρυθμός παραμόρφωσης που εφαρμόστηκε σε όλα τα πειράματα εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν

ήταν : 
$$\frac{0.5\frac{mm}{\min}}{20*60\frac{\sec}{\min}} = 4.16*10^{-4} \sec^{-1}$$

Στο πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού. Διαπιστώνεται ότι η μεγαλύτερη ενίσχυση για το μέτρο ελαστικότητας εμφανίζεται στο δοκίμιο PCN/PUMA 4.m.b και είναι ίση με 39,5% ενώ ταυτόχρονα το υλικό διατηρεί μια ικανοποιητική παραμόρφωση θραύσης ίση με 12,25%.

		E (GPa)	$\sigma_{\theta}$ (MPa)	ε <sub>θ</sub> (%)
PUMA	(18a3)		7.24	83.8
(c=3mm/min)	, ,			
PCN/PUMA	(50/50)	0.903	34.94	22.44
(19a2)				
PUMA/Cloisite3	50B		2.93	46.57
(98/2) (20a1)				
PCN/PUMA/Clo	oisite30B	0.92	26.75	45.84
(50/50):1m.b. (2	1a2)			
PCN/PUMA/Cloisite30B		1.27	24.83	7.045
(50/50):2m.b. (22	2a1)			
PCN/PUMA/Cloisite30B		1.16	27.24	22.91
(50/50):3m.b. (2	3a1)			
PCN/PUMA/Cloisite30B		1.26	29.74	12.25
(50/50):4m.b. (24	4a1)			
PCN/PUMA/Cloisite30B		0.97	24.74	18.48
(50/50):2 (25a1)				
PCN/PUMA/Cloisite30B		1.09	24.05	9.04
(50/50):2 US t	reatment			
5min (26a1)				



**Γράφημα 6.2.3 :** Διάγραμμα Τάσεων – Παραμορφώσεων για τη μήτρα PCN/PUMA 50/50 και τα υλικά PCN/PUMA/MMT 2 US και PCN/PUMA/MMT 2.

### 6.3 Αποτελέσματα Μικρογραφίας SEM

Τα μικρογραφήματα SEM των σύνθετων υλικών PUMA/MMT 98/2, PCN/PUMA/MMT 1.m.b, PCN/PUMA/MMT 2.m.b, PCN/PUMA/MMT 3.m.b και PCN/PUMA/MMT 2US νανοσύνθετων παρουσιάζονται στις εικόνες 6.3.1 έως 6.3.5. Οι μεγάλες περιοχές που εμφανίζονται είτε με μια σφαιρική είτε με μια τελείως ακανόνιστη μορφή, αντιστοιχούν σε εξέγον υλικό, ενώ οι περιογές που εμφανίζονται σαν φωτεινά σημεία αντιστοιχούν στα μόρια αργίλου-πηλού. Δεδομένου ότι η συγκέντρωση αργίλου αυξάνεται, η διασπορά νανοσωματιδίων επηρεάζεται σημαντικά. Στην εικόνα 6.3.1 (PUMA/MMT 98/2) τα περισσότερα σωματίδια αργίλου έχουν μέγεθος της τάξης 6,25 μm - 16,5 μm με ελάχιστες εξαιρέσεις μερικών σωματιδίων τα οποία έχουν μέγεθος 3 μm. Στην εικόνα 6.3.2 (PCN/PUMA/MMT 1.m.b) τα σωματίδια πηλού είναι της τάξης 6,2 μm – 11 μm. Όσο αναφορά τα σύνθετα υλικά PCN/PUMA/MMT 2.m.b kai PCN/PUMA/MMT 3.m.b (εικόνα 6.3.3 και 6.3.4) τα σωματίδια είναι της τάξης 3 μm – 6 μm. Τέλος στην εικόνα 6.3.5 (PCN/PUMA/MMT 2US) τα σωματίδια αργίλου έχουν μέγεθος της τάξης 10 μm.



Εικόνα 6.3.1: Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια το υλικού PUMA/MMT 98/2



**Εικόνα 6.3.2:** Μικρογραφία SEM από την επιφάνεια του υλικού PCN/PUMA/MMT 1.m.b



**Εικόνα 6.3.3:** Μικρογραφία SEM για την επιφάνεια του υλικού PCN/PUMA/MMT 2.m.b



**Εικόνα 6.3.4:** Μικρογραφία SEM για την επιφάνεια του υλικού PCN/PUMA/MMT 3.m.b



**Εικόνα 6.3.5:** Μικρογραφία SEM για την επιφάνεια του υλικού PCN/PUMA/MMT 2US

Από τις παραπάνω εικόνες λοιπόν συμπεραίνουμε ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα του ΜΜΤ στο σύνθετο υλικό PCN/PUMA, μειώνονται οι μέσες διασωματιδιακές αποστάσεις. Ακόμα σε όλες τις εικόνες παρατηρούμε ότι τα σωματίδια πηλού δεν καταλαμβάνουν μεγάλο όγκο αποκαλύπτοντας τις μεγάλες περιοχές τις μήτρας PCN/PUMA, η οποία είναι μια συνέπεια της χαρακτηριστικής υψηλής στοίβαξης. Επίσης παρατηρούμε ότι στο υλικό PCN/PUMA/MMT 1.m.b τα σωματίδια πηλού είναι ελαφρώς μεγαλύτερα από τα υλικά PCN/PUMA/MMT 2.m.b και PCN/PUMA/MMT 3.m.b όμως η συσσώρευση αυτών είναι πιο μειωμένη από αυτά με μεγαλύτερο ποσοστό MMT (2.m.b και 3.m.b).Το δείγμα PCN/PUMA/MMT 2US(εικόνα 6.3.5) διαφέρει λίγο από το δείγμα PCN/PUMA/MMT 2.m.b(ίδιο ποσοστό MMT – διαφορετικός τρόπος ανάμιξης μήτρας και πηλού) στο μέγεθος των σωματιδίων πηλού όμως οι διασωματιδιακές αποστάσεις των σωματιδίων αυτών παραμένουν ίδιες κατά μέσω όρο. Όσο αναφορά την εικόνα 6.3.1(PUMA/MMT 2%)παρατηρούμε ότι ελλείψει του υλικού PCN τα σωματίδια πυλού εμφανίζονται αρκετά μεγαλύτερα και καταλαμβάνουν μειώνοντας μεγαλύτερη επιφάνεια, ακόμα περισσότερο τις διαστρωματικές αποστάσεις των σωματιδίων αυτών. Είναι κοινώς γνωστό ότι η μικρότερη διασπορά σε κλίμακα νανομέτρου δεν μπορεί να ανιχνευθεί από τη SEM. Ακόμα είναι γνωστό ότι το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων πηλού αυξάνουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, όπως στα υλικά PCN/PUMA/MMT 2.m.b και 3.m.b.

## <u>ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΚΥΑΝΟΥΡΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΩΣ</u> <u>ΚΟΛΛΕΣ</u>

## 1. <u>Γενικά</u>

Οι κόλλες οι οποίες αποτελούνται από πολυμερή υλικά (όπως πολυκυανουρικά πλέγματα-PCN ή πολυσουλφόνη PSF) χρησιμοποιούνται σε πολλούς τομείς της τεχνολογίας όπως στην αεροναυπηγική.

Η χρησιμοποίηση προηγμένων κολλών ως συνδετικού μέσου για την κατασκευή τμημάτων αεροσκαφών, έχει αναδειχθεί τα τελευταία χρόνια ως το καλύτερο μέσο στο χώρο της αεροναυπηγικής βιομηχανίας, για τη συναρμολόγηση δομικών τμημάτων με πολύ υψηλές απαιτήσεις σε μηχανικά χαρακτηριστικά και ταυτόχρονα εξαιρετική συμπεριφορά στην κόπωση. Ευρεία χρήση κολλών για τη σύνδεση δομικών τμημάτων έχει γίνει σε μεγάλο αριθμό αεροσκαφών. Ως παράδειγμα εκτεταμένης χρήσης κολλών αναφέρεται το αεροσκάφος Fokker 27, το οποίο έχει ήδη συμπληρώσει περίπου τριάντα χρόνια πτήσεων.



Παράδειγμα εκτεταμένης χρήσης επικολλούμενων συνδέσεων στο αεροσκάφος Fokker 27.

Οι επικολλούμενες συνδέσεις σε σχέση με τις ηλώσεις παρουσιάζουν ένα σημαντικό αριθμό πλεονεκτημάτων, με κυριότερα αυτά της μη διάνοιξης οπών στα προς σύνδεση τμήματα και της μεταφοράς των φορτίων από το ένα τμήμα στο άλλο μέσω μεγαλύτερης φέρουσας επιφάνειας. Οι

ανωτέρω ιδιότητες έχουν σαν αποτέλεσμα την πολύ καλύτερη συμπεριφορά σε κόπωση (που αποτελεί και τον κυριότερο παράγοντα αστοχιών στις αεροναυπηγικές κατασκευές) σε σχέση με τις ηλώσεις. Επιπρόσθετα, η χρήση κολλών είναι πλέον ενδεδειγμένη για την τοποθέτηση ενισχυτικών επιθεμάτων σε ρηγματωμένες κατασκευές, ειδικά όταν τα επιθέματα είναι κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά (composite patch repair).

Η ανάπτυξη και η εφαρμογή της εν λόγω μεθόδου ξεκίνησε από την Πολεμική Αεροπορία της Αυστραλίας (RAAF) στα τέλη της δεκαετίας του 1970 για την επισκευή τμημάτων αεροσκαφών (δοκούς, επικαλύψεις κλπ) [64,65] και από τότε έχει υιοθετηθεί και εξελιχθεί τόσο από Πολεμικές Αεροπορίες άλλων χωρών (United States Air Force - USAF, Royal Air Force – RAF, Canadian Air Force - CAF κλπ) [66-75] όσο και από κατασκευαστές πολιτικών αεροσκαφών, όπως η Dassault, η Boeing κλπ [72,76-80]. Τα τελευταία χρόνια η εφαρμογή της μεθόδου έχει επεκταθεί στη ναυπηγική (επισκευές πλοίων), σε κατασκευές πολιτικού μηχανικού (μεταλλικές γέφυρες κλπ), καθώς και σε άλλους χώρους που υπάρχουν εν γένει μεταλλικές κατασκευές. Λόγω της εκτεταμένης χρήση της μεθόδου σε αεροπορικές κατασκευές και της συνακόλουθης ύπαρξης μεγαλύτερης εμπειρίας από το χώρο αυτό, οι αναφορές που θα γίνονται στη συνέχεια θα αφορούν κυρίως τέτοιου είδους κατασκευές.

Σκοπός της επισκευής ενός εξαρτήματος στο οποίο υπάρχει μια ρωγμή ή κάποια άλλη βλάβη με τη χρήση ενός ενισχυτικού επιθέματος είναι ουσιαστικά η μεταφορά των φορτίων από τη μια πλευρά της ρωγμής στην άλλη μέσω του επιθέματος, παρακάμπτοντας την περιοχή αστοχίας. Παραδοσιακά, τέτοιες αστοχίες (λόγω κόπωσης, διάβρωσης κλπ) επισκευάζονται με την τοποθέτηση μεταλλικών επιθεμάτων που κατασκευάζονται συνήθως από αλουμίνιο ή από ανοξείδωτο χάλυβα, τα οποία συνδέονται μηχανικά στην κύρια δομή με την χρήση ήλων ή κοχλιών. Όμως, οι επισκευές αυτές συνεπάγονται τη δημιουργία περιοχών συγκέντρωσης των τάσεων στα όρια των ήλων, οι οποίες ενδέχεται να οδηγήσουν σε περαιτέρω δομικά προβλήματα, όπως μείωση της αντοχής της κατασκευής σε κόπωση κλπ. Επιπλέον, για την εφαρμογή μιας τέτοιας συμβατικής επισκευής απαιτείται σχετικά μεγάλος χρόνος, ενώ ελλοχεύει ο κίνδυνος γαλβανικής διάβρωσης λόγω των διαφορετικών (σε σχέση με την κύρια δομή) μετάλλων που πολλές φορές χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του επιθέματος. Τέλος, η επιθεώρηση της αρχικής ζημιάς μετά την εφαρμογή της επισκευής είναι συνήθως δύσκολη και απαιτεί την αποσυναρμολόγηση της ενίσχυσης. Αντίθετα, η τοποθέτηση με τη χρήση κόλλας επιθεμάτων από σύνθετα

υλικά με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας είναι μια εναλλακτική μέθοδος επισκευής, η οποία εξασφαλίζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με την προηγούμενη διαδικασία. Με τη νέα τεχνική το επίθεμα κατασκευάζεται συνήθως από σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα ή βορίου και η σύνδεσή του με το εξάρτημα γίνεται με τη χρήση κόλλας υψηλής αντοχής. Η μεταφορά των φορτίων από το εξάρτημα στο επίθεμα γίνεται λόγω διάτμησης μέσω του στρώματος της κόλλας. Έτσι δεν ανοίγονται οπές στην περιοχή της επισκευής και αποφεύγεται η δημιουργία σημείων συγκέντρωσης τάσεων. Επιπλέον, η εφαρμογή μιας τέτοιας επισκευής είναι πολύ πιο γρήγορη ενώ καθίσταται πλέον δυνατή η εκτέλεση μη καταστροφικών ελέγχων της κύριας δομής χωρίς την αφαίρεση του επιθέματος.

Στο Σχήμα που ακολουθεί παρατίθεται το σκαρίφημα μιας τυπικής επισκευής ρηγματωμένης επικάλυψης αλουμινίου στην οποία έχει επικολληθεί επίθεμα κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά, το ενισχυτικό επίθεμα τοποθετείται σε μια περιοχή αρκετά ευρύτερη της ρωγμής, με τις ίνες διατεταγμένες παράλληλα στη διεύθυνση φόρτισης.



Τυπική επισκευή ρηγματωμένης μεταλλικής δομής με την επικόλληση επιθέματος κατασκευασμένου από σύνθετα υλικά.

Για μεγαλύτερη ανάλυση στο παρακάτω Σχήμα παρουσιάζεται η τομή μιας τέτοιας επισκευής και επεξηγείται το κάθε στρώμα από το οποίο αποτελείται.



# Τομή επισκευής ρηγματωμένης μεταλλικής δομής και επεξήγηση συστατικών στρωμάτων

το συνδετικό Όπως είναι γνωστό, μέσο που γρησιμοποιείται παραδοσιακά για την κατασκευή μεταλλικών δομών με υψηλές απαιτήσεις αντοχής είναι οι ήλοι. Οπές σημαντικού μεγέθους ανοίγονται κοντά στα άκρα κάθε συνδεόμενης επιφάνειας σε περιοχή όπου κατά το πάγος βρίσκονται και τα δύο τμήματα και ανάμεσά τους περνά ήλος από το ίδιο ή διαφορετικό μέταλλο, με διάμετρο ελαφρά μικρότερη από αυτή των οπών. Στην περιοχή της σύνδεσης εφαρμόζεται αντιδιαβρωτική προστασία για αποφυγή γαλβανικής διάβρωσης, ώστε να εξασφαλίζεται η αντοχή του δεσμού στο χρόνο. Δεδομένου ότι οι ήλοι είναι δυνατόν να κατασκευασθούν από οποιοδήποτε μέταλλο, μπορεί να επιτευχθεί μεταφορά ιδιαίτερα μεγάλων φορτίων. Οι ήλοι κρατούν ουσιαστικά τα συνδεόμενα μέρη πολύ σφικτά μεταξύ τους και η μεταφορά των φορτίων από το ένα στο άλλο γίνεται μέσω διάτμησης. Η κατανομή των τάσεων σε δομή στην οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ήλοι ως συνδετικό μέσο φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα.



Κατανομή των τάσεων σε ενώσεις με τη χρήση ήλων : (α) θλιπτικές τάσεις, (β) συγκέντρωση εφελκυστικών τάσεων, (γ) διατμητικές τάσεις.



Μεταφορά φορτίων μέσω διάτμησης και τρόπος παραμόρφωσης σύνδεσης με τη χρήση κόλλας.

Η χρήση στρώματος κόλλας (adhesive bonding) για την ένωση τμημάτων που χρησιμοποιείται σε αεροπορικές κατασκευές και είναι μια μέθοδος με την οποία επιτυγχάνεται υψηλή δομική αντοχή και βελτιωμένη αντοχή σε κόπωση. Και στην περίπτωση αυτή η μεταφορά των φορτίων γίνεται μέσω διάτμησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα που ακολουθεί. Εκτεταμένη χρήση αυτού του τύπου συνδέσεων έγινε κυρίως για κατασκευές δευτερευόντων μερών αεροσκαφών, αλλά σε ορισμένα αεροσκάφη έχουν χρησιμοποιηθεί ενώσεις με κόλλα σε βασικά τμήματα αυτών, περιλαμβάνοντας δοκούς των πτερύγων καθώς και στοιχεία ακαμψίας στην άτρακτο και στις επικαλύψεις. Η χρήση ενώσεων με κόλλα στην κατασκευή αεροσκαφών έλαβε μεγαλύτερες διαστάσεις τα τελευταία χρόνια καθώς αυξήθηκε η χρήση των συνθέτων υλικών.

Συνακόλουθα, οι μέθοδοι για την εκτέλεση επισκευών ή ενισχύσεων χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με τη μέθοδο σύνδεσης. Οι διαφορές που υπάρχουν ανάμεσα στα δύο είδη επισκευών προέρχονται ουσιαστικά από τις διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ των συνδετικών μέσων, δηλαδή της κόλλας και των ήλων. Το βασικότερο πλεονέκτημα της τελευταίας μεθόδου είναι η ύπαρξη της δυνατότητας αποσυναρμολόγησης της κατασκευής, καθώς και οι πολύ μικρές περιβαλλοντικές απαιτήσεις κατά την εφαρμογή τους. Φυσικά η διάνοιξη οπών στα μέρη τα οποία πρόκειται να συνδεθούν εξασθενεί την περιοχή, οδηγώντας σε συγκεντρώσεις τάσεων περιφερειακά των οπών. Από την άλλη μεριά, οι ενώσεις με την χρήση κόλλας απαιτούν αυστηρά ελεγχόμενο περιβάλλον εφαρμογής και ποιοτική εξασφάλιση σε κάθε διαφορετικό βήμα της διαδικασίας. Ο χώρος που θα γίνει ο καθαρισμός της προς κόλληση επιφάνειας θα πρέπει να είναι απαλλαγμένος από σκόνη, ατμούς ελαίων ή άλλης μορφής ρύπανση. Υπό τον όρο ότι όλα τα παραπάνω βήματα τηρούνται σχολαστικά και προϋποθέτοντας ότι τα κομμάτια έχουν καλή συναρμογή μεταξύ τους, είναι δυνατή η επίτευξη πολύ αποτελεσματικών δεσμών, οι οποίοι κατανέμουν το φορτίο σε μια αρκετά μεγάλη περιοχή χωρίς να παρουσιάζονται σημεία συγκέντρωσης τάσεων, όπως φαίνεται γαρακτηριστικά στο παρακάτω Σγήμα.



Σύγκριση μηχανισμού μεταφοράς φορτίων μεταξύ συνδέσεων με ήλους και κολλήσεις.

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η επισκευή με την επικόλληση ενισχυτικών επιθεμάτων από σύνθετα υλικά σε σχέση με τις συμβατικές μεταλλικές επισκευές έχουν συνοπτικά ως εξής:

# <u>1) Δεν ανοίγονται οπές στην προς επισκευή δομή.</u>

Με τον τρόπο αυτό δεν προξενείται επιπλέον εξασθένηση της μεταλλικής δομής που έχει τη ρωγμή ή τη ζημιά. Οι τρύπες θα αποτελούσαν ασθενή σημεία, με δυσάρεστες συνέπειες στη ζωή του εξαρτήματος. Επιπλέον, είναι δυνατή η επισκευή σημείων στα οποία θα ήταν ενδεχομένης δύσκολη η διάνοιξη οπών για λόγους προσιτότητας ή ευπάθειας.

## 2) Μειώνεται σημαντικά η συγκέντρωση τάσεων στην περιοχή της ρωγμής

Δεδομένου ότι η μεταφορά των φορτίων δεν γίνεται με ήλους αλλά με κόλλα, είναι μεγαλύτερη η επιφάνεια μετάδοσης των τάσεων από το εξάρτημα στο επίθεμα, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η συγκέντρωση τάσεων στα σημεία που θα έμπαιναν οι ήλοι. Επιπλέον, δεν απαιτείται αφαίρεση μεγάλης περιοχής γύρω από τη ρωγμή για την εξομάλυνση των τάσεων παρά μόνο "stop drill" στα άκρα της ρωγμής, αφήνοντας έτσι περισσότερο υγιές υλικό στην κατασκευή και μειώνοντας τις διερχόμενες τάσεις. Τελικά η μείωση της συγκέντρωσης των τάσεων στην περιοχή της ρωγμής (μείωση του συντελεστή έντασης των τάσεων) οδηγεί σε μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του εξαρτήματος μετά την επισκευή, σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επισκευής. Σημειώνεται, ότι αντίστοιχο πλεονέκτημα παρουσιάζει και η επικόλληση μεταλλικών επιθεμάτων σε μεταλλικές δομές (metal to metal bonding), δεδομένου ότι η μεταφορά του φορτίου γίνεται μέσω του στρώματος της κόλλας, δημιουργώντας όμως κάποια άλλα προβλήματα στην επισκευή (κίνδυνος γαλβανικής διάβρωσης κλπ).

# 3) Απαιτείται πρόσβαση από τη μια μόνο πλευρά της δομής.

Λόγω της μη διάνοιξης οπών δεν απαιτείται πρόσβαση και από τις δύο πλευρές του εξαρτήματος, όπως γίνεται συνήθως σε μια συμβατική επισκευή. Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν χρειάζεται επιπλέον αφαίρεση υλικού από τη ρηγματωμένη περιοχή, με αποτέλεσμα να περιορίζονται οι απαιτήσεις καθαρισμού της εσωτερικής δομής, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση, μπορεί να ήταν σημαντικές (π.χ. σε δομική δεξαμενή καυσίμου).

# 4) Εξάλειψη απαίτησης στεγανοποίησης επισκευής

Η τοποθέτηση στρώματος κόλλας πάνω και περιφερειακά από την περιοχή της αστοχίας στεγανοποιεί την κύρια δομή παράλληλα με την επισκευή της. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική, ειδικά σε περιπτώσεις δομικών δεξαμενών καυσίμου, για τις οποίες μετά την εκτέλεση μιας συμβατικής επισκευής θα ήταν επιβεβλημένη η εφαρμογή της χρονοβόρου διαδικασίας στεγανοποίησης της περιοχής.

# 5) Μικρότερος χρόνος επισκευής

Οι περιορισμένες και σύντομες εργασίες που απαιτούνται για την επισκευή με επιθέματα από σύνθετα υλικά μειώνει κατά πολύ το χρόνο εφαρμογής της σε σχέση με τις συμβατικές επισκευές. Το μεγαλύτερο χρονικό κέρδος επιτυγχάνεται με τη σημαντική μείωση του χρόνου που απαιτείται για την κατασκευή και τη διαμόρφωση του επιθέματος.

# 6) Επισκευή πιο ελαφριά και με μικρότερο πάχος

Λόγω της μεγάλης ειδικής ακαμψίας και ειδικής αντοχής (λόγος αντοχής προς πυκνότητα υλικών, ακαμψίας και αντίστοιχα) επιτυγχάνεται η απαιτούμενη για την επισκευή ακαμψία και αντοχή με τη χρήση πιο ελαφριών και με μικρότερο πάχος επιθεμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση στο βάρος κυμαίνεται από 50 έως 75% ενώ η μείωση του πάχους από 33 έως 67%, ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα υλικά. Η μείωση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν πρόκειται για επισκευές εξωτερικών επικαλύψεων αεροσκαφών (μείωση της οπισθέλκουσας) ή για μεγάλες επισκευές, όπου η τελική διαφορά βάρους της επισκευής είναι σημαντική.

# 7) Μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και αντοχή στη διάβρωση

Τα σύνθετα υλικά έχουν γενικά πολύ μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση σε σχέση με τα μέταλλα. Επιπλέον, λόγω της χημικής τους σύστασης δεν

προκαλείται γαλβανική διάβρωση στην περιοχή που γειτνιάζουν με τη μεταλλική δομή, όπως γίνεται, αργά ή γρήγορα, σε μια συμβατική επισκευή μεταξύ εξαρτήματος, επιθέματος και συνδέσμων, ανεξάρτητα από την αντιδιαβρωτική προστασία την οποία έχουν υποστεί. Τέλος, η απουσία οπών για τη σύνδεση του επιθέματος με το εξάρτημα δεν επιτρέπει την διείσδυση υγρασίας στην περιοχή της επισκευής, αυξάνοντας έτσι την αντοχή της περιοχής στη διάβρωση. Ο μηχανισμός δημιουργίας γαλβανικής διάβρωσης σε συμβατική επισκευή (αριστερά) και η λειτουργία επιθεμάτων από σύνθετα υλικά ενάντια στη διάβρωση φαίνονται παραστατικά στο ακόλουθο Σχήμα.



Μηχανισμός δημιουργίας γαλβανικής διάβρωσης σε συμβατική επισκευή (αριστερά) και λειτουργία επιθεμάτων από σύνθετα υλικά ενάντια στη διάβρωση (δεζιά).

# <u>8) Είναι δυνατή η επιθεώρηση του εξαρτήματος πάνω από το</u> <u>επίθεμα</u>

Λόγω των φυσικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών και του μικρού πάχους των επιθεμάτων, είναι δυνατή η επιθεώρηση των ρηγματωμένων εξαρτημάτων με τη χρήση μη καταστροφικών ελέγχων χωρίς την αφαίρεση της επισκευής. Πιο συγκεκριμένα, με τη χρήση δινορευμάτων (eddy current) είναι δυνατή η επιθεώρηση μιας ρωγμής πάνω από το επίθεμα και η σύγκρισή της με το αρχικό μήκος, προκειμένου να διαπιστώνεται η αποτελεσματικότητα της επισκευής και να καθορίζεται η περιοδικότητα των επιθεωρήσεων. Αντίθετα, στις συμβατικές επισκευές είναι απαραίτητη πολλές φορές η αποσυναρμολόγηση και η αφαίρεση του επιθέματος για την απόκτηση προσιτότητας και την επιθεώρηση της ρωγμής, με αποτέλεσμα τη δαπάνη εργατωρών και την καταπόνηση του εξαρτήματος

Τέλος, στα παρακάτω Σχήματα και φαίνονται κάποιες από τις εφαρμογές της μεθόδου σε αεροσκάφη. Οι εφαρμογές αυτές είχαν σαν σκοπό είτε την επισκευή κάποιων ζημιών είτε την παράταση της ζωής

των αεροσκαφών δια της ενίσχυσης συγκεκριμένων ευαίσθητων περιοχών.



Φωτογραφία της περιοχής της επισκευής (αριστερά) και σκαρίφημα του επιθέματος και τη δομής (δεξιά) για την περίπτωση προστασίας από διάβρωση δοκίδων του αεροσκάφους C-130.



Επισκευή με τη χρήση επιθεμάτων σε MirageIII της RAAF: (α) περιοχή ρωγμής, (β) σκαρίφημα επισκευής, (γ) περιοχή ρωγμής μετά την επισκευή.

# 2. Προδιαγραφή Των Πειραμάτων

Τα δοκίμια συγκολλήθηκαν σύμφωνα με την προδιαγραφή : <u>D 1002 – 05</u>

# 3. Σκοπός Αυτής Της Μεθοδολογίας Συγκόλλησης

Αυτή η μεθοδολογία καλύπτει τον καθορισμό-προσδιορισμό της φαινομενικής διατμητικής δύναμης των κολλών για συγκόλληση μετάλλων όταν δοκιμαστούν σε δοκιμή ελέγχου διάτμησης τύπου single lap joint δοκίμια και κάτω από μη προσδιορισμένες συνθήκες.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος καταγράφουμε το φορτίο της θραύσης καθώς και το είδος της αποκόλλησης, ανάλογα με τη συνεκτικότητα της συγκόλλησης ή του μετάλλου για το κάθε δοκίμιο (adhesive or cohesive). Εκφράζουμε τα φορτία θραύσης σε χιλιόγραμμα ανά τετραγωνικά εκατοστά της επιφάνειας που διατέμνεται, περίπου 0,06 cm<sup>2</sup> [0,01 in<sup>2</sup>].

# 3. Δοκίμια Και Σύνθεση Κολλών

Τα δοκίμια που κολληθήκαν ήταν πλακίδια αλουμινίου (Al) και τιτανίου (Ti) ίδιων διαστάσεων (7 cm x 2,5 cm x 1,8 mm) κολλημένα μεταξύ τους σε ζευγάρια με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, από την πλευρά των 2,5 cm. Το παρακάτω σχήμα δείχνει τον ακριβή τρόπο συγκόλλησης των όμοιων πλακιδίων με πολυμερική κόλλα.



Σχήμα. Πρόοψη και κάτοψη των συγκολλημένων πλακιδίων

Οι κόλλες που χρησιμοποιήσαμε για να κολλήσουμε τα πλακίδια αλουμινίου και τιτανίου είναι δύο :

▶ PCN/PSF : I 30 B

> PCN/PSF : I 30 B + 2 phr NP, 360 ppm CoAcAc (II)

Το μέγιστο επιτρεπόμενο μήκος προκύπτει από την παρακάτω σχέση :

$$\mathbf{L} = \mathbf{F} \mathbf{t} \mathbf{y} \frac{t}{\tau}$$

Όπου :

- L = το μήκος του πάνω κομματιού (overlap) .in
- $t = \pi \alpha \cos \tau \cos \mu \varepsilon \tau \alpha \lambda \cos \theta$  .in

- Fty = σημείο τήξης του μετάλλου
- τ = ISO της εκατό από το εκτιμώμενο μέσο όρο διατμιτικής δύναμης σε συγκολλημένους δεσμούς .psi

Τα πειράματα εφελκυσμού των κολλημένων πλακιδίων πραγματοποιήθηκαν στη μηχανή Instron 1121 (μέγιστου φορτίου 1 tn) που είχαμε πραγματοποιήσει και τα πειράματα εφελκυσμού σταθερής θερμοκρασίας σε δοκίμια που κατασκευάστηκαν εξολοκλήρου από πολυμερή υλικά.

# 4. <u>Διαδικασία Πειραμάτων</u>

Η διαδικασία των πειραμάτων είναι η εξής :

i) Μετά την προετοιμασία των δοκιμίων ακολουθεί ο έλεγχός τους. Ο κατασκευαστής της κόλλας ίσως ορίσει ένα ορισμένο διάστημα στο οποίο τα δοκίμια θα παραμείνουν υπό συγκεκριμένες συνθήκες πριν ελεγχθούν.

ii) Στις πρακτικές εφαρμογές τα φορτία σε μια επισκευή με σύνθετα επιθέματα μεταφέρονται από το υπόστρωμα (αλουμίνιο) στο επίθεμα μέσω του στρώματος της κόλλας με διάτμηση. Έτσι προκύπτει η ανάγκη να ελεγχθεί η αντοχή της κόλλας σε διάτμηση τύπου single lap joint. Τοποθετούμε τα δοκίμια μέσα στους σφιγκτήρες της ελεγκτικής μηχανής έτσι ώστε 25 mm [1 in] της εξωτερική πλευράς να έρχεται σε επαφή με τις σιαγόνες. Έτσι ο μακρύς άξονας του δοκιμίου συμπίπτει με την κατεύθυνση της φόρτισης. Εφαρμόζουμε αμέσως τη φόρτιση στο δοκίμιο σε αναλογία 80 με 100 kg/cm2 [1200 με 1400 psi] της διατμητικής περιοχής το λεπτό. Συνεχίζουμε τη φόρτιση μέχρι την θραύση. Η αναλογία της φόρτωσης μπορεί να προσεγγιστεί από μια ελεύθερη ταχύτητα των αρπαγών της μηχανής 1.27-1.3 mm [0.05 in ] / το δευτερόλεπτο.

# 5. <u>Πειραματικά Δεδομένα</u>

Τα δοκίμια, το φορτίο αποκόλλησης των όμοιων πλακιδίων σε KN, η επιφανειακή διάσταση της κόλλας πάνω στα διάφορα πλακίδια ξεχωριστά καθώς και η αντίστοιχη τάση(KN/mm<sup>2</sup>), φαίνονται στο παρακάτω πίνακα.

A/A	KN	Διαστάσεις Κόλλας (mm <sup>2</sup> )	KN/mm <sup>2</sup>	Μέσος Όρος Τάσης
1a	1,917	22,21 x 13,79	0,00626	
1b	3,366	24,67 x 13,42	0,01017	0 0000
1c	3,122	21,38 x 17,53	0,00833	0,0082
1d	2,894	24,86 x 14,60	0,00797	

2a	3,37	24,87 x 14,15	0,00958	
2b	1,531	24,83 x 12,94	0,00476	0.0070
2c	2,917	19,12 x 13,83	0,01103	0,0076
2d	1,431	20,86 x 13,74	0,00499	
3a	1,506	20,62 x 13,52	0,00540	
3b	0,5691	24,86 x 13,24	0,00173	0.0050
<b>3c</b>	2,634	21,72 x 14,10	0,00860	0,0052
<b>3d</b>	1,481	20,75 x 13,34	0,00535	
4a	1,25	30,32 x 23,87	0,00173	
4b	2,358	15,16 x 12,94	0,01202	0,0068

Όπου :

- Τα δοκίμια -1- είναι από αλουμίνιο (Al) και κολλημένα με σύνθεση κόλλας PCN/PCF : I 30 B
- Τα δοκίμια -2- είναι από τιτάνιο (Ti) και κολλημένα με σύνθεση κόλλας PCN/PCF : I 30 B + 2phr NP, 360 ppm CoAcAc (II)
- Τα δοκίμια -3- είναι από αλουμίνιο(Al) και κολλημένα με σύνθεση κόλλας PCN/PCF : I 30 B + 2phr NP, 360 ppm CoAcAc (II)
- Τα δοκίμια -4- είναι από τιτάνιο (Ti) και κολλημένα με σύνθεση κόλλας PCN/PCF : I 30 B

Διαπιστώθηκε ότι ο τρόπος θραύσης στα περισσότερα δοκίμια ήταν συνεκτικός (cohesive). Σε λίγες περιπτώσεις υπήρξε αποκόλληση (adhesion). Τα αποτελέσματα εμφανίζουν σχετικά κοντινές τιμές με εμπορική κόλλα όπως μελετήθηκε σε προηγούμενη εργασία. Δεν παρατηρείται επίσης σημαντική βελτίωση της κόλλας λόγω της παρουσίας του ΜΜΤ (Movτμοριλονίτης).

#### ΑΝΤΙΠΡΩΣΟΠΕΥΤΙΚΕΣ ΕΙΚΟΝΕΣ ΑΠΟ ΚΟΛΛΗΜΕΝΑ ΠΛΑΚΙΔΙΑ



Πλακίδια αλουμινίου κολλημένα με κόλλα PCN/PCF : I 30 B



Πλακίδια αλουμινίου κολλημένα με κόλλα PCN/PCF : I 30 B + 2phr NP, 360 ppm CoAcAc



Πλακίδια τιτανίου κολλημένα με κόλλα PCN/PCF : Ι 30 B



Πλακίδια τιτανίου κολλημένα με κόλλα PCN/PCF : I 30 B + 2phr NP, 360 ppm CoAcAc

## <u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>

[1] Δ. Παντελής, Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά (δομή-ιδιότητες-τεχνολογίαεφαρμογές), εκδόσεις Παπασωτηρίου, 1996

[2] W. Callister, Jr, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, εκδόσεις Τζιόλα, 2000

[3] http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/polymers.htm

[4] Γ. Πετεκίδης, Πολυμερή, κολλοειδή, βιοϋλικά, ΥΛΙΚΑ 2, Πανεπιστήμιο Κρήτης, σημειώσεις, 2003

[5] L. E. Nielsen, R. F. Lander, *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd edition, Marcell Dekkerv, 1994

[6] Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, *Σύνθετα υλικά*, εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007

[7] Q. H. Zeng,1 A. B. Yu,1 G. Q. (Max) Lu,2\_  $\Box$  and D. R. Paul3, *Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development*, ASP, **5**, 1574-1592, 2005

[8] Fengge Gao, Clay Polymer Composites : The Story, Materialstoday, 2004

[9] Farzana Hussain, Mehdi Hojjati, *Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview*, Journal of Composite Materials, **40**, 2006

[10] S.Cloez. C. R. Acad Sci., 44, 482, 1857.

[11] R.Stroh, H. Gerber. Angew. Chem., **72**(24), 1000, 1960.

[12] D.Martin. Angew. Chem. Int. Ed. Eng., **3**(4),311,1964.

[13] E.Grigat, R.Putter. Chem. Ber., 97(11), 3012-7, 1964.

[14] T.Fang, D.A Shimp. Prog. Polym. Sci., 20, 61-118, 1995.

[15] V.P. McConnell. Adv. Comp., May/June issue, pp.28, 1992.

[16] C.P. Reghunadhan Nair, D. Mathew, K.N. Ninan. Adv. Polym. Sci., **155**, 1-99, 2001.

[17] A.J. Kinloch, A.C. Taylor. J. Mater.Sci., **37**, 433-60, 2002.

[18] R.S. Bauer, A.G. Filippove, L.M. Schlaudt, W.T. Breitigam. S.A.M.P.E., **32**, 1104, 1987.

[19] T. Agag, T. Koga, T. Takeichi. Polymer, **42**, 3399-408, 2001.

[20] D.M. Delozier, R.A. Orwoll, J.F. Cahoon, J.S. Ladislaw, J.G. Smith Jr, J.W. Connell. Polymer, **44**, 2231-41, 2003.

[21] I. Hamerton, B.J. Howlin, P. Klewpatinond, H. Shortley, S.Takeda. Polymer, **47**, 690-8, 2006.

[22] E. Grigat, R. Putter. Chem. Ber., 97,(11), 3012-7, 1964.

[23] M.L. Ramirez, R. Walters, R.E. Lyon, E.P. Savitski. Polym. Degrad. Stab., **78**, 73-82, 2002.

[24] I. Hamerton, J.N. Hay. Polym. Int., 47, 465-73, 1998.

[25] O. Georjon, J. Galy. J. Appl. Polym. Sci., 65, 2471-9,1997.

[26] A.M. Fainleib, L.M. Sergeeva, T.I. Novikova, T.A. Shantalii. *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **66**, 131–2, 1992.

[27] S.Y.U. Lipatov, A.M. Fainleib, T.A. Shantalii, L.M. Sergeeva. *Polym. Sci.*, **34**, 407–10, 1992.

[28] A.A. Brovko, A.M. Fainleib, T.A. Shantalii, L.M. Sergeeva, V.V. Davidenko. *Polym. Sci.*, **36**, 934–8, 1994.

[29] A. Bartolotta, G. Di Marco, M. Lanza, G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A.M. Fainleib, E.A. Slinchenko, V.P. Privalko. *J. Adhes.*, **64**, 269–86, 1997.

[30] J.W. Hwang, S.D. Park, K. Cho, J.K. Kim, C.E. Park, T.S. Oh. *Polymer*, **38**, 1835–43, 1997.

[31] J.W. Hwang, K. Cho, C.E. Park, W. Huh. J. Appl. Polym. Sci., 74, 33–45, 1999.

[32] J.W. Hwang, K. Cho, T.H. Yoon, C.E. Park. J. Appl. Polym. Sci., 77, 921–7, 2000.

[33] C. Marieta, M. del Rio, I. Harismendy, I. Mondragón. *Eur. Polym. J.*, **36**, 1445–54, 2000.

[34] I.B. Recalde, A. Campos, I. Mondragón, C.M. Gómez. *Macromol. Symp.*, **174**, 175–85, 2001.

[35] C.M. Gómez, I. Porcar, I. Recalde, A. Campos. *Polym. Int.*, **52**, 1480–6, 2003.

[36] I.B. Recalde, D. Recalde, R. García-Lopera, C.M. Gómez. *Eur. Polym. J.*, **41**, 2635–43, 2005.

[37] J.N. Suman, J. Kathi, S. Tammishetti. *Eur. Polym. J.*, **41**, 2963–72, 2005.

[38] J.-Y. Chang, J.-L. Hong. *Polymer*, **42**, 1525–32, 2001.

[39] A.J. Kinloch, A.C. Taylor. J. Mater. Sci., 38, 65–79, 2003.

[40] S. Kripotou, P. Pissis, E. Kontou, A.M. Fainleib, O. Grygoryeva, I. Bey. *Mater. Sci.-Poland*, **24**(2/2), 477–92, 2006.

[41] S. Kripotou, P. Pissis, E. Kontou, A.M. Fainleib, O. Grigoryeva, I. Bey. *Polym. Bull.*, **58**, 93–104, 2007.

[42] A.M. Fainleib, O.P. Grigoryeva, D.J. Hourston. *Int. J. Polym. Mater.*, **51**, 57–75, 2002.

[43] V.A. Bershtein, L. David, V.M. Egorov, A.M. Fainleib, O. Grigorieva, I. Bey, P.N. Yakushev. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 43, 3261–72, 2005.

[44] V.A. Bershtein, V.M. Egorov, P.N. Yakushev, L. David, A.M. Fainleib, O.P. Grigorieva, I. Bei, S. Kripotou, P. Pissis. J. Macromol. Sci.: Part B: Phys., 46, 207–30, 2007.

[45] A.M. Fainleib, D.J. Hourston, O.P. Grigoryeva, T.A. Shantalii, L.M. Sergeeva. *Polymer*, **42**, 8361–72, 2001.

[46] A. Fainleib, O. Grigoryeva, D. Hourston. *Macromol. Symp.*, **164**, 429–42, 2001.

[47] A. Fainleib, J. Grenet, M.R. Garda, J.M. Saiter, O. Grigoryeva, V. Grytsenko, N. Popescu, M.C. Enescu. *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 423–30, 2003.

[48] T. Iijima, S. Katsurayama, W. Fukuda, M. Tomoi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 208–19, 2000.

[49] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 107–47, 1999.

[50] M. Alexandre, P. Dubois. *Mater. Sci. Eng. R*, 28, 1–63, 2000.

[51] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia. *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11–29, 1999.

[52] A. Bartolotta, G. Di Marco, G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fainleib, V. Privalko. *J. Non-Cryst. Solids*, **235–237**, 600–4, 1998.

[53] A. Bartolotta, G. Di Marco, M. Lanza, G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A.M. Fainleib, E.A. Slinchenko, V.I. Shtompel, V.P. Privalko. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 549–58, 1999.

[54] F.J. Balta Calleja, E.G. Privalko, A.M. Fainleib, T.A. Shantalii, V.P. Privalko. *J. Macromol. Sci.: Part B: Phys.*, **39**, 131–41, 2000.

[55] G. Georgoussis, A. Kyritsis, V.A. Bershtein, A.M. Fainleib, P. Pissis. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **38**, 3070–87, 2000.

[56] V.A. Bershtein, L.M. Egorova, V.A. Ryzhov, P.N. Yakushev, A.M. Fainleib, T.A. Shantalii, P. Pissis. *J. Macromol. Sci.: Part B: Phys.*, **40**, 105–31, 2001.

[57] P. Pissis, G. Georgoussis, V.A. Bershtein, E. Neagu, A.M. Fainleib. *J. Non-Cryst. Solids*, **305**, 150–8, 2002.

[58] A. Bartolotta, G. Di Marco, M. Lanza, G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fainleib, I. Danilenko, S. Sergeeva. *J. Non-Cryst. Solids*, **307–310**, 698–704, 2002.

[59] O. Grigoryeva, A. Fainleib, P. Pissis, G. Boiteux. *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 2440–8, 2002.

[60] A. Fainleib, N. Kozak, O. Grigoryeva, Y. Nizelskii, V. Gritsenko, P. Pissis, G. Boiteux. *Polym. Degrad. Stab.*, **76**, 393–9, 2002.

[61] B.V. Lebedev, T.G. Kulagina, T.A. Bykova, A.M. Fainleib, V.V. Grytsenko, L.M. Sergeeva. *Vysokomol. Soed. A*, **45**, 649–59, 2003.

[62] A. Bartolotta, G. Di Marco, M. Lanza, G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fainleib, I. Danilenko, V. Grytsenko, L. Sergeeva. *Mat. Sci. Eng. A*, **370**, 288–92, 2004.

[63] V.A. Bershtein, L.M. Egorova, V.A. Ryzhov, P.N. Yakushev, A.M. Fainleib, T.A. Shantalii, P. Pissis. J. Macromol. Sci.: Part B: Phys., 40, 105–31, 2001.

[64] A.A. Baker, "Bonded Composite Repair of Metallic Aircraft Components – Overview of Australian Activities", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 1-1 to 1-14, Seville, Spain (1994). [65] A.A. Baker, R. Jones, *Bonded Repair of Aircraft Structures*, pp. 1-7, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht (1988),

[66] J.A. Frailey, D.W. Carter, "Rapid Repair of Large Area Damage to Contoured Aircraft Structures", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 12-1 to 12-9, Seville, Spain (1994).

[67] P. Poole, A. Young, A.S. Ball, "Adhesively Bonded Composite Patch Repair of Cracked Aluminum Alloy Structures", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 3-1 to 3-12, Seville, Spain (1994).

[68] J. Grosko, "Structural Modification and Repair of C-130 Wing Structure using Bonded Composites", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 8-1 to 8-9, Seville, Spain (1994).
[69] J. Smith, "Design and Structural Validation of CF116 Upper Wing Skin Boron Doubler", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 6-1 to 6-11, Seville, Spain (1994).

[70] R. Fredell, J. Mazza," Fatigue in New and Ageing Aircraft – The Development of an Integrated Bonded Repair System", *19<sup>th</sup> International Committee on Aeronautical Fatigue Symposium*, Edinburgh, Scotland (1997).

[71] A.J. Russell, J.S. Ferguson, "Composite Repair Issues on the CF-18 Aircraft", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 14-1 to 14-8, Seville, Spain (1994).

[72] E.B. Belason, "Status of Bonded Boron/Epoxy Doublers for Military and Aircraft Commercial Structures", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 2-1 to 2-12, Seville, Spain (1994).

[73] A.E. Maier, G. Gunther, "Composite Repair of a CF18 – Vertical Stabilizer Leading Edge" *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 13-1 to 13-16, Seville, Spain (1994).

[74] J. Bauer, A. Maier, "On Aircraft Repair Verification of a Fighter A/C Integrally Stiffened Fuselage Skin", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 11-1 to 11-14, Seville, Spain (1994).

[75] Z.P.Marioli-Riga, G.J. Tsamasphyros, G.N. Kanderakis, "Development of a Method for A/C Emergency Repairs by Composite Patches", 1<sup>st</sup> Hellenic Conference on Composite Materials, S.A. Paipetis, E.E. Gdoutos (editors), Vol II, pp 143-156, Xanthi, Greece (1997).

[76] M.D. Raizenne, T.J. Benak, J.B.R. Heath, D.L. Simpson, A.A. Baker, "Bonded Composite Repair of Thin Metallic Materials: Variable Load Amplitude and Temperature Cycling Effects", *Composite Repair of Military Aircraft Structires, AGARD* CP-550, pp. 5-1 to 5-12, Seville, Spain (1994).

[77] G.C. Sih, E.E. Gdoutos, "Evaluation of Patch Effectiveness in Repairing Aircraft Components", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 9-1 to 9-8, Seville, Spain (1994).

[78] A.A. Baker, R.J. Chester, G.R. Hugo, T.C. Radtke, "Scarf Repairs to Graphite/Epoxy Components", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 19-1 to 19-12, Seville, Spain (1994).

[79] U.S. Department of Transportation, *Composite Repairs of Cracked Metallic Airframe Structures*, Federal Aviation Administration, CT-92/32 (1993)

[80] D.S. Pipkins, S.N. Atluri, "A FEAM Based Methodology for Analyzing Composite Patch Repairs of Metallic Structures", *Composite Repair of Military Aircraft Structires*, *AGARD* CP-550, pp. 7-1 to 7-16, Seville, Spain (1994).