

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Μελέτη των ιδιοτήτων φράγματος σε
νανοσύνθετα πολυαμίδια PA- TiN**

Μαματσής Δημήτριος

Επιβλέπων Καθηγητής: Κ. Δ. Παπασπυρίδης

ΑΘΗΝΑ 2016

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, απαραίτητη για την ολοκλήρωση των σπουδών μου και την απόκτηση του διπλώματος Χημικού Μηχανικού από το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Η προεργασία και τα πειράματα διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής εργασίας, καθηγητή κ. Κ. Δ. Παπασπυρίδη που μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστώ μαζί του καθώς και για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καθώς και κατά την ολοκλήρωση της εργασίας.

Η οργάνωση και η υλοποίηση της πειραματικής διαδικασίας οφείλεται στον Διδάκτωρ Μ. Χατζηγηγορίου, τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα. Χωρίς τη βοήθειά του θα ήταν αδύνατη η πραγματοποίηση, η επεξεργασία και η ανάλυση των πειραματικών δοκιμών.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επίκουρο Καθηγήτρια κ. Μ. Βουγιούκα, την Αναπληρώτρια Καθήτρια κ.Ταραντίλη, καθώς και τον υποψήφιο Διδάκτωρα Θ. Πορφύρη για τη βοήθειά τους για τη μεταξύ μας συνεργασία και το φιλικό και ευχάριστο κλίμα που δημιουργήθηκε κατά τη διάρκειά της.

Τέλος ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ψυχική και ηθική υποστήριξή τους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1 Πολυμερή.....	2
1.1 Εισαγωγή.....	2
1.2 Ορισμός.....	2
1.3 Ιστορική αναδρομή	3
1.4 Γενικά στοιχεία για τα πολυμερή.....	5
1.4.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μορφοποίηση πολυμερών.....	5
1.4.2 Ταξινόμηση πολυμερών.....	8
1.5 Βιβλιογραφία.....	15
2 Πολυαμίδια	16
2.1 Εισαγωγή.....	16
2.2 Ιστορικά στοιχεία	18
2.3 Αντιδράσεις σύνθεσης πολυαμιδίων	18
2.4 Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων.....	21
2.4.1 Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....	22
2.4.2 Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων.....	33
2.5 Εφαρμογές των πολυαμιδίων	36
2.6 Βιβλιογραφία.....	40
3 Φαινόμενα μεταφοράς και ιδιότητες φράγματος στα πολυμερή	41
3.1 Εισαγωγή.....	41
3.2 Νόμοι που διέπουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας	46
3.2.1 Ο συντελεστής διάχυσης.....	46
3.2.2 Ο νόμος διάχυσης του Fick.....	46
3.3 Μηχανισμός μεταφοράς σε πυκνά πολυμερή	49
3.4 Μηχανισμοί διάχυσης	51
3.5 Ρόφηση.....	54
3.6 Ο συντελεστής διαλυτότητας.....	58
3.7 Η διαπερατότητα	58
3.8 Η επίδραση της θερμοκρασίας.....	60
3.9 Η επίδραση της συγκέντρωσης	64
3.10 Η επίδραση της πίεσης	66
3.10.1 Ο συντελεστής διάχυσης.....	66

3.10.2	Ο συντελεστής διαλυτότητας.....	69
3.11	Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς μάζας στα πολυμερή.....	70
3.12	Η επίδραση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.....	78
3.13	Η φύση του πολυμερούς.....	78
3.14	Επίδραση της παρουσίας πλαστικοποιητών	79
3.15	Διαπερατότητα σε νανοσύνθετα πολυμερή	80
3.15.1	Κανονική διάταξη παραλλήλων νανοσωματιδίων.....	82
3.15.2	Τυχαία διατεταγμένα παράλληλα νανοσωματίδια.....	83
3.15.3	Η επιρροή των διεπιφανειακών περιοχών.....	84
3.15.4	Η επιρροή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων.....	85
3.16	Βιβλιογραφία	86
4	Νανοσύνθετα Πολυμερή.....	88
4.1	Εισαγωγή.....	88
4.2	Ιστορικά στοιχεία	89
4.3	Μέσα ενίσχυσης.....	89
4.4	Εφαρμογές νανοσύνθετων πολυμερών	90
4.5	Διαπερατότητα στα νανοσύνθετα πολυμέρη.....	92
4.6	Τεχνικές χαρακτηρισμού της δομής των νανοσυνθέτων	94
4.7	Βιβλιογραφία.....	97
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	98
5	Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία	99
5.1	Εισαγωγή.....	99
5.2	Πρώτες ύλες	99
5.3	Πειραματική διαδικασία.....	104
5.4	Μέθοδοι χαρακτηρισμού και ανάλυσης των δοκιμίων	109
5.5	Βιβλιογραφία.....	114
6	Πειραματικά Αποτελέσματα.....	115
6.1	Δοκιμές Ρόφησης	115
6.1.1	Εισαγωγή	115
6.1.2	Παρθένα πολυαμίδια.....	115
6.1.3	Νανοσύνθετα πολυαμίδια	119
6.2	Αποτελέσματα αναλύσεων.....	125

6.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων δοκιμών ρόφησης μεταξύ παρθένων και νανοσύνθετων πολυαμιδίων.....	131
6.4	Βιβλιογραφία.....	137
7	Συμπεράσματα	138

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυαμίδια αποτελούν υλικά τα οποία βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Το χαμηλό τους κόστος, η καλή χημική τους αντίσταση, η ευκολία τους στην μορφοποίηση και η δυνατότητα ανακύκλωσή τους αποτελούν πλεονεκτήματα που καθιστούν τα πολυαμιδικά υλικά ικανά να αντικαταστήσουν μεταλλικά είδη. Τα πολυαμίδια είναι μηχανολογικά θερμοπλαστικά (engineeringthermoplastics) και παρουσιάζουν ευρύτατο πεδίο εφαρμογών τόσο στην σύνθεση ινών όσο και στην κατασκευή χυτών προϊόντων. Σημαντικά πλεονεκτήματά τους είναι το χαμηλό κόστος, η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών και των ενδιάμεσων τους και οι ικανοποιητικές φυσικές και χημικές ιδιότητες τους. Η παρούσα εργασία εστιάζει στα γραμμικά πολυαμίδια, τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάϋλον (nylon). Τα νάϋλον είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων ή διαμινών και διβασικών οξέων, τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς στη γραμμική τους αλυσίδα και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες των οποίων τα δομικά συστατικά είναι προσανατολισμένα κατά την κατεύθυνση του άξονα. Τα γραμμικά πολυαμίδια παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, η οποία σχετίζεται με τις καλές μηχανικές τους ιδιότητες. Η τάση θραύσης, το σημείο διαρροής, το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα αυξάνονται, αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας. Αντίθετα, η απορρόφηση υγρασίας και η αντοχή στην κρούση μειώνονται ελάχιστα με αύξηση της κρυσταλλικότητας. Τα νανοσύνθετα πολυμερή είναι συστήματα δύο φάσεων που αποτελούνται από την πολυμερική μήτρα και διάσπαρτα ανόργανα μόρια της τάξεως των nm (10^{-9} m) και το εύρος τους συνήθως ποικίλει από το 1 nm έως τα 50 nm. Τα νανοσύνθετα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά μακροσύνθετα, όπως αυξημένες αντοχές σε περισσότερες διευθύνσεις καθώς και μειωμένο κόστος πρώτων υλών, καθώς χρειάζεται πολύ μικρή ποσότητα ακριβών

συστατικών για την πλήρωση της πολυμερικής μήτρας προς ενίσχυσή της. Ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας αερίων διαμέσου νανοενισχυμένου πολυμερούς είναι παρόμοιος με τον μηχανισμό που εξηγεί την μεταφορά μάζας σε ημοκρυσταλλικά πολυμερή. Σκοπός των πειραμάτων της παρούσας εργασίας αποτελεί η μέτρηση της απορρόφησης της υγρασίας και κατά συνέπεια και του συντελεστή διαπερατότητας τόσο των παρθένων PA 6, PA 66 όσο και των νανοενισχυμένων με Νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN) PA6 και PA 66 σε διάφορες συγκεντώσεις και με διαφορετικές αναλογίες. Τα διαχεόμενα μόρια δύναται να προσροφηθούν με διάφορους τρόπους στην ίδια πολυμερική μεμβράνη. Συνεπώς, η κατανομή του μολυντή μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με την θερμοκρασία, την συγκέντρωση των ροφημένων μορίων, τον χρόνο, καθώς και την συμπεριφορά διόγκωσης του πολυμερούς. Η τάση που έχουν τα διάφορα χημικά είδη να επιστρέφουν σε μια κατάσταση ισορροπίας, αποτελεί την δύναμη που οδηγεί τα μόρια να μεταφέρονται από μια θέση σε μια άλλη. Τα διεισδυτικά μόρια θα πρέπει να αποκτήσουν την δυνατότητα να κινούνται μέσα στην δομή του πολυμερούς για να μεταφερθούν διαμέσου της μάζας του.

Αλλάζοντας όμως την φύση του πολυμερούς επηρεάζεται μια σειρά από τα χαρακτηριστικά του, επομένως είναι δύσκολο να συσχετιστεί η αλλαγή αυτή με την ευκολία διάχυσης των μολυντών. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ρόφησης υγρασίας δύο διαφορετικών πολυαμιδίων (PA 6 και PA 66) σε τρία διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας, τόσο για τα παρθένα πολυαμίδια, τόσο και για τα αντίστοιχα νανοςύνθετά τους σε διάφορες συγκεντρώσεις του ανόργανου νανοενισχυτικού. Αρχικά δημιουργήθηκαν τα δοκίμια με κατά το δυνατό σταθερότερο πάχος και αφού ζυγίστηκαν τοποθετήθηκαν σε 3 διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας 50%, 75% και 100%. Στην συνέχεια και κατά τακτά

χρονικά διαστήματα, τα διάφορα δοκίμια ζυγίστηκαν με σκοπό την μέτρηση της μεταβολής του βάρους τους προς μελέτη της απορρόφησης της υγρασίας.

Καθώς ο χρόνος αυξάνει, παρατηρείται σταθεροποίηση της απορρόφησης υγρασίας και για τα δυο διαφορετικού τύπου πολυαμίδια και ανεξάρτητα από το περιβάλλον υγρασίας των εκάστοτε πειραματικών μετρήσεων. Από τις δοκιμές αυτές διαπιστώθηκε ότι όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του ανόργανου νανοενισχυτικού (TiN), τόσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής διάχυσης και επομένως τόσο χαμηλότερη και η διαλυτότητα στο νερό. Για την επίδραση της παρουσίας του νανοενισχυτικού στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης και στην κρυσταλλικότητα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Συγκριτικά με το παρθένα πολυαμίδια παρατηρείται αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας στα νανοςύνθετα, εν γένει, και στις 3 διαφορετικές αναλογίες. Στα νανοςύνθετα πολυμερή παρατηρείται αύξηση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και οφείλεται στην ανύψωση της ενέργειας ενεργοποίησης που χρειάζεται για τη μετάπτωση. Οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του πολυμερούς που έχουν διεισδύσει στο TiN με τα πλακίδια του TiN μειώνουν πάρα πολύ την περιστροφική και μεταφορική ευκινησία τους. Προκύπτει λοιπόν ότι, η προσθήκη ανόργανων αδιαπέραστων νανοσωματιδίων βελτιώνει τις ιδιότητες φράγματος των πολυμερών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται ως επί το πλείστον με την επιμήκυνση της διαδρομής διάχυσης του διαπερνώντος μορίων του αερίου λόγω της αύξησης της μαιανδρότητας. Η αύξηση της αναλογίας των νανοσωματιδίων και του κλάσματος όγκου τους, βελτιώνει αυτές τις ιδιότητες. Η προσθήκη της διαλυμένης ουσίας ενισχύει αυτές τις ιδιότητες, τουλάχιστον παρατείνοντας την περίοδο επαγωγής για να διαπεράσουν το νανοενισχυμένο πολυαμίδιο. Οι ιδιότητες φράγματος μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια τα οποία παρουσιάζουν

ποικιλομορφία στο μέγεθος και την δομή τους ή/και δραστικά πρόσθετα τα οποία έχουν την δυνατότητα να παρεμποδίζουν την διαδικασία διάχυσης, τουλάχιστον στα αρχικά στάδια.

ABSTRACT

Polyamides are materials which find wide application in various sectors of industry. Their low cost, good chemical resistance, ease of molding and the possibility of recycling are advantages which make polyamide materials ideal of replacing metal materials. Polyamides are engineering thermoplastics and have wide range of applications in both fiber composition and in the manufacture of molded products. Significant advantages are its low cost, availability of raw materials and their intermediate and satisfactory physical and chemical properties. This paper focuses on linear polyamides, which are known by the trade name nylon. Nylons are polymers of amino - acids or condensation of diamines and dibasic acids, which contain recurring amide bonds in the linear chain and have the ability to form fibers whose structural components are oriented in the direction of the axis. Linear polyamides exhibit high crystallinity, which is associated with good mechanical properties. The breaking stress, the yield point, elastic modulus and hardness increase with increasing crystallinity. In contrast, moisture absorption and impact resistance slightly decreased with increasing crystallinity. The nanocomposite polymers are two-phase systems consisting of a polymeric matrix and inorganic particles dispersed in the order of nm (10^{-9} m) and the width typically ranges from 1 nm up to 50 nm. The nanocomposites have excellent properties compared with traditional macrocomposites, such as increased resistance to several addresses and reduced raw material costs, as it requires a very small amount of expensive ingredients for the filling of the polymeric matrix to strengthen it. The mass transfer mechanism of gases through nanocomposite polymer is similar to the mechanism which explains the mass transfer in semicrystalline polymers. The purpose of the present study tests is to measure the absorption of moisture and consequently the permeability factor both of virgin PA 6, PA 66 and the

nanocomposite with titanium nitride (TiN) PA6 and PA 66 at different concentration and in different proportions. The diffusing particles may be adsorbed in various ways to the same polymeric film. Therefore, the distribution of contaminant may change depending on the temperature, the concentration of the adsorbed molecules, the time and the swelling behavior of the polymer. The tendency of the different chemical species to return to a state of equilibrium, is the force that drives the molecules to be transported from one location to another. The penetrant molecules should acquire the ability to move within the structure of the polymer to be transported through the mass. When changing the nature of the polymer, a number of characteristics are influenced, so it is difficult to correlate this change with the ease of diffusion of the contaminants. For this reason, moisture sorption tests were performed in two different polyamides (PA 6 and PA 66) in three different moisture environments, both in virgin polyamides, and nanocomposites in various concentrations of TiN. Originally the essays are created with constant thickness as possible are weighed and placed in three different relative humidity environments of 50%, 75% and 100%. Subsequently, and at regular intervals, various specimens were weighed to measure the weight change in order to study the absorption of moisture. As time increases, the moisture absorption is stabilized in both of the two different type polyamides regardless of the environment humidity of individual experimental measurements. From these experimental tests it was found that the higher the concentration of the inorganic TiN, the lower the diffusion coefficient and hence the lower the solubility in water. In order to measure the influence of the presence of TiN in the glass transition temperature and the crystallinity, the method of differential scanning calorimetry (DSC) was used. An increase in the degree of crystallinity in the nanocomposites is observed - compared with virgin polyamides - generally in both three different TiN ratios. In the

nanocomposite polymer there is an increase of glass transition temperature (T_g) due to the elevation of the activation energy necessary for the transition. The interactions between the polymer chains that have infiltrated the TiN with tiles of TiN greatly reduce their rotational and translational agility. So that, the addition of inorganic nanoparticles improves the impermeable barrier properties of polymers. This is attributed mostly to the elongation of the diffusion path of the gas molecules permeate by rising meandricity. These properties are improved by increasing the proportion of nanoparticles and volume fraction. Adding more solute enhances these properties, at least prolonging the induction period to penetrate nanocomposite polyamide. The barrier properties can be further improved by using nanoparticles which show variability in their size and structure and / or reactive additives which are able to inhibit the diffusion process at least in the initial stages.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1 Πολυμερή

1.1 Εισαγωγή

Στην σύγχρονη καθημερινότητα τα υλικά που αποτελούνται από πολυμερή βρίσκουν τεράστιο εύρος εφαρμογών. Το γεγονός αυτό οφείλεται στα σημαντικά πλεονεκτήματα των πολυμερών σε σχέση με άλλα παραδοσιακά υλικά. Οι συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της αγοράς για πολυμερικά προϊόντα εξηγεί το γεγονός ότι ο σχεδιασμός, η βελτιστοποίηση και η έρευνα πάνω στον τομέα των πολυμερών αποτελούν βασικά σημεία της οργανικής χημικής τεχνολογίας [1].

1.2 Ορισμός

Ως πολυμερές καλείται κάθε ουσία η οποία δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων και είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων δομικών μονάδων [4]. Με βάση την προέλευσή τους διακρίνονται σε φυσικά και συνθετικά. Φυσικά πολυμερή όπως το καουτσούκ, το μετάξι, η κερατίνη παράγονται από φυτά κυρίως ή και ζώα [5]. Η παραγωγή των συνθετικών πολυμερών βασίζεται σε πρώτες ύλες που προέρχονται από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο καθώς επίσης από τον ορυκτό άνθρακα και το ξύλο. Από αυτές τις πρώτες ύλες προέρχονται τα μονομερή τα οποία χρησιμοποιούνται στην αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή των πολυμερών. Τα πολυμερή είναι δεκτικά σχηματοποίησης και μορφοποίησης με σκοπό την παρασκευή του επιθυμητού προϊόντος με επεξεργασίες χύτευσης, πίεσης, τórνευσης ή άλλης παρεμφερούς μεθόδου [2,3].

1.3 Ιστορική αναδρομή

Η ιστορία των πολυμερών ξεπερνάει τον ένα αιώνα. Παρόλα αυτά, τα πολυμερή θεωρούνται σχετικά σύγχρονα υλικά, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα γνωστά υλικά. Η χρήση των πολυμερών κατά την διάρκεια του περασμένου αιώνα επέτρεψε στην κοινωνία να κάνει τεραστία τεχνολογικά βήματα. Αν και τα πολυμερή θεωρούνται μοντέρνα υλικά, στην φύση ανέκαθεν υπήρχαν «φυσικά πολυμερή», όπως το καβούκι της χελώνας ή τα κέρατα των ζώων. Τα υλικά αυτά συμπεριφέροντε παρόμοια με τα σημερινά τεχνητά πολυμερή και πολύ συχνά χρησιμοποιούνταν σε εφαρμογές παρόμοιες με αυτές των σημερινών τεχνητών πολυμερών. Για παράδειγμα, τον 18^ο αιώνα, τα κέρατα των ζώων, που γίνονται διαφανή και κιτρινωπά όταν ζεσταθούν, χρησιμοποιούνταν για να αντικαταστήσουν το γυαλί.

Το πρώτο πολυμερές που κατασκευάστηκε από άνθρωπο, η παρκεζίνη, ανακαλύφθηκε το 1862 από τον Alexander Parkes και παρουσιάστηκε για πρώτη φορά στην διεθνή έκθεση του Λονδίνου την ίδια χρονιά. Το υλικό αυτό, προήλθε από την κυτταρίνη και είχε την ικανότητα να μορφοποιείται όταν θερμανθεί και να διατηρεί το σχήμα του αφότου ψυχθεί. Ο ίδιος ο Parkes διατείνονταν ότι είχε ανακαλύψει ένα υλικό που έκανε ότι και το φυσικό καουτσούκ, αλλά σε χαμηλότερη τιμή. Είχε ανακαλύψει ένα υλικό που μπορούσε να είναι διαφανές αλλά και να πάρει χιλιάδες διαφορετικά σχήματα.

Το 1907 ο χημικός Leo Hendrik Baekland, καθώς προσπαθούσε να παράξει ένα συνθετικό βερνίκι, ανακάλυψε ένα νέο υλικό από την πίσσα του κάρβουνου, που αργότερα ονομάστηκε βακελίτης. Λόγω των ιδιοτήτων του ως ηλεκτρικού μονωτή, ο βακελίτης χρησιμοποιήθηκε σε υψηλής, για την εποχή του, τεχνολογίας συσκευές όπως οι κάμερες και τα τηλέφωνα. Χρησιμοποιήθηκε επίσης και ως υποκατάστατο

του μαρμάρου. Το 1909 ο Baekland πρότεινε τον όρο πλαστικά για να περιγράψει αυτήν την νέα οικογένεια υλικών που αναπτυσσόταν.

Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για το PVC (πολυβινυλοχλωρίδιο), ένα υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως έως και σήμερα, εμφανίστηκε το 1914, ενώ την ίδια περίοδο ανακαλύφθηκε το σελοφάν και το πολυστυρένιο. Η ευρεία παραγωγή των πολυμερών ξεκίνησε μετά το πέρας του πρώτου παγκοσμίου πολέμου, με την χρήση του πετρελαίου – ουσία ευκολότερη στην χρήση της σε σχέση με το κάρβουνο-. Τα πολυμερή σύντομα αντικατέστησαν το ξύλο, το γυαλί και το μέταλλο, σε διάφορες εφαρμογές, στην δύσκολη περίοδο του μεσοπολέμου. Μετά το τέλος του δεύτερου παγκοσμίου πολέμου, νέα πολυμερή εμφανιστήκαν όπως η πολυουρεθάνη, ο πολυεστέρας, οι σιλικόνες, ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας και το πολυπροπυλένιο. Πολλά νέα πολυμερή εμφανίστηκαν στις επόμενες δεκαετίες, και έως το 1960, τα πολυμερή ήταν πλέον ευρέως διαδεδομένα λόγω του χαμηλού τους κόστους.

Από το 1970 και έπειτα, εξελιχθήκαν τα υψηλής τεχνολογίας πολυμερή, που χρησιμοποιούνται σε απαιτητικά πεδία όπως η υγεία και οι νέες τεχνολογίες. Νέοι τύποι πολυμερών με νέα ή εξελιγμένα χαρακτηριστικά συνεχίζουν να αναπτύσσονται.

Από τις πιο απλές και καθημερινές ανάγκες των καταναλωτών έως τις πιο εξεζητημένες, τα πολυμερή έχουν καταφέρει να εισχωρήσουν στην καθημερινότητα τους. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε τόσο πολλές εφαρμογές γιατί είναι ικανά να προσφέρουν πολλές διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με άλλα υλικά, αποδίδοντας πολλά προνόμια στους καταναλωτές [6].

1.4 Γενικά στοιχεία για τα πολυμερή

1.4.1 Χαρακτηριστικές ιδιότητες και μορφοποίηση πολυμερών

Τα πολυμερή αποτελούν μακρομοριακές ενώσεις στις οποίες η κυριαρχούσα δομή είναι αυτή του μεγάλου μορίου με μορφή αλυσίδας από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες. Σε αυτήν τη χαρακτηριστική τους δομή κυρίως, χρωστούν τα πολυμερή τις χαρακτηριστικές τους, κοινές ιδιότητες όπως τη δυνατότητα σχηματισμού λεπτού φύλλου και ίνας και την ελαστικότητα των ελαστομερών.

Τα πολυμερή κατά κανόνα, δεν είναι ενιαία σώματα, δεν αποτελούνται δηλαδή από όμοια μόρια αλλά αποτελούν μίγματα. Τα μεν φυσικά πολυμερή είναι ακαθόριστης σύστασης, τα δε συνθετικά είναι συνήθως μίγματα προϊόντων συμπυκνώσεως ή πολυμερισμού του αρχικού σώματος, με διάφορα μοριακά βάρη που κυμαίνονται. Πέραν αυτού, τα βιομηχανικά προϊόντα είναι ακόμη πιο πολύπλοκα μίγματα, επειδή περιέχουν επιπλέον διάφορες συμπληρωματικές ουσίες, αδρανή πληρωτικά μέσα κλπ. [2].

Τα συνθετικά πολυμερή παρασκευάζονται από διάφορες μικρού μοριακού βάρους πρώτες ύλες με πολυμερισμό ή πολυσυμπύκνωσή τους. Από την κατηγορία αυτήν εξαιρούνται τα πολυμερή του τύπου του κελλουλίτη και του γαλαλίου, τα οποία είναι προϊόντα τροποποίησης φυσικών πολυμερών σωμάτων (κυτταρίνης, καζεΐνης κλπ.) [4].

Ο πολυμερισμός είναι η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς.

Ο πολυμερισμός εφαρμόζεται σε διάφορες ακόρεστες ενώσεις, όπως τα παράγωγα του βινυλίου, τις ακρυλικές, μεθακρυλικές ενώσεις, το αιθυλένιο, το στυρένιο κλπ.

Κατά τον πολυμερισμό οι διπλοί και τριπλοί δεσμοί που υπάρχουν στα μόρια σπάζουν και γίνεται μία συνένωση των μορίων των ενώσεων αυτών (μονομερή) προς συνεχώς αυξανόμενα μεγαλομόρια [2].

Παρακάτω παρουσιάζονται ορισμένες ενδεικτικές ιδιότητες των πολυμερών:

- Χημικές ιδιότητες

Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του πολυμερούς. Λόγω του μεγάλου μήκους των πολυμερικών αλυσίδων οι εσωτερικές δυνάμεις στις αλυσίδες του πολυμερούς είναι αξιωματικώς μεγάλες σε σχέση με τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα συμβατικά μόρια. Στις αλυσίδες του πολυμερούς μπορούν να εμφανίζονται ιοντικές δυνάμεις ή δυνάμεις υδρογόνου λόγω της ύπαρξης διαφορετικών πλευρικών αλυσίδων στο ίδιο πολυμερές. Οι ισχυρές αυτές δυνάμεις προσδίδουν στο πολυμερές υψηλότερη αντοχή στον εφελκυσμό, καθώς και υψηλότερο σημείο κρυσταλλικής τήξης.

Οι διαμοριακές δυνάμεις στα πολυμερή μπορούν να επηρεαστούν από δίπολα που εμφανίζονται στα μονομερή. Πολυμερή που περιέχουν αμίδιο ή καρβονυλικές ομάδες μπορούν να εμφανίσουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ γειτονικών αλυσίδων: τα μερικώς θετικά φορτισμένα άτομα υδρογόνου με NH ομάδες μίας αλυσίδας έλκονται έντονα με τα μερικώς αρνητικά φορτισμένα άτομα οξυγόνου με C = O ομάδες. Αυτοί οι ισχυροί δεσμοί υδρογόνου, για παράδειγμα, οδηγούν σε υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό και επηρεάζουν έντονα το σημείο τήξεως των πολυμερών που περιέχουν

ουρεθάνη ή ουρία. Οι πολυεστέρες εμφανίζουν δεσμούς διπόλου-διπόλου μεταξύ των ατόμων οξυγόνου στις ομάδες C = O και τα άτομα υδρογόνου στις ομάδες HC. Οι δεσμοί διπόλου - δίπολου δεν είναι τόσο ισχυρή όσο οι δεσμοί υδρογόνου, έτσι π.χ. το σημείο τήξης ενός πολυεστέρα και οι δυνάμεις που εμφανίζονται είναι μικρές, αλλά εμφανίζουν μεγάλη ευελιξία.

Το αιθέριο, ωστόσο, δεν εμφανίζει μόνιμο δίπολο. Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων πολυαιθυλενίου προκύπτουν από ασθενές δυνάμεις van der Waals. Τα μόρια μπορούν να θεωρηθούν ότι περιβάλλονται από ένα νέφος αρνητικών ηλεκτρονίων. Καθώς δύο πολυμερικές αλυσίδες συγκλίνουν, τα ηλεκτρικά νέφη τους αλληλοαπωθούνται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στη μία πλευρά της πολυμερικής αλυσίδας, δημιουργώντας ένα ελαφρά θετικά φορτισμένο δίπολο στην πλευρά αυτή. Η φόρτιση αυτή είναι αρκετή ώστε να ελχθεί η επόμενη πολυμερική αλυσίδα. Παρόλο το ότι οι δυνάμεις Van der Waals είναι αρκετά αδύναμες, το πολυαιθυλένιο π.χ. εμφανίζει χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης σε σύγκριση με άλλα πολυμερή [3].

- Οπτικές ιδιότητες

Πολυμερή όπως το PMMA και το HEMMA:MMA χρησιμοποιούνται ως μήτρες στα χρωστικά λέιζερ στερεάς κατάστασης, γνωστά και ως πολυμερικά λέιζερ. Αυτά τα πολυμερή εμφανίζουν υψηλής ποιότητας επιφάνεια και είναι διαφανή ώστε οι ιδιότητες του λέιζερ να υποσκελίζονται από την χρωστική του λέιζερ, που χρησιμοποιείται για να μολυνθεί η πολυμερική μήτρα. Αυτού του είδους τα λέιζερ ανήκουν στα οργανικά λέιζερ, είναι γνωστό ότι εμφανίζουν πολύ μικρό μήκος ακτίνας και είναι πολύ χρήσιμα στην φασματοσκοπία και σε άλλες αναλυτικές μεθόδους. Μια σημαντική οπτική παράμετρος στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται

για αυτό τον σκοπό είναι η μεταβολή του δείκτη διάθλασης σε σχέση με την θερμοκρασία, γνωστή ως dn / dT . Για τα πολυμερή που αναφέρονται εδώ το (dn / dT) είναι της τάξης του 1.4×10^{-4} σε μονάδες K^{-1} στο εύρος $297 K \leq T \leq 337 K$.

Τα πολυμερή είτε φυσικής, είτε τεχνητής προέλευσης μορφοποιούνται με τους εξής τρόπους [7]:

- 1) Με θερμική τύπωση (η πλαστική ύλη είτε με την μορφή ελάσματος, είτε με την μορφή κόκκων ή σκόνης συμπιέζεται μέσα σε θερμαινόμενες μήτρες).
- 2) Με έγχυση (το πολυμερές σε μορφή τήγματος συμπιέζεται με έμβολο έτσι ώστε να καταλάβει όλη την κοιλότητα της μήτρας, κυρίως για θερμοπλαστικά).
- 3) Με εκβολή (επίσης για θερμοπλαστικά).
- 4) Με χύτευση (τηγμένο υλικό χύνεται εντός κατάλληλων τύπων και αφήνεται να ψυχθεί).
- 5) Με μηχανική κατεργασία.
- 6) Με διαδοχικές επαλείψεις του πλαστικού στην μήτρα με παρεμβολή κατάλληλου οπλισμού μέχρις ότου αποκτήσει το επιθυμητό πάχος.

1.4.2 Ταξινόμηση πολυμερών

Η ταξινόμηση των πολυμερών γίνεται με διάφορα και ποικίλα κριτήρια.

A. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας:

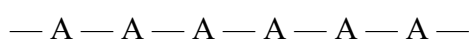
- **Γραμμικό (linear):** Τα μόρια του έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).

- **Διακλαδωμένο (branched):** Τα μόρια του έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις (που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς) και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου (συμπολυμερές αιθυλενίου- εξενίου).

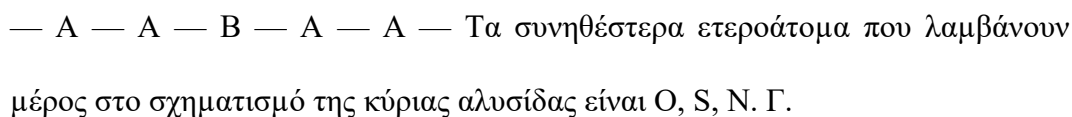
- **Δικτυωτό ή διασταυρούμενο (crosslinked) ή πλέγμα (network):** Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Ο όρος πλέγμα χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων.

B. Ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στη δομή της κύριας αλυσίδας, ταξινομούνται ως εξής:

- **Ομοαλυσωτά:** Η αλυσίδα τους αποτελείται από ένα είδος ατόμων, π.χ:



- **Ετεροαλυσωτά:** Η αλυσίδα τους αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων, π.χ:

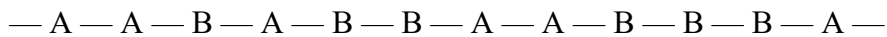


Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας ταξινομούνται σε :

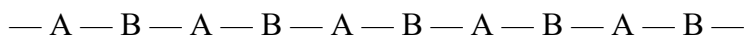
- **Ομοπολυμερή (homopolymers):** Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων, π.χ: $— A — A — A — A — A — A —$

- **Συμπολυμερή (copolymers):** Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων. Αν δύο μονομερή A και B πολυμεριστούν μαζί, τότε είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις στη δομή του προκύπτοντος συμπολυμερούς:

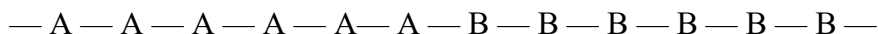
1. **Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer):** Η διάταξη των δομικών μονάδων του είναι τυχαία και τα ομοπολυμερή τμήματα του μικρά, π.χ:



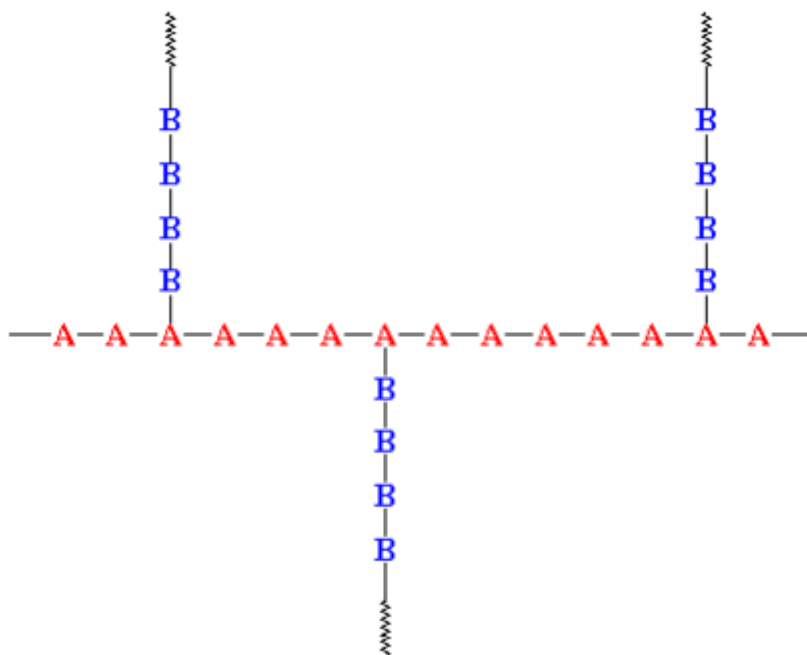
2. **Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer):** Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν κανονικά εναλλασσόμενη διάταξη, π.χ:



3. **Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer):** Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει μόριο που αποτελείται από “αδρά” ομοπολυμερή τμήματα, π.χ:



4. **Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (graft copolymer):** Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει έναν ομοπολυμερή κορμό, από τον οποίο αναπτύσσονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους, π.χ



C. Ανάλογα με την προέλευση και τη χημική σύσταση τους τα πολυμερή ταξινομούνται ως εξής:

- **Φυσικά:** Λαμβάνονται απευθείας από τη φύση (μαλλί, μετάξι)
- **Ημισυνθετικά:** Προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων (εβονίτης, νι-τροκυτταρίνη, rayon, cellofan). Διακρίνονται στις εξής ομάδες πολυμερών: Από κυτταρίνη (κελλουλόζη): νιτροκυτταρίνη, κολλωδιοβάμβακας, κελλουλοΐτης, οξικοί και ξανθογονικοί εστέρες της κυτταρίνης (οξική Rayon, Cellofan, κλπ.). Από πρωτεΐνες: από την καζεΐνη γάλακτος (lanital, Fibrolan, Agarac, γαλάλιθος), από την ζεΐνη αραβοσίτου (Vicara), από πρωτεΐνη σόγιας (Sikool), κλπ. Από παράγωγα σακχάρων: αλγινικές ίνες. Από φυσικό ελαστικό: εβονίτης, βερνίκια, κλπ. Από φυτικές ρητίνες: κολοφώνιο, ξηραινόμενα έλαια, κλπ.
- **Συνθετικά:** Τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση (PVC, Nylon 6 και 6.6, Teflon, κλπ.). Διακρίνονται σε: Μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα: Υδρογονάνθρακες (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, κλπ.), παράγωγα

υδρογονανθράκων (πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυτετραφθοροαιθυλένιο, κλπ.), πολυβινυλαιθέρες και παράγωγα οξέων (πολυακρυλικοί εστέρες, πολυακρυλονιτρίλιο, κλπ.). Μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους: Πολυαιθέρες (πολυαιθυλενοξειδίο, Araldites), πολυακετάλες (Derlin), πολυεστέρες (Diolen, Terylene, Dacron, Trevira, Mylar, κλπ.), πολυαμίδια (Νάυλον 6.6, Νάυλον 6, κλπ.), πολυουρεθάνες (Perlon U, Meltopren, Vulkollan, κλπ.), πολυπαράγωγα του ανθρακικού οξέος (Lexan, Mekrolon) και πολυσιλοξάνια (σιλικόνες).

D. Αν ληφθεί υπόψη η συμπεριφορά τους έναντι της θέρμανσης, τα πλαστικά διαιρούνται σε δύο σαφώς διακρινόμενες κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοστατικά ή θερμοσκληρυνόμενα [8, 9].

- **Θερμοπλαστικά (thermoplastics):** Είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσεως. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τήκονται, πλαστικοποιούνται και διαλύονται. Τα μόρια τους είναι γραμμικά και διακλαδωμένα.
- **Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets):** Είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στην θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται ελάχιστα από διαλύτες.

Ως μια τρίτη διαφορετική κατηγορία μπορούν να οριστούν τα ελαστομερή:

- **Ελαστομερή (elastomers)**

Είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, που όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν πλέγμα. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

Από τα παραπάνω στοιχεία γίνεται ευκόλως αντιληπτό γιατί τα θερμοπλαστικά είναι πολύ πιο διαδεδομένα και με μεγάλος εύρος εφαρμογών, έναντι των θερμοσκληρυνόμενων και των ελαστομερών.

Ε. Άλλος ένας πολύ χρήσιμος τρόπος ιεράρχησης των πολυμερών βάσει των εφαρμογών τους είναι ο χωρισμός τους στις παρακάτω τρεις κατηγορίες [3,9].

- **Πολυμερή μαζικής παραγωγής ή εμπορικά πλαστικά (commodityplastics):**

Είναι πλαστικά που παράγονται και χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες κι έχουν ευρεία γκάμα εφαρμογών όπως στα φιλμ της συσκευασίας, τα φωτογραφικά φιλμ, πλαστικούς κάδους απορριμμάτων, πλαστικά μπουκάλια, πλαστικές σακούλες και οικιακά σκεύη. Τα πολυμερή αυτά είθισται να είναι θερμοπλαστικά κι έχουν να επιδείξουν χαμηλό κόστος και περιορισμένες μηχανικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας των πλαστικών αποτελούν το πολυαιθυλένιο(PE), το πολυπροπυλένιο(PP), το πολυβινυλοχλωρίδιο(PVC), το πολυστυρένιο(PS) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο(PET).

- **Τεχνικά πολυμερή ή μηχανολογικά πλαστικά (engineeringplastics):**

Είναι πλαστικά τα οποία έχουν να επιδείξουν ιδιαίτερα αυξημένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών έναντι των εμπορικών πλαστικών.

Επίσης πωλούνται σε μικρότερες ποσότητες και η τιμές τους ανά μονάδα βάρους είναι σαφώς υψηλότερες. Παραταύτα χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα καθημερινής χρήσης. Στην κατηγορία αυτήν ανήκουν το συμπολυμερές ακριλονιτριλίου βουταδιενίου στυρενίου γνωστό ως ABS από το οποίο κατασκευάζονται οι προφυλακτήρες αλλά και τα ταμπλό των αυτοκινήτων, όπως και τα κομμάτια LEGO. Ακόμα τα πολυανθρακικά(PC) από τα οποία κατασκευάζονται τα κράνη των μοτοσυκλετών, τα πολυαμίδια(PA) τα οποία χρησιμοποιούνται στα χιονοπέδιλα και τις μπότες του σκι. Τα πλαστικά λοιπόν αυτής της κατηγορίας επιλέγονται για τις αυξημένες τους φυσικές ιδιότητες και στο σχεδιασμό προϊόντων καλούνται να αντικαταστήσουν τα παραδοσιακά μηχανολογικά υλικά όπως το ξύλο και το μέταλλο έναντι των οποίων υπερτερούν σε ότι αφορά την ευκολότερη μόρφωσή τους. Τέλος άλλες ιδιότητες που συναντώνται στα διάφορα τεχνικά πλαστικά είναι η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία, η ακαμψία, η μηχανική αντοχή, χημική σταθερότητα και η επιβράδυνση της καύσης.

- **Ειδικά πολυμερή ή πλαστικά ειδικών εφαρμογών (specialtyplastics):**

Είναι πλαστικά που χρησιμοποιούνται σε ειδικές εφαρμογές που απαιτούν πολύ αυξημένες ιδιότητες και τέτοια υλικά είναι το τεφλόν (PTFE) που βρίσκει εφαρμογές από τα αντικολλητικά τηγάνια μέχρι τις διατηρητικές σφαίρες, το πολυμεθακρικό μεθύλιο (PMMA) ευρέως γνωστό ως Plexiglas το οποίο λόγω της καλής του συμβατότητας με τους ανθρώπινους ιστούς χρησιμοποιείται ως βιοϋλικό για την κατασκευή φακών επαφής, σε οδοντιατρικά εμφυτεύματα και ακόμα χρησιμοποιείται στην κατασκευή ενυδρείων και διαφόρων προστατευτικών πινάκων αντί του εύθραυστου γυαλιού και το Kevlar που χρησιμοποιείται στα αλεξίσφαιρα γιλέκα, σε δομικά έργα, ως προστατευτικό εξωτερικό των οπτικών ινών κ.α. [3,9]

1.5 Βιβλιογραφία

- [1] JohnMcMurry, "ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ", Τόμος Ι, Π.Ε.Κρήτης, Ηράκλειο 2004.
- [2] "Πλαστικά" από την εγκυκλοπαίδεια ΗΛΙΟΣ Vol.18, p. 415,584 .
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Plastic>
- [4] Ι. Σιμιτζής, « Σημειώσεις για το μάθημα Υλικά» , μέρος Γ' , Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 2002
- [5] Π.Α. Ταραντίλη, "Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική των Πολυμερών", Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 2006 .
- [6] www.plasticresource.com
- [7] Α. Γ. Ανδρεόπουλος, "Επεξεργασία Πολυμερών και Σχεδιασμός Προϊόντων", Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 2005 .
- [8] Μ. Καμπούρης – Κ. Παπασπυρίδης, « Τεχνολογία Πολυμερών Δομή – Ιδιότητες Πολυμερών» , Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 1999 .
- [9] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Copyright © 2002 by John Willey & Sons, Inc., Article: Barrier plastics

2 Πολυαμίδια

2.1 Εισαγωγή

Τα πολυαμίδια αποτελούνται από μια βασική αλυσίδα η οποία απαρτίζεται από δομικές μονάδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με αμιδικές μονάδες $-\text{CONH}_2$ ή $-\text{CONH}-$. Στα πολυμερή από α -αμινοξέα, η ομάδα $-\text{CONH}-$ καλείται και πεπτιδικός δεσμός. Σύμφωνα με την χημική κατάταξη των μακρομοριακών ενώσεων διακρίνονται δυο τύποι πολυαμιδίων:

1. Τα πολυαμίδια των οποίων η βασική αλυσίδα του μακρομορίου αποτελείται από άτομα άνθρακα και οι αμιδικές ομάδες βρίσκονται σε παράπλευρες αλυσίδες.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιου τύπου ενώσεων αποτελούν:



2. Οι ενώσεις των οποίων η αμιδική ομάδα $-\text{CONH}-$ βρίσκεται στην βασική αλυσίδα του πολυμερούς. Στην κατηγορία αυτή ανήκει μια ευρεία τάξη πρωτεϊνών:

- Πολυακαπροαμίδιο ή πολυαμίδιο 6 (PA 6) : $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_x$
- Πολυεξαμεθυλενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο 6,6 (PA 6.6) :
 $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$
- Πολυεξαμεθυλενοσεβακαμίδιο ή πολυαμίδιο 6,10 (PA 6.10) :
 $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]_x$
- Πολυτετραμεθυλενοαδιπαμίδιο ή πολυαμίδιο 4,6 PA (4.6) :
 $[-\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-]_x$

- Πολυουρεθάνες (προϊόντα αντίδρασης δι-ισοκυανικών ενώσεων και διαμινών)
- Πολυαμίδια του ανθρακικού οξέος (προϊόντα αντίδρασης δι-ισοκυανικών ενώσεων και διαμινών), κτλ.

Τα πολυαμίδια του δευτέρου τύπου κατατάσσονται σε υποκατηγορίες με βάση την φύση της δομικής μονάδας του μακρομορίου, ανάλογα δηλαδή αν είναι αλειφατική, κορεσμένη, κορεσμένη με ετεροάτομα (π.χ. άτομα οξυγόνου, θείου, αζώτου), μη κορεσμένη, με αρωματικό δακτύλιο κλπ. Επιπλέον δημιουργούνται και υποκατηγορίες ανάλογα με την παρουσία υποκατάστατων, με την φύση και τον αριθμό τους. Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορεί να είναι αλκυλομάδες, άτομα αλογόνου, αλκοολικές ομάδες, εστερικές και αιθερικές ομάδες, αλδεϋδομάδες, καρβοξυλομάδες κλπ [1].

Η ονοματολογία των πολυαμιδίων χαρακτηρίζει τα διάφορα προϊόντα με ένα ή δύο αριθμούς, οι οποίοι αναφέρονται στα άτομα του άνθρακα της δομικής μονάδας ή των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στην δομή του πολυμερούς. Έτσι ο όρος πολυαμίδιο 66 χαρακτηρίζει ένα γραμμικό πολυαμίδιο το οποίο αποτελείται από δύο είδη δομικών ομάδων που κάθε μία από αυτές έχει 6 άτομα άνθρακα: ο πρώτος αριθμός αναφέρεται στα 6 άτομα άνθρακα της διαμίνης και ο δεύτερος στα 6 άτομα άνθρακα της δομικής μονάδας του διοξέος, από την αντίδραση των οποίων προκύπτει το συγκεκριμένο πολυαμίδιο. Η παραπάνω κατάταξη καθιστά δυνατή την έρευνα ενός πολύ μεγάλου αριθμού ενώσεων, που καλούνται πολυαμίδια, και την ταξινόμησή τους ανάλογα με την δομή τους

Η παρούσα εργασία εστιάζει στα πολυαμίδια της δεύτερης κατηγορίας και συγκεκριμένα στα γραμμικά πολυαμίδια, τα οποία είναι γνωστά με την εμπορική ονομασία νάϋλον (nylon). Τα νάϋλον είναι πολυμερή συμπύκνωσης αμινοξέων

(τύπου $-(AB)_n$) ή διαμινών και διβασικών οξέων (τύπου $-(AABB)_n-$), τα οποία περιέχουν επαναλαμβανόμενους αμιδικούς δεσμούς (-CONH-) στη γραμμική τους αλυσίδα και έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν ίνες των οποίων τα δομικά συστατικά είναι προσανατολισμένα κατά την κατεύθυνση του άξονα. Άλλα εμπορικά ονόματα των γραμμικών πολυαμιδίων με τις αντίστοιχες εταιρίες παραγωγής είναι οι εξής: Zytel™ (DuPont), Ultramid™(BASF), Torayaka™ (Toray), Durethan™(Bayer), Capron™(Alliedsignal) και Akylon™ (Akzo) [2.3].

2.2 Ιστορικά στοιχεία

Το νάυλον αποτελεί την εμπορική ονομασία των γραμμικών πολυαμιδίων , είναι αποτέλεσμα των ερευνών του Carothers το 1933 στα εργαστήρια της αμερικανικής εταιρίας DuPontE.I. deNemours με σκοπό την παραγωγή συνθετικών ινών. Στις Η.Π.Α. η βιομηχανική παραγωγή νάυλον και η επεξεργασία του για την παραγωγή ινών άρχισαν το 1938 από την εταιρία DuPont. Στα τέλη του 1939 στην Γερμανία , η εταιρία I.G. Farbenindustrie ξεκίνησε την εμπορική διάθεση προϊόντων γραμμικών πολυαμιδίων με την εμπορική ονομασία Perluran (PA6). Το 1940 επετεύχθη η πρώτη πραγματικά μεγάλη επιτυχία παραγωγής μορφοποιημένων προϊόντων νάυλον στηνκατασκευή γυναικείων καλτσών. Με την συμμετοχή το 1940 των Η.Π.Α. στον 1^ο Παγκόσμιο πόλεμο , το νάυλον χρησιμοποιήθηκε για την Παρασκευή πολεμικού υλικού, όπως αλεξίπτωτα και σχοινιά. Η παραγωγή προϊόντων γραμμικών πολυαμιδίων γνώρισε αλματώδη ανάπτυξη μετά το τέλος του πολέμου. Το 1941κατασκευάστηκαν τα πρώτα χυτά αντικείμενα από πολυαμιδικές ρητίνες ενώ στα τέλη του 1950 γενικεύτηκε και συστηματοποιήθηκε η παραγωγή τους [4].

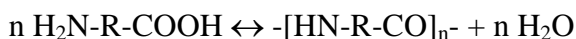
2.3 Αντιδράσεις σύνθεσης πολυαμιδίων

Βάσει της θεωρίας του Flory, οι αντιδράσεις πολυμερισμού έχουν διαχωριστεί σε δύο ομάδες: αντιδράσεις πολυμερισμού συμπύκνωσης και αντιδράσεις πολυμερισμού

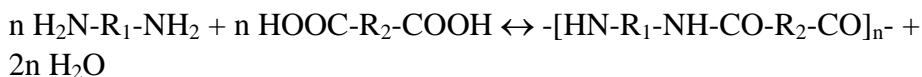
προσθήκης. Κατά την αντίδραση πολυμερισμού συμπύκνωσης, αντιδρούν ζεύγη δραστικών ομάδων με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός νέου είδους σύνδεσης, το οποίο δεν υφίσταται στα αντιδρώντα σώματα (μονομερή). Στην αντίδραση πολυμερισμού προσθήκης ανοίγει ένας δεσμός του αντιδρώντος σώματος (μονομερούς), είτε είναι γραμμική είτε κυκλική ένωση, και δημιουργείται ένα ομοίου δεσμού με έτερα αντιδρώντα σώματα (μονομερή), χωρίς το σχηματισμό παραπροϊόντων. Ο διαχωρισμός των αντιδράσεων, που γίνεται με βάση τον μηχανισμό και την κινητική, περιλαμβάνει τις αντιδράσεις σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού.

Ως αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις που οδεύουν κατά βαθμίδες, με ένα είδος διαμοριακής συμπύκνωσης μεταξύ δραστικών ομάδων, με ταυτόχρονη απόσπαση συνήθως ενός μικρού μορίου. Τα πολυαμίδια παράγονται μέσω αντιδράσεων σταδιακού μηχανισμού και εναλλακτικές πορείες παρασκευής πολυαμιδίων διατυπώνονται στον Πίνακα 2.1, με επικρατέστερες πορείες τις αντιδράσεις β και ε.

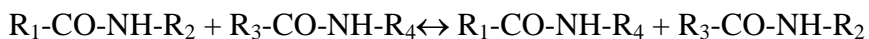
α. Συμπύκνωση αμινοξέος:



β. Συμπύκνωση διβασικού οξέος με διαμίνη:

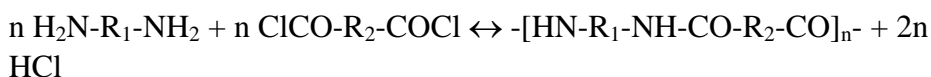


γ. Αντιδράσεις ανταλλαγής:

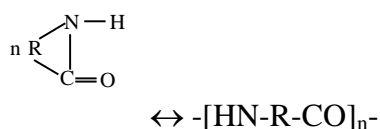


Όπου $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ πολυαμιδικές αλυσίδες

δ. Αντίδραση χλωριδίου διβασικού οξέος με διαμίνη:



ε. Πολυμερισμός κυκλικής λακτάμης:



Πίνακας 2.1: Αντιδράσεις σύνθεσης πολυαμιδίων

Η αντίδραση μεταξύ διαμίνης και διβασικού οξέος έχει μελετηθεί σε φάση τήγματος, διαλύματος και σε στερεά κατάσταση. Εφαρμόζεται εμπορικά για την παρασκευή του PA66. Για να εξασφαλισθεί η ακρίβεια των απαιτούμενων στοιχειομετρικών αναλογιών, παρασκευάζεται αρχικά το άλας του πολυαμιδίου (Αντίδραση 1) και στην συνέχεια η πορεία πολυαμιδοποίησης περιλαμβάνει τις ισορροπίες 2 έως 5:

$\text{NH}_2 + \text{HOOC} \rightarrow -\text{NH}_3^+ + ^-\text{OOC}-$	(Αντίδραση 1)
$-\text{NH}_3^+ + ^-\text{OOC}- \leftrightarrow -\text{CONH}- + \text{H}_2\text{O}$	(Αντίδραση 2)
$-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow -\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	(Αντίδραση 3)
$-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow -\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	(Αντίδραση 4)
$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	(Αντίδραση 5)
$-\text{COOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow -\text{COOH}_2^+$	(Αντίδραση 6)
$\text{COOH}_2^+ + \text{H}_2\text{N}- \leftrightarrow -\text{CONH}- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	(Αντίδραση 7)

Πίνακας 2.2 : Σύνθεση PA66

Με βάση την αντίδραση 2 το άλας μετασχηματίζεται σε πολυαμίδιο. Στις αντιδράσεις 3 και 4 πραγματοποιείται μεταφορά πρωτονίων από το νερό στις δραστικές ομάδες. Οι αντιδράσεις 6 και 7 περιγράφουν το μηχανισμό που προτείνεται με παρουσία όξινου καταλύτη. Η πορεία της πολυαμιδοποίησης επηρεάζεται από το pH και την ποσότητα ύδατος στο αντιδρόν σύστημα, καθώς και από τις διακυμάνσεις στην διηλεκτρικότητα του μίγματος, οι οποίες επιδρούν στις συγκεντρώσεις των δραστικών ομάδων.

Εξίσου σημαντική είναι και η αντίδραση υδρολυτικού πολυμερισμού των λακταμών, όπου από κινητικής άποψης ανήκει στον σταδιακό πολυμερισμό, ενώ ο μηχανισμός της αντίδρασης μοιάζει με τον αλυσωτό. Ο υδρολυτικός πολυμερισμός εφαρμόζεται βιομηχανικά για την σύνθεση του PA6 και ο αντίστοιχος μηχανισμός χαρακτηρίζεται από τρεις βασικές αντιδράσεις ισορροπίας: την υδρόλυση ή σχάση του δακτυλίου, την συμπύκνωση και την προσθήκη [5].

2.4 Δομή και ιδιότητες πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια είναι μηχανολογικά θερμοπλαστικά (engineeringthermoplastics) και παρουσιάζουν ευρύτατο πεδίο εφαρμογών τόσο στην σύνθεση ινών όσο και στην κατασκευή χυτών προϊόντων. Σημαντικά πλεονεκτήματά τους είναι το χαμηλό κόστος, η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών και των ενδιάμεσων τους και οι ικανοποιητικές φυσικές και χημικές ιδιότητες τους.

Η πολική φύση του αμιδικού δεσμού N-C, οδηγεί σε ισχυρή έλξη μεταξύ των μακρομορίων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ του αμιδικού υδρογόνου και του οξυγόνου του καρβονυλίου. Οι δεσμοί υδρογόνου τείνουν να φέρουν τις πολυμερικές αλυσίδες σε παράλληλη μεταξύ τους διάταξη. Στην περίπτωση του PA 66, οι μακροαλυσίδες συγκρατούνται σε απόσταση $2,8 \cdot 10^{-10}$

¹⁰m μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν αυξημένη κρυσταλλικότητα, υψηλή θερμική αντοχή, ακαμψία, σκληρότητα, χαμηλή διαπερατότητα από ατμούς και αέρια και την ημιδιαφάνεια. Αναφορικά με τις χημικές ιδιότητες, η πολική φύση του αμιδικού δεσμού καθιστά το πολυαμίδιο 6 ευαίσθητο σε οξέων, αλκαλίων, ύδατος αμινών κ.τ.λ. Αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων είναι ο αποπολυμερισμός του πολιαμιδικού μακρομορίου [9].

2.4.1 Φυσικές ιδιότητες πολυαμιδίων

- Μέσο μοριακό βάρος

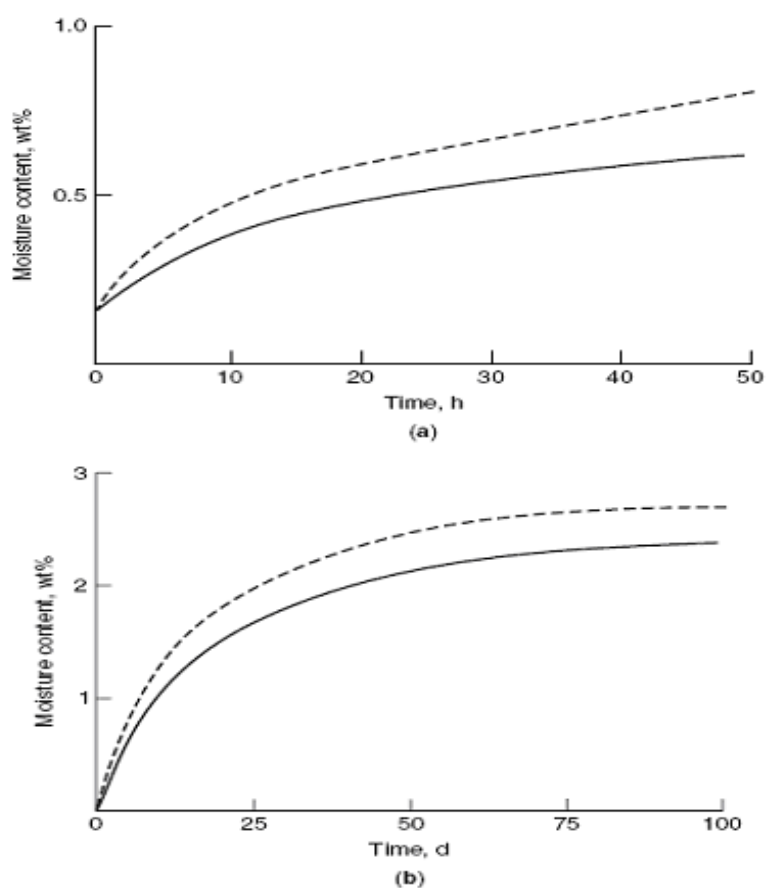
Το μοριακό βάρος επηρεάζει το ιξώδες, την επεξεργασιμότητα του πολυμερούς καθώς και τις μηχανικές του ιδιότητες, όπως είναι η αντοχή στην κρούση και τον εφελκυσμό.

Τα πολυμερή, στην πιο καθαρή μορφή τους, είναι μίγματα μορίων διαφορετικού μοριακού βάρους και αυτή η ανομοιομορφία μεγέθους οφείλεται στην διεργασία του πολυμερισμού. Για τον λόγο αυτό, το μοριακό βάρος του πολυμερούς έχει στατιστική έννοια και εκφράζεται με διάφορα μέσα μοριακά βάρη [6].

- Υγροσκοπικότητα πολυαμιδίων

Μια χαρακτηριστική ιδιότητα των πολυαμιδίων είναι η δυνατότητα να απορροφούν σημαντικά ποσά υγρασίας. Την ιδιότητα αυτή προσδίδουν οι πολικές αμιδικές ομάδες γύρω από τις οποίες τα μόρια του νερού μπορούν να συντονιστούν. Η απορρόφηση του νερού είναι εντοπισμένη στις άμορφες περιοχές του πολυμερούς όπου και δρα ως πλαστικοποιητής μπαίνοντας ανάμεσα στις αλυσίδες και διακόπτοντας τους δεσμούς υδρογόνου. Έτσι το πολυμερές γίνεται πιο εύκαμπτο και με μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση. Επίσης παρατηρείται και ελάττωση του σημείου υαλώδους μετάπτωσης T_g .

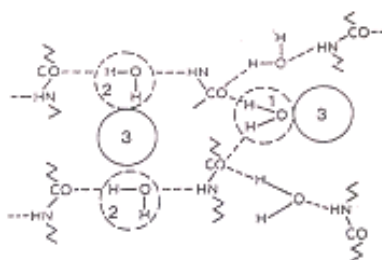
Η απορρόφηση της υγρασίας μειώνεται με αύξηση του μεγέθους της αλειφατικής αλυσίδας, όπως δηλαδή συμβαίνει και με το σημείο τήξεως. Επίσης ανταγωνιστικά ως προς την απορρόφηση αυτή λειτουργούν οι δεσμοί υδρογόνου των κρυσταλλικών περιοχών και για το λόγο αυτό τα πολυαμίδια με υψηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας έχουν χαμηλότερη ποσοστό απορρόφησης υγρασίας. Το νάιλον-6 επί παραδείγματι απορροφά μεγαλύτερο ποσοστό νερού σε σχέση με το νάιλον-66 λόγω της χαμηλότερης κρυσταλλικότητας του. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα και στο παρακάτω σχήμα :



Σχήμα 2.1: Ποσοστό απορρόφησης υγρασίας για το PA66(-) και το PA6(-) σε περιβάλλον 50% RH και 23°C για (a) 0-48 ώρες (b) 0-100 μέρες [7].

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων υποβαθμίζονται σε κάποιο βαθμό με την απορρόφηση ύδατος, γεγονός που μπορεί να αντιμετωπιστεί με ξήρανση. Η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος επηρεάζει τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, καθώς όσο η απορρόφηση του ύδατος αυξάνει οι μονωτικές τους ιδιότητες χάνονται. Η έντονη υγροσκοπικότητα που παρουσιάζουν τα πολυαμίδια, οφείλεται στην πολικότητα του αμιδικού δεσμού και συγκεκριμένα η υγροσκοπικότητα αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών.

Οι Lebedevaetal. παρουσίασαν μια μελέτη για τον μηχανισμό ρόφησης του ύδατος στο PA 6, ο οποίος παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 2.2. Δύο γειτονικές ομάδες σχηματίζουν ένα κέντρο "ρόφησης", το οποίο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μπορεί να πληρωθεί από μέχρι τρία (3) μόρια ύδατος. Ένα μόριο ύδατος συνδέεται με δεσμούς υδρογόνου με δύο καρβονύλια γειτονικών μακροαλυσίδων και το νερό αυτό αποτελεί το "στενά συνδεδεμένο ύδωρ" (firmlyboundwater) (Σχήμα 2.2, 1). Από την άλλη πλευρά, δύο ακόμη μόρια ύδατος περιλαμβάνονται στην δομή, μεταξύ δεσμών υδρογόνου (θραύση των υπαρχόντων και σχηματισμός νέων) μεταξύ οξυγόνου και καρβονυλίων του αμιδικού υδρογόνου. Το ύδωρ αυτό κατατάσσεται στην περίπτωση του "χαλαρά συνδεδεμένου ύδατος" (looselyboundwater) (Σχήμα 2.2, 2) [5].



Σχήμα 2.2 Προτεινόμενο πρότυπο ρόφησης ύδατος για το PA 6 [5]

1. "στενά συνδεδεμένο ύδωρ", 2: "χαλαρά συνδεδεμένο ύδωρ", 3. θέσεις για τριχωειδή συμπύκνωση ύδατος

- Διαλυτότητα πολυαμιδίων

Η διάλυση των περισσοτέρων πολυμερών περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το πολυμερές απορροφά τον διαλύτη και διογκώνεται (δημιουργία πήγματος). Η διόγκωση αυτή πραγματοποιείται από όλα τα άμορφα γραμμικά, διακλαδωμένα ή ελαφρώς διασταυρωμένα πολυαμίδια, άσχετα με το αν στην συνέχεια διαλυθούν εντελώς ή όχι. Σε δεύτερο στάδιο, το διογκωμένο πολυμερές μεταβάλλεται βαθμιαία σε διάλυμα. Η πορεία που ακολουθείται προβλέπει επιφανειακή απόσταση μορίων από το πήγμα και μεταφορά τους στη φάση του διαλύτη. Το δεύτερο αυτό στάδιο δεν πραγματοποιείται στα πολυμερή πλέγματος και από ορισμένα ημικρυσταλλικά. Η τάση για διάλυση εννοείται, όταν υπάρχει χημική ή δομική ομοιότητα μεταξύ διαλύτη και διαλυμένης ουσίας, καθώς και αν δημιουργούνται ελκτικές δυνάμεις ανάμεσα στα δύο αυτά διαφορετικά μόρια [6,8].

Τα πολυαμίδια διαλύονται σε ισχυρούς πολικούς διαλύτες, όπως τα οξέα σε κανονικές συνθήκες (θειικό, υδροχλωρικό, νιτρικό, μυρμηκικό, οξικό, μονοχλωροξικό και τριχλωροξικό), οι φαινόλες (φαινόλη, κρεζόλη, θυμόλη), οι χλωριομένες ακεταλδεΐδες, τα πυκνά διαλύματα χλωριούχου ασβεστίου σε αλκοόλες και τα αμίδια (φορμαμίδιο, ακεταμίδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο). Στους ασθενέστερους διαλύτες εν θερμώ περιλαμβάνονται ορισμένες αλκοόλες, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.3 για το nylon 66. Όταν ένα αλκοολικό διάλυμα πολυαμιδίου ψυχθεί, το πολυαμίδιο συνήθως καθιζάνει με την μορφή ενός λεπτόκοκκου στερεού.

Διαλύτης	Θερμοκρασία διάλυσης °C
Αιθνελογλυκόλη	162
Προπυνελογλυκόλη	158
1,3-βουτυλενογλυκόλη	162
1,5-Πενταμεθυλενογλυκόλη	176

Πίνακας 2.3 Θερμοκρασίες διάλυσης του nylon 66 σε αλκοόλες [1].

Η διαλυτότητα των πολυαμιδίων στους συνήθεις διαλύτες αυξάνει με την μείωση του ποσοστού των μεθυλομάδων ή με την παρουσία ατόμων υδρογόνου στην πολυαμιδική αλυσίδα, ενώ αντίθετα μεγάλος αριθμός μεθυλομάδων ευνοεί την διαλυτότητα στους υδρογονάνθρακες [1].

- Θερμικές ιδιότητες πολυαμιδίων

Το σημείο τήξης T_m (°K) ενός πολυμερούς ορίζεται ως ο λόγος της ενθαλπίας (ΔH_u) προς την εντροπία τήξης (ΔS_u), όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση:

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u} \quad (2.1)$$

Η ενθαλπία αποτελεί το μέτρο των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των αλυσίδων. Το σημείο τήξης ενός πολυμερούς επηρεάζεται σε ένα βαθμό από τον τύπο του πολικού δεσμού που φέρει το πολυμερές. Στα πολυαμίδια ο αμιδικός δεσμός CO-NH, έχει χαρακτήρα διπλού δεσμού. Έχει υπολογιστεί ότι για την περιστροφή του δεσμού C-N το ενεργειακό φράγμα στα πολυαμίδια είναι 15 kcal και άνω. Έτσι ο περιορισμός στην περιστροφή (χαμηλό ΔS) και οι ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις λόγω του

υδρογόνου (ΔΗ), εξηγούν τα υψηλά σημεία τήξης των πολυαμιδίων σε σχέση π.χ. με τους πολυεστέρες ή τις πολυουρεθάνες.

Η διαμόρφωση του σημείου τήξης ανάλογα με την φύση του πολυαμιδίου καθορίζεται και από διάφορες παραμέτρους δομής, όπως είναι η συγκέντρωση των αμιδικών δεσμών και η ύπαρξη πλευρικών υποκαταστατών. Πιο συγκεκριμένα, το σημείο τήξης αυξάνει με αύξηση της συγκέντρωσης των αμιδικών δεσμών, που σχετίζεται με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα στη δομική μονάδα. Έτσι έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυαμίδια με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα έχουν υψηλότερο σημείο τήξης από τα αντίστοιχα με περιττό. Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή υποκαταστατών στην κύρια αλυσίδα του πολυαμιδίου προκαλεί διαταραχή στο κρυσταλλικό πλέγμα, απομακρύνοντας τις αλυσίδες μεταξύ τους και αποδυναμώνοντας τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των πολικών ομάδων. Όταν στο PA 66, εισάγεται υποκαταστάτης σε άτομο άνθρακα του διβασικού οξέος, το σημείο τήξης του πολυαμιδίου μειώνεται με αύξηση του μεγέθους του υδρογονάνθρακα, ενώ η απορρόφηση υγρασίας αυξάνεται. Έτσι, η επίδραση μιας μεθυλομάδας είναι ασθενέστερη από την επίδραση μιας αιθυλομάδας ή μεγαλύτερων ομάδων. Επιπλέον, είναι λογικό ότι όσο απομακρύνεται ο υποκαταστάτης από την πολική ομάδα τόσο λιγότερο επηρεάζει τις φυσικές ιδιότητες του πολυαμιδίου. Από την άλλη πλευρά, η εισαγωγή δακτυλίου στην πολυαμιδική αλυσίδα, οδηγεί σε μείωση της ευκαμψίας του μακρομορίου, σε μείωση της διαλυτότητας και την απορρόφηση υγρασίας, καθώς και σε αύξηση του σημείου τήξης του πολυμερούς

- Κρυσταλλικότητα πολυαμιδίων

Τα γραμμικά πολυαμίδια παρουσιάζουν υψηλή κρυσταλλικότητα, η οποία σχετίζεται με τις καλές μηχανικές τους ιδιότητες. Η τάση θραύσης, το σημείο διαρροής, το

μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα αυξάνονται, αυξανόμενης της κρυσταλλικότητας. Αντίθετα, η απορρόφηση υγρασίας και η αντοχή στην κρούση μειώνονται ελάχιστα με αύξηση της κρυσταλλικότητας. Η μέγιστη κρυσταλλικότητα που παρουσιάζουν τα γραμμικά πολυαμίδια φθάνει μέχρι 40-50% και παρουσιάζεται στα PA 66, 610 και 6 των οποίων οι δομές επιτρέπουν καλή ευθυγράμμιση των μακροαλυσίδων και υψηλό βαθμό ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου στο επίπεδο των μακρομορίων [5]. Η παρουσία της πολικής αμιδικής ομάδας, επιτρέπει τη δημιουργία δεσμών υδρογόνου με τις καρβονυλικές ομάδες σε παρακείμενα τμήματα της πολυαμιδικής αλυσίδας. Στο PA66 και στο PA6 δημιουργείται μεγάλος αριθμός δεσμών υδρογόνου με αποτέλεσμα να αυξάνεται η κρυσταλλική δομή στην περιοχή αυτή. Αυτά τα πολυαμίδια είναι ημικρυσταλλικά υλικά και μπορούν να θεωρηθούν ως συνδυασμός προσανατολισμένων κρυσταλλικών περιοχών και άμορφων περιοχών με τυχαίο προσανατολισμό που περιέχουν πολύ μικρότερο αριθμό δεσμών υδρογόνου. Αυτός ο ημικρυσταλλικός χαρακτήρας προσδίδει την καλή ισορροπία μεταξύ των ιδιοτήτων του υλικού. Οι κρυσταλλικές περιοχές συμβάλλουν στη σκληρότητα, την ακαμψία, την αντοχή στον ερπυσμό, τη χημική και θερμική σταθερότητα και τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Από την άλλη μεριά οι άμορφες περιοχές συμβάλλουν στην καλή αντοχή σε κρούση και στη μεγάλη δυνατότητα επιμήκυνσης.

Η κρυσταλλική φάση του νάιλον-6 αποτελείται από α και γ κρυστάλλους οι οποίοι χαρακτηρίζονται από καλοσηματισμένα κρυσταλλικά φυλλίδια λόγω των δεσμών υδρογόνου που μπορούν να σχηματιστούν μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς. Η α φάση των κρυστάλλων είναι θερμοδυναμικά πιο ευσταθείς ενώ η γ φάση είναι αυτή που ευνοείται κινητικά ως αποτέλεσμα η α φάση είναι η συχνότερη μορφή

κρυστάλλου σε νάιλον-6 που έχει παραχθεί μέσω αργής ψύξης ή μέσω διαλύματος ενώ η γ ευνοείται από τη γρήγορη ψύξη [4].

		Μήκος, nm			Γωνία, °			
Πολυαμίδιο	Κρυσταλλικό σύστημα	a	b	c	α	β	γ	Z*
PA66	α - τρικλινικός	0,49	0,54	1,72	48,5	77	63,5	1
PA6	α -μονοκλινικός	0,956	0,801	1,724	90	90	67,5	8
	γ -μονοκλινικός	0,914	0,484	1,668	90	90	121	4
PA612	α -τρικλινικός	0,495	0,54	2,24	49	76,5	63,5	1
PA12	α -μονοκλινικός	0,479	3,19	0,958	90	120	90	4

Πίνακας 2.4 : Είδη κρυσταλλικών δομών για τα PA

Συνοψίζοντας στον Πίνακα 2.5 παρουσιάζονται ενδεικτικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των PA

Ιδιότητες	PA-6,6	PA-6	PA-11	PA-12	PA-6,9	PA-6,12
Αριθμός καταχώρησης CAS	[32131-17-2]	[25038-54-4]	[25035-04-5]	[24937-16-4]	[28757-63-3]	[24936-74-1]
Πυκνότητα (specific gravity)	1,14	1,13	1,04	1,02	1,09	1,07
Απορρόφηση νερού, wt% 24h	1,2	1,6	0,3	0,25	0,5	0,25
Ισορροπία σε 50% RH	2,5	2,7	0,8	0,7	1,8	1,4
Κορεσμός	8,5	9,5	1,9	1,5	4,5	3
Σημεία τήξης, °C	255	215	194	179	205	212
Τάση εφελκυσμού, Mpa	83	81	55	55	55	61
Επιμήκυνση στη θραύση, %	60-90	50-150	200	200	125	150
Συντελεστής κάμψης, Mpa	2800	2800	1200	1100	2000	2000
Izod impact strength, Mpa	53-63	55-65	40-68	95	58	53

Σκληρότητα Rockwell,σε κλίμακα R	121	119	108	107	111	114
Θερμοκρασία εκτροπής υπό φορτίο, οC						
• στα 0,5 Mpa	235	185	150	150	150	180
• στα 1,8 Mpa	90	75	55	55	55	90
Διηλεκτρική δύναμη, kV/mm						
Μικρή περίοδος	24	17	16,7	18	24	16
Βήμα Βήμα	11	15		16	20	
Διηλεκτρική σταθερά						
Στα 60 Hz	4	3,8	3,7	4,2	3,7	4
Στα 103 Hz	3,9	3,7	3,7	3,8	3,6	4
Στα 106 HZ	3,6	3,4	3,1	3,1	3,3	3,5
	Αδιπικό οξύ	Καπρολακτάμη	11-αμινο δεκανοϊκό οξύ	Δωδεκανολ ακτάμη	Αζελεϊκ ό οξύ	Δεκαμεθυλενο δυϊκό οξύ

Πίνακας 2.5: Ιδιότητες πολυαμιδίων

- Ηλεκτρικές ιδιότητες

Ο συνδυασμός των μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των πολυαμιδίων επιτρέπει την συχνή χρήση τους σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Αποτελούν αρκετά καλούς μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος σε και χαμηλές θερμοκρασίες και υγρασίες και είναι γενικά κατάλληλα για εφαρμογές χαμηλών συχνοτήτων και μέτριων τάσεων. Ο σχετικά υψηλός παράγων απόσβεσής τους δημιουργεί προβλήματα υπό συνθήκες υψηλής ηλεκτρικής καταπόνησης, ειδικά όταν είναι υγρά, λόγω πιθανής υπερθέρμανσης. Τα ξηρά πολυαμίδια έχουν ειδική αντίσταση 10^{14} - 10^{15} Ω cm, η οποία όμως μειώνεται με αύξηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Η διηλεκτρική σταθερά επιδεικνύει μεγάλη αύξηση με την υγρασία και τη θερμοκρασία. Για υγρά νάιλον όμως, η τιμή της σταθεράς ελαττώνεται, αυξανόμενης της συχνότητας αφού τα μόρια του νερού έχουν χαμηλότερη απόκριση σε υψηλότερες συχνότητες. Τα

νάιλον παρουσιάζουν επίσης εξαιρετικές αντιστάσεις τόξου και ευθυγράμμισης. Η παρουσία προσθέτων όπως επιβραδυντών καύσης, συχνά μειώνουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες λόγω της παρουσίας ιοντικών ειδών [7].

- Ευφλεκτότητα

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η ευφλεκτότητα των διαφόρων πολυαμιδίων με βάση εργαστηριακές δοκιμές. Τα περισσότερα πολυαμίδια κατατάσσονται στην κατηγορία V-2 από τη δοκιμή του εργαστηρίου Underwriters UL-94, που σημαίνει ότι είναι αυτοσβενδύμενα υπό τις συνθήκες της δοκιμής αυτής σε συγκεκριμένη χρονική κλίμακα. Η περιεκτικότητα σε ενίσχυση όπως ίνες γυαλιού μετατρέπει τη συμπεριφορά τους σε HB, κατά την οποία το δείγμα συνεχίζει να φλέγεται αφού το ενισχυτικό μέσο συγκρατεί το υλικό, εμποδίζοντας έτσι τη διαρροή θερμότητας. Με προσθήκη αντιπυρικών πρόσθετων μπορούν να ικανοποιήσουν τη δοκιμή UL-94 για την κατηγορία V-0, ακόμα και για υλικά που περιέχουν ίνες γυαλιού [10].

- Μηχανικές ιδιότητες

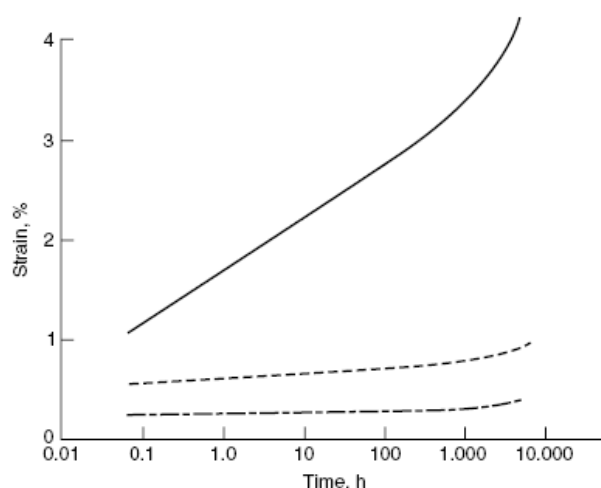
Σαν αποτέλεσμα της κρυσταλλικότητας και της ανθεκτικότητας που οφείλεται στις άμορφες περιοχές τα εμπορικά πολυαμίδια έχουν ημικρυσταλλική δομή και παρουσιάζουν σημαντικές αντοχές σε μηχανικές καταπονήσεις (σε έκταση, κάμψη, συμπίεση και διάτμηση). Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυαμιδίων επηρεάζονται από τον τύπο του πολυαμιδίου, το μοριακό βάρος, την περιεχόμενη υγρασία, την θερμοκρασία και την παρουσία προσθέτων. Η αντοχή τους και η ακαμψία αυξάνονται με αύξηση της πυκνότητας των αμιδικών ομάδων και της κρυσταλλικότητας σε αλειφατικά πολυαμίδια. Αντιθέτως η επιμήκυνση και η αντοχή κατά την κρούση μειώνονται. Τα πολυαμίδια που περιέχουν αρωματικά μονομερή τείνουν να έχουν αυξανόμενη ακαμψία και τάση λόγω μεγαλύτερης ακαμψίας των αλυσίδων. Η αύξηση του μοριακού βάρους προκαλεί αύξηση στην αντοχή κατά την κρούση χωρίς

όμως να υπάρχει συγκεκριμένη επίδραση στην τάση επιμήκυνσης. Η περιεκτικότητα σε υγρασία επηρεάζει τις ιδιότητες του νάιλον-6 και του νάιλον-66. Με αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας, μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) με αποτέλεσμα να μειώνεται και η τάση επιμήκυνσης. Παρόλα αυτά μερικά πολυαμίδια, με υψηλή T_g , όπως αυτά που περιέχουν αρωματικά μονομερή, έχουν μικρές αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες όσο η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παραμένει πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου.

Η αντοχή των πολυαμιδίων στην κρούση μειώνεται σημαντικά, όταν το υλικό εμφανίζει αστοχία. Η ευαισθησία στις ρωγμές που παρουσιάζουν τα πολυαμίδια μπορούν να μειωθεί με την προσθήκη των κατάλληλων βελτιωτικών και προσθέτων. Ορισμένες ιδιότητες όπως η ακαμψία και η αντοχή μπορούν να αυξηθούν με την προσθήκη ενισχυτικών μέσων στην μήτρα του πολυμερούς, όπως είναι το γυαλί και οι ίνες άνθρακα. Αυτά τα υλικά διατηρούν την μηχανική τους ακεραιότητα κάτω από υψηλό φορτίο σχεδόν μέχρι το σημείο τήξης του πολυαμιδίου. Οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν με χρήση πλαστικοποιητών, οι οποίοι έχουν παρόμοια επίδραση με αυτή του νερού στο σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου στις άμορφες περιοχές, με αποτέλεσμα την αύξηση της ολκιμότητας, της ευκαμψίας και της αντοχής σε κρούση.

Η επίδραση της μηχανικής καταπόνησης στα πολυαμίδια είναι ευθέως ανάλογη του χρόνου που υφίσταται μηχανική καταπόνηση το υλικό. Η πίεση σε ένα αντικείμενο (molding) το οποίο βρίσκεται κάτω από την επίδραση ενός φορτίου, αυξάνει με τον χρόνο (ερπυσμός). Ισοδύναμα το φορτίο ή η πίεση που απαιτείται για να επιτευχθεί μόνιμη παραμόρφωση αποδυναμώνεται με το χρόνο (stressrelaxation). Η ενίσχυση με ίνες γυαλιού βελτιώνει την απόδοση του ερπυσμού.

Τα πολυαμίδια εμφανίζουν ένα σχετικό πλεονέκτημα στην αντίσταση στην εκτριβή και ο συντελεστής τριβής. Αυτές οι ιδιότητες κάνουν τα πολυμερή κατάλληλα για χρήση στα ρουλεμάν και στα κιβώτια των ταχυτήτων των αυτοκινήτων [7,10].



Σχήμα 2.3: Τάση ερπυσμού για το νάιλον-6,6 σε 50% RH και 150MPa, ενισχυμένο με 15% κ.β ίνες γυαλιού

2.4.2 Χημικές ιδιότητες πολυαμιδίων

- Οι δυνατότητες αντίδρασης των πολυαμιδίων περιγράφουν τις χημικές τους ιδιότητες. Τα πολυαμίδια προσφέρονται για τρεις βασικούς τύπους αντιδράσεως:

A) αντιδράσεις του αμιδικού δεσμού, με αποτέλεσμα τον αποπολυμερισμό του μακρομορίου (οξείδωση, αμινόλυση, αλκοόλυση),

B) αντιδράσεις υποκατάστασης του αμιδικού υδρογόνου με ταυτόχρονη ανάπτυξη πλέγματος διασταυρούμενων αλυσίδων (αντιδράσεις με αιθυλενοξείδιο και φορμαλδεΰδη),

Γ) αντιδράσεις οξείδωσης, που οδηγούν σε αποσύνθεση της πολυαμιδικής δομής.

Όλα τα πολυαμίδια είναι ευάλωτα στην οξείδωση. Αυτό περιλαμβάνει τον αρχικό

σχηματισμό μιας ελεύθερης ρίζας στον α-άνθρακα της αμιδικής ομάδας, που αντιδρά και σχηματίζει μια ρίζα υπεροξειδίου, το σχηματισμό της οποίας έπονται αντιδράσεις "ψαλιδίσματος" των αλυσίδων και κιτρίνισμα. Μόλις το λιωμένο πολυαμίδιο εκτεθεί στον αέρα αρχίζει να αποχρωματίζεται και να οξειδώνεται μέχρι να ψυχθεί κάτω από τους 60°C. Για την αποφυγή λοιπόν της υποβάθμισης των υλικών αυτών θα πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση στον αέρα και ειδικά σε υψηλή θερμοκρασία. Επίσης μπορεί να γίνει και χρήση υλικών που περιέχουν πρόσθετους σταθεροποιητές.

- Πολυσυμπκνωση και υδρόλυση

Ο πολυμερισμός του νάιλον είναι αντιστρεπτή διεργασία και το υλικό μπορεί είτε να υδρολυθεί είτε να πολυμεριστεί περαιτέρω, ανάλογα με τις συνθήκες. Στο τήγμα το υλικό βρίσκεται σε μια δυναμική κατάσταση και μόνο συγκεκριμένη αναλογία φορτίου υγρασίας μπορεί να κάνει το ρυθμό της υδρόλυσης, ίσο με το ρυθμό του πολυμερισμού. Αυτό το ισοζύγιο της υγρασίας εξαρτάται από το πολυμερές, τη θερμοκρασία, το μοριακό βάρος. Κάτω από την αναλογία αυξάνεται το ιξώδες του τήγματος αφού αυτό πολυμερίζεται. Πάνω από αυτήν την αναλογία συμβαίνει η υδρόλυση και παρατηρείται ελάττωση του ιξώδους και του μοριακού βάρους. Για το νάιλον-66 αυτή η αναλογία είναι κοντά στο 0,15%. Τα νάιλον πολυμερίζονται και σε στερεά κατάσταση, θερμαινόμενα σε θερμοκρασία αρκετά πάνω από τους 100°C απουσία υγρασίας. Αυτό το ισοζύγιο της υγρασίας δείχνει πως τα πολυαμίδια μπορούν να υδρολυθούν, όταν μέρη τους εκτίθενται σε υγρά περιβάλλοντα επί μακρά χρονικά διαστήματα και υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους. Αυτό όμως εξαρτάται από τις συνθήκες τις έκθεσης αυτής. Τα νάιλον που απορροφούν χαμηλότερα ποσά υγρασίας έχουν αυξημένη αντίσταση στην υδρόλυση και κάποια ημιαρωματικά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με υψηλές θερμοκρασίες [10].

- Θερμική αποικοδόμηση

Τα πολυαμίδια, τείνουν να αποικοδομούνται στο τήγμα όταν υπόκεινται, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, σε υψηλές θερμοκρασίες παρότι έχουν καλή θερμική σταθερότητα. Μαζί με την ελάττωση του μοριακού βάρους συμβαίνει και η ανάπτυξη σταυροδεσμών (cross-linking) και το υλικό καταλήγει σε μια μορφή gel που δύσκολα μορφοποιείται. Επειδή ο χρόνος παραμονής στις διαδικασίες επεξεργασίας των πλαστικών είναι μικρός, δεν παρατηρείται κάποιο πρόβλημα. Η ελάττωση όμως του μοριακού βάρους μπορεί να λάβει χώρα σε διαδικασίες μορφοποίησης με έγχυση, σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 300°C). Επίσης συμβαίνει και σημαντική παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Οι μηχανές λοιπόν επεξεργασίας θα πρέπει να αδειάζονται και να καθαρίζονται από τα υπολείμματα λιωμένου νάιλον [10].

- Οξείδωση

Όλα τα πολυαμίδια είναι ευάλωτα στην οξείδωση. Αυτό περιλαμβάνει τον αρχικό σχηματισμό μιας ελεύθερης ρίζας στον α-άνθρακα της αμιδικής ομάδας, που αντιδρά και σχηματίζει μια ρίζα υπεροξειδίου, το σχηματισμό της οποίας έπονται αντιδράσεις "ψαλιδίσματος" των αλυσίδων και κιτρίνισμα. Μόλις το λιωμένο νάιλον εκτεθεί στον αέρα αρχίζει να αποχρωματίζεται και να οξειδώνεται μέχρι να ψυχθεί κάτω από τους 60°C. Για την αποφυγή λοιπόν της υποβάθμισης των υλικών αυτών θα πρέπει να αποφεύγεται η έκθεση στον αέρα και ειδικά σε υψηλή θερμοκρασία. Επίσης μπορεί να γίνει και χρήση υλικών που περιέχουν πρόσθετους σταθεροποιητές.

- Επίδραση χημικών διαλυτών

Τα πολυαμίδια έχουν εξαιρετική αντίσταση στα χημικά αντιδραστήρια αν και αυτό ποικίλει ανάλογα με τη φύση του κάθε πολυαμιδίου. Γενικά τείνουν να είναι σταθερά έναντι μη πολικών ενώσεων, όπως είναι οι υδρογονάνθρακες. Η σταθερότητα τους

όμως είναι μειωμένη έναντι των ισχυρών οξέων και των φαινολών που είναι πιο αποτελεσματικά στο να σπάνε τους δεσμούς υδρογόνου, ενώ σε μερικές περιπτώσεις διαλύουν το νάιλον. Οι ενώσεις που είναι πολύ πολικές όπως οι αλκοόλες απορροφούνται και μερικές φορές διαλύουν τα νάιλον που έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις αμιδικών ομάδων. Η αιθυλενογλυκόλη, που χρησιμοποιείται ως αντιψυκτικό στα ψυγεία των αυτοκινήτων, απορροφάται από τα πολυαμίδια και διαλύει το νάιλον-6 και το νάιλον-66 πάνω από τους 160°C. Τέλος και κάποια μεταλλικά άλατα όπως χλωρίδια του ασβεστίου, προσβάλλουν τα υλικά αυτά και μπορούν και να τα διαλύσουν σε αλκοολικό διάλυμα [10].

- Γήρανση από την υπεριώδη ακτινοβολία

Τα μέρη των πολυαμιδίων που εκτίθενται στο φως του ηλίου και τις ακτίνες UV υφίστανται μια παρόμοια διαδικασία γήρανσης, οφειλόμενη στις ελεύθερες ρίζες. Η χρήση και σε αυτήν την περίπτωση σταθεροποιητών μπορεί να βοηθήσει στην αποφυγή του φαινομένου αυτού.

2.5 Εφαρμογές των πολυαμιδίων

Τα πολυαμίδια αποτελούν υλικά τα οποία βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Τα πολυαμίδια συνδυάζουν ποικίλες ιδιότητες που τα καθιστούν απαραίτητα για την παρασκευή συνθετικών ινών που βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως στην συσκευασία τροφίμων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην κατασκευή ηλεκτρονικών ειδών αλλά και στην αεροναυπηγική. Το χαμηλό τους κόστος, η καλή χημική τους αντίσταση, η ευκολία τους στην μορφοποίηση και η δυνατότητα ανακύκλωσή τους αποτελούν πλεονεκτήματα που καθιστούν τα πολυαμιδικά υλικά ικανά να αντικαταστήσουν μεταλλικά είδη.

- ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ-ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΕΙΔΗ:

Τα πολυαμίδια αποτελούν μονωτές και συνδυάζουν ιδιότητες όπως η θερμική σταθερότητα, η σκληρότητα και η δυσκολία τους στην ανάφλεξη οι οποίες τα καθιστούν απαραίτητα σε ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά είδη. Χρησιμοποιούνται σε εξαρτήματα όπως οι πλαστικοί σύνδεσμοι καλωδίων, τμήματα μοτέρ, σπειρώματα, μπομπίνες καθώς και τμήματα βιομηχανικών διακοπών και ρελέ. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιούνται και ως ηλεκτρονικά εξαρτήματα καθώς παρεμποδίζουν των στατικό ηλεκτρισμό και να παρέχουν ηλεκτρικό φράγμα.

- ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ:

Ο τομέας αυτός της βιομηχανίας αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα πεδία εφαρμογής των πολυαμιδίων ως θερμοπλαστικά πολυμερή. Τα πολυαμίδια τείνουν να αντικαταστήσουν τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή οχημάτων λόγω του μικρότερου τους βάρους που οδηγεί σε οικονομία καυσίμων και χαμηλότερο κόστος παραγωγής. Συγκεκριμένα τα πολυαμίδια εντοπίζονται σε μέρη των οχημάτων όπως:

1. Σε διακόπτες, στις ζώνες ασφαλείας, στο νταμπλό και αλλού στο εσωτερικό του οχήματος.
2. Στο εξωτερικό του οχήματος όπως στα καπάκια του ντεπόζιτου της βενζίνης στα χερούλια των πορτών, στα τάσια των τροχών και στα πλαίσια των ηλιοροφών.
3. Κάτω από το σασί του αυτοκινήτου σε καπάκια μηχανής και βαλβίδων, σε σωληνάκια νερού, σε φλάντζες, σε φίλτρα βενζίνης και αλλού.

- **ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ:**

Οι διάφοροι τύποι νάυλον χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικές συσκευασίες τροφίμων. Η μέθοδος παράγωγής του είναι η εκβολή. Συγκεκριμένα, παράγονται με δύο τύπους εκβολέων: την εκβολή από μήτρα επίπεδης σχισμής (castextrusion) με πολυαμίδια με χαμηλό ιξώδες και εκβολή με φύσημα (blowextrusion) για πολυαμίδια με υψηλό ιξώδες. Βασικό πλεονέκτημα των πολυαμιδικών συσκευασιών είναι η χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο, στο άζωτο και στο διοξείδιο του άνθρακα και βασικό μειονέκτημα η υψηλή διαπερατότητα σε υγρασία.

- **ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΙΝΩΝ:**

Οι συνθετικές ίνες από πολυαμίδια παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες όσο αφορά την αντοχή στην τριβή, στον εφελκυσμό, την παρουσία και την δράση διαφόρων μικροοργανισμών. Κύριες εμπορικές εφαρμογές αποτελούν οι γυναικείες κάλτσες, τμήματα στις ρακέτες του τένις οδοντόβουρτσες και σχοινιά.

- **ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΕΙΔΗ:**

Στον τομέα αυτόν τα πολυαμίδια βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές όπως σε ρουλεμάν, σε τροχαλίες και σε γρανάζια. Επίσης, για την θερμομόνωση των παραθύρων, στις πετονίες του ψαρέματος, στις βαλβίδες των πλυντηρίων. Κάποια είδη συμπολυμερών νάυλον χρησιμοποιούνται και ως κόλλες. Επιπρόσθετα νάυλον χρησιμοποιούνται ως επικάλυψη σε καλώδια και προστατευτικά οπτικών ινών.

- **ΆΛΛΕΣ ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ:**

Τα πολυαμιδικά υλικά λόγω της θερμικής τους αντοχής χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ποικίλων σκευών κουζίνας όπως σπάτουλες, κουτάλια, μαχαίρια κ.α.. Τα αθλητικά είδη αποτελούν έναν τομέα του εμπορίου στον οποίο τα πολυαμιδικά υλικά

βρίσκουν ευρύτατη εφαρμογή. Συγκεκριμένα, εντοπίζονται στις σόλες των αθλητικών παπουτσιών, στα πατίνια στις μπότες του σκι και στις ρακέτες του τένις. Άλλες εφαρμογές του νάιλον είναι οι σκελετοί γυαλιών οράσεως, οι μεμβράνες συσκευασίας και οι αναπτήρες.

2.6 Βιβλιογραφία

- [1] V. Korshak, T. Frunze, Synthetic Heterochain Polyamides, Jerusalem: IPST, 1964, σελ. 9-10, 95, 315-347, 374-375, 440-458.
- [2] Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων Κατεύθυνσης Πολυμερών (Θεωρία - Πείραμα - Κατ' οίκον Εργασία), Επιστήμη Πολυμερών, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα 2007.
- [3] Brage Golding, Polymers And Resins, D. Van Nostand Company. Inc., 1959, σελ. 314-325.
- [4] Κ. Παπασπυρίδης, Μελέτη της παραγωγής Nylon 12,6 με πολυμερισμό στερεάς καταστάσεως, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1982.
- [5] Μ.Βουγιούκα, "Αριστοποίηση ιδιοτήτων πολυαμιδικών ρητινών με τεχνολογία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης", Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2004
- [6] Μ. Καμπούρης – Κ. Παπασπυρίδης, « Τεχνολογία Πολυμερών Δομή – Ιδιότητες Πολυμερών », Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα 1999, σελ. 5-15, 95.
- [7] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Copyright © 2002 by John Willey & Sons, Inc. , Article: Polyamide plastics
- [8] H.R. Allcock, F.W. Lampe, Contemporary polymer chemistry, 2nd edition, Prentice Hall, Chapter 15, p. 379-401.
- [9] N.Sanjeeva Murthy, ‘’ Hydrogen Bonding, Mobility, and Structural Transitions in Aliphatic Polyamides ‘’, Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics, Vol. 44, 1763-1782, 2006
- [10] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright © 2001 by John Willey & Sons, Inc. , Article: Polyamides.

3 Φαινόμενα μεταφοράς και ιδιότητες φράγματος στα πολυμερή

3.1 Εισαγωγή

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό όλων των πολυμερών είναι οι ιδιότητες φράγματος δηλαδή η εμπόδιση, σε κάποιο βαθμό, της διέλευσης υγρών, αερίων και ατμών. Συνεπώς, όσο περισσότερο ένα πολυμερές εμποδίζει την μεταφορά μάζας μέσα από αυτό, τόσο καλύτερες ιδιότητες φράγματος παρέχει.

Μόρια χαμηλού μοριακού βάρους, όπως τα μόρια των ατμών και των αερίων έχουν την δυνατότητα να διαλυθούν και στην συνέχεια να διαχυθούν στην μάζα του πολυμερούς και να έρθουν σε επαφή με το υλικό που περιέχεται σε μια πολυμερική συσκευασία. Το φαινόμενο αυτό εξαρτάται από την φυσική και χημική δομή του πολυμερούς καθώς και από την φύση της ουσίας που διαχέεται. Η τάση που έχουν τα διάφορα χημικά είδη να επιστρέφουν σε μια κατάσταση ισορροπίας, αποτελεί την δύναμη που οδηγεί τα μόρια να μεταφέρονται από μια θέση σε μια άλλη. Τα διεισδυτικά μόρια θα πρέπει να αποκτήσουν την δυνατότητα να κινούνται μέσα στην δομή του πολυμερούς για να μεταφερθούν διαμέσου της μάζας του. Όταν η προς διάχυση ουσία δεν μπορεί να εισχωρήσει στο πολυμερές ή εισχωρεί αλλά αδυνατεί να κινηθεί μέσα σε αυτό τότε το πολυμερές αποτελεί τέλειο φράγμα. Αυτή ακριβώς η δυνατότητα του μορίου να κινείται ή όχι στην δομή του πολυμερούς είναι άμεσα συνδεδεμένη με τον ελεύθερο όγκο του πολυμερούς. Ως ελεύθερος όγκος ορίζεται ο χώρος ο οποίος δεν είναι κατειλημμένος από μόρια του πολυμερούς. Ο ελεύθερος όγκος σε ένα πλαστικό υλικό εξαρτάται από την φυσική δομή του πολυμερούς και από την θερμοκρασία του [1]. Η διεισδυτική ικανότητα ενός μορίου να κινηθεί μέσα στην δομή ενός πολυμερούς εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως το μέγεθος του καθώς και το μέγεθός του συγκρινόμενο με το μέγεθος των ελεύθερων τμημάτων

του πολυμερούς. Έτσι, τα μόρια με μικρό μοριακό βάρος κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία σε σύγκριση με τα μόρια μεγάλου μοριακού βάρους. Επίσης, όσο μεγαλύτερος είναι ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς, τόσο μεγαλύτερα είναι τα ελεύθερα τμήματα μεταξύ των μορίων του, επομένως τα διαχεόμενα μόρια κινούνται με μεγαλύτερη άνεση.

Στα άμορφα πολυμερή, σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g), υπάρχει ελεύθερος όγκος στην μάζα του σε ποσοστά που εξαρτώνται από την χημική του δομή και την θερμοκρασία του. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_g επικρατούν τελείως διαφορετικές συνθήκες, αφού υπάρχει τόση ενέργεια ώστε να μετατοπίζονται τμήματα του πολυμερούς και να αλλάζει διαρκώς ο ελεύθερος όγκος. Συνεπώς, σε ένα πολυμερές, σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου υαλώδους μετάπτωσης ένα διαχεόμενο μόριο μπορεί να κινηθεί με μεγαλύτερη ευκολία [1].

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή, όπως τα πολυαμίδια συνυπάρχουν άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του T_g παρουσιάζεται κινητικότητα σε τμήματα της αλυσίδας στην άμορφη περιοχή. Όταν το πολυμερές βρίσκεται κάτω από το T_g δεν εμφανίζεται κινητικότητα. Έτσι, οι κρυσταλλικές περιοχές έχουν πολύ περιορισμένη κινητικότητα και άρα μικρότερο ελεύθερο όγκο από τις άμορφες περιοχές. Συνεπώς, ένα διεισδυτικό μόριο είναι πολύ δυσκολότερο να διαπεράσει τα κρυσταλλικά τμήματα με αποτέλεσμα όλα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας στα ημικρυσταλλικά πολυμερή να διεξάγονται στις άμορφες περιοχές [1].

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνονται και από άλλους παράγοντες εκτός από την κρυσταλλικότητα και οδηγούν σε μείωση του ελευθέρου όγκου. Όσο η πολικότητα, ο αριθμός των δεσμών υδρογόνου και της κρυσταλλικότητας μειώνεται η κινητικότητα τμημάτων των αλυσίδων καθώς και ο

ελεύθερος όγκος, άρα αυξάνεται η ικανότητα φράγματος του πολυμερούς [1]. Η αύξηση της ακαμψίας των αλυσίδων και του αριθμού των σταυροδεσμών έχει είτε θετική είτε αρνητική επίδραση στον ελεύθερο όγκο. Συνεπώς δεν είναι εύκολο να προβλεπτούν οι επιδράσεις των δυο αυτών παραγόντων στην ικανότητα φράγματος ενός πολυμερούς.

Παραδοσιακά υλικά όπως το γυαλί και τα διάφορα μέταλλα έχουν πολύ καλές ιδιότητες φράγματος για αέρια και ατμούς. Τα πολυμερή βρίσκουν μεγάλες εφαρμογές στην βιομηχανία συσκευασίας, π.χ. στην συσκευασία τροφίμων και αναψυκτικών και τείνουν να αντικαταστήσουν υλικά όπως το γυαλί, το χαρτί και τα μέταλλα. Τα πολυμερή παρουσιάζουν ποικιλία ιδιοτήτων όπως η ευκαμψία, η ευκολία στην μορφοποίηση, η σκληρότητα, το χαμηλό βάρος τους καθώς και η δυνατότητα εκτύπωσης στην επιφάνεια τους, αλλά επιτρέπουν την διέλευση αερίων και ατμών σε κάποιο βαθμό.

Το βέλτιστο επιθυμητό ανακυκλώσιμο πολυμερές που να συνδυάζει χαμηλό κόστος, καλές ιδιότητες φράγματος για κάθε αέριο και ατμό, σε συνδυασμό με καλές μηχανικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες δυστυχώς δεν υπάρχει διαθέσιμο. Συνεπώς, η επιλογή ενός πολυμερούς για μια συγκεκριμένη χρήση περιλαμβάνει κάποιο συνδυασμό χαρακτηριστικών ανάμεσα στην διαπερατότητα, τις μηχανικές και αισθητικές ιδιότητες καθώς και στο κόστος και τον παράγοντα ανακυκλωσιμότητας. Επομένως, υπάρχει σημαντικό ενδιαφέρον αναφορικά με την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως φράγματα, έτσι ώστε να παρέχουν μια οικονομική πρακτική και αποδοτική μέθοδο διατήρησης συσκευασμένων προϊόντων.

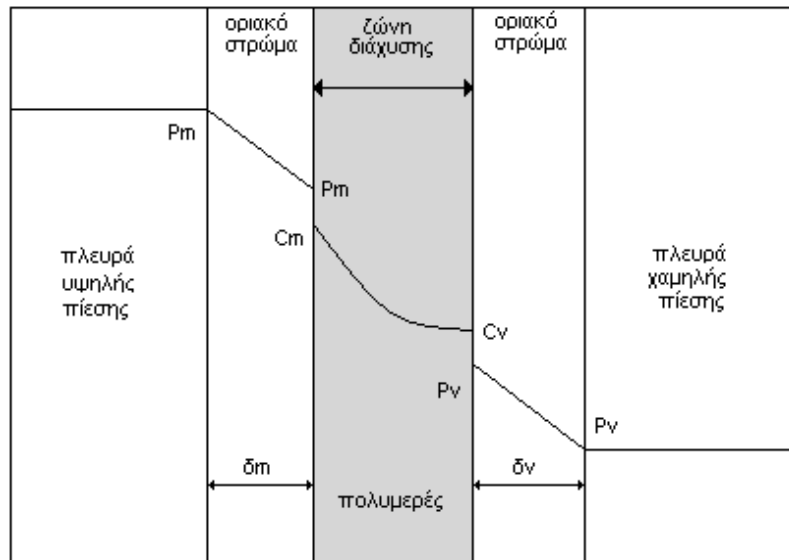
Οι εφαρμογές των πολυμερικών φιλμ ως φραγμάτων, διακρίνονται στην συσκευασία ευπαθών προϊόντων όπως τρόφιμα και αναψυκτικά, στις προστατευτικές επικαλύψεις και στα επιλεκτικά φράγματα για τον διαχωρισμό αερίων. Σε όλες αυτές τις εφαρμογές, το πολυμερές υλικό χρησιμοποιείται είτε σε μορφή μεμβράνης είτε σε μορφή φιλμ.

Ένα πολυμερικό φιλμ, επιτρέπει σε διαχεόμενα μόρια να εισχωρήσουν σε αυτό και ίσως στην συνέχεια να το διαπεράσουν. Αυτή η ιδιότητα εξηγεί την μεταφορά των διαχεόμενων μορίων μέσω του πολυμερικού φιλμ. Αυτή η μεταφορά μάζας περιγράφεται από έναν μηχανισμό διάλυσης-διάχυσης. Το πολυμερές φιλμ θεωρείται ως ένα ομογενές, μη πορώδες υλικό σε μία δεδομένη θερμοκρασία.

Γενικά, το φαινόμενο μεταφοράς μάζας ενός διαχεόμενου μορίου διαμέσου ενός πολυμερούς, μπορεί να αναλυθεί στα ακόλουθα πέντε στάδια :

- διάχυση μέσω του οριακού στρώματος της πλευράς υψηλής πίεσης του πολυμερούς
- χημική ή φυσική ρόφηση του μορίου από το πολυμερές
- εκρόφηση του μορίου προς την πλευρά χαμηλής πίεσης
- διάχυση μέσω του οριακού στρώματος στην πλευρά χαμηλής πίεσης.

Τα παραπάνω παρουσιάζονται πιο παραστατικά στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα3.1: Σχηματική απόδοση των διαφορετικών αντιστάσεων που αντιμετωπίζει το διαχεόμενο μόριο κατά την μεταφορά του μέσω της πολυμερικής μεμβράνης, σε δεδομένη θερμοκρασία

Συνοψίζοντας, η αντίσταση που σχετίζεται με το πρώτο και το τελευταίο στάδιο είναι αμελητέα σχετικά με τα υπόλοιπα στάδια, καθώς ο σχηματισμός του οριακού στρώματος σε καθεμία από τις δύο πλευρές πολυμερικής μεμβράνης δεν παρατηρείται. Λαμβάνοντας ως δεδομένο ότι τα φαινόμενα πολικής συγκέντρωσης είναι αδύναμα, η μεταφορά ενός μορίου αερίου διαμέσου μιας ομογενούς πολυμερούς μήτρας μπορεί να περιγραφεί ως εξής: συμπύκνωση και διάλυση του διαχεόμενου μορίου στην μία επιφάνεια της πολυμερούς μεμβράνης ακολουθούμενη από τη διάχυση σε μορφή υγρού διαμέσου της, υπό την επίδραση μίας βαθμίδας συγκέντρωσης (χημικό δυναμικό) και τελικά την εξάτμιση του μορίου από την άλλη επιφάνεια της. Ο συντελεστής διαπερατότητας ορίζεται ως το γινόμενο του συντελεστή διαλυτότητας επί τον συντελεστή διάχυσης.

3.2 Νόμοι που διέπουν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας

3.2.1 Ο συντελεστής διάχυσης.

Διάχυση καλείται η διαδικασία κατά την οποία ένα μικρό μόριο μεταφέρεται διαμέσου ενός συστήματος λόγω ποικίλων μοριακών κινήσεων. Ως αποτέλεσμα η διάχυση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα κινητικό φαινόμενο που αντικατοπτρίζει την κινητικότητα ενός μορίου στην πολυμερική φάση.

3.2.2 Ο νόμος διάχυσης του Fick

Έστω ότι θεωρούμαι μια πολυμερική μεμβράνη με πάχος l , επιφάνεια A , η οποία καταβυθίζεται σε υγρό και έστω Q η συνολική ποσότητα των μορίων τα οποία πέρασαν διαμέσου της μεμβράνης κατά την διάρκεια του χρόνου t . Η ποσότητα των μορίων-μολυντών, που πέρασαν από την μεμβράνη στην μονάδα του χρόνου και στην μονάδα επιφάνειας, είναι J , και ισχύει ότι :

$$J = \frac{Q}{At} \quad (3.1)$$

Ο πρώτος νόμος του Fick προσδιορίζει μια γραμμική σχέση μεταξύ της ποσότητας της ροφημένης ουσίας διαμέσου της μεμβράνης και της βαθμίδας συγκέντρωσης μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης:

$$J = -D\nabla C \quad (3.2)$$

, όπου D ονομάζεται ο συντελεστής διάχυσης (μήκος²/χρόνος, cm²/s).

Αυτός ο πρώτος νόμος μπορεί να εφαρμοσθεί σε κατάσταση ισορροπίας. Το σύστημα φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας όταν η συγκέντρωση της ροφημένης ουσίας δεν μεταβάλλεται. Στην περίπτωση της μονοαξονικής ρόφησης, η σχέση λαμβάνει την μορφή:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.3)$$

Η απλοποίηση αυτή ισχύει όταν το πάχος της θεωρούμενης μεμβράνης είναι κατά πολύ μικρότερο των άλλων διαστάσεων. Εάν δεν ισχύει η θεώρηση αυτή τα φαινόμενα διάχυσης στους άλλους δυο άξονες δεν μπορούν να μην ληφθούν υπόψη [2].

Στην μεταβατική κατάσταση, η μεταφορά μάζας μέσω διάχυσης διαφέρει του μηδενός και η συγκέντρωση του μολυντή είναι συνάρτηση θέσης και χρόνου. Ο δεύτερος νόμος του Fick περιγράφει την μεταβατική κατάσταση και δίδεται από την σχέση (για μονοαξονική δράση) :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

,όπου $C(x,t)$ είναι η τοπική συγκέντρωση του μολυντή στη θέση x και σε χρόνο t .

Αυτή η διαφορική εξίσωση μπορεί να διαβαθμιστεί λαμβάνοντας υπόψη την αρχική συνθήκη ($t=0$) και τις οριακές συνθήκες ($x=0,1$), και αποτελεί την θεωρητική βάση για πολυάριθμα βασικά προβλήματα ρόφησης. Η λύση της εξίσωσης αυτής δίνει το προφίλ συγκεντρώσεων στην ζώνη της ρόφησης για διάφορες χρονικές περιόδους [3].

Για πολυάριθμα συστήματα μολυντή-πολυμερούς και για καθορισμένες συνθήκες, ο συντελεστής D μπορεί να θεωρηθεί σαν σταθερός σε όλο το πάχος της μεμβράνης.

Έτσι, η προηγούμενη σχέση ανάγεται στην:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (3.5)$$

Στις περισσότερες, ο D συσχετίζεται με την συγκέντρωση του ροφημένου μολυντή και συμβολίζεται ως $D(C)$. Με τον τρόπο αυτό, μπορούμε να ορίσουμε ένα μέσο D για κάθε τιμή της συγκέντρωσης ως εξής [2]:

$$\bar{D} = \frac{\int_{C_V}^{C_m} D(C) dC}{\int_{C_V}^{C_m} dc} = \frac{1}{C_m - C_V} \int_{C_V}^{C_m} D(C) dC \quad (3.6)$$

Διακριτές τιμές του D μπορούν να ληφθούν με την μέθοδο της χρονικής υστέρησης του Barrer. Η αναλυτική αυτή μέθοδος αναπαριστά την ποσότητα των μορίων του μολυντή που διέσχισε το δείγμα στην διάρκεια του χρόνου t , σε συνάρτηση με τον χρόνο. Σε κατάσταση ισορροπίας, η ποσότητα αυτή είναι ευθέως ανάλογη του χρόνου. Η τιμή του άξονα των χρόνων με την προέκταση του γραμμικού –σε κατάσταση ισορροπίας- τμήματος της καμπύλης, ονομάζεται υστέρηση χρόνο, θ . Ο συντελεστής διάχυσης D , μπορεί να εξαχθεί από αυτόν τον χαρακτηριστικό χρόνο. Ο χρόνος αυτός αντιπροσωπεύει τον χρόνο από τον οποίο και έπειτα η κατάσταση ισορροπίας έχει επέλθει. Στην περίπτωση που ο D είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης (περίπτωση σταθερής βαθμίδας συγκέντρωσης μέσα στην μεμβράνη), ο συντελεστής διάχυσης συσχετίζεται με τον χρόνο υστέρησης θ , με την σχέση [3.7]:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (3.7)$$

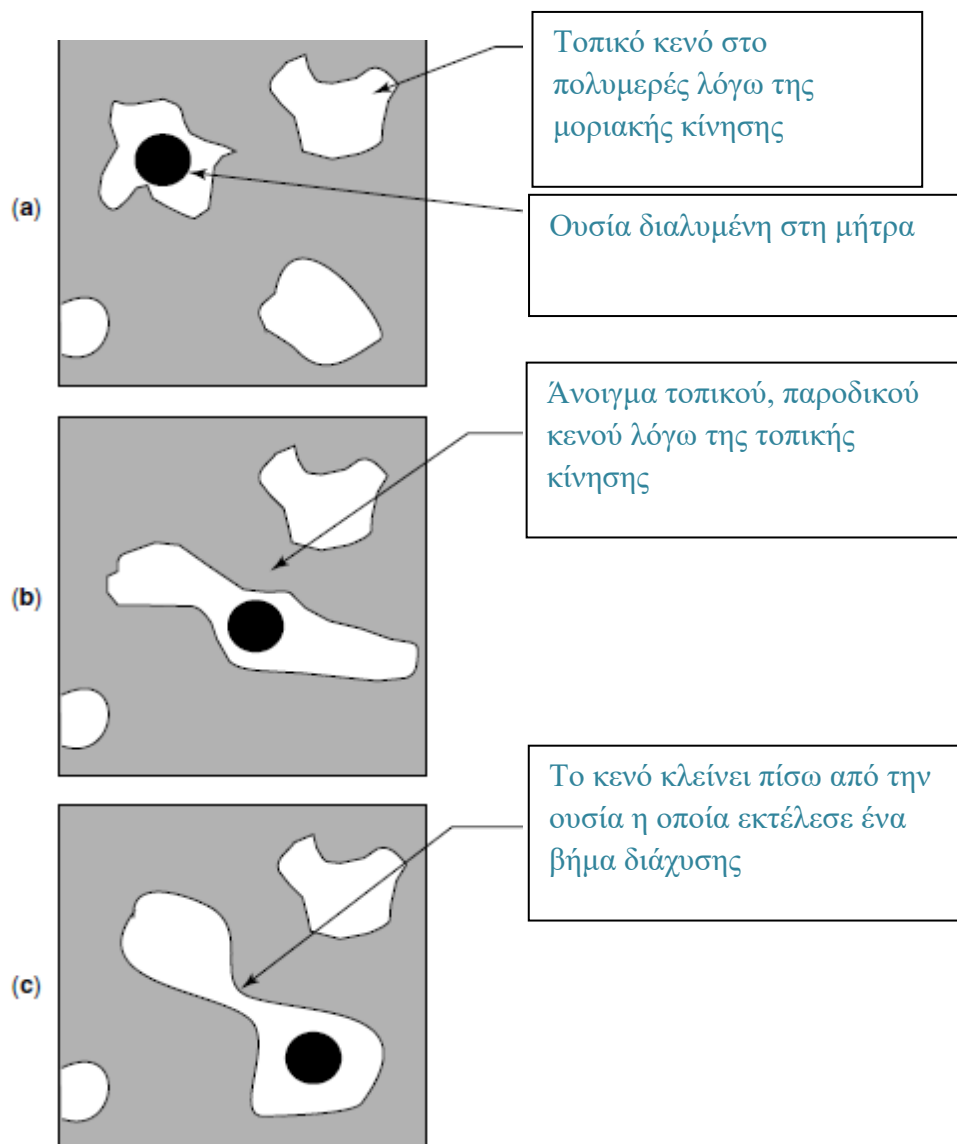
Ποιοτικά, η σχέση αυτή δείχνει ότι η μεταβατική κατάσταση θα είναι όλο και μεγαλύτερη σε διάρκεια όσο ο συντελεστής διάχυσης είναι μικρός. Από το 1957, ο Frisch πρότεινε σχέσεις για το θ , υποθέτοντας ότι ο συντελεστής διάχυσης D εξαρτάται από την συγκέντρωση (γραμμικά ή εκθετικά), αλλά χωρίς να λύσει αυστηρά την συνάρτηση διάχυσης του Fick [3].

3.3 Μηχανισμός μεταφοράς σε πυκνά πολυμερή

Ελέγχον στάδιο για τον ρυθμό της διάχυσης αποτελεί η δημιουργία παροδικών κενών στην πολυμερική μήτρα μέσω τμηματικών δυναμικών που περιέχουν ένα πλήθος από πολυμερικές αλυσίδες. Τα μόρια της διαχεόμενης ουσίας δονούνται μέσα σε τοπικές κοιλότητες στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας, σε συχνότητες πολύ υψηλότερες από την απαιτούμενη συχνότητα κίνησης των αλυσίδων για την διάνοιξη ενός κενού με μέγεθος ικανό να διέλθει η ουσία.

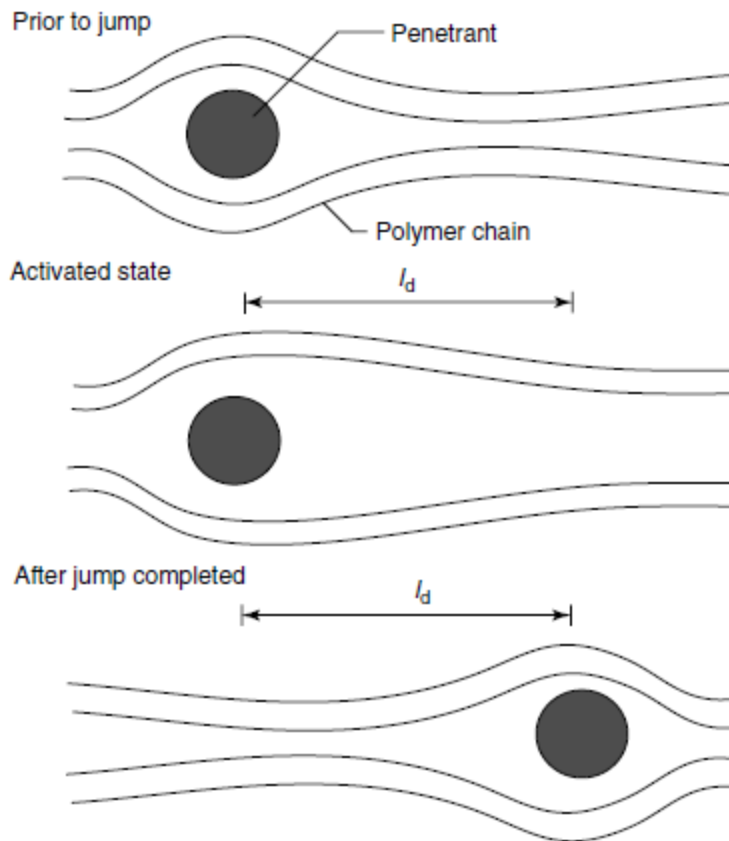
Τα βήματα αυτά παρουσιάζονται στο σχήμα 3.2. Συγκεκριμένα μόριο της διαχεόμενης ουσίας διαλύεται στην πολυμερική μήτρα. Η ουσία δονείται μέσα σε ένα κενό ή σε μια κοιλότητα μοριακής κλίμακας στην πολυμερική μήτρα (σχήμα 3.2α). Τα μόρια τα μόρια του πολυμερούς δεν καταλαμβάνουν όλο τον όγκο του πολυμερικού δοκιμίου. Τα αυξημένα ποσά θερμότητας ευνοούν την τυχαία κίνηση των μορίων και έτσι προκαλείται μια συνεχή ανακατανομή του λεγόμενου ελεύθερου όγκου ή πορώδους του υλικού [4]. Η τοπική κίνηση του πολυμερούς ανοίγει ένα κανάλι που συνδέει τα δύο στοιχεία του ελεύθερου όγκου στην πολυμερική μήτρα (σχήμα 3.2 β). Συνεπώς, λόγω της ίδιας της κίνησης Brown, η ουσία κυκλοφορεί σε ολόκληρο τον διάδρομο μεταξύ των δύο στοιχείων ελεύθερου όγκου.

Συμπερασματικά, η τοπική μερική κίνηση του πολυμερούς κλείνει την σύνδεση μεταξύ των δύο στοιχείων του ελεύθερου όγκου και σε περίπτωση που η ουσία βρεθεί μακριά από την αρχική της θέση (σχήμα 3.2 γ), τότε η ουσία θα βρεθεί παγιδευμένη σε ένα άλλο στοιχείο ελεύθερου όγκου της μήτρας, έχοντας έτσι πραγματοποιηθεί ένα βήμα διάχυσης. Η διεργασία ονομάζεται μηχανισμός ‘κόκκινη θάλασσα’ της μεταφοράς μάζας διαχεόμενης ουσίας στα πολυμερή [5]:



Σχήμα 3.2: Σχηματική περιγραφή του μηχανισμού μεταφοράς διαχεόμενων ουσιών στα πολυμερή [5]

Στο σχήμα 3.3 φαίνονται σχηματικά δυο πολυμερικές αλυσίδες υφιστάμενες μια συντονισμένη τοπική κίνηση, οφειλόμενη σε τυχαίες κινήσεις θερμικά διεγερμένες των πολυμερικών αλυσίδων, να ανοίγουν ένα κενό μεταξύ των αλυσίδων το οποίο έχει μέγεθος ικανό να επιτρέψει το πέρασμα ενός μορίου της διαχεόμενης ουσίας από ένα στοιχείο ελεύθερου όγκου σε ένα άλλο [6]. Το σχήμα δίνει έμφαση στο γεγονός ότι η τοπική τμηματική κίνηση είναι το ελέγχον στάδιο της διάχυσης της ουσίας.



Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση της θέσης της πολυμερικής αλυσίδας πριν, κατά τη διάρκεια και κατόπιν ενός βήματος διάχυσης που πραγματοποιείται από ένα μόριο της διαχεόμενης ουσίας [6].

3.4 Μηχανισμοί διάχυσης

Για να γίνουν αντιληπτοί οι μηχανισμοί διάχυσης σε ένα μικροσκοπικό επίπεδο, είναι σημαντικό να μελετηθούν οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με τον διαλύτη. Η δομή του πολυμερούς είναι σημαντική παράμετρος και πρέπει οπωσδήποτε να λαμβάνεται υπόψη διότι τα φαινόμενα μεταφοράς σε ένα πολυμερές σε θερμοκρασία κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, διαφέρουν πάρα πολύ σε σχέση με ένα πολυμερές σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η διάχυση σε ένα πολυμερές μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις περιπτώσεις και εξαρτάται από τις σχετικές κινητικότητες του μολυντή και των αλυσίδων του πολυμερούς [7] :

- **Φικιανή:** η διαδικασία της διάχυσης έχει ένα ρυθμό πολύ μικρότερο από αυτό της χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Η ισορροπία ρόφησης προσεγγίζεται γρήγορα, οι οριακές συνθήκες είναι ανεξάρτητες του χρόνου και δεν εξαρτώνται από κινητικές διογκώσεως.
- **Μη- Φικιανή:** σχετίζεται με μια γρήγορη διαδικασία διάχυσης σε σχέση με τις ταυτόχρονες διαδικασίες χαλάρωσης του πολυμερούς. Στην περίπτωση αυτή, τα φαινόμενα ρόφησης είναι πολύπλοκα και εξαρτώνται πολύ από τις κινητικές διογκώσεως. Αυτές οι αποκλίσεις από την Φικιανή συμπεριφορά παρατηρούνται γενικά στην περίπτωση ρόφησης οργανικών ατμών από στερεά πολυμερή και μπορούν να παρατηρηθούν για θερμοκρασίες έως και $T_g+15\text{ C}$, όπου η T_g θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.
- Η περίπτωση της ανώμαλης διάχυσης η οποία αναφέρεται σε μια διαδικασία κατά την οποία οι ρυθμοί διάχυσης και χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων είναι συγκρίσιμοι. Η ρόφηση και η μεταφορά μορίων επηρεάζεται από την παρουσία προϋπαρχόντων μικροόγκων στην δομή του πολυμερούς, η κίνηση του μολυντή επηρεάζεται από την γεωμετρική δομή του πολυμερούς.

Χαρακτηριστικό της Φικιανής διάχυσης αποτελεί το φαινόμενο σε ένα λεπτό πολυμερές φιλμ που έρχεται σε επαφή κι από τις δυο του μεριές με μια διαχεόμενη ουσία σταθερής ενεργότητας, να αυξάνεται το βάρος του φιλμ λόγω της απορρόφησης της ουσίας η οποία είναι αρχικά μια γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου επαφής, ενώ στην συνέχεια φτάνει ασυμπτωτικά σε ένα δεδομένο σημείο ισορροπίας [7].

Αναφορικά με την κινητική της Φικιανής διάχυσης για μια διαχεόμενη ουσία σε ένα φιλμ του οποίου το πάχος (L) είναι πολύ μικρότερο από το πλάτος η το μήκος του, ο

χρόνος t_{ss} που απαιτείται για να επιτευχθεί η μόνιμη κατάσταση σε ένα πείραμα διαπερατότητας δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$t_{ss} = \frac{L^2}{D} \quad (3.8)$$

Στα πολυμερή με καλές ιδιότητες φράγματος, οι συντελεστές διάχυσης ουσιών μεγάλων μοριακών βαρών (π.χ. ενώσεις αρωμάτων και γεύσεων), μπορούν να έχουν τιμές της τάξεως των 10^{-14} cm²/sec ή και λιγότερο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένα τυπικό φιλμ έχει πάχος 10 μm, το αποτέλεσμα είναι υπερβολικά μεγάλη χρονική κλίμακα (άνω των 3 ετών) για την επίτευξη μεταφοράς μόνιμης κατάστασης. Επομένως μεγάλες ενώσεις για συσκευασμένα προϊόντα, μπορεί ποτέ να μη φτάσουν σε σημείο ισορροπίας ή μόνιμη κατάσταση. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η διαπερατότητα μόνιμης κατάστασης δεν παρέχει ουσιαστικές πληροφορίες για την πρόβλεψη της ζωής της συσκευασίας ενός προϊόντος στο ράφι.

Όταν ένα πολυμερές έχει πλαστικοποιηθεί σημαντικά από έναν μολυντή, οι συντελεστές διάχυσης και διαλυτότητας μπορεί να εξαρτώνται από την συγκέντρωση και τον χρόνο και ως αποτέλεσμα, το πρόβλημα που έχει να αντιμετωπίσει κανείς είναι η περίπτωση της μη- Φικιάνης διάχυσης. Για να αναλυθούν οι μηχανισμοί μεταφοράς, μια κοινή πρακτική αποτελείται από την προσαρμογή ρόφησης σε ένα νόμο του τύπου [2]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (3.9)$$

, όπου M_t και M_∞ η ροφημένη ποσότητα σε χρόνο t και μετά από μεγάλο χρονικό διάστημα -όταν έχει επανέλθει ισορροπία- αντίστοιχα, και k σταθερά. Η τιμή του n μας δείχνει τον τύπο του μηχανισμού μεταφοράς. Μια τιμή του $n = 0.5$ ταυτίζεται με

Φικιανή διάχυση, ενώ για $n = 1$ έχουμε διάχυση τύπου II. Ενδιάμεσες τιμές του n μας δίνουν έναν συνδυασμό των δύο μηχανισμών. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών καμπυλών ρόφησης και εκρόφησης είναι τυπικές διαφορετικών κινητικών και άρα ενός συντελεστή διάχυσης εξαρτώμενου από την συγκέντρωση [7].

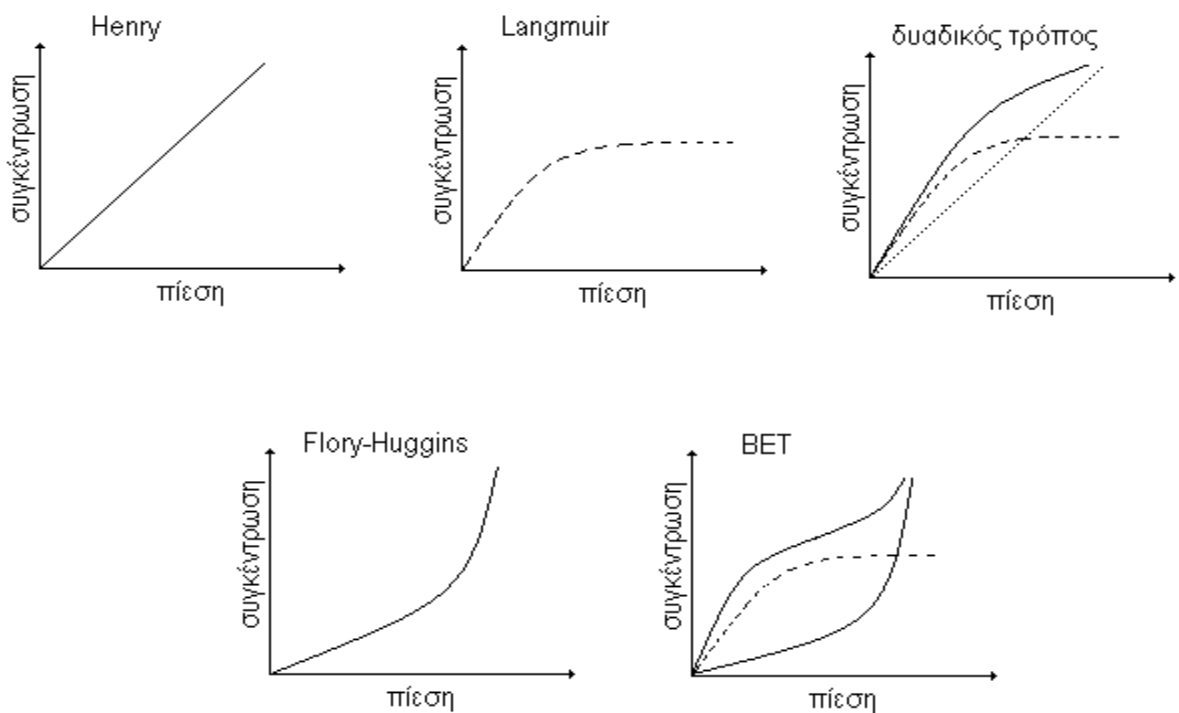
3.5 Ρόφηση

Ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διάλυση μολυντών στο εσωτερικό του πολυμερούς [2,3]. Ο όρος αυτό περιέχει την εκρόφηση, την προσρόφηση καθώς και την παγίδευση μορίων σε μικροόγκους του πολυμερούς. Αξίζει να αναφερθεί τα διαχεόμενα μόρια δύναται να προσροφηθούν με διάφορους τρόπους στην ίδια πολυμερική μεμβράνη. Συνεπώς, η κατανομή του μολυντή μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με την θερμοκρασία, την συγκέντρωση των ροφημένων μορίων, τον χρόνο, καθώς και την συμπεριφορά διόγκωσης του πολυμερούς.

Τα θερμοδυναμικά φαινόμενα του συστήματος πολυμερούς–μολυντή, και πιο συγκεκριμένα η φύση και η δύναμη των αλληλεπιδράσεων, σε ορισμένες συνθήκες, καθορίζουν την ποσότητα των μορίων που εισέρχονται στο πολυμερές σε κατάσταση ισορροπίας και το είδος ρόφησης που ακολουθούν. Παρακάτω παρουσιάζονται οι τύποι ρόφησης (σχήμα 4), καθώς και οι επικρατούσες αλληλεπιδράσεις για καθένα τύπο [3].

Είδος ρόφησης	Κύριες αλληλεπιδράσεις
Henry	Πολυμερές - Πολυμερές
Langmuir	Πολυμερές - Μολυντής
Διαδικός τρόπος	Συνδυασμός Henry&Langmuir
Flory - Huggins	Μολυντής - Μολυντής
Bet	Συνδυασμός Langmuir & Flory - Huggings

Πίνακας 3.2: Είδη ρόφησης και οι κύριες αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με αυτούς



Σχήμα 3.4: Τυπικές ισοθερμικές καμπύλες της συγκέντρωσης ροφημένων ως προς την πίεση.

A) Ο νόμος ρόφησης του Henry

Το αέριο θεωρείται ιδανικό και η συγκέντρωση μεταξύ του μολυντή στην μεμβράνη και την πίεση συνδέονται με γραμμική σχέση:

$$C = k_D p \quad (3.10)$$

Η σταθερά k_D είναι ουσιαστικά ο συντελεστής διαλυτότητας S του αερίου στο πολυμερές ανεξάρτητος από την συγκέντρωση σε δεδομένη θερμοκρασία. Στην περίπτωση αυτή, ο μολυντής διαβιβάζεται τυχαία στο σκελετό του πολυμερούς. Γενικά, το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε χαμηλές πιέσεις όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μολυντή – μολυντή και μολυντή – πολυμερούς είναι πολύ αδύναμες σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – πολυμερούς.

B) Ρόφηση κατά Langmuir

Το είδος αυτό ρόφησης σχετίζεται με την επικράτηση των αλληλεπιδράσεων μολυντή–πολυμερούς. Τα διαχεόμενα μόρια κατέχουν συγκεκριμένους χώρους στο πολυμερές, για παράδειγμα, προ-υπαρχόντων μικροόγκων. Όταν καλυφθούν όλοι οι χώροι, μια μικρή ποσότητα διαχεόμενων μορίων δύναται να διαλυθεί. Η συγκέντρωση του μολυντή δίνεται από την σχέση:

$$C_H = \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (3.11)$$

όπου C'_H είναι μία σταθερά που αναφέρεται στον κορεσμό των τρυπών και b μία σταθερά που αναφέρεται στην «συγγένεια» των τρυπών με το μόριο του μολυντή [2].

Γ) Δυαδικός τρόπος ρόφησης

Ο δυαδικός τρόπος ρόφησης αναφέρεται στην περίπτωση ρόφησης χαμηλής ενεργητικότητας μορίων σε πολυμερή κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή υπάρχουν δυο είδη διαχεόμενων μορίων. Έτσι, η περίπτωση αυτή αποτελεί μια μείξη των δύο προηγούμενων τύπων ρόφησης. Σε γενικές γραμμές, το μοντέλο αυτό είναι ικανό να περιγράψει την ρόφηση

σε τυπικές πιέσεις, κατά την απουσία ισχυρών αλληλεπιδράσεων. Δεν μπορεί να περιγράψει τα φαινόμενα ρόφησης όταν η πολυμερική μήτρα υφίσταται διογκώσεις ή πλαστικοποίηση από τα διαχεόμενα μόρια [3].

Δ) Ρόφηση κατά Flory – Huggins

Ο συντελεστής διαλυτότητας αυξάνει συνεχώς με την πίεση καθώς οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαχεομένων μορίων είναι ισχυρότερες από αυτές μεταξύ μολυντή-πολυμερούς. Κατά την ρόφηση Flory-Huggins, η φυσική αλληλεπίδραση που λαμβάνει μέρος είναι η πλαστικοποίηση του πολυμερούς από τα ροφημένα μόρια. Ο S δίδεται από τον τύπο:

$$\ln a = \ln \frac{p}{p^0} = \ln \varphi_1 + (1 - \varphi_1) + \chi(1 - \varphi_1)^2 \quad (3.12)$$

, όπου a η θερμοδυναμική ενεργητικότητα του μορίου στο μείγμα, που ορίζεται ως πίεση ατμών του αερίου (p) διά την πίεση κορεσμού του ατμού (p^0) στην θερμοκρασία του πειράματος, φ_1 είναι το κλάσμα όγκου του μολυντή στο πολυμερές και χ η ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και του διαλύματος [3].

Δ) Η ρόφηση Bet

Η περίπτωση συναντάται στην σύνθεση των ροφήσεων Flory-Huggins και Langmuir. Στην πράξη, μπορεί να είναι τυπική της ρόφησης νερού σε πολύ υδρόφιλα πολυμερή. Κατά την ρόφηση αυτή, τα μόρια του νερού αρχικά ροφόνται ισχυρά σε συγκεκριμένα σημεία όπου υπάρχουν πολικές ομάδες, και έπειτα σε υψηλότερες πιέσεις, περισσότερα μόρια μπορούν να ροφηθούν σε στιβάδες [3].

3.6 Ο συντελεστής διαλυτότητας.

Για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η τυπική συγκέντρωση C του μολυντή που είναι διαλυμένος στο πολυμερές μπορεί να συσχετισθεί με την πίεση μέσω της σχέσης [3]:

$$C = S(C)p \quad (3.13)$$

Στην ουσία, είναι ο συντελεστής διαλυτότητας όταν δεν υπάρχει εξάρτηση από την συγκέντρωση. Πρακτικά, για την διαπερατότητα απλών αερίων χαμηλού μοριακού βάρους σε πολυμερή με θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, και υπό σχετικά ήπιες πιέσεις, ο μηχανισμός διάχυσης είναι Φικιανός και οι αποκλίσεις από τον νόμο του Henry για την ρόφηση είναι μηδαμινές. Παρά ταύτα, στην γενικότερη περίπτωση, η διαλυτότητα εξαρτάται από την θερμοκρασία, την πίεση και την συγκέντρωση. Σε αυτό το σημείο πρέπει να λάβουμε υπόψη τις μονάδες των μεγεθών [3]:

- Η συγκέντρωση C εκφράζεται σε cm^3 (μολυντή σε Κ.Σ.)/ cm^3 πολυμερούς. Πιο αυστηρά, είναι η συγκέντρωση του ροφημένου αερίου σε κανονικές συνθήκες από το πολυμερές το οποίο είναι υπό την πίεση p του μολυντή.
- Ο συντελεστής διαλυτότητας S δίδεται σε cm^3 (μολυντή σε Κ.Σ.)/ cm^3MPa .

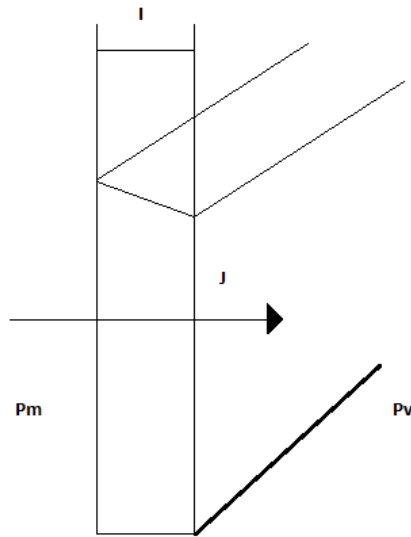
3.7 Η διαπερατότητα

Στο σχήμα (3.5) φαίνεται μια απλή ομογενής μεμβράνη πάχους l έτσι ώστε p_m και p_v είναι οι επιμέρους πιέσεις στις δύο πλευρές της μεμβράνης ($p_m > p_v$). Όταν ο νόμος του Henry πληρούται η ροή της διάχυσης σε κατάσταση ισορροπίας δίδεται από την σχέση:

$$J = DS \left(\frac{P_m - P_v}{l} \right) \quad (3.13)$$

Το γινόμενο DS ονομάζεται συντελεστής διαπερατότητας :

$$Pe = D * S \quad (3.14)$$



Σχήμα 3.5: διαπερατότητα μέσω ενός πολυμερικού φιλμ υπο βαθμίδα πίεσης

$$(P_m > P_v).$$

Ο συντελεστής διαπερατότητας παρουσιάζεται ως το γινόμενο ενός κινητικού παράγοντα (D) που αντιπροσωπεύει την δυναμική του συστήματος πολυμερούς-μολυντή, και ενός θερμοδυναμικού όρου (S) ο οποίος εξαρτάται από τις αλληλεπιδράσεις μολυντή-πολυμερούς. Τελικά, αυτός ο συντελεστής αντιπροσωπεύει την ευκολία με την οποία ο μολυντής διαπερνά την μεμβράνη όταν αυτή βρίσκεται υπο βαθμίδα πίεσης.

Στην απολύτως γενική περίπτωση, όταν δεν υπάρχει καμία υπόθεση για την εξάρτηση των συντελεστών διάχυσης και διαλυτότητας με την συγκέντρωση του μολυντή στο πολυμερές, οι συντελεστές μεταφοράς είναι στην ουσία μέσοι

συντελεστές μεταφοράς. Ο συντελεστής διάχυσης δίδεται τότε από την (3.6) και η παρακάτω σχέση δίνει τον συντελεστή διαλυτότητας:

$$\bar{S} = \frac{C_m - C_v}{P_m - P_v} \quad (3.15)$$

Ο μέσος συντελεστής διαπερατότητας ορίζεται ως:

$$\overline{Pe} = \bar{D}\bar{S} \quad (3.16)$$

Αυτός ο ορισμός παραμένει ευθύς ανεξάρτητα από τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν την εξάρτησης του D και του S . Γενικά, ο συντελεστής Pe εξαρτάται από την φύση του πολυμερούς, τον μολυντή, τις πιέσεις p_m και p_v και από την θερμοκρασία. Εξάλλου, στην περίπτωση δυαδικών μειγμάτων αερίων αυτός ο συντελεστής εξαρτάται από τις επιμέρους πιέσεις κάθε αερίου που συναποτελεί το μίγμα. Οι διαστάσεις του συντελεστή διαπερατότητας είναι : (Κ.Σ.)/(μήκος * χρόνος * πίεση) ή : cm^3 αερίου (Κ.Σ.)/($\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}$). Σε πειράματα διαπερατότητας μετριέται ο Pe θέτοντας $p_v = 0$ και $p_m (= p) \gg p_v \cong 0$. Ο μέσος συντελεστής διαλυτότητας ανάγεται ώστε με μια καλή προσέγγιση να ισχύει [3]:

$$\bar{S} \cong \frac{C_m}{P_m} = \frac{C_\infty}{P} \quad (3.17)$$

, όπου C_∞ είναι η μέγιστη συγκέντρωση κινούμενων μορίων στην επιφάνεια ρόφησης υπό πίεση p .

3.8 Η επίδραση της θερμοκρασίας

Ο Barrer πρώτος απέδειξε ότι η διάχυση μικρών μορίων σε πολυμερή πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης είναι μια θερμικός ενεργοποιημένη διαδικασία. Στην βιβλιογραφία, πολλά δεδομένα δείχνουν ότι οι συντελεστές μεταφοράς μάζας (Pe ,

D και S) εξαρτώνται από την θερμοκρασία, σε δεδομένη πίεση μέσω μιας σχέσης τύπου Arrhenius σε μικρές θερμοκρασιακές κλίμακες [3]:

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (3.18)$$

$$D(t) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad (3.19)$$

$$Pe(T) = Pe_0 \exp\left(\frac{-E_{Pe}}{RT}\right) \quad (3.20)$$

Οι προ-εκθετικοί όροι αναπαριστούν τις οριακές τιμές των συντελεστών μεταφοράς μάζας για άπειρη μοριακή αναταραχή ($T \rightarrow \infty$). Ο όρος E_{Pe} είναι η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την διαδικασία διαπερατότητας και είναι ίσος με το άθροισμα των E_D και ΔH_s , που είναι αντίστοιχα η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης και η θερμότητα διάλυσης που απαιτείται για την διάλυση του μολυντή στην πολυμερική μήτρα:

$$E_{Pe} = E_D + \Delta H_s \quad (3.21)$$

Αυτές οι παράμετροι εξαρτώνται από την μορφολογία της πολυμερικής μήτρας σε σχέση με τις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες του πολυμερούς κ.α. Η θερμότητα διάλυσης μπορεί να εκφραστεί ως [3]:

$$\Delta H_s = \Delta H_{\text{cond}} + \Delta H_1 \quad (3.22)$$

, όπου

- ΔH_{cond} είναι η μοριακή θερμότητα συμπύκνωσης, όπου είναι πάντα αρνητική και με μικρή τιμή για αέρια [8].
- ΔH_1 είναι η επιμέρους μοριακή θερμότητα ανάμειξης. Αυτός ο όρος είναι θετικός και μικρός σε τιμή. Για υγρούς μολυντές, ο όρος αυτός μπορεί να

υπολογιστεί από τις συνεκτικές ενεργειακές πυκνότητες του μολυντή και του πολυμερούς με την χρήση του ακόλουθου τύπου [4]:

$$\Delta H_1 = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (3.23)$$

Οι παράμετροι διαλυτότητας δ_1 και δ_2 είναι οι τετραγωνικές ρίζες των συνεκτικών ενεργειακών πυκνοτήτων του μολυντή και του πολυμερούς, V_1 είναι ο επιμέρους μοριακός όγκος του μολυντή και φ_2 το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στο μείγμα.

Για αέρια πολύ πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία τους, όπως H_2 , N_2 , O_2 σε θερμοκρασία δωματίου, η ΔH_{cond} είναι πολύ μικρή και άρα η ΔH_s εξαρτάται από την ΔH_1 . Καθώς οι αλληλεπιδράσεις είναι μηδαμινές, ο όρος αυτός είναι θετικός και ο S θα αυξάνει με την θερμοκρασία. Για πιο συμπυκνωμένα αέρια και ατμούς (CO_2 , NH_3 , υδρογονάνθρακες), η ΔH_s είναι αρνητική λόγω της μεγάλης ΔH_{cond} και για δεδομένο σύστημα, μια μείωση της διαλυτότητας μπορεί να παρατηρηθεί με αύξηση της θερμότητας. Αυτό εκφράζει το γεγονός ότι ο μολυντής έχει όλο και περισσότερες δυσκολίες να συμπυκνωθεί στο πολυμερές όταν η θερμοκρασία αυξάνει [3].

Η ενέργεια ενεργοποίησης έχει φυσικό νόημα του επιπέδου ενέργειας το οποίο ένα μόριο μπορεί να πλησιάσει για να κάνει ένα άλμα μεταξύ δύο θέσεων: πάντα λοιπόν είναι θετική ποσότητα. Ως αποτέλεσμα, ο D είναι αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να εκφραστεί ως αύξηση του ελεύθερου όγκου που σχετίζεται άμεσα με την διόγκωση του πολυμερούς λόγω αυξημένης τμηματικής κινητικότητας, και άρα, η διάχυση των μορίων διευκολύνεται. Έπειτα, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι όλο και μεγαλύτερη όσο οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων είναι μεγάλες. Από την άλλη πλευρά, για δεδομένο πολυμερές, η ενέργεια ενεργοποίησης E_D αυξάνει με το μέγεθος του μολυντή καθώς το μόριο απαιτεί μεγαλύτερο χώρο και φθάνει ασύμπτωτα σε ένα όριο όταν η

κινητικότητα του μολυντή γίνεται συγκρίσιμη με αυτή των πολυμερικών τμημάτων. Η θεωρία αυτή έχει αποδειχθεί πειραματικά για πολλά συστήματα πολυμερούς – μολυντή και οι καθορισμένες ενέργειες ενεργοποίησης κυμάνθηκαν μεταξύ 10 και 100 kJ/mol. Ο προ-εκθετικός παράγοντας D_0 έχει εντροπικό χαρακτήρα και λαμβάνει υπόψη το μήκος του άλματος ενώ αυξάνει με το μέγεθος του μολυντή. Παρόλα αυτά, για δεδομένο πολυμερές και συγκεκριμένη θερμοκρασία, ο συντελεστής διάχυσης πάντα μειώνεται με το μέγεθος του διαχεόμενου μορίου. Τελικά εκτιμήθηκε ότι το D_0 επαληθεύει την παρακάτω εμπειρική σχέση [3]:

$$\ln D_0 = aE_D + b \quad (3.24)$$

, με a και b , συντελεστές που εξαρτώνται από τον τύπο του μολυντή για δεδομένο πολυμερές. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας μόνο για ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών. Σε μεγάλα εύρη θερμοκρασιών ($20^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$), έχει αποδειχθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και συμφωνεί με την θεωρία ενεργοποιημένης ζώνης του Bagger, όταν αυξάνει η θερμοκρασία, η εντροπία των αλυσίδων μεγαλώνει (άρα και το D_0), το μέγεθος της ενεργοποιημένης ζώνης είναι μεγαλύτερο και η κινητικότητα των αλυσίδων αναπτύσσεται, άρα αυξάνει η E_D [3].

Ο Rogers έκρινε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι άθροισμα δύο όρων [9]:

$$E_D = E_D(C \rightarrow 0) - \gamma RT \quad (3.25)$$

Ο όρος $E_D(C \rightarrow 0)$ αντιπροσωπεύει ένα μέτρο της απαιτούμενης ενέργειας ενεργοποίησης για τη διάχυση στην πολυμερική μήτρα η οποία είναι κατά τα άλλα ανεπηρέαστη από την παρουσία του μολυντή όσον αφορά τις κινήσεις των αλυσίδων. Ο δεύτερος όρος χαρακτηρίζει την οποία η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται λόγω πλαστικοποίησης. Είναι να αναφερθεί ότι γενικά, η διάχυση μικρών

και μη αντιδρώντων μορίων με το πολυμερές, οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης σε $T < T_g$ παρότι σε $T > T_g$. Παρόλα αυτά, πρόσφατα, οι Tonge et al μελέτησαν το PMMA σε εύρος θερμοκρασιών κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης. Δεν παρατήρησαν το άλμα για την E_D κοντά στο T_g , αλλά ο D_0 μεταβλήθηκε σημαντικά. Τέλος, μπορεί κανείς να πει γενικά ότι οι παράγοντες που έχουν επιρροή στην ενέργεια ενεργοποίησης είναι η δομή του πολυμερούς, οι συνεκτικές δυνάμεις των αλυσίδων και το μέγεθος του μολυντή. Η διακύμανση του συντελεστή διάχυσης με την θερμοκρασία είναι πολύ σημαντικότερη αυτής του συντελεστή διαλυτότητας, και ο συντελεστής διαλυτότητας αυξάνει όσο αυξάνει η θερμοκρασία [3,9].

3.9 Η επίδραση της συγκέντρωσης

Στα συστήματα στα οποία ισχύει ο νόμος του Henry (υδρογονάνθρακες σε ελαστομερή), η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από την συγκέντρωση των ροφημένων μολυντών περιγράφεται εμπειρικά, για δεδομένη θερμοκρασία, από σχέσεις τύπου [2,7] :

Γραμμική σχέση:
$$D(C) = D(0)(1+\beta C) \quad (3.26)$$

Και όταν η εξάρτηση είναι πιο έντονη [2,3]:

Εκθετική σχέση:
$$D(C) = D(0)e^{\beta C} \quad (3.27)$$

, $D(0)$ είναι το όριο του D όταν η συγκέντρωση τείνει προς το μηδέν και β , μια σταθερή παράμετρος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία που χαρακτηρίζει την εξάρτηση

αυτή. Στην περίπτωση που $\beta = 0$, το μοντέλο δίνει έναν σταθερό συντελεστή διάχυσης.

Για συστήματα στα οποία οι καμπύλες ρόφησης δεν ακολουθούν τον νόμο του Henry αλλά μάλλον μια ισόθερμη καμπύλη τύπου Flory-Huggins (υψηλής διαλυτότητας αέρια σε πολυμερή άνω του T_g), έχουν προταθεί οι παρακάτω εκφράσεις για τον συντελεστή διαλυτότητας [9]:

$$S(C) = S(0)e^{\sigma C} \quad (3.28)$$

, όπου $S(0)$ το όριο του S όταν η συγκέντρωση είναι κοντά στο μηδέν (ουσιαστικά είναι ο συντελεστής k_D του Henry) και είναι χαρακτηριστική παράμετρος για δεδομένη θερμοκρασία. Η σ είναι μια σταθερά που σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – μολυντή.

Η επίδραση της συγκέντρωσης στον συντελεστή διάχυσης μπορεί να εκφραστεί ως:

$$D(C) = D(0)e^{[\beta C/(1+\sigma C)]} \quad (3.29)$$

Ο Fujita πρότεινε μια παρόμοια σχέση εξαγμένη από θεωρήσεις ελευθέρου όγκου. Όσον αφορά τον συντελεστή διαλυτότητας, η εξάρτηση από την συγκέντρωση και την πίεση είναι ένα και το αυτό διότι ισχύει [10]:

$$C = S(C) p \quad (3.30)$$

Υποθέτοντας μια εξάρτηση της διαλυτότητας όπως φαίνεται στην εξίσωση (3.30) μπορούμε να πούμε ότι [3]:

$$C = [k_D \exp(\sigma C)]p \cong \frac{k_D p}{1 - \sigma k_D p} \quad (3.31)$$

Η εξίσωση αυτή μπορεί να εκφραστεί κατά όμοιο τρόπο με όρους διαλυτότητας:

$$S(p) = \frac{k_D p}{1 - \sigma k_D p} \quad (3.32)$$

, όπου σ είναι μια σταθερά που σχετίζει την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ και τον επιμέρους μοριακό όγκο του ροφημένου αερίου. Εξαρτάται από την θερμοκρασία και από το k_D .

3.10 Η επίδραση της πίεσης

Η επιρροή της πίεσης σε αέρια διάχυση μέσα από πολυμερή κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, μελετήθηκε κατά την ανάπτυξη μεμβρανών ικανών για τον διαχωρισμό αερίων [11]. Φαίνεται ότι η αύξηση του συντελεστή διαπερατότητας με την πίεση εξαρτάται από τον τύπο των διαχεόμενων μορίων. Πράγματι, για οργανικούς ατμούς πολύ διαλυτών μορίων όπως το CO_2 , ο P_e αυξάνει ενώ αντίθετα μειώνεται για μη διαλυτά αέρια όπως He , N_2 . Τα αποτελέσματα αυτά αναλύθηκαν με βάση την θεωρία ελευθέρου όγκου για την διάχυση. Το συμπέρασμα ήταν ότι η επίδραση της πίεσης μπορεί να εξηγηθεί ως αποτέλεσμα δυο αντίθετων φαινομένων: το ένα σχετίζεται με την υδροστατική πίεση και το άλλο με την συγκέντρωση του διαχεόμενου μορίου μέσα στην πολυμερική μήτρα. Κάθε ένα από αυτά τα φαινόμενα οδηγεί σε διαφορετική εξέλιξη του συντελεστή διαπερατότητας [11].

3.10.1 Ο συντελεστής διάχυσης

Όταν η πίεση στην πλευρά ρόφησης της μεμβράνης (πλευρά υψηλής πίεσης) αυξάνει, δυο αντίθετα φαινόμενα λαμβάνουν χώρα [3]:

- Η αύξηση της υδροστατικής πίεσης οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας του πολυμερούς, μέσω συμπάκτωσης του πολυμερούς, και έτσι μειώνεται ο ελεύθερος όγκος μέσα στο πολυμερές.
- Η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης του μολυντή στην μεμβράνη. Αυτά τα διαχεόμενα μόρια πλαστικοποιούν τις μακρομοριακές αλυσίδες, που συνεπάγεται με την σειρά του περισσότερο διαθέσιμο ελεύθερο όγκο.

Ο πρώτος από αυτούς τους δυο μηχανισμούς τείνει να καθυστερήσει την διαδικασία διάχυσης μειώνοντας τις κινήσεις των αλυσίδων, ενώ ο δεύτερος μηχανισμός τις αυξάνει.

Οι Naito et al. ερεύνησαν την επίδραση της πίεσης (εως και 10 MPa) στην διαπερατότητα κάποιων καθαρών αέριων (με διάφορα μοριακά μεγέθη και διαλυτότητες) σε πολυμερή πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης όπως τα PE, PP και κάποια πολυβουταδένια. Για να περιγράψουν ταυτόχρονα τα δυο αντίθετα φαινόμενα που σχετίζονται με την πίεση, πρότειναν για δεδομένη θερμοκρασία, το παρακάτω μοντέλο [3]:

$$D(C,p) = D(00) \exp(\beta_h p + aC) \quad (3.33)$$

Σε αυτήν τη σχέση:

- $D(00)$ είναι ο συντελεστής διάχυσης σε $C=0$ και $p=0$,
- Ο όρος $\exp(\beta_h p)$ αντιπροσωπεύει την επιρροή της υδροστατικής πίεσης, με τον β_h να είναι αρνητικός όρος καθώς εκφράζει την μείωση του D ,
- Ο όρος $\exp(aC)$ χαρακτηρίζει την αύξηση των ροφημένων μορίων στο πολυμερές λόγω πλαστικοποίησης και άρα, του αύξηση του ελευθέρου όγκου.

Το μοντέλο αυτό ισχύει για πιέσεις που δεν ξεπερνούν τα 10 MPa. Επίσης, οι συγγραφείς έδειξαν ότι, σύμφωνα με την κινητική θεωρία για την διάχυση σε υγρά, ο συντελεστής β_h σχετίζεται με τον όγκο ενεργοποίησης V^* της διαδικασίας διάχυσης μέσω της σχέσης [3]:

$$V^* = -RT\beta_h \quad (3.34)$$

, όπου R η σταθερά των αερίων. Αυτή η σχέση ισχύει όταν η συμπιεστότητα του άμορφου κλάσματος του πολυμερούς είναι μηδαμινή.

Όταν ο V^* εξαρτάται από το μέγεθος των μορίων των μολυντών, έχει προταθεί η παρακάτω σχέση [3]:

$$B_h = -A\bar{d}^n \quad (3.35)$$

, όπου \bar{d} είναι η μέση μοριακή διάμετρος του αερίου, A μια σταθερά και n μια σταθερά που κυμαίνεται μεταξύ 2 και 3 (για τα LDPE και PP). Όσον αφορά το a , είναι ανάλογο του επιμέρους μοριακού όγκου και άρα στην διάμετρο του μολυντή.

Ο μέσος συντελεστής διαλυτότητας περιγράφεται χρησιμοποιώντας απλοποιημένη μορφή της εξίσωσης Flory-Huggins [3]:

$$\bar{S} = S(00) \exp\left(\frac{\sigma C_\infty}{\rho}\right) \quad (3.36)$$

, όπου $S(00)$ η τιμή της διαλυτότητας όταν η συγκέντρωση και η πίεση τείνουν και οι δύο προς το μηδέν (σταθερά του Henry).

Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι η μέση τιμή του συντελεστή διαπερατότητας δίνεται από την σχέση:

$$Pe = D(00)k_D \exp\left[\beta_h p + \left(\sigma + \frac{\alpha}{2}\right)k_D p\right] \quad (3.37)$$

Το μοντέλο αυτό έρχεται να συμπληρώσει και να γενικεύσει το μοντέλο του Naito για μεγαλύτερες πιέσεις (μεγαλύτερες των 20 MPa). Η παρακάτω γενική έκφραση προτείνεται για να περιγράψει την εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης από την συγκέντρωση, την πίεση και την θερμοκρασία.

$$D(T, C, p) = D_0(T, p)e^{\beta C} = D_{00}(p)e^{-\frac{E_a}{RT}}e^{\beta C} \quad (3.38)$$

Ο όρος $D_{00}(p)$ είναι η επιρροή της πίεσης στον συντελεστή διάχυσης και δίνεται από την σχέση:

$$D_{00}(p) = D_{00}^* \exp(\beta_h^L p + \beta_h^Q p^2) \quad (3.39)$$

, όπου β_h^L και β_h^Q είναι συντελεστές (γραμμικός και τετραδικός) ανάλογα με την εξάρτηση της πίεσης, σε μονάδες MPa^{-1} και MPa^{-2} αντίστοιχα [3].

3.10.2 Ο συντελεστής διαλυτότητας

Για χαμηλές πιέσεις (χαμηλότερες από 10MPa) και σε παρουσία ενός ελαφρώς συμπιεστού αερίου, γενικά, η διαλυτότητα δεν εξαρτάται ούτε από την συγκέντρωση του αερίου στο πολυμερές, αλλά ούτε από την υδροστατική πίεση που εφαρμόζεται στην μεμβράνη, αλλά μόνο στην θερμοκρασία. Για μεγαλύτερες πιέσεις, παρατηρούνται ισχυρές ανωμαλίες όσον αφορά την συμπεριφορά σε σχέση με τον απλό νόμο του Henry. Σε αυτή την περίπτωση, μπορεί να είναι σημαντικό να εκφραστεί η εξίσωση που περιλαμβάνει την διαλυτότητα και την συγκέντρωση σε όρους f και όχι πίεσεως, για να ληφθεί υπόψη η συμπιεστότητα των μορίων του αερίου από την σχέση [6,8] :

$$C = S(T) f \quad (3.40)$$

η οποία επιτρέπει την περιγραφή της συγκέντρωσης του μολυντή στο πολυμερές για μεγαλύτερες υδροστατικές υδροστατικές πιέσεις, λαμβάνοντας υπόψη τις μη ιδανικές καταστάσεις που παρουσιάζονται από την ίδια την πίεση στην αέρια φάση. Σημειώνεται ότι όταν η συγκέντρωση του αερίου μέσα στο πολυμερές φθάνει σε μεγάλες τιμές, η σχέση αυτή δεν ισχύει πλέον. Είναι καλό στην περίπτωση αυτή να χρησιμοποιηθεί ένα νέο θερμοδυναμικό μοντέλο το οποίο θα μπορεί να περιγράψει επακριβώς τα φαινόμενα που σχετίζονται με την επιρροή της συγκέντρωσης του αερίου στον συντελεστή διαλυτότητας $S(T,C)$.

3.11 Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς μάζας στα πολυμερή

- Κρυσταλλικότητα

Στο μοντέλο των δύο φάσεων του Michaels αποτελεί την βάση για την περιγραφή των περισσότερων από τα υπάρχοντα μοντέλα βασίζονται. Πράγματι, για ισοτροπικό HDPE με σφαιρουλιτικές δομές, έχειδειχθεί ότι η ρόφηση και η διάχυση λαμβάνουν μέρος αποκλειστικά στις άμορφες περιοχές. Οι κρυσταλλικές ζώνες λειτουργούν ως ξεχωριστοί όγκοι για την διαδικασία ρόφησης και είναι αδιαπέραστα φράγματα για την διαδικασία διάχυσης. Επιπλέον, η παρουσία τους δεν φαίνεται να επηρεάζει την διαδικασία ρόφησης στις άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική φάση αποτελεί μία αντίσταση στην προσπέλαση των μολυντών. Για την ακρίβεια, αυτές οι κρυσταλλικές ζώνες έχουν δύο αποτελέσματα στην διάχυση των αερίων. Αφενός, αυξάνουν το αποτελεσματικό μήκος άλματος της διάχυσης και αφετέρου, φαίνεται ότι μειώνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων στην άμορφη φάση (καθώς τα άκρα των αλυσίδων είναι παγιδευμένα στις γειτονικές κρυσταλλικές λαμέλλες) και έτσι, οδηγούν σε μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης. Για να περιγράψουν τι

γεγονός αυτό, οι Michaelsetal. εισήγαγαν έναν «παράγοντα μαιανδρότητας» τ , και έναν παράγοντα «ακινητοποίησης αλυσίδας» β [3].

Με βάση τα παραπάνω προέκυψαν οι ακόλουθες σχέσεις για τους συντελεστές διαλυτότητας και διάχυσης:

$$S = S^* \varphi_a \quad (3.41)$$

$$D = D^* / \beta \tau \quad (3.42)$$

, όπου S^* και D^* είναι οι συντελεστές διαλυτότητας και διάχυσης σε μία άμορφη, υποθετικά, πλήρως χαλαρωμένη κατάσταση (δηλαδή εντελώς άμορφο πολυμερές), και φ_a το κλάσμα του όγκου της άμορφης φάσης. Ο β είναι ο παράγοντας που σχετίζει την ακινητοποίηση της αλυσίδας, και αντιστοιχεί στην επιρροή των κρυσταλλικών ζωνών στις άμορφες περιοχές: όντως οι κρυσταλλίτες έχουν μία σχέση «άγκυρας» που τείνει να κινητοποιήσει τις άμορφες αλυσίδες. Ο παράγοντας μαιανδρότητας τ , χαρακτηρίζει τον περιστροφικό δρόμο που πρέπει να ακολουθήσει το διαχεόμενο μόριο σε ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές για να περάσει γύρω από τις απροσπέλαστες κρυσταλλικές ζώνες. Είναι ένας γεωμετρικός όρος που εξαρτάται από τον βαθμό ανισοτροπίας των κρυσταλλιτών, τον βαθμό κρυσταλλικότητας και άρα, την θερμική ιστορία του πολυμερούς. Για ένα σταθερό κλάσμα όγκου της άμορφης φάσης, ο β διορθώνεται με την θερμοκρασία από μία εκθετική σχέση (όπως ο S^* και ο D^*), ενώ αντίθετα ο τ είναι σταθερός. Οι β και D^* υποτίθεται ότι εξαρτώνται από την διάμετρο του μορίου του μολυντή. Οι Michaels etal. έδειξαν ότι η φύση της άμορφης φάσης παραμένει τελικά ανεπηρέαστη παρά την παρουσία των κρυσταλλικών ζωνών και άρα είναι δυνατό να έχουμε ότι [3]:

$$S^* = S_a \quad (3.43)$$

, όπου S_a είναι ο συντελεστής διαλυτότητας στην άμορφη περιοχή. Η σχέση επιβεβαιώθηκε για μεγάλα εύρη κρυσταλλικότητας για την περίπτωση του PE. Όμως, δεν επιβεβαιώνεται πλήρως για το PET, όπου η διαλυτότητα ήταν μικρότερη από την προβλεπόμενη από τις εξισώσεις 32 και 34. Η ίδια ομάδα πρότεινε ότι η κρυστάλλωση τείνει να επηρεάσει τις πυκνές άμορφες ζώνες, οι οποίες γίνονται λιγότερο προσβάσιμες από διαχεόμενα μόρια [3].

Σύγχρονες έρευνες απέδειξαν ότι ορισμένες κρυσταλλικές δομές επιτρέπουν σε μικρά μόρια να ροφηθούν και να διαχυθούν. Για παράδειγμα, μία αρκετά μεγάλη ποσότητα αερίου ροφήθηκε σε κρυστάλλους πολύ(4-μεθύλ-1πεντένιου). Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να εξηγηθούν λόγω μία πιο ανοικτής δομής αυτών των κρυστάλλων με πυκνότητα όχι πολύ διαφορετική από αυτήν της άμορφης φάσης. Πρόσφατα, δείχθηκε επίσης το γεγονός ότι μόρια μπορούν να προσπελάσουν κρυστάλλους μορφής δ σε συνδιοτακτικό πολυστυρένιο. Όσον αφορά τον συντελεστή διάχυσης, οι Michaels και Bixler πρότειναν [4]:

$$D^* = D_a \quad (3.44)$$

Μία δυναμική σχέση προτάθηκε για να συσχετίσει τον παράγοντα μαιανδρότητας με το κλάσμα όγκου της άμορφης περιοχής:

$$\tau = \varphi_a^{-n} \quad (3.45)$$

με $1 < n < 2$ για μη προσανατολισμένα πολυμερή. Λαμβάνοντας $\beta=1$, η σχέση οδηγεί στην παρακάτω έκφραση για τον συντελεστή διάχυσης :

$$D = D_a \varphi_a^n \quad (3.46)$$

Λαμβάνοντας υπ' όψην ότι η κινητικότητα των άμορφων αλυσίδων περιορίζεται από την προσκόλληση των άκρων τους στις εφαιπτόμενες κρυσταλλικές ζώνες, ο Peterlin

πρότεινε ελαφρώς διαφοροποιημένες εκφράσεις για τους συντελεστές διάχυσης και διαπερατότητας [12]:

$$D=D_a\Psi/B \quad (3.47)$$

, όπου Ψ είναι ο «ρυθμός απόκλισης» που περιγράφει την απόκλιση που πρέπει να κάνει το μόριο του μολυντή για να αποφύγει τις αδιαπέραστες κρυσταλλικές ζώνες ($0<\Psi<1$). B ονομάζεται ο παράγοντας μπλοκαρίσματος και δείχνει ότι η άμορφες περιοχές που περιέχονται μεταξύ δύο κρυσταλλικών ζωνών μερικές φορές εμποδίζουν έμμεσα την προσπέλαση του μολυντή ($B>1$) [12].

Ο συντελεστής διαπερατότητας δίνεται από την σχέση:

$$Pe = \frac{\Psi\phi_a}{B} Pe_a \quad (3.48)$$

, όπου ϕ_a είναι το άμορφο κλάσμα όγκου και Pe_a είναι ο συντελεστής διαπερατότητας στο τελείως άμορφο πολυμερές. Ένας από τους περιορισμούς στην κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς σε ημικρυσταλλικά πολυμερή είναι ότι οι D^*, S^* δεν μπορούν να μετρηθούν απευθείας. Στην πραγματικότητα, λίγες έρευνες έχουν αφοσιωθεί σε πολυμερή πλήρους αμόρφου καταστάσεως έτσι ώστε να γίνουν ανεξάρτητα της κρυσταλλικής φάσης και έτσι, να καθοριστούν αυστηρά οι ιδιότητες της άμορφης φάσης (για παράδειγμα σε $T>T_f$ ή χρησιμοποιώντας ένα παρόμοιο αλλά άμορφο πολυμερές). Ωστόσο, κάποια στοιχεία έχουν δείξει ότι η κρυσταλλική φάση επηρεάζει την φύση της άμορφης φάσης. Έρευνες της ομάδας του Buzdien προέβλεψαν χρησιμοποιώντας την θεωρία Flory-Huggins, διαλυτότητες αερίων που είναι περίπου κατά έναν παράγοντα 2 από τις προβλέψεις του Michaels για το άμορφο PE ($\phi_a=100\%$). Η εξήγηση δίδεται στο γεγονός ότι η θεώρηση του μοντέλου δύο φάσεων είναι υπεραπλουστευμένη και δεν λαμβάνει καθόλου υπ' όψη την

συνδρομή της κρυσταλλικής φάσης στην ρόφηση. Πράγματι, το μέγεθος και το σχήμα των κρυσταλλιτών, η κρυσταλλική μορφολογία (που σχετίζεται με το μοριακό βάρος και την προϊστορία του πολυμερούς), ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι παράγοντες που καθορίζονται από την μηχανική και θερμική κατεργασία του πολυμερούς και έχουν σημαντική επίδραση στην διαδικασία μεταφοράς μάζας [3].

- Προσανατολισμός

Η μορφολογία των άμορφων αλυσίδων αλλάζει εξαιτίας του μονοαξονικού προσανατολισμού οδηγώντας σε αύξηση της πυκνότητας της άμορφης φάσης και επομένως, σε μείωση του κλασματικού άμορφου ελεύθερου όγκου [3]. Συγκεκριμένα, για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, αυτό συνοδεύεται από μία μετατροπή λόγω περιστροφής, επηρεάζοντας τις παραμετρους μεταφοράς μάζας. Έχουν διατυπωθεί διάφορες θεωρίες σχετικά με την επίδραση του προσανατολισμού τους πολυμερούς στα φαινόμενα μεταφοράς. Για παράδειγμα, ο Peterlin παρατήρησε δραστική μείωση στην ρόφηση και την διάχυση οργανικό ατμών σε HDPE υψηλού προσανατολισμού, και με παράλληλη αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης της διάχυσης. Οι αλλαγές αυτές εξηγήθηκαν με την αλλαγή λόγω προσανατολισμού της κινητικότητας των άμορφων αλυσίδων ή του κλάσματος ελευθέρου όγκου. Αντίθετα, οι Holden et al. ανέφεραν παρόμοιες αλλαγές στην διαπερατότητα Ηλίου και Οξυγόνου σε υψηλά προσανατολισμένο PE αλλά καμία σημαντική διαφορά στις ενέργειες ενεργοποίησης. Οι Wang και Porter δικαιολόγησαν αυτήν την μείωση των παραμέτρων μεταφοράς μάζας στην αύξηση του προσανατολισμού και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Ο παράγοντας μαιανδρότητας επίσης επηρεάζεται. Οι Sha και Harrison τάνυσαν HDPE με παρουσία CO₂ σε έναν αρκετά μεγάλο βαθμό προσανατολισμού για να αλλάξουν την μορφολογία και κατάφεραν την μετατροπή της σφαιρουλιτικής δομής σε μία μικρό-ινώδη μορφή. Παρατήρησαν μία σημαντική μείωση της διαπερατότητας και

την συσχέτισαν στις αλλαγές της πυκνότητας της άμορφης φάσης, και άρα στο εκτιμώμενο κλάσμα ελευθέρου όγκου της άμορφης φάσης, f_a . Για την ομάδα αυτή η αλλαγή του f_a είναι υπεύθυνη για τις αποκλίσεις των παραμέτρων μεταφοράς μάζας σε προσανατολισμένα πολυμερή. Πρόσφατα οι McGonigle et al. έκαναν πειράματα διαπερατότητας σε διάφορα αέρια (N_2, Ar, He, CO_2, O_2) σε δυαξονικά προσανατολισμένα φιλμ PET και PEN. Παρατηρήθηκε μείωση των συντελεστών διάχυσης και διαλυτότητας με τον βαθμό προσανατολισμού. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογήθηκε σαν αποτέλεσμα της αλλαγής μορφολογίας (αλλαγή του βαθμού κρυσταλλικότητας, επαναπροσανατολισμός, αποδέσμευση και στοίχιση αλυσίδων πολυμερούς) και της μείωσης του κλάσματος ελευθέρου όγκου της άμορφης φάσης (μειωμένη τμηματική κινητικότητα) [3].

- Σταυροδεσμοί

Η παρουσία σταυροδεσμών και κατά πόσο επηρεάζονται οι ιδιότητες των πολυμερών μελετήθηκε κυρίως σε ελαστομερή διαφόρων βαθμών βουλκανισμού. Όταν ο βαθμός των σταυροδεσμών αυξάνει, ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται και ότι όσο μεγαλύτερο το μέγεθος της αλλαγής, τόσο μεγαλύτερο το μέγεθος του διαχεόμενου μορίου. Ο προ-εκθετικός όρος D_0 και η ενέργεια ενεργοποίησης E_D αυξάνουν με την αύξηση του αριθμού των σταυροδεσμών αλλά η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων μειώνεται, και έτσι ο συνδυασμός των δύο αποτελεσμάτων οδηγεί σε μειωμένο D [3]. Από την άλλη, έχει αναφερθεί [13] ότι αύξηση των σταυροδεσμών οδηγεί ενίοτε σε αύξηση του ελεύθερου όγκου. Επομένως δεν είναι πάντα εύκολο να προβλεφτούν οι επιδράσεις στις ικανότητες φράγματος ενός πολυμερούς.

- Άλλες παράμετροι

α) Η φύση των ατμών

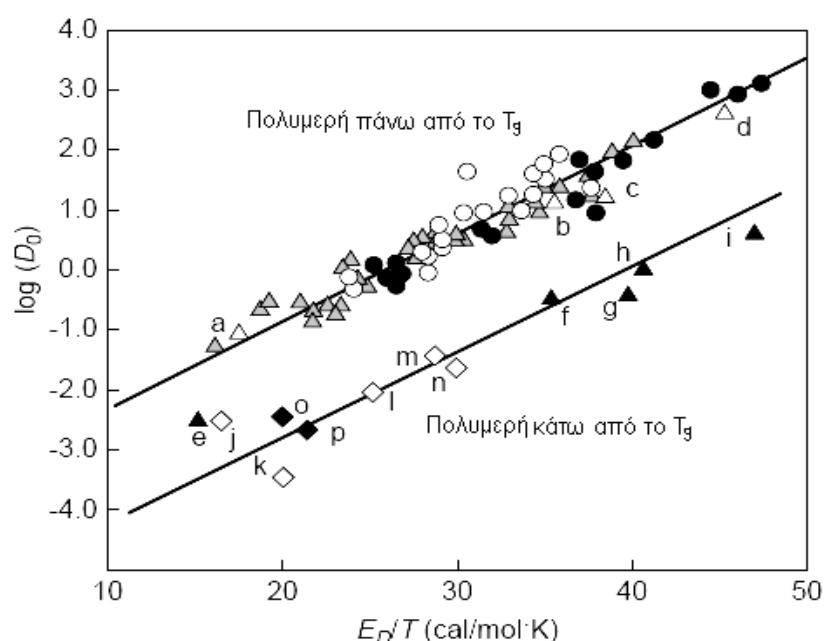
- *Επίδραση στον συντελεστή διάχυσης:*

Ο καθορισμός των συντελεστών διάχυσης εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την φύση και το μέγεθος των αερίων μορίων που διαπερνούν την. Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να ληφθούν υπ' όψιν μέσω των παραμέτρων Lennard – Jones του αερίου μορίου, και είναι ονομαστικά: η διάμετρος κρούσης r , και η χαρακτηριστική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων. Παρά τις πολυάριθμες προσπάθειες, είναι πρακτικά αδύνατο να βρεθεί έναν μοντέλο γενικής αποδοχής το οποίο να μπορεί να περιγράψει την εξάρτηση του D με τις παραμέτρους αυτές., γιατί η πολυπλοκότητα των φαινομένων που εμφανίζονται είναι μεγάλη. Ποικίλες προσαρμογές δεδομένων δείχνουν ότι ο D είναι ανάλογος του r^{-n} . Σύμφωνα με τον Grisley, η σταθερά n μπορεί να πάρει διαφορετικές τιμές αλλά δεν υπάρχει εμφανής σχέση με την διάμετρο του μορίου. Επίσης, η ανισοτροπία του μορίου (σφαιρικό ή επίμηκες μόριο) έχει μία αξιολογική επιρροή. Στο σημείο αυτό είναι καλό να σημειωθεί ξανά, ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης αντιπροσωπεύει την απαιτούμενη ενέργεια για τον διαχωρισμό των πολυμερικών αλυσίδων από συνεργατικές κινήσεις επαρκούς πλάτους για να μπορέσει ο μολυντής να κάνει το άλμα διάχυσής του [14,15,16]. Έτσι, είναι φανερό ότι για μεγάλα μόρια, που απαιτούν μεγαλύτερες τρύπες για την διάχυσή τους, η ενέργεια ενεργοποίησης καθώς και ο προεκθετικός όρος D_0 έχουν μεγαλύτερες τιμές. Επίσης, αυτοί οι δύο όροι συσχετίζονται με μία λογαριθμική σχέση [17]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σε κάθε περίπτωση, την μείωση του συντελεστή διάχυσης με την αύξηση του μεγέθους του διαχεόμενου μορίου. Στο σχήμα 3.6 φαίνεται η συσχέτιση του λογαρίθμου του D_0 με την ενέργεια ενεργοποίησης διαιρεμένη με την μέση θερμοκρασία μέτρησης για

αρκετά συστήματα πολυμερούς-ατμού. Χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης παρατηρούνται σε πολυμερή κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) [3].

- *Επίδραση στον συντελεστή διαλυτότητας:*

Κατά την διάχυση αερίων μορίων σε πολυμερή, και για μικρές αλληλεπιδράσεις διαλύματος-πολυμερούς, η διαλυτότητα ελέγχεται από την ευκολία του αερίου να συμπυκνωθεί. Η συσχέτιση του λογαρίθμου του S με διάφορες παραμέτρους όπως η κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου, η θερμοκρασία βρασμού ή οι παράμετροι Lennard - Jones περιγράφεται μέσω διαφόρων σχέσεων. Όλες αυτές οι παράμετροι, εκτός και εάν υπάρξουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του αερίου, αυξάνονται ανάλογα με το μέγεθος του μορίου του μολυντή. Ως αποτέλεσμα, η διαλυτότητα είναι αύξουσα συνάρτηση του μεγέθους του διαχεόμενου μορίου [3].



Σχήμα 3.6: Σύγκριση του προεκθετικού παράγοντα D_0 και τις ενέργειας ενεργοποίησης δια της απόλυτης θερμοκρασίας του μέσου του φάσματος των θερμοκρασιών, για μεγάλο αριθμό μολυντών σε διαφορετικά πολυμερή άνω και κάτω του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g).

3.12 Η επίδραση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης

Η επίδραση της τιμής του T_g στην ενεργεία ενεργοποίησης της διάχυσης έχει ήδη περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενο κομμάτι του κεφαλαίου [2]. Στην ίδια κατηγορία πολυμερών, όταν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνει, η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει και ο συντελεστής διάχυσης μειώνεται. Πολλά πολυμερή έχουν μελετηθεί σε μεγάλα εύρη θερμοκρασιών συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Το συμπέρασμα των ερευνών είναι ότι η συνάρτηση του λογαρίθμου του D με το $1/T$ (συνάρτηση Arrhenius) παρουσιάζει δύο ζώνες που διαχωρίζονται από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης. Για $T < T_g$, το άλμα διάχυσης είναι μικρό και αντιστοιχεί σε χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης. Όταν $T > T_g$, η τμηματική κινητικότητα των αλυσίδων είναι πολύ πιο σημαντική, επιτρέπει την ανάπτυξη της ενεργοποιημένης ζώνης και η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνει. Οι αλλαγές αυτές σχετίζονται άμεσα με την αλλαγή του συντελεστή θερμικής διαστολής στο T_g και επίσης με το μέγεθος του μολυντή [3].

3.13 Η φύση του πολυμερούς

Αλλάζοντας την φύση του πολυμερούς επηρεάζεται μια σειρά από χαρακτηριστικά του, επομένως είναι δύσκολο να συσχετιστεί η αλλαγή αυτή με την ευκολία διάχυσης των μολυντών [2]. Ο ρυθμός διάχυσης εξαρτάται από τον αριθμό και την κατανομή των προ-υπαρχόντων μικροόγκων, καθώς και από την ευκολία σχηματισμού τους. Αυτό αντικατοπτρίζεται από διάφορες παραμέτρους που μάλιστα συχνά έχουν και σχέση μεταξύ τους. Είναι δύσκολο να αναφερθούν όλες αυτές οι παράμετροι αλλά τυπικά αναφέρονται ο βαθμός πάκτωσης αλυσίδων, η τμηματική κινητικότητα

αλυσίδων, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η κρυσταλλικότητα, η προσθήκη πλαστικοποιητών κ.α. Αρκετές έρευνες έχουν δείξει την σημασία της ευλυγισίας των αλυσίδων. Έτσι, τα πολυμερή που έχουν κορεσθεί παρουσιάζουν μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης καθώς έχουν πιο ευκίνητες αλυσίδες. Από την άλλη πλευρά, οι πλευρικές ομάδες των αλυσίδων προκαλούν αύξηση των ενεργειών συνοχής και ενεργοποίησης της διάχυσης, και έτσι οδηγούν σε χαμηλότερους συντελεστές διάχυσης. Στην πραγματικότητα, η ευκινησία των αλυσίδων και η ενέργεια συνοχής μεταξύ των μακρομορίων επηρεάζουν απευθείας την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της διάχυσης είναι σημαντικότερη όσο οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των αλυσίδων είναι ισχυρές και όσο οι διαστάσεις του μολυντή είναι μεγάλες. Το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς μάλλον δεν έχει επίδραση στους συντελεστές διάχυσης, διαλυτότητας και διαπερατότητας εκτός της περιπτώσεως μικρών μοριακών βαρών, οπότε και οι πλευρές των αλυσίδων έχουν σημαντική επίδραση στον ελεύθερο όγκο [2,3].

3.14 Επίδραση της παρουσίας πλαστικοποιητών

Η επίδραση της εισαγωγής πλαστικοποιητών στην διαπερατότητα είναι σύνθετη, μολονότι ο σκοπός της χρήσης τους θα ήταν να την αυξήσουν. Οι πλαστικοποιητές λειτουργούν διαχωρίζοντας τις μακρομοριακές αλυσίδες, οδηγώντας κατά αυτόν τον τρόπο στην μείωση των διαμοριακών συνεκτικών δυνάμεων. Έτσι, αυξάνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και διευκολύνουν την διάχυση ροφημένων μορίων μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Με το να μπαίνουν μεταξύ των αλυσίδων, αυτές οι ουσίες επίσης χαμηλώνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς και άρα έχουν μία ανασταλτική δράση στις παραμέτρους μεταφοράς μάζας. Επιπρόσθετα, τα μόρια του πλαστικοποιητή έχουν

τον δικό τους συντελεστή διάχυσης που εξαρτάται από την φάση στην οποία βρίσκονται (στερεά ή υγρά). Η επίδρασή τους είναι όλο και πιο αξιοσημείωτη όσο η συνάφεια τους με το διαχεόμενο μόριο είναι πιο σημαντική [3].

τιμή της θερμοκρασίας σε σχέση με το T_g .	Αέρια πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία	Συμπτηκνωμένα αέρια και ατμοί
$T > T_g$	Φικιανή διάχυση - σταθερό D - σταθερή ενέργεια ενεργοποίησης - Ρόφηση τύπου Henry - S σταθερό, αυξάνει ελάχιστα με την T - P_e μειώνεται με την πίεση	Φικιανή διάχυση - D συνάρτηση της C - ενέργεια ενεργοποίησης συνάρτηση των C και T - S μειώνεται με την T - P_e αυξάνει με την πίεση
$T < T_g$	Ρόφηση δυαδικού τύπου $S(p)$ - ασυνέχεια της ενέργειας ενεργοποίησης κοντά στο T_g	Ρόφηση δυαδικού τύπου $S(p)$ - Μη Φικιανή και ανώμαλη διάχυση

Πίνακας 3.2: Συμπεριφορά μικρών διαχεόμενων μορίων σε πολυμερή

3.15 Διαπερατότητα σε νανοσύνθετα πολυμερή

Είναι γενικά αποδεκτό, ότι ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας στη πολυμερική μήτρα ακολουθεί τον νόμο του Fick καθώς και ότι η μήτρα διατηρεί τις ίδιες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με το παρθένο πολυμερές. Συνεπώς, αναμένεται μια μείωση στην διαλυτότητα του νανοσυνθέτου, εξαιτίας της μείωσης του όγκου της μήτρας καθώς και μία μείωση του συντελεστή διάχυσης εξαιτίας της δυσκολότερης διαδρομής που ακολουθούν στην μάζα του νανοσυνθέτου τα διαχεόμενα μόρια [17].

Η μείωση του συντελεστή διαλυτότητας είναι πιο έντονη σε σχέση με την αντίστοιχη μείωση στον συντελεστή διάχυσης. Πράγματι, το κλάσμα όγκου των στρωμάτων του νανουλτικού είναι μικρό και για αυτό τον λόγο η μείωση του όγκου της μήτρα είναι και αυτή μικρή. Έτσι, κύριος παράγοντας, είναι η μαιανδρότητα, η οποία είναι συνδεδεμένη ευθέως με το σχήμα και τον βαθμό διασποράς των στρωμάτων των

νανοσωματιδίων. Ο βαθμός της διασποράς των νανοσωματιδίων εξαρτάται από τον βαθμό της αποπλαστικοποίησης. Τα πλήρως αποπλαστικοποιημένα νανوسύνθετα παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη μεανδρότητα και μεγαλύτερη αναλογία διαστάσεων σε σχέση με τα μερικώς αποπλαστικοποιημένα νανوسύνθετα και είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για την φραγή της διάχυσης αερίων [17].

Σε πολλές περιπτώσεις, η διαπερατότητα των νανوسύνθετων πολυμέρων επηρεάζεται από την ύπαρξη διεπιφανειακών περιοχών μεταξύ μήτρας μεταξύ μήτρας και ανόργανων μερών, με αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Οι διεπαφές προκαλούνται είτε από την επιφανειοδραστική ουσία που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση των σωματιδίων ή λόγω της δημιουργίας κενών μεταξύ των διαφόρων φάσεων [17].

Η μοριακή μεταφορά μέσω της μεμβράνης του πολυμερούς εξαρτάται επίσης από το ποσό του υφιστάμενου ελεύθερου όγκου. Ο ελεύθερος όγκος δημιουργείται από την ατελή διαμόρφωση της αλυσίδας του πολυμερούς που οφείλεται στην αναδιάταξη τμήματος της αλυσίδας. Η αύξηση του ελεύθερου όγκου διευκολύνει την διαδικασία διάχυσης λόγω της δημιουργίας ευκολότερων οδών διέλευσης των αερίων ουσιών και ενδέχεται να επηρεάσει το μέγεθος και τον αριθμό των οπών ελεύθερου όγκου, ιδιαίτερα στις διεπιφάνειες.

Αρκετά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή της μεταφοράς μάζας μέσω νανοσυνθέτων. Τα περισσότερα μοντέλα υποθέτουν ότι τα νανοσωματίδια έχουν κανονικό και ομοιόμορφο σχήμα (ορθογώνιο, σανιδικό ή κυκλικό) και κανονική διάταξη στο χώρο: είτε είναι παράλληλα μεταξύ τους, είτε παρουσιάζουν ποικιλία προσανατολισμών με τον μέσο προσανατολισμό στην κατεύθυνση της διάχυσης των αερίων μορίων [17].

3.15.1 Κανονική διάταξη παραλλήλων νανοσωματιδίων

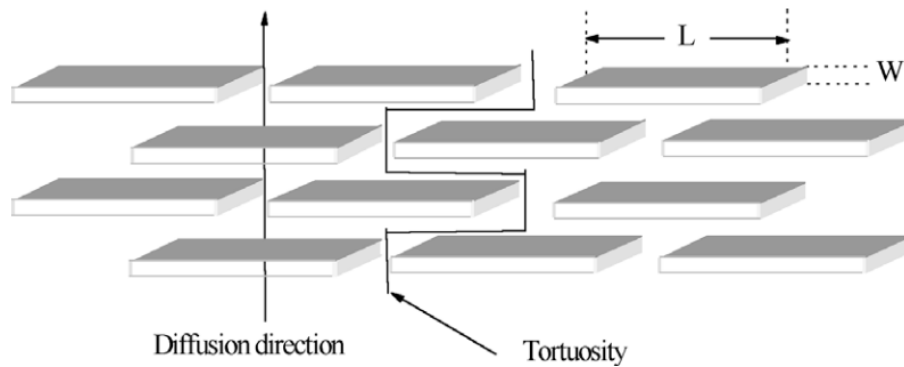
Μία από τις πρώτες προσπάθειες περιγραφής της διαπερατότητας των νανοενισχυμένων πολυμερικών μεμβρανών όπου η μία φάση είναι διεσπαρμένη στην άλλη, έγινε από τον Barrer και τον Πετρόπουλο. Οι ερευνητές αυτοί υπολόγισαν την διάχυση μέσω μίας κανονικής περιοχής από παραλληλεπίπεδα μιας δεύτερης φάσης διασκορπισμένης σε μία μήτρα με διαφορετικό συντελεστή διάχυσης. Στην περίπτωση των διεσπαρμένων, αδιαπέραστων, λεπτών πλακών, η μεταβολή της διαπερατότητας είναι ανάλογη της κλασματικής διατομής που δύναται να κινηθεί ο διαλύτης και εξαρτάται από την μαιανδρότητα της διαδρομής.

Ένα απλό μοντέλο για την περιγραφή της διαπερατότητας κανονικά διατεταγμένων νανοσωματιδίων, είναι αυτό του Nielsen και παρουσιάζεται στο Σχήμα (3.7). Τα νανοσωματίδια είναι ισοκατανεμημένα και θεωρούνται ορθογωνίου σχήματος με γνωστό πλάτος, L και πάχος W . Ο προσανατολισμός τους δε, είναι κάθετος προς την κατεύθυνση της διαχυσης.

Ο συντελεστής διαλυτότητας αυτού του νανοςύνθετου είναι [17]:

$$S = S_0(1-\varphi) \quad (3.49)$$

όπου S_0 : ο συντελεστής διαλυτότητας του παρθένου πολυμερούς και φ : το κλάσμα όγκου των νανοσωματιδίων που είναι διάσπαρτα στην μήτρα. Με βάση την προσέγγιση αυτή, η διαλυτότητα δεν εξαρτάται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των φάσεων.



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού μεταφοράς μάζας σε κανονικά διατεταγμένα νανοσωματίδια.

Τα νανοσωματίδια δρουν ως αδιαπέραστα εμπόδια στα διαχεόμενα μόρια, αναγκάζοντας τα να ακολουθήσουν μακρύτερες και πιο δαιδαλώδεις διαδρομές για να διαπεράσουν το νανოსύνθετο. Ο συντελεστής διάχυσης (D), εξαρτάται από την μαιανδρότητα (τ) και η εξάρτησή τους δίνεται μέσω της σχέσης [17]:

$$D = D_0/\tau \quad (3.50)$$

όπου D_0 , ο συντελεστής διάχυσης της μήτρας. Ο παράγοντας τ εξαρτάται από την αναλογία, το σχήμα και τον προσανατολισμό των νανοσωματιδίων και δίνεται από την σχέση [17]:

$$\tau = \lambda/\lambda \quad (3.51)$$

όπου λ : η απόσταση που θα πρέπει να διανύσει ένας διαλύτης για να διαπεράσει μια νανοενισχυμένη μεμβράνη και λ : το πάχος της μεμβράνης.

3.15.2 Τυχαία διατεταγμένα παράλληλα νανοσωματίδια

Σε αυτή την περίπτωση, αύξηση της πολυδιασποράς της κατανομής του μεγέθους των νανοσωματιδίων αυξάνει την τυπική απόκλιση και μειώνει τη διαπερατότητα.

Έτσι, οι ιδιότητες φράγματος των νανοσωματιδίων με πολυδιεσπαρμένα μεγέθη είναι καλύτερα από αυτά των μονοδιεσπαρμένων του ίδιου μέσου μεγέθους.

Γενικά, έχουν διατυπωθεί πολλά μοντέλα για να περιγραφεί ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας στα τυχαία διεταγμένα νανοσωματίδια. Δύο είναι τα σημαντικότερα συμπεράσματα που μπορούν να εξαχθούν: το πρώτο ότι όλα τα μοντέλα απαιτούν (σχετικά) μεγάλα κλάσματα όγκου ή μεγάλες αναλογίες διαστάσεων για μεγάλη μείωση της διαπερατότητας. Δεύτερον ότι οι προβλέψεις για την τάση αυτής της μείωσης είναι διαφορετικά μεταξύ αρκετών μοντέλων κυρίως στον τομέα των κλασμάτων χαμηλού όγκου και αναλογιών [17].

3.15.3 Η επιρροή των διεπιφανειακών περιοχών

Σε πολλές περιπτώσεις, η διαπερατότητα του νανოსύνθετων μπορεί να επηρεαστεί από την ύπαρξη διεπιφανειακών περιοχών μεταξύ της μήτρας και των ανόργανων σωματιδίων. Τέτοιες περιοχές μπορούν να αυξήσουν τον συντελεστή διάχυσης. Οι διεπιφάνειες προκαλούνται από τα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των σωματιδίων σχηματισμό κενών περιοχών μεταξύ των διαφόρων φάσεων.

Ο σχετικός συντελεστής διάχυσης σε αυτή την περίπτωση δίνεται από την σχέση

$$[17]: \quad D_{\text{composite}} / D_{\text{matrix}} = \alpha / \tau \quad (3.52)$$

όπου: α ο παράγοντας που ποσοτικοποιεί το φαινόμενο των διεπιφανειακών περιοχών

[17]:

$$\alpha = 1 + \beta' * \varphi \quad (3.53)$$

και

$$\beta' = (V_s/V_f) * (D_s/D_0) * (V_s + V_f)/V_f \quad (3.54)$$

όπου: D_s και V_s ο συντελεστής διάχυσης και ο όγκος των διεπιφανειακών περιοχών.

Οι δύο αυτές παράμετροι δεν είναι εύκολο να μετρηθούν. Το D_0 είναι ο συντελεστής διάχυσης του παρθένου πολυμερούς.

Ο παράγοντας β' επηρεάζει σημαντικά τον συντελεστή διάχυσης, για όλες τις συγκεντρώσεις της αδιαπέραστης φάσης.

3.15.4 Η επιρροή της συσσωμάτωσης των σωματιδίων

Ένας κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει τις ιδιότητες της διαπερατότητας των νανοσύνθετων είναι η συγκέντρωση των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης, η οποία οδηγεί σε μείωση τις αναλογίας των σωματιδίων.

Οι Manninen et al απέδειξαν ότι ο τρόπος προετοιμασίας που χρησιμοποιείται για την δημιουργία του νανοσύνθετου δύναται να οδηγήσει σε συσσωμάτωση των οργανικών στρωμάτων. Τα συσσωματώματα αυτά μπορούν να προκαλέσουν τον σχηματισμό μεγάλης κλίμακας οπών (πόρων) στην μήτρα, που μπορούν να δράσουν ως χαμηλής αντίστασης 'μονοπάτια' για την μεταφορά αερίου εντός του νανοσύνθετου. Σε μια τέτοια περίπτωση η διάχυση είναι κυρίως τύπου ροής Knudsen. Σε περιπτώσεις υψηλής περιεκτικότητας νανοενισχυτικού, είναι δύσκολο να διατηρηθεί ο υψηλός βαθμός διασποράς των νανοσωματιδίων και παράλληλα να αποφευχθεί η παρουσία ενδιάμεσων δομών [17].

3.16 Βιβλιογραφία

- [1] Susan E.M. Selke, D.Culter .
- [2] Crank, J. and Park, G.S. (eds.) (1968) Diffusion in Polymers, Academic Press, London and New York.
- [3] M.H. Klopffer, B.Flaconneche : “Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review” Institut Francais du Petrole.
- [4] K. Ghosal and B. D. Freeman, Polym. Adv. Technol. 5, 673 (1994).
- [5] A. R. Berens, J. Appl. Polym. Sci. 37, 901 (1989).
- [6] W. J. Koros and M. W. Hellums, in J. I. Kroschwitz, ed., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, JohnWiley & Sons, Inc., New York, 1990, Supplement Volume,p. 724.
- [7] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, The Properties of Gases and Liquids,McGraw Hill, New York, 1988, p. 230.
- [8] Rogers, C.E. (1985) Permeation of Gases and Vapours in Polymers in Polymer Permeability, Comyn, J. (ed.), Elsevier Applied Science, 11-73.
- [9] Fujita, H., Kishimoto, A. and Matsumoto, K. (1960) Concentration and Temperature Dependence of Diffusion Coefficients for Systems Polymethyl Acrylate and n-Alkyl Acetates. Trans. Faraday Soc., 56, 424-437.
- [10] Stern, S.A., Fang, S.M. and Frisch, H.L. (1972) Effect of Pressure on Gas Permeability Coefficients. A New Application of “Free Volume” Theory. J. Polym. Sci., Part A-2 Polym. Phys., 10, 201- 219, 575.

- [11] Peterlin, A. (1975) Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers. *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B11, 1, 57-87.
- [12] Susan E.M. Selke, John D. Culter, Ruben J. Hernandez : “Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations” Hanser Gardner Publications, 2nd Edition, p 333-337
- [13] Pace, R.J. and Datyner, A. (1979c) Statistical Mechanical Model of Diffusion of Complex Penetrants in Polymers. II. Applications. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 17, 1693-1708.
- [14] Pace, R.J. and Datyner, A. (1979a) Statistical Mechanical Model of Diffusion of Simple Penetrants in Polymers. I. Theory, II. Applications: Nonvinyl Polymers, III. Applications: Vinyl and Related Polymers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 17, 437-451, 453-464, 465-476.
- [15] Pace, R.J. and Datyner, A. (1979b) Statistical Mechanical Model of Diffusion of Complex Penetrants in Polymers. I. Theory. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 17, 1675-1692
- [16] Comyn, J. (ed.) (1985) *Polymer Permeability*, Elsevier Applied Science
- [17] G. Choudalakis, A.D. Gotsis/*European Polymer Journal* 45 (2009)

4 Νανοςύνθετα Πολυμερή

4.1 Εισαγωγή

Τα νανοςύνθετα υλικά είναι συστήματα δύο φάσεων που αποτελούνται από την πολυμερική μήτρα και διάσπαρτα ανόργανα μόρια της τάξεως των nm (10^{-9} m) και το εύρος τους συνήθως ποικίλει από το 1 nm έως τα 50 nm. Τα νανοςύνθετα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά μακροσύνθετα, όπως αυξημένες αντοχές σε περισσότερες διευθύνσεις καθώς και μειωμένο κόστος πρώτων υλών, καθώς χρειάζεται πολύ μικρή ποσότητα ακριβών συστατικών για την πλήρωση της πολυμερικής μήτρας προς ενίσχυσή της. Επιπλέον δεν παρουσιάζουν κάποια από τα μειονεκτήματα αυτών, όπως είναι σε μεγάλο βαθμό η απώλεια βάρους, λιγότερο η ψαθυρότητα και εν μέρει η αδιαφάνεια [1].

Τα νανοςύνθετα πολυμερή προσελκύουν τελευταία ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον των ερευνητών και της βιομηχανίας, εξαιτίας της σημαντικής βελτίωσης που προσφέρουν σε μια σειρά ιδιοτήτων σε σχέση με τα παρθένα πολυμερή ή τα άλλα σύνθετα πολυμερή.

Η βελτίωση των διαφόρων ιδιοτήτων μετά την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης, οδήγησε στην εφαρμογή τους σε αρκετούς τομείς της βιομηχανίας όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, τα ηλεκτρονικά, την συσκευασία τροφίμων καθώς και στην βιοτεχνολογία και σε πολλούς άλλους. Στις Η.Π.Α. το 2004 η αγορά των πολυμερικών νανοσυνθέτων έφτασε τα 110 εκατομμύρια δολάρια και υπολογίζεται ότι κάθε χρόνο θα αυξάνεται κατά 18.4 % κατά μέσο όρο.

Τα νανοενισχυμένα πολυμερή παρουσιάζουν βελτίωση ιδιοτήτων όπως η ακαμψία, η σκληρότητα, η θερμική σταθερότητα, η επιβράδυνση κάμψης, η ιοντική αγωγιμότητα, οι ιδιότητες φράγματος κ.α.

4.2 Ιστορικά στοιχεία

Αρχικά, τα πολυμερή ενισχύονταν με συνθετικά ή φυσικά ανόργανα υλικά με σκοπό είτε την βελτίωση των ιδιοτήτων τους είτε την μείωση του κόστους παρασκευής τους. Υλικά με μορφή ινών (π.χ. ίνες υάλου), σωματιδίων (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο), ή φυλλωδών υλικών (π.χ. μαρμαρυγίας). Παρόλο που τα συμβατικώς πληρωμένα ή ενισχυμένα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους τομείς, αρκετές φορές η προσθήκη τους σε πολυμερή επιφέρει μειονεκτήματα στα παραχθέντα σύνθετα υλικά, όπως απώλεια βάρους, ψαθυρότητα και αδιαφάνεια [1].

Τα νανοσύνθετα αποτελούν μια νέα ομάδα συνθέτων, στα οποία η μία τουλάχιστον διάσταση των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι της τάξης των νανομέτρων με εύρος που κυμαίνεται από 1 nm έως τα 50 nm. Τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν εξαιρετικά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά μακροσύνθετα, όπως αυξημένες αντοχές και μικρότερο κόστος πρώτων υλών καθώς χρειάζεται μικρότερη ποσότητα ακριβότερων συστατικών για την ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας. Επιπρόσθετα, δεν παρουσιάζουν κάποια από τα μειονεκτήματα αυτών όπως η κυρίως απώλεια βάρους, λιγότερο η ψαθυρότητα και σε μικρότερο βαθμό η αδιαφάνεια [1].

4.3 Μέσα ενίσχυσης

Ανάλογα με το πόσες διαστάσεις του πληρωτικού υλικού βρίσκονται στην κλίμακα των νανόμετρων διακρίνονται τρεις τύποι νανοσυνθέτων. Ο πρώτος τύπος είναι τα ισοδιάστα νανοσωματίδια όπου και οι τρεις διαστάσεις βρίσκονται στην τάξη των νανόμετρων, όπως τα σφαιρικά πυριτικά νανοσωματίδια. Όταν οι δύο διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανόμετρων και η τρίτη είναι μεγαλύτερη αναφερόμαστε στους νανοσωλήνες που παρουσιάζουν μια επιμηκυμένη δομή, όπως οι νανοσωλήνες κυτταρίνης ή άνθρακα. Τα υλικά αυτά αποτελούν αντικείμενο εκτενούς μελέτης καθώς προσδίδουν εξαιρετικές ιδιότητες στις πολυμερικές μήτρες

που πληρώνουν. Ο τρίτος τύπος νανοσυνθέτων έχει μια μόνο διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Το πληρωτικό υλικό στην περίπτωση αυτή έχει μορφή φύλλων, με πάχος ενός ή μερικών νανομέτρων και μήκους εκατοντάδων ή μερικών χιλιάδων νανομέτρων. Τα νανοσύνθετα του τύπου αυτού ονομάζονται νανοσύνθετα πολυμερών – φυλλωδών κρυστάλλων (polymer – layered crystal nanocomposites) [4].

4.4 Εφαρμογές νανοσύνθετων πολυμερών

Τα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά συχνά παρουσιάζουν αρκετά βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά σύνθετα πολυμερή, όπως σκληρότητα, θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, βελτιωμένες ιδιότητες φράγματος καθώς και αντίσταση στην καύση. Επιπρόσθετα, σε ευμενή θερμοδυναμικά συστήματα, κατά την διαδικασία της μίξης, τα νανοσωματίδια μπορούν να ενσωματωθούν κατά τα τελικά στάδια της παραγωγής του πολυμερικού συνθέτου (εκβολή, έγχυση ή μορφοποίηση με θερμοπρέσσα). Για τον λόγο αυτόν, τα νανοενισχυμένα πολυμερή παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλη ευκολία στην επεξεργασία και στην μορφοποίηση τους στις σημερινές βιομηχανικές τεχνικές, γεγονός που στο μέλλον θα έχει θετικές επιπτώσεις στις βιομηχανικές και πρακτικές χρήσεις τους.

Ένα επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών αποτελεί ο θετικός συνδυασμών ιδιοτήτων-κόστους. Παραδοσιακά, τα υλικά που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανική παραγωγή συνήθως υστερούν σε κάποιον παράγοντα όπως είναι τα κόστος, διαθεσιμότητα, οι μηχανικές ιδιότητες. Από την άλλη, η τεχνολογία των νανοσύνθετων πολυμερών αλλάζει τα δεδομένα και δίνει την δυνατότητα παραγωγής υλικών με τον βέλτιστο συνδυασμό των προαναφερθέντων παραγόντων, σε σχέση με τα συμβατικά σύνθετα πολυμερή.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται κάποια εμπορικά διαθέσιμα νανοενισχυμένα πολυμερή και οι χρήσεις τους:

Προϊόν	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογές	Παραγωγός εταιρία
1.Πολυαμιδικά νανοσύνθετα	Αντοχή στον εφελκυσμό, θερμική σταθερότητα, φράγμα αερίων	Στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε μέρη του οχήματος(καπάκι μηχανής, μέρη των ζωνών ασφαλείας, καπάκι ντεπόζιτου καυσίμου), συσκευασία(αρωμάτων, φαρμάκων, φαγητού, ηλεκτρονικών), ως μεμβράνες φράγματος αερίων	Bayer, Honeywell Polymer, RTP Company, Toyota Motors, Ube, Unitika
2.Πολυολεφινικά νανοσύνθετα	Λιγότερη ψαθυρότητα, μεγαλύτερη σκληρότητα, ευκολία στην ανακύκλωση, δυσκολία στην ανάφλεξη, πολύ καλές ιδιότητες φράγματος	Τμήματα ατράκτου οχημάτων αστροναυτικής, υψηλής αντοχής ηλεκτρικά εξαρτήματα, φιάλες χυμού ή μπύρας, σκεύη αποθήκευσης τροφίμων	Basell, Blackhawk Automotive Plastics, General Motors, Gitto Global Corporation, Southern Clay Products, Mitsubishi Gas Chemical Company

Πίνακας 4.1 Ενδεικτικά χαρακτηριστικά και χρήσεις των νανοσύνθετων πολυμερών

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι το μικρό βάρος των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών έχει σημαντική επίδραση στη περιβαλλοντική προστασία και στην ανακύκλωση υλικών. Εκτιμάται ότι στο άμεσο μέλλον, η συνεχώς αυξανόμενη χρήση νανοενισχυμένων πολυμερικών υλικών θα συμβάλει στην εξοικονόμηση 1.5 δισεκατομμυρίων λίτρων πετρελαίου που αντιστοιχούν στην ετήσια παραγωγή οχημάτων παγκοσμίως και θα μειωθεί κατά 5 δισεκατομμύρια χιλιόγραμμα η εκπομπή CO₂. Επιπροσθέτως, τα αργιλικά νανοσύνθετα πολυμερή, βρίσκουν ευρύτατες εφαρμογές ως φράγματα αερίων και υγρών σε διάφορες συσκευασίες.

Στην πραγματικότητα, οι άριστες ιδιότητες φράγματος των κατά βάση από άργιλο νανοσύνθετων πολυμερών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της διάρκειας ζωής για πολλούς τύπους συσκευασιών τροφίμων. Εν τω μεταξύ, η οπτική διαφάνεια

των ταινιών νανοσύνθετων πολυμερών είναι γενικά παρόμοια με αντίστοιχα παρθένα, που είναι αδύνατο να συναντηθεί σε συμβατικά συνθετικά πολυμερικά υλικά .

Ως εκ τούτου, τα παραπάνω πλεονεκτήματα συμβάλλουν στην ευρεία χρησιμοποίηση των νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών στις βιομηχανίες συσκευασίας ως ταινίες περιτυλίγματος και δοχεία ποτών [2].

Για παράδειγμα, η εταιρία Bayer έχει αναπτύξει μια νέα σειρά συσκευασιών τροφίμων οι οποίες είναι κατασκευασμένες από αποφλοιωμένο νανοσύνθετο πολυαμίδιο 6. Η Honeywell έχει επίσης αναπτύξει νανοενισχυμένα πολιαμιδικά υλικά χαμηλότερου κόστους από πολυμερή με αυξημένες ιδιότητες φράγματος και από το γυαλί.

4.5 Διαπερατότητα στα νανοσύνθετα πολυμέρη

Ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας αερίων διαμέσου νανοενισχυμένου πολυμερούς είναι παρόμοιος με τον μηχανισμό που εξηγεί την μεταφορά μάζας σε ημοκρυσταλλικά πολυμερή. Θεωρητικά, το νανοσύνθετο πολυμερές αποτελείται από μία φάση προσπελάσιμη στα αέρια (πολυμερική μήτρα) και στην οποία είναι διεσπαρμένο το μη προσπελάσιμο νανουλκίο. Οι κύριοι παράγοντες από τους οποίους εξαρτάται η διαπερατότητα ενός νανοσυνθέτου είναι τρεις: το κλάσμα όγκου των στρωμάτων του νανουλκίου, ο προσανατολισμός σχετικά με την κατεύθυνση της διαχεόμενης ουσίας και η μεταξύ τους αναλογία διαστάσεων [3].

Είναι γενικά αποδεκτό, ότι ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας στη πολυμερική μήτρα ακολουθεί τον νόμο του Fick καθώς και ότι η μήτρα διατηρεί τις ίδιες ιδιότητες και χαρακτηριστικά με το παρθένο πολυμερές. Συνεπώς, αναμένεται μια μείωση στην διαλυτότητα του νανοσυνθέτου, εξαιτίας της μείωσης του όγκου της μήτρας καθώς και μία μείωση του συντελεστή διάχυσης εξαιτίας της δυσκολότερης διαδρομής που ακλουθούν στην μάζα του νανοσυνθέτου τα διαχεόμενα μόρια.

Η μείωση του συντελεστή διαλυτότητας είναι πιο έντονη σε σχέση με την αντίστοιχη μείωση στον συντελεστή διάχυσης. Πράγματι, το κλάσμα όγκου των στρωμάτων του νανουλίκου είναι μικρό και για αυτό τον λόγο η μείωση του όγκου της μήτρα είναι και αυτή μικρή. Έτσι, κύριος παράγοντας, είναι η μαιανδρότητα, η οποία είναι συνδεδεμένη ευθέως με το σχήμα και τον βαθμό διασποράς των στρωμάτων των νανοσωματιδίων. Ο βαθμός της διασποράς των νανοσωματιδίων εξαρτάται από τον βαθμό της αποπλαστικοποίησης. Τα πλήρως αποπλαστικοποιημένα νανοσύνθετα παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη μαιανδρότητα και μεγαλύτερη αναλογία διαστάσεων σε σχέση με τα μερικώς αποπλαστικοποιημένα νανοσύνθετα και είναι πολύ πιο αποτελεσματικά ως μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για την φραγή της διάχυσης αερίων.

Σε πολλές περιπτώσεις, η διαπερατότητα των νανοσύνθετων πολυμέρων επηρεάζεται από την ύπαρξη διεπιφανειακών περιοχών μεταξύ μήτρας μεταξύ μήτρας και ανόργανων μερών, με αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Οι διεπαφές προκαλούνται είτε από την επιφανειοδραστική ουσία που χρησιμοποιείται για την τροποποίηση των σωματιδίων ή λόγω της δημιουργίας κενών μεταξύ των διαφόρων φάσεων [3].

Η μοριακή μεταφορά μέσω της μεμβράνης του πολυμερούς εξαρτάται επίσης από το ποσό του υφιστάμενου ελεύθερου όγκου. Ο ελεύθερος όγκος δημιουργείται από την ατελή διαμόρφωση της αλυσίδας του πολυμερούς που οφείλεται στην αναδιάταξη τμήματος της αλυσίδας. Η αύξηση του ελεύθερου όγκου διευκολύνει την διαδικασία διάχυσης λόγω της δημιουργίας ευκολότερων οδών διέλευσης των αερίων ουσιών. ενδέχεται να επηρεάσει το μέγεθος και τον αριθμό των οπών ελεύθερου όγκου, ιδιαίτερα στις διεπιφάνειες [3].

4.6 Τεχνικές χαρακτηρισμού της δομής των νανοσυνθέτων

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων είναι η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) και η παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (transmission electron microscopy, TEM).

Η ανάλυση XRD, λόγω της ευκολίας και της διαθεσιμότητας της είναι πιο συνηθισμένη για τον προσδιορισμό της δομής των νανοσυνθέτων. Ο χαρακτηρισμός με XRD βασίζεται στο ότι η τακτική πολυστρωματική δομή των μορίων του νανοενισχυτικού, καθώς και των εμπολιασμένων νανοσυνθέτων, επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους d του ενδιάμεσου στρώματος βάσει της σχέσης του Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

όπου, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, θ η γωνία στην οποία εμφανίζεται κορυφή στο φάσμα XRD και n η τάξη της περίθλασης [4].

Με δεδομένο ότι η διείδυση πολυμερικών αλυσίδων στο ενδιάμεσο στρώμα προκαλεί αύξηση του πάχους του, η αρχική κορυφή διάθλασης που αποτελεί και την κορυφή του νανοενισχυτικού, μετατοπίζεται προς χαμηλότερες γωνίες για τα παραβληθέντα (intercalated) νανოსύνθετα. Από την άλλη τα διασπαρμένα (exfoliated) νανοςύνθετα, δεν εμφανίζουν κορυφές διάθλασης, είτε λόγω της πλήρους αταξίας της δομής του, είτε λόγω μεγάλης απόστασης στα πλακίδια.

Παρόλο που η ανάλυση XRD είναι ευκολότερη για τον προσδιορισμό του πάχους του ενδιάμεσου στρώματος του νανοενισχυτικού καθώς και του νανοεμφωλιασμένων νανοσυνθέτων, λίγα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για την κατανομή στο χώρο των αργιλικών πλακιδίων ή για ανομοιογένειες της δομής των νανοσυνθέτων.

Επιπρόσθετα, η διερεύνηση της κορυφής και η μείωση της έντασης καθιστούν πολύ δύσκολη τη μελέτη της δομής τους. Για τους παραπάνω λόγους, συμπεράσματα

αναφορικά με τον μηχανισμό σχηματισμού των νανοσυνθέτων και της δομής τους βασισμένα μόνο σε πρότυπα XRD, είναι μόνο ανιχνευτικά.

Η παρατήρηση με την τεχνική TEM, από την άλλη, μας επιτρέπει μια ποιοτική κατανόηση της εσωτερικής δομής, της κατανομής των διαφόρων φάσεων στον χώρο, καθώς και την παρατήρηση των ατελειών της δομής μέσω οπτικής επαφής. Εντούτοις, ιδιαίτερη βαρύτητα πρέπει να δίνεται στη σωστή προετοιμασία του δείγματος, για την οποία απαιτούνται ειδικοί μικροτόμοι, ικανοί να λειτουργήσουν είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε κάτω από κρυογενικές συνθήκες, ανάλογα πάντα με το είδος της πολυμερικής μήτρας, καθώς η κοπή πρέπει να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το T_g του πολυμερούς [4].

Από τα παραπάνω, εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο αυτές τεχνικές είναι συμπληρωματικές, αφού η παρατήρηση με TEM δίνει μόνο ποιοτικές πληροφορίες για τη δομή του νανοσυνθέτου, ενώ η τεχνική XRD επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των αλλαγών στη απόσταση μεταξύ των πλακιδίων. Στην πραγματικότητα όμως, λαμβάνονται συχνά ενδιάμεσες μορφολογίες, δηλαδή νανοσύνθετα που εμφανίζουν ταυτόχρονα περιοχέστως διόγκωσης όσο και διασποράς. Συνεπώς, δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για την δομή του νανοσυνθέτου μόνο από τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων X, αλλά απαιτείται ο συνδυασμός τους με τις φωτογραφίες από μικροσκόπιο. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζονται χαρακτηριστικές φωτογραφίες από μικροσκόπιο TEM, που αντιστοιχούν σε νανοσύνθετα διασπαρμένης και εμφωλιασμένης δομής [4,5].

Μια σημαντική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την ποιοτική ανάλυση των νανοσύνθετων πολυμερών είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) [5,6].

Η παρουσία κορυφής στο διάγραμμα ανάλυσης DSC του μείγματος, αποτελεί απόδειξη της απουσίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής και ανόργανης

φάσης. Η καμπύλη που αντιστοιχεί στο νανοσύνθετο δεν εμφανίζει την μετάπτωση γιατί στην πραγματικότητα λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από τις φαινόμενες θερμοκρασίες. Η αύξηση του T_g αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των υλικών, η οποία επιτρέπει την χρησιμοποίησή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα καθαρά πολυμερή, κάτι το οποίο επεκτείνεται σε διάφορα πεδία εφαρμογών.

Η τεχνική της διαφορικής σάρωσης (DSC), εκτός του ότι μας πληροφορεί για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, επιτρέπει και τον ευκολότερο υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου καθώς και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Αυτός ο υπολογισμός προϋποθέτει την γνώση της λανθάνουσας θερμοκρασίας τήξης του πολυμερούς, ΔH_m [7].

Μια άλλη τεχνική, που πρωτοχρησιμοποιήθηκε από τους Van der Hart et al. είναι η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR nuclear magnetic resonance) (^1H και ^{13}C) με την οποία επιδίωξαν να κατανοήσουν καλύτερα την μορφολογία, την χημεία της επιφάνειας και σε πιο περιορισμένη έκταση τη δυναμική των διασπαρμένων νανοσυνθέτων. Ο πρωτεύον σκοπός τους ήταν η ανάπτυξη μεθόδων με το NMR για τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαθμού διασποράς του νανοενισχυτικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι άλλη μια μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την κατανόηση της δομής των νανοσύνθετων πολυμερών είναι και η FTIR φασματοσκοπία.

4.7 Βιβλιογραφία

- [1] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A Review on Polymer Layered Silicate Nanocomposites. Part I: General Aspects, Progress in Polymer Science, accepted.
- [2] L.S. Schadler, L.C. Brinson, and W.G. Sawyer, Polymer Nanocomposites: A Small Part of the Story.
- [3] G. Choudalakis, A.D. Gotsis/European Polymer Journal 45 (2009).
- [4] Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Progress in Polymer Science 2003.
- [5] Michael alexander, Philippe Dubois, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials.
- [6] M. Zanetti, S. Lomakin and G. Camino, “Polymer Layered Silicate Nanocomposites,” Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 279, July 2000.
- [7] Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών, 2η εκδοση, Θεσσαλονίκη, 2000.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5 Πρώτες ύλες και πειραματική διαδικασία

5.1 Εισαγωγή

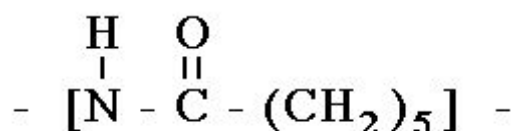
Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι πειραματικές και αναλυτικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Αναφέρονται, επίσης, οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των διαφόρων τύπων πολυαμιδίων και της ανόργανης ουσίας που χρησιμοποιήθηκε ως νανοενισχυτικό μέσο. Ολοκληρώνοντας, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία, οι φυσικές μέθοδοι ανάλυσης, καθώς και οι τρόποι επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων.

5.2 Πρώτες ύλες

- Το πολυαμίδιο-6 /PA 6

Το πολυαμίδιο-6 (PA-6), ή nylon 6, είναι ένα ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό υλικό.

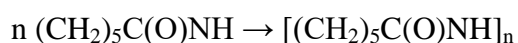
Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του είναι η:



Σχήμα 5.1: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυαμιδίου 6

Το πολυαμίδιο 6 (PA6) παρασκευάζεται από την ε-καπρολακτάμη. Με θέρμανση της ε-καπρολακτάμης στους 550 K και με την παρουσία αζώτου, γίνεται θραύση του κυκλικού δακτυλίου, ο οποίος στη συνέχεια πολυμερίζεται.

Η μετατροπή συνεπάγεται τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization) σύμφωνα με την αντίδραση :



και λαμβάνει χώρα μέσα σε μήτρα.

Ο επιτόπιος ανιονικός πολυμερισμός χρησιμοποιείται για παραγωγή χυτού νάιλον.

Η θερμοκρασία τήξης του πολυαμιδίου 6 είναι $T_m=223^{\circ}\text{C}$ και το σημείο υαλώδους μεταπτώσεως του είναι $T_g=40^{\circ}\text{C}$. Η ενθαλπία τήξης του ολοκρυσταλλικού PA 6 είναι 45,55 cal/g. Οι σημαντικότερες ιδιότητες του παρατίθενται στον πίνακα 5.1 [1].

Ιδιότητες	Τιμή	Σχόλια
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης	40°C	
Θερμοκρασία τήξης	223 °C	
Πυκνότητα	1-1.18 g/cm ³	Μέση τιμή = 1.13 g/cm ³
Πυκνότητα άμορφης περιοχής	1.084 g/cm ³	T=25 °C
Πυκνότητα κρυσταλλικής περιοχής	1.23 g/cm ³	T=25 °C
Μοριακό βάρος μονάδας	113.16 g/mol	
Ρόφηση νερού	0.3 – 10 %	Μέση τιμή = 3.1 %
Ρόφηση υγρασίας σε ισορροπία	1,3 -3,5 %	Μέση τιμή = 2.5 %

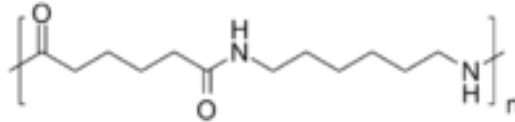
Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικές ιδιότητες του πολυαμιδίου 6

Η FDA (US Food and Drug Administration) αποδέχεται το PA 6 για χρήση σε συσκευασίες τροφίμων και φαρμακευτικών προϊόντων, όμως θα πρέπει να ελέγχεται για τυχόν πρόσθετα που πιθανόν περιέχει.

Στην πειραματική διαδικασία έγινε χρήση πολυαμιδίου σε μορφή κόκκων. Το προϊόν αυτό, προμηθεύτηκε από την εταιρία DuPont™ de Nemours International S.A. (Geneva) με την εμπορική ονομασία Zytel® 7301 NC010.

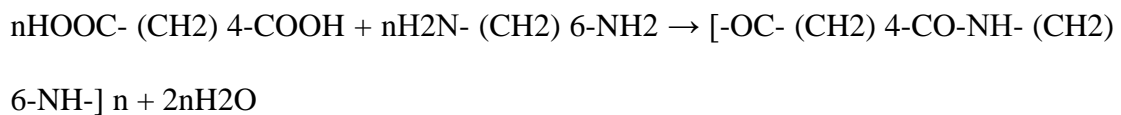
- Το πολυαμίδιο 66 / PA 66

Η επαναλαμβανόμενη μονάδα του είναι η:



Σχήμα 5.2: Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυαμιδίου 6,6

Το πολυαμίδιο 66 συντίθεται με πολυσυμπύκνωση εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος. Ίσες ποσότητες εξαμεθυλενοδιαμίνης και αδιπικού οξέος αναμιγνύονται με νερό σε έναν αντιδραστήρα. Αυτά ακολούθως κρυσταλλώνονται και παράγουν το άλας του νάιλον. Το νάιλον άλας οδηγείται σε δοχείο αντίδρασης, όπου η διαδικασία του πολυμερισμού λαμβάνει χώρα είτε σε παρτίδες ή συνεχώς. Η απομάκρυνση του νερού οδηγεί την αντίδραση:



προς πολυμερισμό μέσω του σχηματισμού δεσμών αμιδίου από τις μονάδες οξέος και αμίνης. Η συνήθης βιομηχανική πορεία παραγωγής του PA 66 περιλαμβάνει αρχικά την δημιουργία υδατικού διαλύματος άλατος του PA 66 με αντίδραση διαλύματος αδιπικού οξέος (56 % κ.β.) και εξαμεθυλενοδιαμίνης (44% κ.β.). Η συγκέντρωση σε νερό του διαλύματος του άλατος ανέρχεται σε 50 % κ.β., ενώ η θερμοκρασία του ρυθμίζεται στους 50 °C για αποφυγή καταβύθισης. Στη συνέχεια, το υδατικό διάλυμα του άλατος εισάγεται σε εξατμιστήρα, με σκοπό την συμπύκνωσή του εως συγκέντρωση 10 - 30 % κ.β. σε νερό. Το συμπυκνωμένο υδατικό διάλυμα εισάγεται σε αυτόκλειστο απουσία οξυγόνου, όπου θερμαίνεται στους 175-200 °C υπό πίεση 17-28 atm σε ρεύμα αδρανούς αερίου και πραγματοποιείται αρχικά για κάποιο

χρονικό διάστημα πολυμερισμός διαλύματος. Ακολούθως, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 250-270 °C και λαμβάνει χώρα σταδιακή μείωση της πίεσης μέχρι την ατμοσφαιρική, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται το νερό από το αντιδρόν μείγμα και να πραγματοποιείται τελικά πολυμερισμός τήγματος. Το πολυαμίδιο 66 χρησιμοποιείται συχνά λόγω της υψηλής μηχανικής του αντοχής, της ακαμψίας και της καλής θερμικής του ακαμψίας χρησιμοποιείται σε ίνες για υφάσματα και χαλιά και μορφοποιημένα μέρη διαφόρων προϊόντων. Το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του PA 66 είναι $T_g = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και το σημείο τήξης του $T_m = 264 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Το πολυαμίδιο 66 που χρησιμοποιήθηκε έχει τη μορφή κόκκων και προμηθεύτηκε από την εταιρία TerPlastics, με την εμπορική ονομασία TEREZ© PA66 7100.

- Νανοενυσχυτικό μέσο

Ως νανοενυσχυτικό μέσο στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται το Νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN) . Το νιτρίδιο του τιτανίου είναι ανόργανη ένωση, της κατηγορίας των κεραμικών υλικών. Είναι εξαιρετικά σκληρό υλικό και συχνά χρησιμοποιείται σε κράματα τιτανίου με διάφορα μέταλλα όπως χάλυβα, αλουμίνιο αλλά και με άνθρακα, για την βελτίωση των ιδιοτήτων των επιφανειών των υλικών.

Σκληρότητα (Κλίμακα Vickers)	2400
Μέτρο ελαστικότητας	251 GPa
Θερμική αγωγιμότητα	19,2 W / (m · ° C)
Συντελεστής θερμικής διαστολής	$9,35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Θερμοκρασία μετάβασης υπεραγωγίων	5,6 K
Μαγνητική επιδεκτικότητα	$+ 38 \times 10^{-6} \text{ emu / mol}$

Πίνακας 5.2 Χαρακτηριστικές ιδιότητες του Νιτρίδιου του Τιτανίου.

Το TiN οξειδώνεται στους 800°C σε πίεση 1 atm. Είναι χημικά σταθερό και επηρεάζεται από ισχυρά οξέα. Έχει ιδιότητες αντανάκλασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας, σε μήκη κύματος παρόμοια με το χρυσό (Au). Το TiN παρουσιάζει κρυσταλική δομή παρόμοια με του NaCl.

Οι πιο κοινές μέθοδοι δημιουργίας λεπτών φιλμ TiN είναι η φυσική εναπόθεση ατμών (PVD, συνήθως εναπόθεση με καθοδική διασκόρπιση, εναπόθεση καθοδικής εκκένωσης τόξου ή θερμική δέσμη ηλεκτρονίων) και η χημική εναπόθεση (CVD). Και στις δύο μεθόδους, καθαρό τιτάνιο εξαχνώνεται και αντιδρά με άζωτο σε ένα περιβάλλον κενού, υψηλής ενέργειας.

Το TiN παρουσιάζει αρκετά από τα χαρακτηριστικά κεραμικού και μετάλλου ταυτόχρονα. Λόγω της μεταλλικού χρώματός του, χρησιμοποιείται σε φινιρισμένα μέρη κοσμημάτων, καθώς και σε απολήξεις μεταλλικών τμημάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία. Το TiN χρησιμοποιείται επίσης ευρέως ως στρωματική επικάλυψη, σε επιμεταλλωμένα υποστρώματα, συνήθως με νικέλιο (Ni) ή χρώμιο (Cr), σε είδη υγιεινής και ως υλικό σε πόρτες. Ως επίστρωση χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική και εφαρμογές της στρατιωτικής βιομηχανίας καθώς και για την προστασία των επιφανειών ολίσθησης στις αναρτήσεις ποδηλάτων και μοτοσυκλετών και τους άξονες των τηλεκατευθυνόμενων αυτοκινήτων. Το TiN είναι μη τοξικό, επομένως ανταποκρίνεται στις οδηγίες του FDA και έχει βρει χρήση σε ιατρικές συσκευές, όπως λεπίδες νυστεριού και ως τμήματα ορθοπεδικών τεχνητών μελών. Επίστρώσεις TiN έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως προσθετικά εμφυτεύματα (τα λεγόμενα hip εμφυτεύματα αντικατάστασης) και άλλα ιατρικά εμφυτεύματα.

Αν και λιγότερο ορατές, οι λεπτές μεμβράνες TiN χρησιμοποιούνται στην μικροηλεκτρονική, όπου χρησιμεύουν ως ένα αγώγιμο φράγμα μεταξύ της συσκευής

και των μεταλλικών επαφών που χρησιμοποιούνται για τη λειτουργία του κυκλώματος. Οι μεμβράνες αυτές εμποδίζουν την διάχυση του μετάλλου του αγωγού στο πυρίτιο, αλλά είναι αρκετά αγώγιμες (30-70 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$) ώστε να επιτρέψουν μια καλή ηλεκτρική σύνδεση. Σε αυτό το πλαίσιο, το TiN έχει χαρακτηριστεί ως "μεταλλικό φράγμα", αν και ανήκει σαφώς στην κατηγορία των κεραμικών από άποψη χημείας και μηχανικής συμπεριφοράς. Πρόσφατη εφαρμογή των ιδιοτήτων αυτών είναι η προσθήκη του TiN σε μικροσίπ μεγέθους από 45 nm και άνω, γεγονός που επιτρέπει την δημιουργία τρανζίστορ με αρκετά βελτιωμένες ιδιότητες.

Λόγω της υψηλής του βιοσταθερότητας, φιλμ από TiN μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε βιοηλεκτρικές εφαρμογές όπως σε εμφυτεύματα ή σε in-vivo βιοαισθητήρες που πρέπει να είναι ανθεκτικοί στην σοβαρή διάβρωση που προκαλείται από τα πεπτικά υγρά [2] .

5.3 Πειραματική διαδικασία

- Πειράματα ρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων αυτών αποτελεί η μέτρηση της απορρόφησης της υγρασίας και κατά συνέπεια και του συνετελεστή διαπερατότητας τόσο των παρθένων PA 6, PA 66 όσο και των νανενυσιχμένων με Νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN) PA 6 και PA 66 σε διάφορες συγκεντώσεις και με διαφορετικές αναλογίες.

Για τα πειράματα ρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας, όπως φαίνονται στον πίνακα (1), με χρήση των αντίστοιχων κεκορεσμένων υδατικών διαλυμάτων των αλάτων K_2CO_3 και NaCl [1]. Επίσης χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό για την παρασκευή κορεσμένου περιβάλλοντος υγρασίας (RH=100%). Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στους 40°C με την χρήση

τουλάχιστον 2 δοκιμίων για κάθε μέτρηση προς ελαχιστοποίηση των πειραματικών σφαλμάτων.

Υδατικό Διάλυμα	Σχετική Υγρασία (40°C)
K ₂ CO ₃	48.4%
NaCl	74.7%
Απιονισμένο H ₂ O	100%

Πίνακας 5.3 Σχετική υγρασία των υδατικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στα παραπάνω περιβάλλοντα και σε τακτά χρονικά διαστήματα μετρήθηκε το βάρος τους. Η διαδικασία μέτρησης του βάρους έλαβε χώρα σε ηλεκτρονικό ζυγό της Mettler Toledo, ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ενώ η ζύγιση κάθε δοκιμίου έγινε το συντομότερο δυνατόν (τυπικά <5 sec) για να μην διακοπεί σημαντικά η διαδικασία της απορρόφησης. Η απορρόφηση του νερού (M_t) από τα δοκίμια σε χρόνο t υπολογίζεται από τον τύπο (5.1) [3] :

$$M_t [\%] = W_t - W_0 / W_0 \quad (5.1)$$

,όπου W_t και W_0 το βάρος των δοκιμίων σε χρόνο t και σε μηδενικό χρόνο αντίστοιχα.

- Προετοιμασία παρθένων δοκιμίων

Εμπορικά διαθέσιμο πολυαμίδιο 6 (PA 6), πολυαμίδιο 66 (PA 66) και πολυαμίδιο με την εμπορική ονομασία ZYTEL© 7301NC010, TEREZ© PA 66 7100 αντίστοιχα χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή διαλυμάτων με διαλύτη μυρμηκικό οξύ, HCOOH, σε αναλογία 1/6 w/v και 1/5 w/v. Για τον σκοπό αυτό εφαρμόστηκε ήπια θέρμανση (~50°C) μέχρι την διάλυση των κόκκων των πολυαμιδίων.

Στην συνέχεια ακολούθησε η παρασκευή των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ρόφησης μέσω επίστρωσής τους σε γυάλινες επιφάνειες. Η επίστρωση έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε τα δοκίμια να έχουν κατά το δυνατό σταθερότερο πάχος. Ακολούθως τα δοκίμια παχυμετρήθηκαν και ζυγίστηκαν. Το μέσο πάχος των δοκιμίων PA 6 ήταν ~400 μm και το αντίστοιχο πάχος των δοκιμίων PA 66 ήταν ~600 μm. Στην συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο προς ξήρανση υπό κενό για 4 ώρες στους 80°C και ακολούθως στους 130 °C για 30 min με σκοπό την αύξηση της κρυσταλλικότητας τους.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι η παρασκευή των φιλμ αποτέλεσε μία ιδιαίτερη επίπονη και χρονοβόρο διαδικασία. Η δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι τα φιλμ πρέπει να έχουν το ίδιο πάχος περίπου-εκ των πραγμάτων πολύ δύσκολο- αφού ο έλεγχος του πάχους των δοκιμίων καθίσταται σχεδόν αδύνατος κατά τη διάρκεια της παρασκευής των φιλμ και της μορφοποίησης τους με τα υάλινα ραβδία, ενώ η επιτυχία της διαδικασίας στηρίζεται αποκλειστικά στην εμπειρία που αποκτάται κατά την πειραματική διαδικασία.



Σχήμα 5.3: Η αρχική μορφή των φιλμ που παρασκευάζονται με την τεχνική του διαλύματος.

Στην συνέχεια, τα φιλμ κόπηκαν σε τρεις διαφορετικούς τύπους σχημάτων: κυκλικού δίσκου, τετράγωνο και κυκλικού δίσκου με αφαίρεση ενός τμήματός του. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα περίπου 450-500 φιλμ διαμέτρου 25.4 mm. Φυσικά ο αριθμός των φιλμ που χρειάστηκε να παρασκευασθούν, να μορφοποιηθούν και να παχυμετρηθούν, ήταν τουλάχιστον ο διπλάσιος, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.



Σχήμα 5.4: Η τελική μορφή των φιλμ

Για τα PA 6 και το PA 66 πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης σε τρία διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας: 50%, 75% και 100%.

- Προετοιμασία νανοενισχυμένων δοκιμίων

Για τα νανοσύνθετα με Νιτρίδιο του Τιτανίου και με πολυμερικές μήτρες PA 6 και PA 66, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρόφησης σε τρία διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας: 50%, 75% και 100% και σε 3 διαφορετικές αναλογίες πολυαμιδιού και TiN: 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm (δηλαδή 0,002% w/w).

Στα πειράματα ρόφησης χρησιμοποιήθηκαν 3 διαφορετικών αναλογιών νανοενυσχιμένα δοκίμια, τόσο για το PA 6 όσο και για το PA 66. Συγκεκριμένα 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm (δηλαδή 0,002% w/w)TiN και αντίστοιχου πολυαμιδίου. Η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση TiN προς ενίσχυση του πολυαμιδίου στις συγκεκριμένες δοκιμές ρόφησης είναι 20 mg TiN ανά kg πολυαμιδίου. Για την παρασκευή διαλυμάτων 20 ppm (σε αναλογία 0,002% w/w) δημιουργήθηκαν 2 διαλύματα: 0,4 gr TiN αναμίχθηκαν με 20 ml μυρμηγκικού οξέος και 20 gr PA 6 με 40 gr μυρμηγκικού οξέος αντίστοιχα. Στην συνέχεια τα δύο διαλύματα αναμίχθηκαν και τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 50 °C, προς διάλυση και ομοιογενοποίησή τους. Αντίστοιχα για την παρασκευή διαλυμάτων 1% w/w, αναμίχθηκαν 0.05 gr TiN με 5 gr PA 6, προστέθηκαν σε 20 ml μυρμηγκικού οξέος και στην συνέχεια εφαρμόστηκε ήπια θέρμανση (~50°C) μέχρι την διάλυση των κόκκων των πολυαμιδίων. Τέλος για την παρασκευή των διαλυμάτων 2% w/w, αναμίχθηκαν 0,10 gr TiN με 5 gr PA 6, προστέθηκαν σε 20 ml μυρμηγκικού οξέος και αντιστοίχως εφαρμόστηκε ήπια θέρμανση (~50°C) μέχρι την διάλυση των κόκκων των πολυαμιδίων.

Για τα νανοσύνθετα PA 66 / TiN η διαδικασία είναι όμοια με την παρασκευή των νανοσύνθετων PA 6 / TiN, με την διαφορά ότι για τις αναλογίες 1 % w/w και 2 % w/w, η προστιθέμενη ποσότητα του μυρμηγκικού οξέος είναι 30 ml.

Στην συνέχεια ακολούθησε η παρασκευή των δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ρόφησης μέσω επίστρωσής τους σε γυάλινες επιφάνειες, ομοίως με τα παρθένα δοκίμια. Η επίστρωση έγινε με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν τα δοκίμια σταθερό πάχος. Το μέσο πάχος των δοκιμίων του PA 66 / TiN είναι ~650 μm και του PA 6 / TiN είναι ~600 μm. Στην συνέχεια, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο προς

ξήρανση υπό κενό για 4 ώρες στους 80°C και ακολούθως στους 130 °C για 30 min με σκοπό την αύξηση της κρυσταλλικότητας τους.

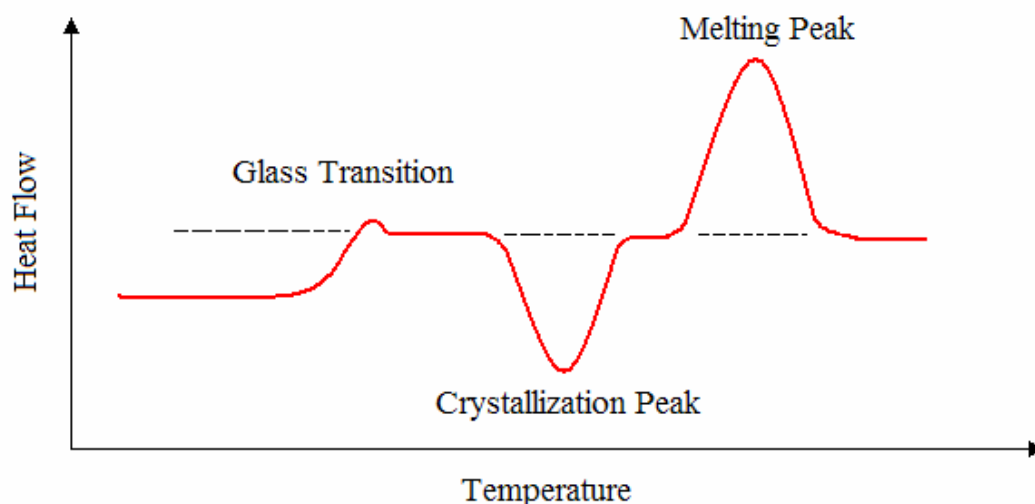
5.4 Μέθοδοι χαρακτηρισμού και ανάλυσης των δοκιμίων

- *Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης*

Η διαφορική θερμιδομερία σάρωσης αποτελεί μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επιπλέον, μας επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Η διάταξη DSC μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή ψύξη, σε μία επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του.

Στις συγκεκριμένες αναλύσεις, η διάταξη DSC "σαρώνει" μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά την συμπεριφορά του δείγματος του πολυμερούς καθώς αυτό θερμαίνεται. Πιο αναλυτικά στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς διατηρείται ίση με μεγάλη ακρίβεια, με τη βοήθεια θερμοζευγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του, ακριβώς ίσο με

τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροή θερμότητας, που απαιτεί ο υποδοχέας με το υπό μελέτη δοκίμιο, σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Τελικώς, η μεταβολή στο ηλεκτρικό ρεύμα εντοπίζεται και οδηγεί στην δημιουργία κορυφής στο διάγραμμα της ροής θερμότητας (ισχύος) ως προς τη θερμοκρασία [5,6].



Σχήμα 5.5: Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις διεργασίες: υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας.

Στο Σχήμα 5.5, παρουσιάζεται ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται με μία διάταξη DSC, βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος, για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το υπό μελέτη δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας πρώτα προσεγγίζεται η περιοχή της υαλώδους μετάβασης. Πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, οπότε απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό, ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος, μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας, C. Η μεταβολή (σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης) στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη ΔC_p . Μέσω αυτού του μεγέθους

μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος ΔC_p [4].

Το πολυμερές κρυσταλλώνεται (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία). Στην περίπτωση αυτή η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c . Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται η τήξη κρυσταλλικότητας (melting), η οποία είναι μία ενδόθερμη διαδικασία και η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Η αντίστοιχη κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης ΔH_m . Η εξίσωση που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - RC_s \frac{d^2q}{dt^2} \quad (5.2)$$

όπου C_s και C_r οι θερμοχωρητικότητες και T_s και T_r οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς, αντιστοίχως. Ο παράγοντας R είναι η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας με το υπό μελέτη δείγμα και του περιβάλλοντος. Επίσης, εάν είναι γνωστή η τιμή ΔH_m του 100% κρυσταλλικού υλικού, τότε μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, ως εξής [4]:

$$X_c = \frac{\Delta H_{m.polymer}}{\Delta H_{m.100\%crystal}} \quad (5.3)$$

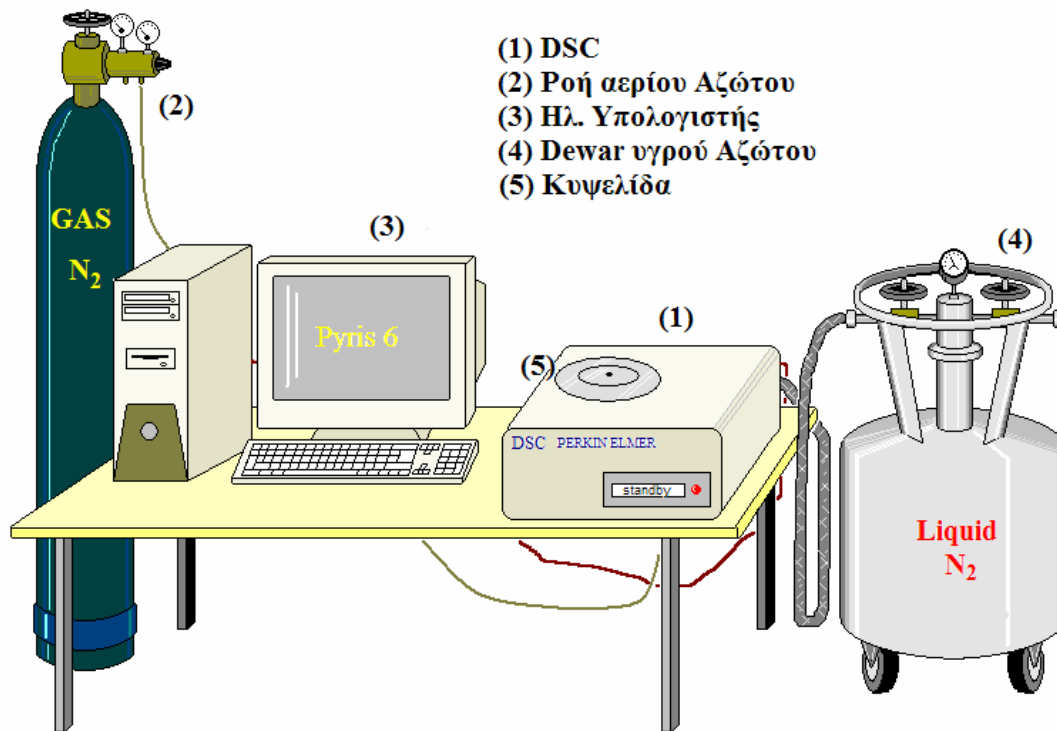
Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η μικρή μάζα των δοκιμίων, που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση DSC, συνεπάγεται γρήγορη απόκριση των υλικών στις μεταβολές της θερμοκρασίας, γεγονός που επιτρέπει την παραδοχή ότι τα δύο δοκίμια βρίσκονται κάθε στιγμή στην ίδια θερμοκρασία.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, με τα εξής χαρακτηριστικά:

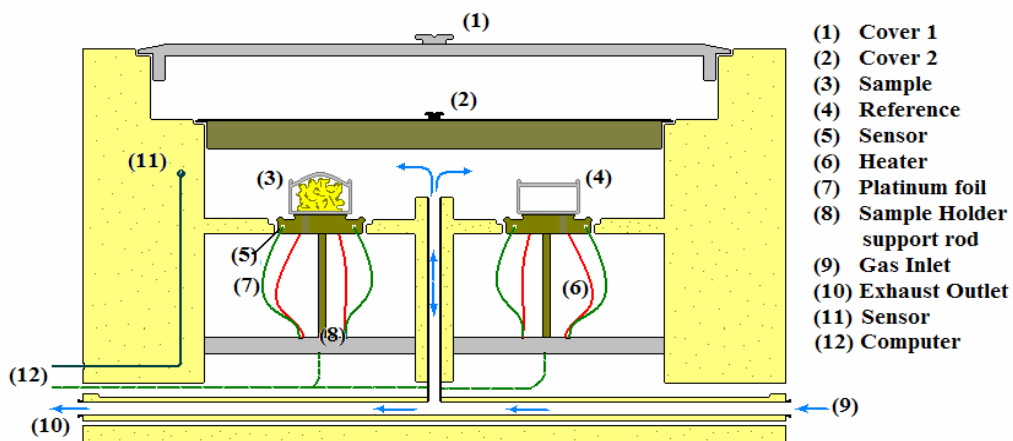
i. Τη συσκευή *Pyris 6 DSC*, της εταιρίας Perkin Elmer. Αυτή περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου-Νικελίου (Cr-10%, Ni-90%) και χαρακτηρίζεται από ακρίβεια $\pm 2\%$. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι -120 έως 450°C και η μέγιστη θερμική ισχύς, που δύναται να παρέχει, είναι ± 250 mW.

ii. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (*Pyris Software for Windows*), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι η συγκεκριμένη διάταξη προσφέρεται ιδιαίτερος για *ισόθερμες μετρήσεις* και *μετρήσεις ταχείας ψύξης*, στις οποίες αξιοποιούνται οι διαδικασίες *quenching* και *annealing*.

iii. Παροχή *αζώτου*. Αυτές χρησιμοποιούνται για την ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δύο δοκιμίων.



Σχήμα 5.6: Πειραματική διάταξη DSC.



Σχήμα 5.7: Κυψελίδα μέτρησης DSC.

5.5 Βιβλιογραφία

- [1] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Copyright © 2002 by John Wiley & Sons, Inc. , Article: Polyamide plastics.
- [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_nitride
- [3] HY Low, TX Liu, WW Loh. Moisture sorption and permeation in polyamide 6/clay nanocomposite films, Molecular and Performance Materials Cluster, Institute of Materials Research and Engineering, Singapore, 2004.
- [4] Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσεις σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων, μεταπτυχιακή εργασία, Κλώνος Α. Παναγιώτης, ΕΜΠ, Αθήνα 2009.
- [5] Μ.Βουγιούκα, "Αριστοποίηση ιδιοτήτων πολυαμιδικών ρητινών με τεχνολογία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης", Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2004
- [6] R. Young, P. Lovell, Introduction to Polymers, London. Chapman & Hall ed. 1991, σελ. 176 - 178, 195 - 200, 267.

6 Πειραματικά Αποτελέσματα

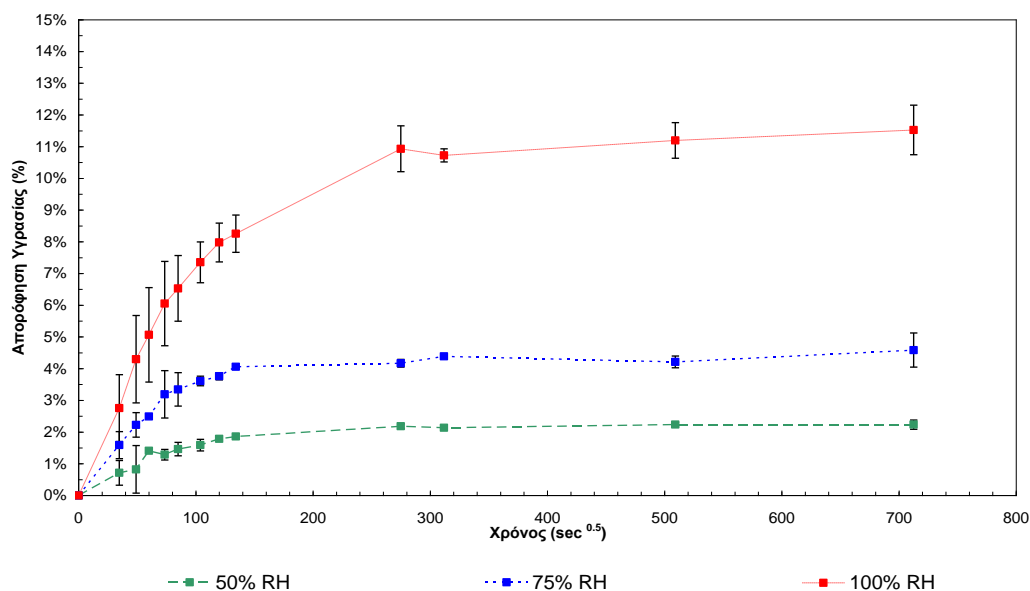
6.1 Δοκιμές Ρόφησης

6.1.1 Εισαγωγή

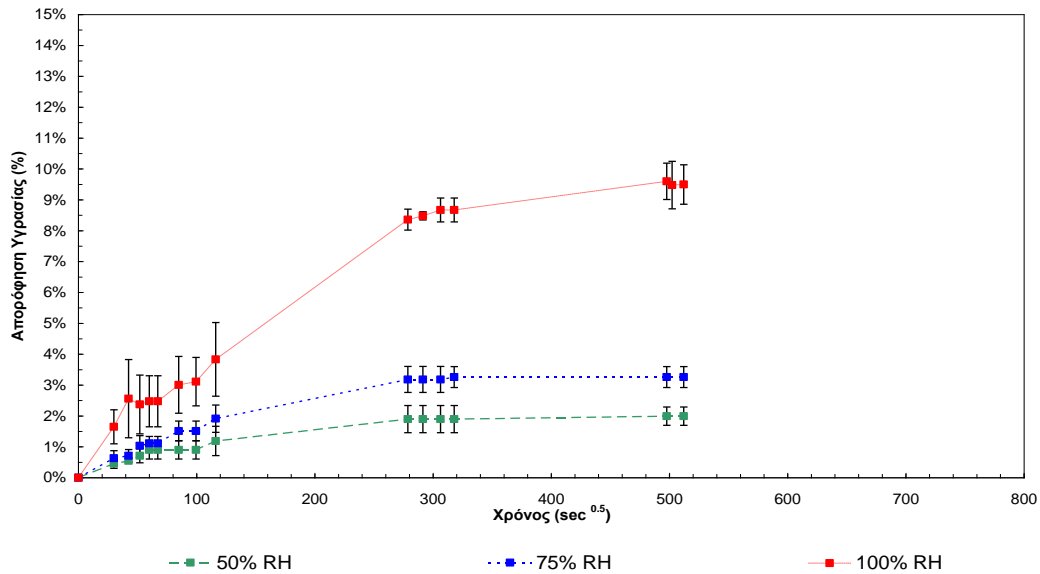
Σκοπός των πειραμάτων είναι ο υπολογισμός της απορρόφησης υγρασίας, σε 3 διαφορετικά περιβάλλοντα υγρασίας, (50%, 75% και 100%) αρχικά για παρθένα πολυαμίδια: PA 6 και PA 66 και εν συνεχεία για νανοσύνθετα πολυμερή με πολυμερική μήτρα PA 6 και PA 66 και ανόργανη ενισχυτική ένωση το Νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN), σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις: 1% w/w , 2% w/w και 20 ppm.

6.1.2 Παρθένα πολυαμίδια

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η απορρόφηση υγρασίας σε περιβάλλοντα υγρασίας 50%, 75% και 100%, συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου για το πολυαμίδιο 6 (Σχήμα 6.1) και το 66 (Σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.1: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 6 στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.



Σχήμα 6.2: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 66 στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.

Όπως παρατηρείται στα παραπάνω γραφήματα το αρχικό κομμάτι της καμπύλης της απορρόφησης υγρασίας συναρτήσει του χρόνου είναι σχεδόν γραμμικό, επομένως η διάχυση χαρακτηρίζεται ως φικιανή. Χαρακτηριστικό της Φικιανής διάχυσης αποτελεί το φαινόμενο σε ένα λεπτό πολυμερές φιλμ που έρχεται σε επαφή κι από τις δυο του μεριές με μια διαχεόμενη ουσία σταθερής ενεργότητας, να αυξάνεται το βάρος του φιλμ λόγω της απορρόφησης της ουσίας η οποία είναι αρχικά μια γραμμική συνάρτηση της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου επαφής, ενώ στην συνέχεια φτάνει ασυμπτωτικά σε ένα δεδομένο σημείο ισορροπίας [7].

Τα διαχεόμενα μόρια δύναται να προσροφηθούν με διάφορους τρόπους στην ίδια πολυμερική μεμβράνη. Συνεπώς, η κατανομή του της διαχεόμενης ουσίας μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με την θερμοκρασία, την συγκέντρωση των ροφημένων μορίων, τον χρόνο, καθώς και την συμπεριφορά διόγκωσης του πολυμερούς. Η τάση που έχουν τα διάφορα χημικά είδη να επιστρέφουν σε μια κατάσταση ισορροπίας, αποτελεί την δύναμη που οδηγεί τα μόρια να μεταφέρονται από μια θέση σε μια

άλλη. Τα διεισδυτικά μόρια θα πρέπει να αποκτήσουν την δυνατότητα να κινούνται μέσα στην δομή του πολυμερούς για να μεταφερθούν διαμέσου της μάζας του.

Αλλάζοντας όμως την φύση του πολυμερούς επηρεάζεται μια σειρά από τα χαρακτηριστικά του, επομένως είναι δύσκολο να συσχετιστεί η αλλαγή αυτή με την ευκολία διάχυσης της διαχεόμενης ουσίας [1].

Η απορρόφηση της υγρασίας σε σχέση με τον χρόνο υπολογίζεται από την σχέση (6.1) [3]:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \left[\frac{4}{\pi^{0.5}} \left[\frac{Dt}{h^2} \right] \right]^{0.5} \quad (6.1)$$

Η παραπάνω εξίσωση, έχει την μορφή $y = \theta \cdot x$, όπου y το κλάσμα M_t/M_∞ και x η τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Έτσι ο συντελεστής διάχυσης D υπολογίζεται μέσω της κλίσης της ευθείας θ των διαγραμμάτων απορρόφησης-τετραγωνικής ρίζας του χρόνου, για τα αρχικά στάδια της καμπύλης, ως εξής (εξίσωση 6.2):

$$D = \pi \left[\frac{h\theta}{4} \right]^2 \quad (6.2)$$

Καθώς ο χρόνος αυξάνει, παρατηρείται σταθεροποίηση της απορρόφησης υγρασίας και για τα δυο διαφορετικού τύπου πολυαμίδια και ανεξάρτητα από το περιβάλλον υγρασίας των εκάστοτε πειραματικών μετρήσεων. Όταν ένα πολυμερές έχει πλαστικοποιηθεί σημαντικά από έναν μολυντή, οι συντελεστές διάχυσης και διαλυτότητας μπορεί να εξαρτώνται από την συγκέντρωση και τον χρόνο.

Η ενέργεια ενεργοποίησης έχει φυσικό νόημα του επιπέδου ενέργειας το οποίο ένα μόριο μπορεί να πλησιάσει για να κάνει ένα άλμα μεταξύ δύο θέσεων: πάντα λοιπόν είναι θετική ποσότητα. Ως αποτέλεσμα, ο D είναι αύξουσα συνάρτηση της

θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό μπορεί να εκφραστεί ως αύξηση του ελεύθερου όγκου που σχετίζεται άμεσα με την διόγκωση του πολυμερούς λόγω αυξημένης τμηματικής κινητικότητας και άρα, η διάχυση των μορίων διευκολύνεται [2].

Με βάση τους συντελεστές διάχυσης και την διαλυτότητα που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες συνθήκες προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα (Πίνακες 6.1 και 6.2) :

Σχετική Υγρασία (%)	D (cm ² /s) PA 6	D (cm ² /s) PA 66
50	19 ± 3 x 10 ⁻⁹	15 ± 3 x 10 ⁻⁹
75	19 ± 1 x 10 ⁻⁹	14 ± 8 x 10 ⁻⁹
100	13 ± 1 x 10 ⁻⁹	5 ± 1 x 10 ⁻⁹

Πίνακας 6.1. Συντελεστές διάχυσης του νερού στα πολυαμίδια 6 και 66 στους 40°C.

Σχετική Υγρασία (%)	Διαλυτότητα (%)	
	PA 6	PA 66
50	4,5	2
75	4,2	3,3
100	11,2	9,5

Πίνακας 6.2. Συγκριτική παρουσίαση της απορρόφησης του νερού στα πολυαμίδια 6 και 66 ανά περιβάλλον υγρασίας στους 40°C.

Με βάση τον παραπάνω πίνακα ο συντελεστής διάχυσης φαίνεται ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση της υγρασίας. Το πολυαμίδιο 6 παρουσιάζει υψηλότερες τιμές στις ίδιες συνθήκες για τον συντελεστή διάχυσης σε σχέση με τον πολυαμίδιο 66. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση την θεωρία του ελεύθερου όγκου. Συγκεκριμένα, το PA 66 παρουσιάζει υψηλότερο σημείο υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με το PA 6. Επομένως ο ελεύθερος όγκος του άμορφου πολυμερούς του PA 66, είναι μικρότερος από το PA 6. Πράγματι, η μήτρα του PA66 θεωρείται πιο «σκληρή» από αυτήν του PA6. Ο λόγος έγκειται στο γεγονός της διαφορετικής στερεοχημικής δάταξης των

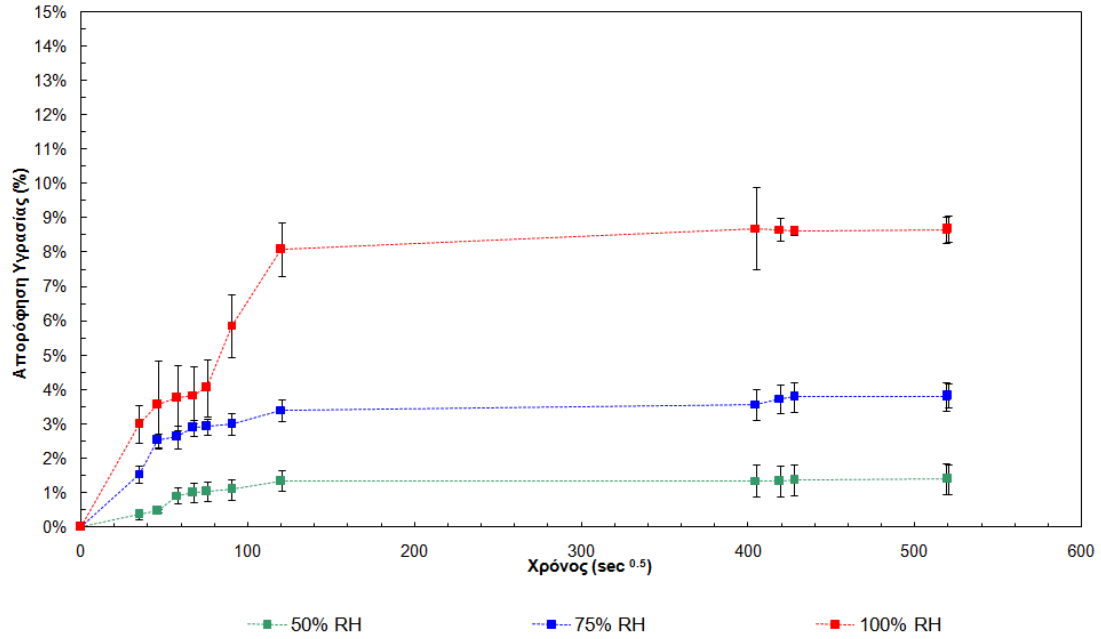
κρυστάλλων. Συγκεκριμένα το PA 6 προτιμά την γ μορφή ενώ το PA 66 την α μορφή στις κρυσταλλικές περιοχές τους.

Οι κρυσταλλικές ζώνες λειτουργούν ως ξεχωριστοί όγκοι για την διαδικασία ρόφησης και είναι αδιαπέραστα φράγματα για την διαδικασία διάχυσης. Επιπλέον, η παρουσία τους δεν φαίνεται να επηρεάζει την διαδικασία ρόφησης στις άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική φάση αποτελεί μία αντίσταση στην προσπέλαση των μολυντών. Για την ακρίβεια, αυτές οι κρυσταλλικές ζώνες έχουν δύο αποτελέσματα στην διάχυση των αερίων. Αφενός, αυξάνουν το αποτελεσματικό μήκος άλματος της διάχυσης και αφετέρου, φαίνεται ότι μειώνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων στην άμορφη φάση (καθώς τα άκρα των αλυσίδων είναι παγιδευμένα στις γειτονικές κρυσταλλικές λαμέλλες) και έτσι, οδηγούν σε μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης [3].

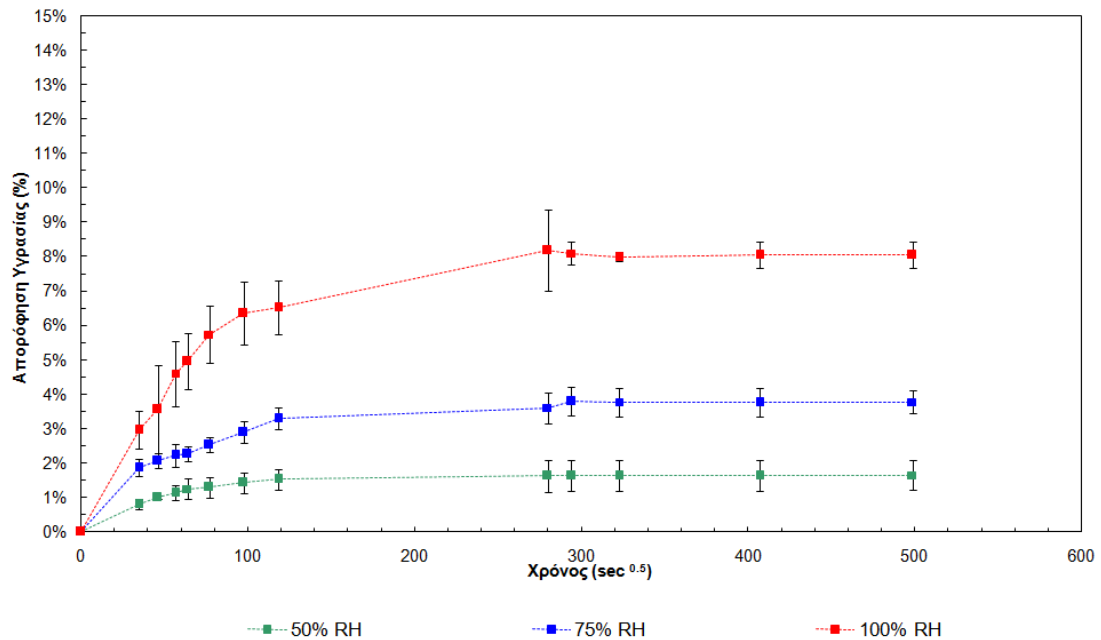
Πράγματι, το μέγεθος και το σχήμα των κρυσταλλιτών, η κρυσταλλική μορφολογία (που σχετίζεται με το μοριακό βάρος και την προΐστορία του πολυμερούς) και ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι παράγοντες που καθορίζονται από την μηχανική και θερμική κατεργασία του πολυμερούς και έχουν σημαντική επίδραση στην διαδικασία μεταφοράς μάζας. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι στις αντίστοιχες άμορφες περιοχές στο PA 6 η εντροπία είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το PA 66.

6.1.3 Νανοσύνθετα πολυαμίδια

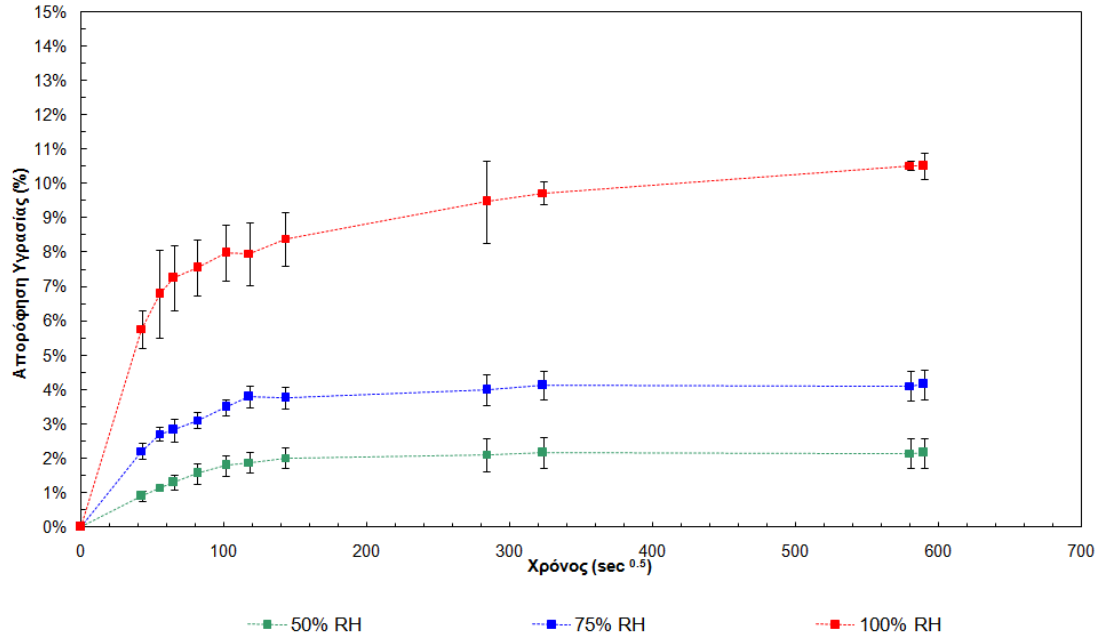
Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζεται η απορρόφηση υγρασίας σε περιβάλλοντα υγρασίας 50%, 75% και 100% και σε 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις TiN, 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου για το PA 6 / TiN (Σχήμα 6.3, Σχήμα 6.4 και Σχήμα 6.5) και για το PA 66 / TiN (Σχήμα 6.6, Σχήμα 6.7 και Σχήμα 6.8).



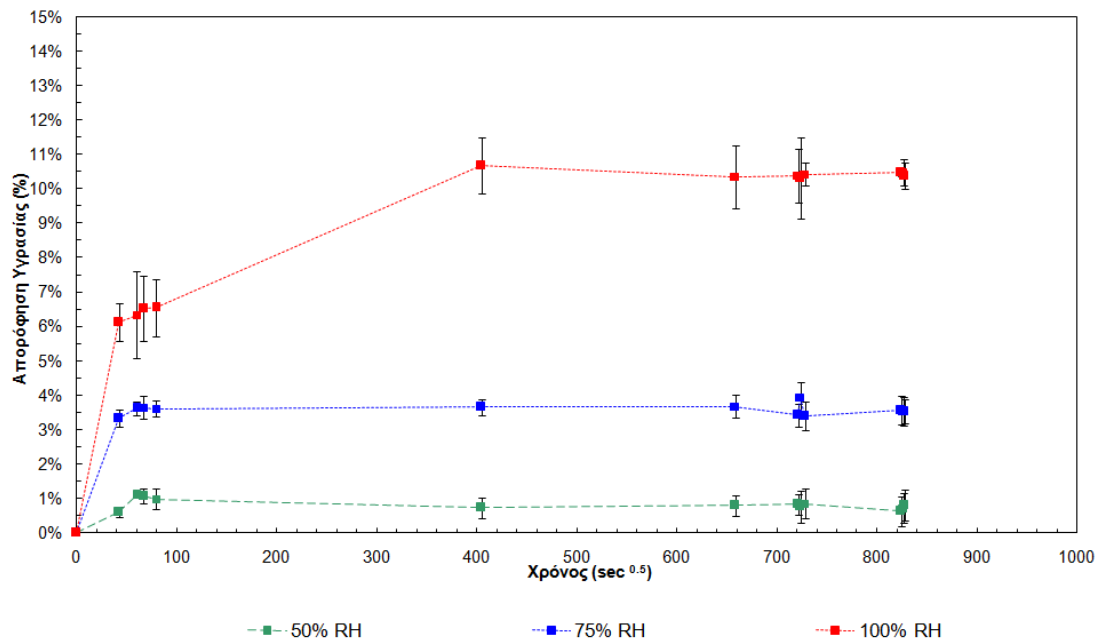
Σχήμα 6.3: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 6/TiN, συγκέντρωσης 1% w/w, στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.



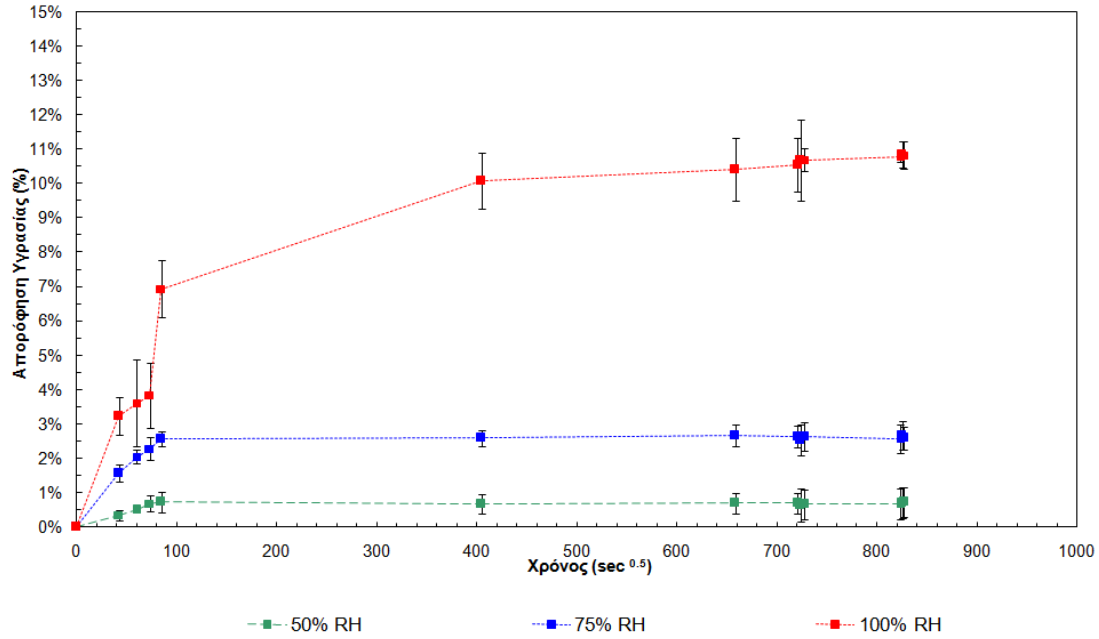
Σχήμα 6.4: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 6/TiN, συγκέντρωσης 2% w/w, στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.



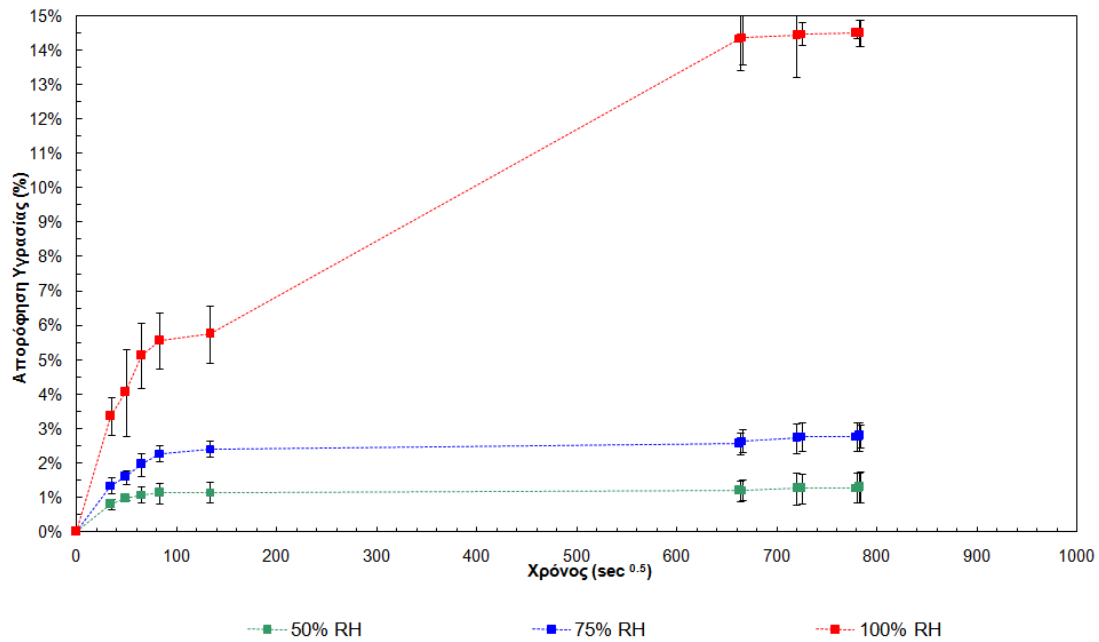
Σχήμα 6.5: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 6/TiN, συγκέντρωσης 20 ppm, στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.



Σχήμα 6.6: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 66/TiN, συγκέντρωσης 1 % w/w, στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 66/TiN, συγκέντρωσης 2 % w/w, στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.



Σχήμα 6.8: Διάγραμμα απορρόφησης υγρασίας σε περιβάλλοντα 50,75,100% RH για το PA 66/TiN, συγκέντρωσης 20 ppm, στους 40°C συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου.

Από τα παραπάνω γραφήματα παρατηρείται ότι όσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση του TiN, τόσο εντονότερη είναι η απορρόφηση της σχετικής υγρασίας

συναρτήσει του χρόνου. Τα περισσότερα από τα προτεινόμενα μοντέλα για την εκτίμηση της διαπερατότητας ενός αερίου μέσω ενός νανοενισχυμένου πολυμερούς είναι σε συμφωνία με την ιδανική περίπτωση της πλήρους απολέπισης έτσι ώστε να υποθέσουμε ότι τα φυσικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς παραμένουν αμετάβλητα μετά την προσθήκη των ανόργανων σωματιδίων. Τα κοινά χαρακτηριστικά, σε όλα τα μοντέλα, είναι η εξάρτηση της σχετικής διαπερατότητας με το κλάσμα όγκου, την αναλογία διαστάσεων και τον προσανατολισμό των νανοσωματιδίων, κάτι που είναι πειραματικά αποδεδειγμένο. Παρόμοια με τα παρθένα πολυαμίδια και εδώ, το αρχικό κομμάτι της καμπύλης της απορρόφησης υγρασίας συναρτήσει του χρόνου είναι σχεδόν γραμμικό, επομένως η διάχυση χαρακτηρίζεται ως φικιανή. Καθώς ο χρόνος αυξάνει το ποσοστό της απορροφούμενης υγρασίας σταθεροποιείται, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο.

Στον ακόλουθο πίνακα (6.3), παρουσιάζεται συνοπτικά η διαλυτότητα του νερού στα νανοςύνθετα πολυαμίδια στα διάφορα περιβάλλοντα υγρασίας :

Σχετική Υγρασία(%)	Διαλυτότητα (%)					
	PA 6			PA 66		
	1% w/w	2% w/w	20 ppm	1% w/w	2% w/w	20 ppm
50	1,41	1,6	2,2	0,7	0,7	1,3
75	3,8	3,8	4,1	3,5	2,7	2,8
100	8,66	8,00	10,5	10,5	10,8	14,5

Πίνακας 6.3. Συγκριτική παρουσίαση της απορρόφησης του νερού στα νανοςύνθετα πολυαμίδια 6 και 66 στις διαφορετικές συγκεντρώσεις, ανά περιβάλλον υγρασίας στους 40 °C

Με βάση τους συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες συνθήκες, προκύπτουν τα ακόλουθα αποτελέσματα για το PA 66 και για τις διάφορες συγκεντρώσεις TiN (Πίνακας 6.4) :

Σχετική Υγρασία (%)	D (cm ² /s) 1% w/w	D (cm ² /s) 2% w/w	D (cm ² /s) 20 ppm
50	3 ± 2 x 10 ⁻¹¹	19 ± 3 x 10 ⁻⁹	25 ± 7 x 10 ⁻¹⁰
75	4 ± 3 x 10 ⁻¹¹	9 ± 2 x 10 ⁻¹¹	4 ± 2 x 10 ⁻¹⁰
100	19 ± 5 x 10 ⁻¹⁰	3 ± 1 x 10 ⁻¹⁰	9 ± 1 x 10 ⁻¹⁰

Πίνακας 6.4 Συντελεστές διάχυσης του νερού στο νανοσύνθετο PA 66 / TiN.

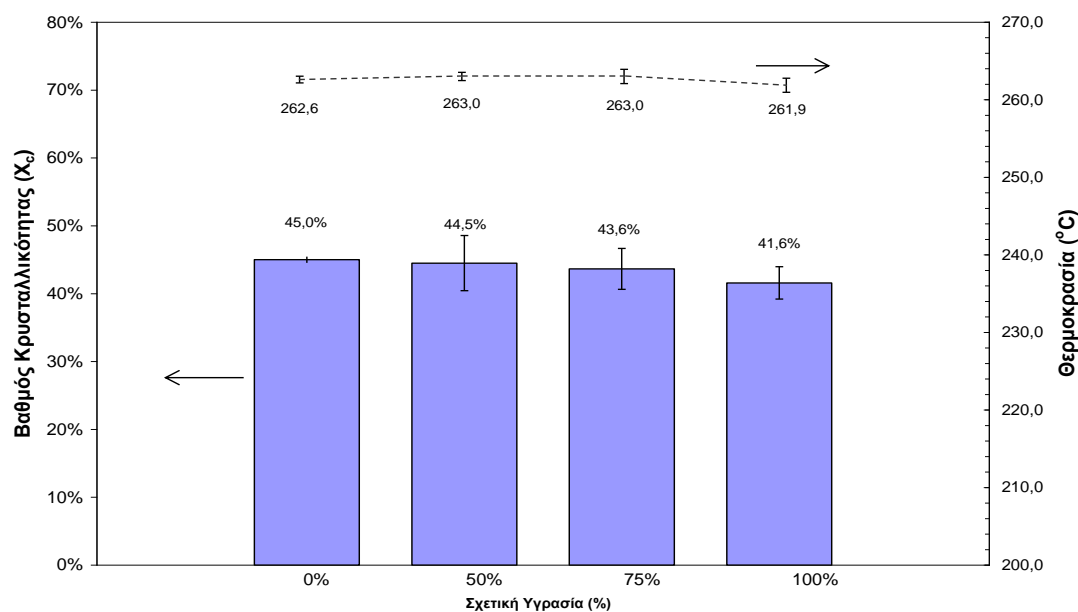
Ακολουθούν οι συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες συνθήκες για το PA 6 και για τις διάφορες συγκεντώσεις TiN (Πίνακας 6.5) :

Σχετική Υγρασία (%)	D (cm ² /s) 1% w/w	D (cm ² /s) 2% w/w	D (cm ² /s) 20 ppm
50	4 ± 1 x 10 ⁻¹⁰	6 ± 2 x 10 ⁻¹⁰	5,8 ± 3 x 10 ⁻¹⁰
75	4 ± 1 x 10 ⁻¹⁰	9 ± 5 x 10 ⁻¹⁰	2 ± 1 x 10 ⁻¹⁰
100	9 ± 1 x 10 ⁻¹⁰	1 ± 0,3 x 10 ⁻¹⁰	2,8 ± 1 x 10 ⁻¹⁰

Πίνακας 6.5 Συντελεστές διάχυσης του νερού στο νανοσύνθετο PA 6 / TiN.

6.2 Αποτελέσματα αναλύσεων

Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 6 (Σχήμα 6.9) και το PA 66 (Σχήμα 6.10):



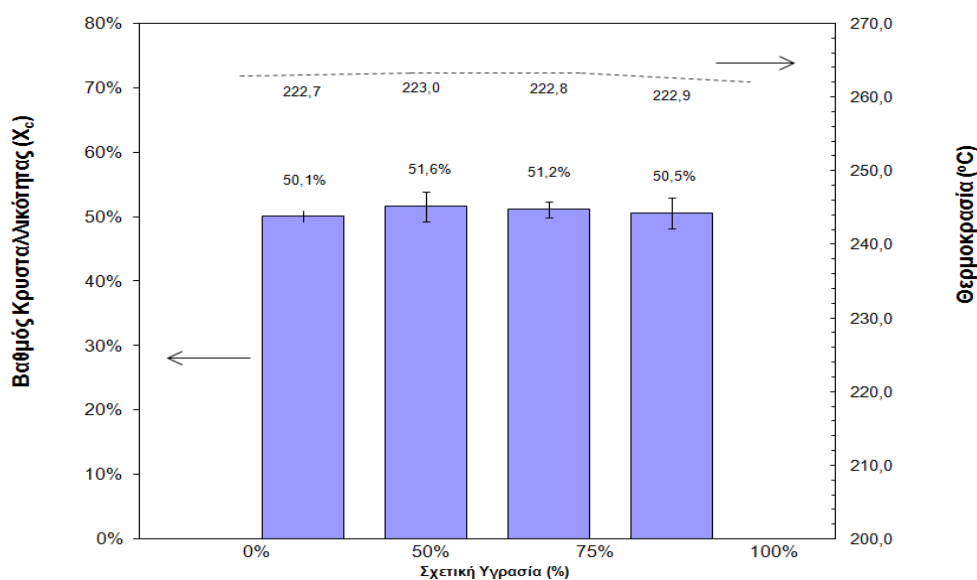
Σχήμα 6.9: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 6.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 6.9) παρατηρείται ανεξάρτητα από το περιβάλλον υγρασίας στο οποίο μελετήθηκαν τα δοκίμια PA6, οι τιμές του βαθμού κρυσταλλικότητας παραμένουν σχεδόν σταθερές, αφού παρατηρείται μια ελαφρά μείωση στα δοκίμια που σταθεροποιήθηκαν σε υψηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας. Ως αποτέλεσμα, η διαδικασία της ανάπτυξης που ακολουθήθηκε πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων κρίνεται επιτυχής και μας επιτρέπει την σύγκριση των τιμών διαλυτότητας και διαχυτότητας του νερού στα δοκίμια μας, ανεξάρτητα του περιβάλλοντος υγρασίας.

Σχετικά με την ελαφρά μείωση που παρατηρείται στο σχήμα 6.9, αυτή μπορεί να είναι πλασματική και να οφείλεται στον τρόπο υπολογισμού της κρυσταλλικότητας.

Τα αποτελέσματα της ενθαλπίας τήξης των κρυστάλλων από την ανάλυση DSC, δίδονται σε μονάδες ενέργειας ανά μάζα. Στην περίπτωση των υγρασιασμένων δοκιμίων που εξετάστηκαν, η μάζα αναφοράς περιλαμβάνει τόσο το βάρος της πολυαμιδικής μήτρας όσο και την υγρασία που περιέχεται στα δοκίμια. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται μια ελαφρά μείωση της κρυσταλλικότητας η οποία γίνεται σημαντικότερη, όσο η περιεχόμενη υγρασία των δοκιμίων αυξάνει.

Σε κάθε περίπτωση, βάση το διάγραμμα το στάδιο της ανάπτυξης, που προηγήθηκε της ξήρανσης, ήταν επιτυχές αφού η κρυσταλλικότητα των δοκιμίων είναι σταθερή.

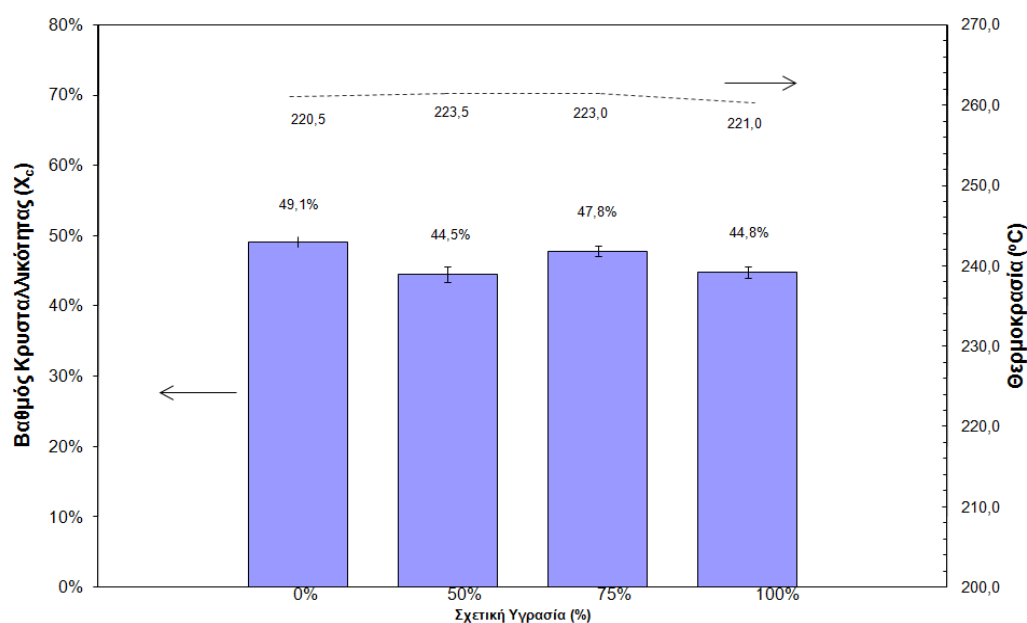


Σχήμα 6.10: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 66.

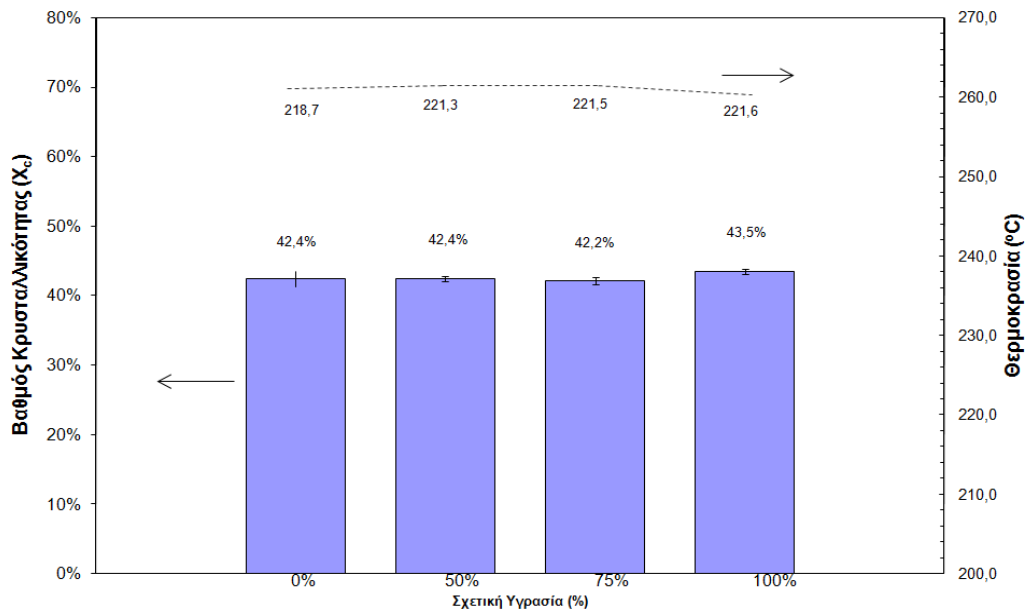
Όπως και για το PA 6 από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 6.10) παρατηρείται ότι ανεξάρτητα από το περιβάλλον υγρασίας στο οποίο μελετήθηκαν τα δοκίμια PA66, οι τιμές του βαθμού κρυσταλλικότητας παραμένουν σχεδόν σταθερές, αφού παρατηρείται αρχικά μια ελαφρά άυξησή του στα δοκίμια που σταθεροποιήθηκαν σε ποσοστό σχετικής υγρασίας 50% και ύστερα μια ελαφριά μείωση για τα δοκίμια που σταθεροποιήθηκαν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 100%. Έτσι και σε αυτή την περίπτωση, η διαδικασία της ανάπτυξης που

ακολουθήθηκε πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων κρίνεται επιτυχής και μας επιτρέπει την σύγκριση των τιμών διαλυτότητας και διαχυτότητας του νερού στα δοκίμια μας, ανεξάρτητα του περιβάλλοντος υγρασίας.

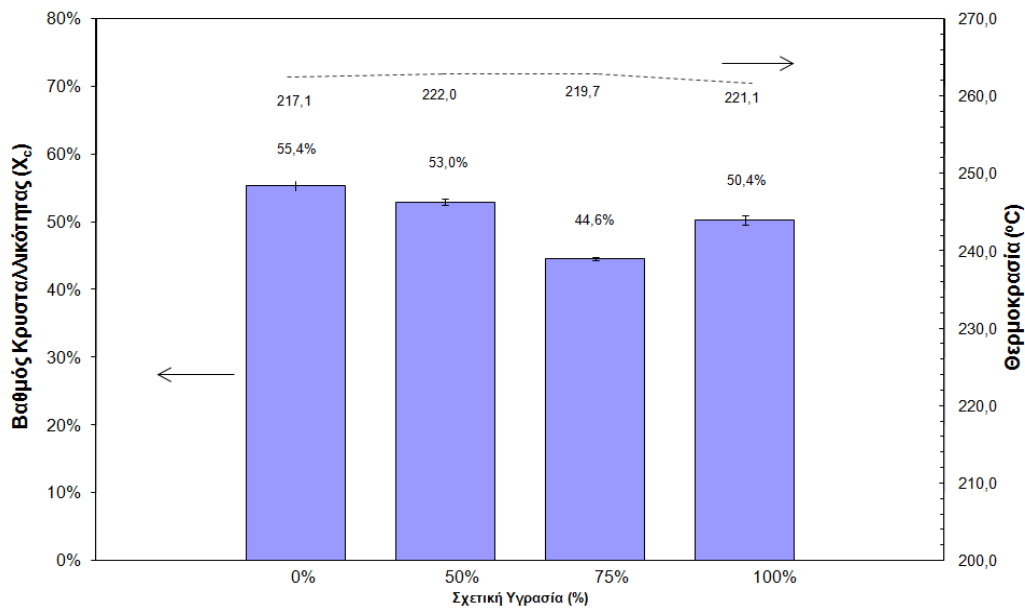
Στην συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 6 / TiN και για το PA 66 / TiN σε συγκεντρώσεις 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm αντίστοιχα.



Σχήμα 6.11: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 6 / TiN συγκέντρωσης 1%.



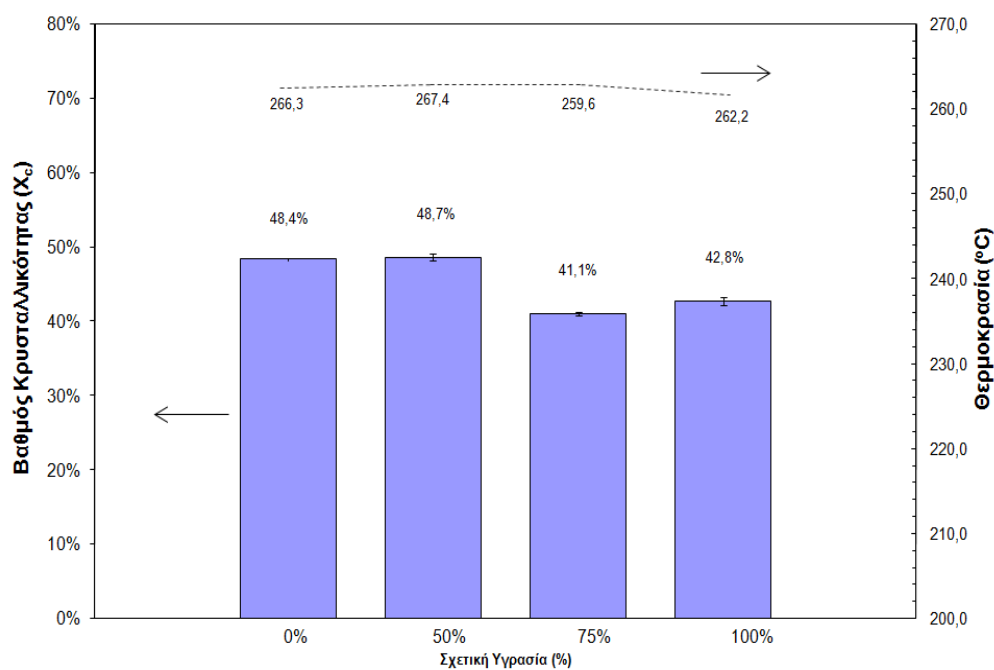
Σχήμα 6.12: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 6 / TiN συγκέντρωσης 2%.



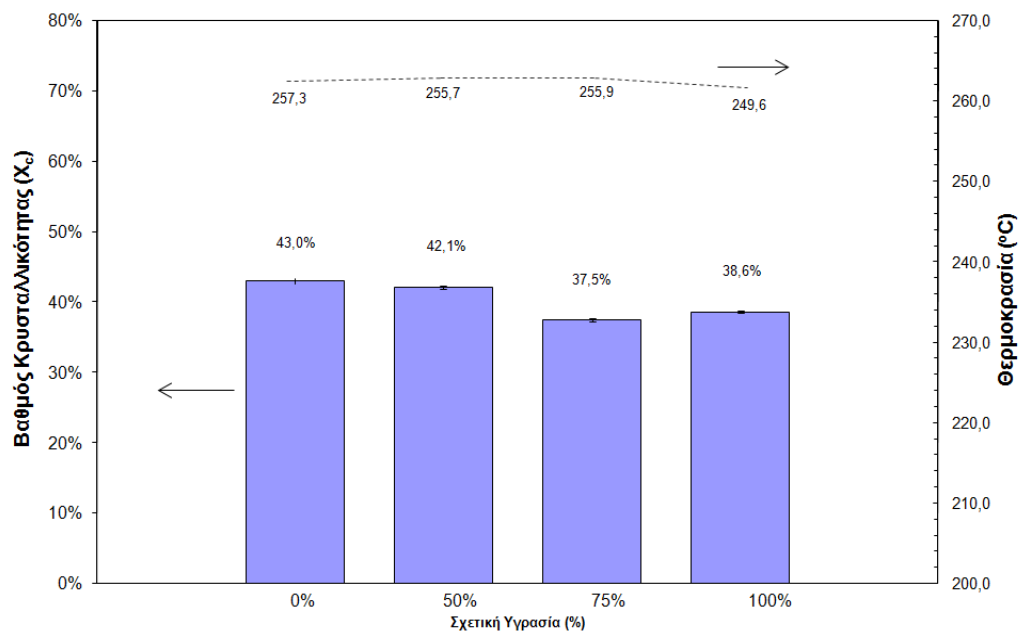
Σχήμα 6.13: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 6 / TiN συγκέντρωσης 20 ppm.

Από τα παραπάνω γραφήματα παρατηρείται ότι ο βαθμός της κρυσταλλικότητας των νανოსύνθετων παραμένει σχεδόν σταθερός και ανεξάρτητος του περιβάλλοντος της

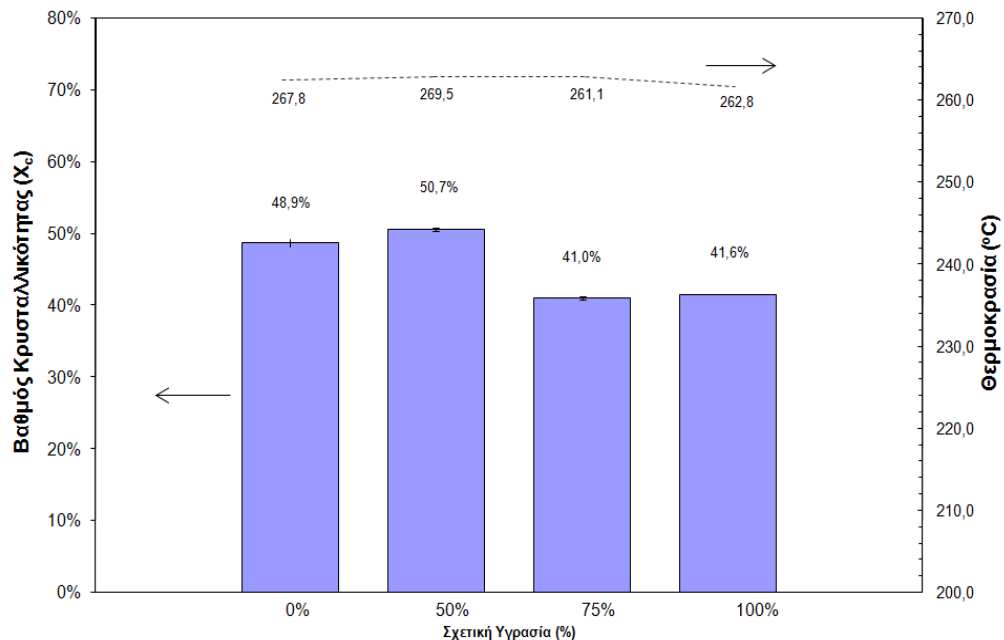
σχετικής υγρασίας των δοκιμών ρόφησης, με εξαίρεση το PA 6 / TiN 20 ppm όπου παρατηρείται μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας αυξανόμενης της σχετικής υγρασίας η οποία μπορεί να είναι πλασματική και να οφείλεται στον τρόπο υπολογισμού της κρυσταλλικότητας όπως έχει διατυπωθεί και στα συμπεράσματα για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το παρθένο PA 6.



Σχήμα 6.14: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 66 / TiN συγκέντρωσης 1% w/w.



Σχήμα 6.15: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 66 / TiN συγκέντρωσης 2% w/w.



Σχήμα 6.16: Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για το PA 66 / TiN συγκέντρωσης 20 ppm.

6.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων δοκιμών ρόφησης μεταξύ παρθένων και νανοσύνθετων πολυαμιδίων

- Συντελεστής διάχυσης

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (6.6) συντελεστές διάχυσης του νερού στο νανοσύνθετο με PA 6 / TiN είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με το αντίστοιχο PA 66 ,στις ίδιες συνθήκες. Αναφορικά με τις πολυμερικές μήτρες, το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο βάση της θεώρησης που αναπτύχθηκε στα συμπεράσματα για τους συντελεστές διάχυσης στα αντίστοιχα παρθένα πολυαμίδια.

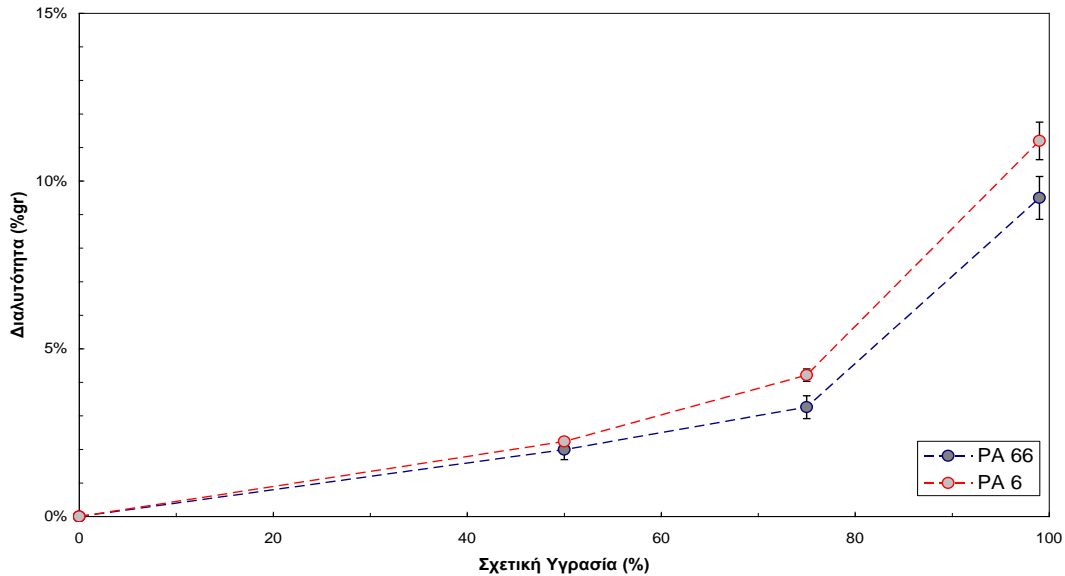
		Συντελεστής διάχυσης D (cm ² /s)			
PA 6	Σχετική υγρασία (%)	παρθένο	1% w/w	2% w/w	20 ppm
	50	$19 \pm 3 \times 10^{-9}$	$4 \pm 1 \times 10^{-10}$	$6 \pm 2 \times 10^{-10}$	$5,8 \pm 3 \times 10^{-10}$
	75	$19 \pm 1 \times 10^{-9}$	$4 \pm 1 \times 10^{-10}$	$9 \pm 5 \times 10^{-10}$	$2 \pm 1 \times 10^{-10}$
	100	$13 \pm 1 \times 10^{-9}$	$9 \pm 1 \times 10^{-10}$	$1 \pm 0,3 \times 10^{-10}$	$2,8 \pm 1 \times 10^{-10}$
PA 66	Σχετική υγρασία (%)	παρθένο	1% w/w	2% w/w	20 ppm
	50	$15 \pm 3 \times 10^{-9}$	$3 \pm 2 \times 10^{-11}$	$19 \pm 3 \times 10^{-9}$	$25 \pm 7 \times 10^{-10}$
	75	$14 \pm 8 \times 10^{-9}$	$4 \pm 3 \times 10^{-11}$	$9 \pm 2 \times 10^{-11}$	$4 \pm 2 \times 10^{-10}$
	100	$5 \pm 1 \times 10^{-9}$	$19 \pm 5 \times 10^{-10}$	$3 \pm 1 \times 10^{-10}$	$9 \pm 1 \times 10^{-10}$

Πίνακας 6.6: Συγκεντρωτική παρουσίαση του συντελεστή διάχυσης ανά είδος πολυαμιδίου, σε σχέση με την σχετική υγρασία.

Σε αντιστοιχία με το PA 6 / TiN, έτσι και για το PA 66 / TiN, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση του ανόργανου νανοενισχυτικού (TiN), τόσο χαμηλότερος είναι ο συντελεστής διάχυσης και επομένως τόσο χαμηλότερη και η διαλυτότητα στο νερό.

- Διαλυτότητα

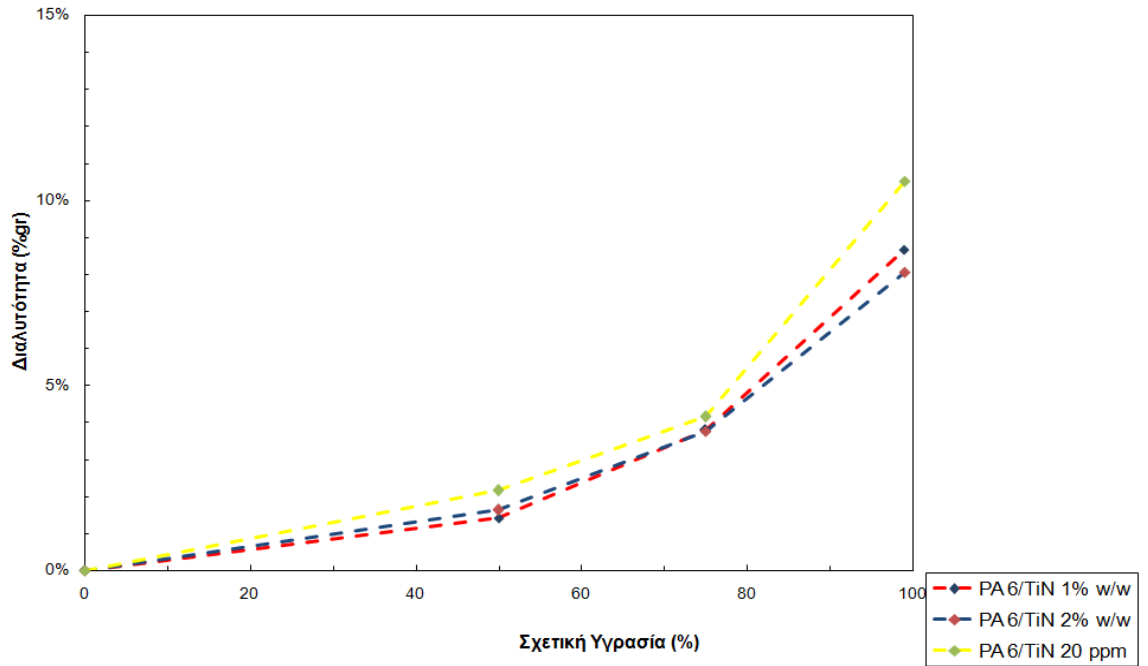
Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.17) παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης για το πολυαμίδιο 6 και το πολυαμίδιο 66 :



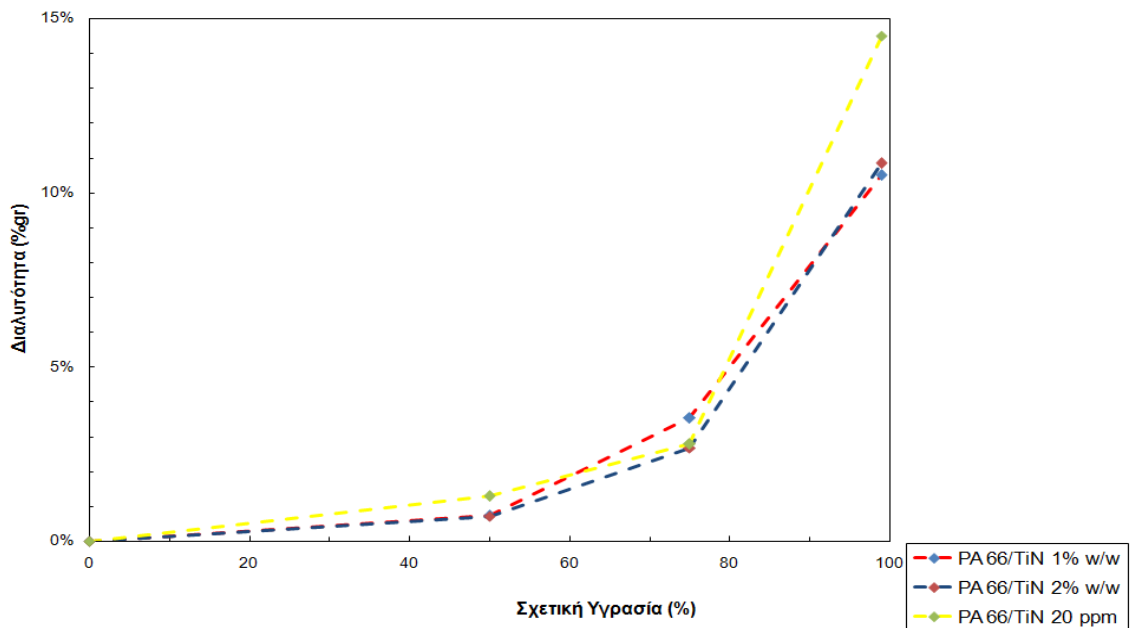
Σχήμα 6.17: Διάγραμμα ισόθερμων ρόφησης του νερού στους 40°C για το πολυαμίδιο 6 και το 66.

Από το παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι η απορρόφηση υγρασίας είναι εντονότερη στο PA 6 από το PA 66. Αν και η πυκνότητα των αμιδικών δεσμών είναι ίδια στο PA 6 και PA 66, το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί, όπως και στην περίπτωση των συντελεστών διάχυσης, από τον μικρότερο ελεύθερο όγκο του PA 66 σε σχέση με το PA 6 σε δεδομένες συνθήκες.

Στα ακόλουθα διαγράμματα (Σχήμα 6.18 και Σχήμα 6.19) παρουσιάζονται οι ισόθερμες ρόφησης για το πολυαμίδιο 6/TiN και το πολυαμίδιο 66 / TiN, σε συγκεντρώσεις 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm :



Σχήμα 6.18: Διάγραμμα ισόθερων ρόφησης του νερού στους 40°C για το πολυαμίδιο 6 / TiN, σε συγκεντρώσεις 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm αντίστοιχα.



Σχήμα 6.19: Διάγραμμα ισόθερων ρόφησης του νερού στους 40°C για το πολυαμίδιο 66 / TiN, σε συγκεντρώσεις 1% w/w, 2% w/w και 20 ppm αντίστοιχα.

		Απορρόφηση υγρασίας (%)			
PA 6	Σχετική υγρασία (%)	παρθένο	1% w/w	2% w/w	20 ppm
	50	4,6	1,4	1,6	2,2
	75	4,5	3,8	3,8	4,1
	100	11,5	8,5	8,2	10,5
PA 66	Σχετική υγρασία (%)	παρθένο	1% w/w	2% w/w	20 ppm
	50	2	0,8	0,7	1,3
	75	3,3	3,9	2,7	2,8
	100	9,6	10,6	10,8	14,5

Πίνακας 6.7: Συγκεντρωτική παρουσίαση του ποσοστού απορροφούμενης υγρασίας ανά είδος πολυαμιδίου, σε σχέση με την σχετική υγρασία.

Για το νανοσύνθετο πολυαμίδιο 6 / TiN, παρατηρείται αύξηση της διαλυτότητας του νερού στους 40°C, όσο αυξάνει το περιβάλλον της σχετικής υγρασίας. Για τις συγκεντρώσεις PA / TiN 20 ppm, η αύξηση της ποσοστιαίας διαλυτότητας είναι αντίστοιχη με αυτή στις άλλες δύο συγκεντρώσεις την περιοχή 75% σχετικής υγρασίας. Από αυτό το περιβάλλον υγρασίας έως και 99% παρατηρείται μια απότομη αύξηση της διαλυτότητας γεγονός που έγκειται στην χαμηλή συγκέντρωση του ανόργανου υλικού (TiN) και επομένως στην ευκολότερη διάχυση του νερού εντός του υλικού. Τα νανοσωματίδια δρουν ως αδιαπέραστα εμπόδια στα διαχεόμενα μόρια, αναγκάζοντας τα να ακολουθήσουν μακρύτερες και πιο δαιδαλώδεις διαδρομές για να διαπεράσουν το νανοσύνθετο.

Για το νανοσύνθετο PA 66 / TiN, σε ποσοστά υγρασίας έως 50% παρατηρείται αντιστοιχία στην αύξηση της ποσοστιαίας διαλυτότητας και στις τρεις συγκεντρώσεις. Όμως, για υγρασίες από 50% έως 75% το PA 66 / TiN 1% w/w παρουσιάζει υψηλότερα ποσοστά διαλυτότητας σε σχέση με το PA 66 / TiN 20 ppm

κάτι το οποίο δεν είναι αναμενόμενο. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας αυξανόμενης της σχετικής υγρασίας η οποία μπορεί να είναι πλασματική και να οφείλεται στον τρόπο υπολογισμού της κρυσταλλικότητας, αφού αυτή η ελαφρά μείωση της γίνεται σημαντικότερη, όσο η περιεχόμενη υγρασία των δοκιμίων αυξάνει. Από 75% έως 100% σχετική υγρασία, παρατηρείται απότομη αύξηση της διαλυτότητας για το PA 66 / TiN 20 ppm, κάτι το οποίο είναι φυσιολογικό, καθώς λόγω της μικρής συγκέντρωσης σε ανόργανα σωματίδια, η διαχεόμενη ουσία κινείται ευκολότερα διαμέσου της πολυμερικής μήτρας. Συνεπώς, για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις TiN παρατηρείται μείωση στην διαλυτότητα του νανοσυνθέτου, εξαιτίας της μείωσης του όγκου της μήτρας καθώς και μία μείωση του συντελεστή διάχυσης εξαιτίας της δυσκολότερης διαδρομής που ακολουθούν στην μάζα του νανοσυνθέτου τα διαχεόμενα μόρια.

Ένας κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει τις ιδιότητες της διαπερατότητας των νανოსύνθετων είναι η συγκέντρωση των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης, η οποία οδηγεί σε μείωση τις αναλογίας των σωματιδίων. Οι Mannine et al απέδειξαν ότι ο τρόπος προετοιμασίας που χρησιμοποιείται για την δημιουργία του νανοςύνθετου δύναται να οδηγήσει σε συσσωμάτωση των οργανικών στρωμάτων. Τα συσσωματώματα αυτά μπορούν να προκαλέσουν τον σχηματισμό μεγάλης κλίμακας οπών (πόρων) στην μήτρα, που μπορούν να δράσουν ως χαμηλής αντίστασης 'μονοπάτια' για την μεταφορά αερίου εντός του νανοςύνθετου. Σε μια τέτοια περίπτωση η διάχυση είναι κυρίως τύπου ροής Knudsen. Σε περιπτώσεις υψηλής περιεκτικότητας νανοενισχυτικού, είναι δύσκολο να διατηρηθεί ο υψηλός βαθμός διασποράς των νανοςωματιδίων και παράλληλα να αποφευχθεί η παρουσία ενδιάμεσων δομών.

- Κρυσταλλικότητα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους παραπάνω πίνακες, οι συντελεστές διάχυσης του νερού στο νανοσύνθετο με PA 6 / TiN είναι μεγαλύτεροι σε σχέση με το αντίστοιχο PA 66 ,στις ίδιες συνθήκες. Αναφορικά με τις πολυμερικές μήτρες, το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο βάση της θεώρησης που αναπτύχθηκε στα συμπεράσματα για τους συντελεστές διάχυσης στα αντίστοιχα παρθένα πολυαμίδια. Συγκριτικά με το παρθένα πολυαμίδια παρατηρείται αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας στα νανοσύνθετα, εν γένει, και στις 3 διαφορετικές αναλογίες :

		Βαθμός κρυσταλλικότητας			
PA 6	Σχετική υγρασία (%)	παρθένο	1% w/w	2% w/w	20 ppm
	0	50,1	49,1	42,4	55,4
	50	51,6	44,5	42,4	53
	75	51,2	47,8	42,2	44
	100	50,5	44,8	43,5	50,4
PA 66	Σχετική υγρασία (%)	παρθένο	1% w/w	2% w/w	20 ppm
	0	45	48,4	43	48,8
	50	44,5	48,7	42,1	50,7
	75	43,6	41,1	37,5	41
	100	41,6	42,8	38,6	41,6

Πίνακας 6.8: Συγκεντρωτική παρουσίαση του βαθμού κρυσταλλικότητας.

Οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του πολυμερούς που έχουν διεισδύσει στο TiN με τα πλακίδια του TiN μειώνουν πάρα πολύ την περιστροφική και μεταφορική ευκινησία τους. Αυτή η κατάσταση είναι παρόμοια με αυτή ενός δικτυωμένου πολυμερούς, όπου οι περιορισμοί στην κινητικότητα του αυξάνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

6.4 Βιβλιογραφία

- [1] Crank, J. and Park, G.S. (eds.) (1968) Diffusion in Polymers, Academic Press, London and New York.
- [2] M.H. Klopffer, B.Flaconneche : “Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review” InstitutFrancais du Petrole.
- [3] Sangeeta B. Kulkarni, Arjumand A. Kittur, Srikant S. Kulkarni, Mahadevappa Y. Kariduraganavar, Investigations on sorption, diffusion and permeation of chloroalkanes and alkenes through fluoroelastomeric Membranes, Department of Chemistry and Center of Excellence in Polymer Science Karnatak University, 2005.
- [4] Μ.Βουγιούκα, “Αριστοποίηση ιδιοτήτων πολυαμιδικών ρητινών με τεχνολογία πολυμερισμού στερεάς κατάστασης”, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα 2004, σελ. 160 - 174.
- [5] G. Choudalakis, A.D. Gotsis/European Polymer Journal 45 (2009).

7 Συμπεράσματα

Η προσθήκη ανόργανων αδιαπέραστων νανοσωματιδίων βελτιώνει τις ιδιότητες φράγματος των πολυμερών. Το γεγονός αυτό αποδίδεται ως επί το πλείστον με την επιμήκυνση της διαδρομής διάχυσης των διαπερνώντων μορίων του αερίου λόγω της αύξησης της μαιανδρότητας. Η αύξηση της αναλογίας των νανοσωματιδίων και του κλάσματος όγκου τους, βελτιώνει αυτές τις ιδιότητες. Η προσθήκη της διαλυμένης ουσίας ενισχύει αυτές τις ιδιότητες, τουλάχιστον παρατείνοντας την περίοδο επαγωγής για να διαπεράσουν το νανοενισχυμένο υλικό.

Τα περισσότερα από τα προτεινόμενα μοντέλα για την εκτίμηση της διαπερατότητας ενός αερίου μέσω ενός νανοενισχυμένου πολυμερούς είναι σε συμφωνία με την ιδανική περίπτωση της πλήρους απολέπισης έτσι ώστε να υποθέσουμε ότι τα φυσικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς παραμένουν αμετάβλητα μετά την προσθήκη των ανόργανων σωματιδίων. Τα κοινά χαρακτηριστικά, σε όλα τα μοντέλα, είναι η εξάρτηση της σχετικής διαπερατότητας με το κλάσμα όγκου, την αναλογία διαστάσεων και τον προσανατολισμό των νανοσωματιδίων, κάτι που είναι πειραματικά αποδεδειγμένο. Η μείωση της σχετικής διαπερατότητας συσχετίζεται και καθορίζεται από την ανόργανη φάση και φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από τη φύση της πολυμερικής μήτρας και τα είδη του διαχεόμενου αερίου. Η πειραματική επαλήθευση των μοντέλων και η σύγκρισή τους δεν είναι απλή, γιατί η αναλογία και ο προσανατολισμός των νανοσωματιδίων των συνθέτων είναι δύσκολο να εκτιμηθούν. Όταν είναι γνωστές οι γεωμετρικές παράμετροι του συστήματος νανοενισχυτικού-πολυμερούς, τότε το μοντέλο του Nielsen, το οποίο είναι και το απλούστερο, υπολογίζει με καλή ακρίβεια την διαπερατότητα. Στην πραγματικότητα, τα δεδομένα είναι πιο περίπλοκα γιατί τα νανοςύνθετα παρουσιάζουν ποικιλία μορφολογικών χαρακτηριστικών. Αλληλεπιδράσεις διαφόρων ειδών μεταξύ του

πολυμερούς και των ανόργανων σωματιδίων δύναται να επηρεάσουν τον ελεύθερο όγκο της μήτρας. τις διεπιφανειακές περιοχές μεταξύ των δύο φάσεων καθώς και τον βαθμό αποφλοίωσης των στρωμάτων του μέσου ενίσχυσης. Είναι προφανές ότι προσδιορίζοντας με ακρίβεια τις ιδιότητες φράγματος ενός νανοσυνθέτου που θα οδηγήσει στην κατάλληλη επιλογή των συστατικών στοιχείων για την δημιουργία του είναι το ζητούμενο. Σε ορισμένες περιπτώσεις ο προσανατολισμός των νανοσωματιδίων μπορεί να μετρηθεί και να ελεγχθεί με την χρήση ηλεκτρικών και μαγνητικών πεδίων καθώς και με μηχανικές μεθόδους. Οι ιδιότητες φράγματος μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω χρησιμοποιώντας νανοσωματίδια τα οποία παρουσιάζουν ποικιλομορφία στο μέγεθος και την δομή τους ή/και δραστικά πρόσθετα τα οποία έχουν την δυνατότητα να παρεμποδίζουν την διαδικασία διάχυσης, τουλάχιστον στα αρχικά στάδια.