



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

«Μελέτη της θερμικής σταθερότητας
μιγμάτων ABS/PP από ανάμιξη σε δικόχλιο εκβολέα»

Μεταπτυχιακή Εργασία

ΚΑΦΟΥΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΟΥ

Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός Πανεπιστημίου Πατρών

Επιβλέπων Καθηγητής: Π. Α. ΤΑΡΑΝΤΙΔΗ

Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2016

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια κ. Ταραντίλη Πετρούλα για την πολύτιμη συνεργασία που είχαμε το χρονικό διάστημα εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και την αμέριστη υπομονή και βοήθεια που μου προσέφερε λόγω του ότι εργαζομαι στο εξωτερικό.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο Δ. Κουλοχέρη Επίκουρο Καθηγητή της σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ και τον κύριο Χ. Σαρίμβεη Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τη συμμετοχής τους στην εξεταστική επιτροπή της παρούσας διπλωματικής

Ευχαριστώ πολύ ιδιαίτερος την διδάκτορα Μαριάννα Τριάντου για την αμεριστη βοήθεια που μου προσέφερε κατα τη διεξαγωγή των πειραμάτων στο εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών μεχρι και την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ πολύ για την δυνατότητα που μου προσέφερε ο Διευθυντής του εργαστηρίου Ποιοτικού Ελέγχου στο εργοστάσιο Παραγωγής Πλαστικών και Ελαστικών Μιγμάτων της εταιρίας Ελληνικά Κάλωδια ΑΕ, κύριο Δρίτσα Γεώργιο και την Χημικό Μηχανικό Καρκαντελίδου Φωτεινή για την πραγματοποίηση των πειραμάτων Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου.

Τέλος ,θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που στάθηκε δίπλα μου όλο αυτό το χρονικό διάστημα κατά το οποίο βρίσκομαι στο εξωτερικό,όπου χωρίς την συμπαράσταση τους θα ήταν ακόμα πιο δύσκολη η ολοκλήρωση της συγκεκριμένης διπλωματικής.

Καφούρος Γεώργιος

Αθήνα 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παραγωγή νανοσυνθέτων μιγμάτων ABS/PP με μοντμοριλλονίτη CL30B σε σύσταση 2 phr και η μελέτη της επίδρασης του μοντμοριλλονίτη στην παραγωγική διαδικασία, στις ρεολογικές, θερμικές και όσο αφορά στην επιβράδυνση της καύσης των πολυμερικών αυτών συστημάτων.

Παρασκευάστηκαν μίγματα συμπολυμερούς ακρυνοτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου/πολυπροπυλενίου (ABS/PP) και μίγματα ακρυνοτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου/πολυπροπυλενίου (ABS/PP με την προσθήκη μοντμοριλλονίτη σε διαφορετικές αναλογίες. Χρησιμοποιήθηκε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του μοντμοριλλονίτη σε περιεκτικότητα 2 phr στον Δείκτη Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου.

Το πολυπροπυλένιο (PP), είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές και χρησιμοποιείται σε μεγάλο πεδίο εφαρμογών. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του είναι μεγάλη επιμύκηση, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλή θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης, καλή αντίσταση σε οργανικούς διαλύτες και χαμηλό κόστος παραγωγής. Το ABS το οποίο αναμιγνύεται με το πολυπροπυλένιο του προσδίδει μεγαλύτερη χημική αντίσταση και θερμική σταθερότητα όπως και καλύτερη αντοχή στην κρούση και την σκληρότητα.

Τα νανοσύνθετα μίγματα ABS/PP και ABS/PP- 2 phr CL30B παραχθήκανε σε αναλογίες: 100/0, 50/50, 30/70 και 0/100 w/w. Η εκβολή έγινε σε δικόχλιο σύστημα εκβολής. Μετά την εκβολή ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των μιγμάτων κατά τον οποίο μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά των μιγμάτων με τη μέθοδο του Δείκτη Ροής Τήγματος (MFI). Παράλληλα η θερμική συμπεριφορά των μιγμάτων μελετήθηκε με την μέθοδο TGA. Επίσης ακολούθησε η μέτρηση του Δείκτη Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου (LOI) κατά την καύση των δοκιμίων για κάθε περίπτωση μίγματος σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας. Η μέτρηση του Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου έγινε σε δοκίμια τα οποία παράχθηκαν στο εργαστήριο Ποιοτικού Ελέγχου του εργοστασίου στα Ινόφυτα της εταιρίας Ελληνικά Καλώδια Α.Ε.

Από την μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των νανοσυνθέτων μίγματος ABS/PP με μοντμοριλλονίτη παρατηρείται μείωση του δείκτη ροής τήγματος MFI σε όλες τις

αναλογίες των εξεταζόμενων μιγμάτων. Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στην περίπτωση του καθαρού ABS.

Η θερμοβαρυντική ανάλυση των μιγμάτων ABS/PP έδειξε ότι τα μίγματα 100% περιεκτικότητας σε ABS και PP με την προσθήκη μοντμοριλλονίτη παρουσιάζουν αύξηση της τιμής της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης, σε αντίθεση με την περίπτωση του μίγματος 30/70 ABS/PP όπου παρατηρείται μείωση της τιμής της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης. Το πολυπροπυλένιο (PP) χαρακτηρίζεται από υψηλότερη θερμική σταθερότητα συγκριτικά με το ABS, δεδομένου ότι επιδεικνύει υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης (Tonset), υψηλότερη θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού αποδόμησης (Tpeak) και υψηλότερες τιμές υπολείμματος. Η προσθήκη του μοντμοριλλονίτη αυξάνει την τιμή της θερμοκρασίας μεγίστου ρυθμού αποδόμησης στην περίπτωση του καθαρού ABS και 50/50 ABS/PP ενώ παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας μεγίστου ρυθμού αποδόμησης του καθαρού PP και 30/70 ABS/PP. Το υπόλειμμα του μίγματος ABS/PP με την προσθήκη του μοντμοριλλονίτη ακολουθεί αυξητική τάση σε όλες τις αναλογίες του μίγματος ABS/PP.

Το ελάχιστο απαιτούμενο οξυγόνο μετρήθηκε αρχικά για όλες τις αναλογίες του μίγματος ABS/PP. Στο καθαρό μίγμα ABS μετρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου για την καύση σε σχέση με το καθαρό πολυπροπυλένιο. Από συμπεραίνουμε ότι το ABS έχει μεγαλύτερη αντίσταση στην καύση. Επίσης παρατηρείται ότι με αυξανόμενη παρουσία του ABS στο μίγμα ABS/PP η αντίσταση στην καύση του μίγματος ενισχύθηκε.

Με την προσθήκη του μοντμοριλλονίτη στο μίγμα παρατηρείται μία αύξηση στο ελάχιστο απαιτούμενο οξυγόνο σε όλες τις αναλογίες των μιγμάτων ABS/PP. Στην περίπτωση του καθαρού ABS -2 phr CL30B θα περιμένα μία μεγαλύτερη αύξηση του ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου.

Στη συνέχεια της εργασίας παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση της δράσης των νανοσυνθέτων και των επιβραδυντών καύσης, η πειραματική διάταξη και διαδικασία που ακολουθήθηκε καθώς. Τέλος, γίνεται μία παρουσίαση των αποτελεσμάτων και σχολιασμός αυτών.

ABSTRACT

The purpose of this postgraduate thesis is the production of nanocomposites ABS / PP blends with montmorillonite CL30B in composition of 2 phr and studying the effect of montmorillonite in the production process, rheological, thermal and regarding the flame retardance property at its polymeric systems.

Copolymer blends were prepared by acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS/PP), and mixtures of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS/PP) with the addition of montmorillonite in different proportions. Used twin screws extruder system. Also, the effect of montmorillonite was studied in composition of 2 phr for the Limited Oxygen Index.

Polypropylene (PP) is a thermoplastic polymer and it is used in a large field of applications. Some of the features are high elongation, high tensile strength, high heat distortion temperature, good resistance to organic solvents and low production cost. The ABS which is mixed with polypropylene gives greater chemical resistance and thermal stability as well as better percussion resistance and hardness.

The nanocomposite blends of ABS/PP and ABS/PP- 2 phr CL30B produced in ratios: 100/0, 50/50, 30/70 and 0/100 w/w. The extrusion was made in a twin screws extruder system. After extrusion followed the characterization of the mixtures in which the rheological behavior of the blends was studied by the method of the Melt Flow Index (MFI) . Similarly, the thermal behavior of the blends was studied by TGA method. Also followed by measurement of the Limited Oxygen Index (LOI) by the combustion of samples for each case mix in certain temperature conditions. The measuring of Limited Oxygen Index was done on specimens which were produced in the Quality Control Laboratory of the factory at Inofyta of Greek Cables SA.

From the study of the rheological characteristics of ABS/PP nanocomposites blend with Montmorillonite is decreasing the melt flow index MFI at all ratios of the examined mixes. The greatest reduction is observed in the case of the pure ABS.

The thermogravimetric analysis of the ABS/PP blends showed that the mixtures of 100% content ABS and PP by the addition of montmorillonite present value increase the degradation's temperature, unlike the case of the mixtures 30/70 ABS/PP where there is a

decrease into the value of degradation onset temperature. Polypropylene (PP) is characterized by a higher thermal stability compared to the ABS, as it exhibits a higher degradation onset temperature (T_{onset}), a higher maximum rate of degradation temperature (T_{peak}) and higher residue values. The addition of montmorillonite increases the maximum rate of degradation temperature in the case of pure ABS and 50/50 ABS/PP and observed a reduction of the maximum rate of degradation temperature of pure PP and 30/70 ABS/PP. The residue of ABS/PP blend with the addition of montmorillonite is increased for all the proportions of ABS/PP mixture.

The Limited oxygen Index was measured for all the proportions of ABS / PP mixture. In pure ABS compounds measured higher percentage minimum oxygen required for the combustion in relation to the pure polypropylene. It is observed that the ABS has a greater resistance to combustion. Also it is observed that with the increasing presence of ABS to ABS / PP mixture the resistance to combustion of the mixture was strengthened.

With the addition of montmorillonite in the mixture is observed an increase in the Limited oxygen index at all ratios of ABS/PP mixtures. In the case of net ABS -2 phr CL30B would expect a larger increase in the minimum oxygen demand.

Then, this thesis presents the theoretical background for understanding the action of nanocomposites and the combustion flame, the experimental setup and procedure as well. In the end, there is a presentation of results and discussion on them.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	3
Abstract.....	5
Κεφάλαιο 1: Πολυμερή.....	11
1.1 Εισαγωγή.....	11
1.2 Ταξινόμηση.....	11
1.3 Δομή Πολυμερών.....	17
1.4 Μοριακό Βάρος Πολυμερών.....	27
Κεφάλαιο 2: Νανοσύνθετα Υλικά.....	30
2.1. Εισαγωγή.....	30
2.2. Ιστορικά στοιχεία.....	30
2.3. Μέσα Ενίσχυσης.....	31
2.4. Τύποι Νανοσυνθέτων και χαρακτηρισμός δομής τους	34
2.5. Μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων	39
2.6. Ιδιότητες νανοσυνθέτων.....	41
2.7. Χαρακτηρισμός ορυκτής αργύλου.....	50
2.8. Δομή και Ιδιότητες Ορυκτής Αργύλου.....	52
2.9 Δομή και Ιδιότητες των Οργανικά Τροποποιημένων Ορυκτών Αργίλων.....	60
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Επιβραδυντές καύσης.....	63
3.1. Εισαγωγή.....	63
3.2. Πλεονεκτήματα των επιβραδυντών καύσης.....	64
3.3. Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης.....	65
3.4. Μηχανισμός Καύσης των Πολυμερών.....	67
3.5. Μηχανισμός των επιβραδυντών καύσης.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Πειραματικό Μέρος.....	71
4.1 Πρώτες ύλες.....	71
4.2 Πειραματικές διατάξεις.....	73

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : Αποτελέσματα- Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	78
5.1 Μελέτη εκβολής μέσω διαγραμμάτων ροπών στρέωσης και πίεσης.....	79
5.2 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI).....	89
5.3 Αποτελέσματα Θερμοβαρυντικής Ανάλυσης δειγμάτων	91
5.4 Αποτελέσματα μέτρησης Δείκτη Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου.....	96
5.5.Σχολιασμός Αποτελεσμάτων για τη μέθοδο Kissinger.....	99
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	 103
 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....	 105
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	 106
 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	 111
 ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	 114

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Εισαγωγή

Το πολυμερές είναι ένα μόριο μεγάλου μεγέθους που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες (δομικές) μονάδες (repeating ή structural unit) από επαναλαμβανόμενες αντιδράσεις.

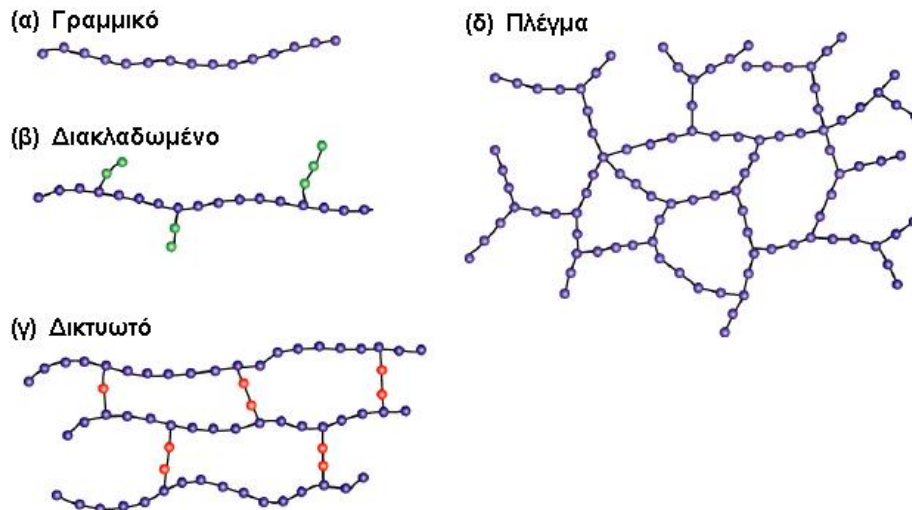
Ο βαθμός πολυμερισμού είναι ο αριθμός δομικών μονάδων που συμμετέχουν στην δομή του πολυμερούς, δηλαδή στην πολυμερική αλυσίδα. Επειδή σε ένα δείγμα πολυμερούς τα μήκη των αλυσίδων συνήθως ποικίλουν σε μέγεθος, στην πράξη χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού DP (average degree of polymerization) μοριακό βάρος (MB) του πολυμερούς είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Το MB των περισσότερων βιομηχανικών πολυμερών κυμαίνεται μεταξύ 10.000-1.000.000

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

1.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

1.2.1 Αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται 4 είδη αρχιτεκτονικής πολυερισκών αλυσίδων:



Σχήμα 1-1 : Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με την πολυμερική αλυσίδα

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).

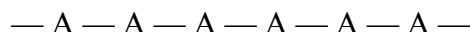
Δικτυωτό ή διασταυρούμενο (crosslinked) ή πλέγμα (network): Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου.

Ο όρος πλέγμα χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων

1.2.2 Είδος των ατόμων που συμμετέχουν στην δομή της κύριας αλυσίδας.

Όσο αφορά το είδος των ατόμων που σθμμετέχουν στην δομή της κύριας αλυσίδας, τα πολυμερή ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες:

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



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

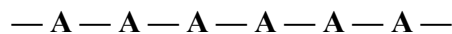


Τα συνηθέστερα ετεροάτομα που λαμβάνουν μέρος στο σχηματισμό της κύριας αλυσίδας είναι O, S, N.

1.2.3 Οργάνωση της κύριας αλυσίδας

Υπάρχουν δύο κατηγορίες: τα ομοπολυμερή και τα συμπολυμερή

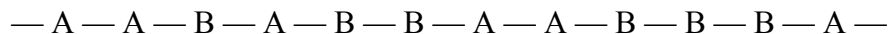
- Ομοπολυμερή (homopolymers): Τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων.



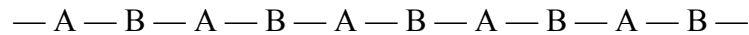
- Συμπολυμερή (copolymers): Τα μόρια τους αποτελούνται από δύο (συνήθως) ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων.

Αν δύο μονομερή A και B πολυμεριστούν μαζί, τότε είναι δυνατές οι ακόλουθες τέσσερις διευθετήσεις στη δομή του προκύπτοντος συμπολυμερούς:

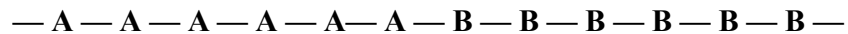
- Τυπικό ή τυχαίο συμπολυμερές (random copolymer): Η διάταξη των δομικών μονάδων του είναι τυχαία και τα ομοπολυμερή τμήματα του μικρά.



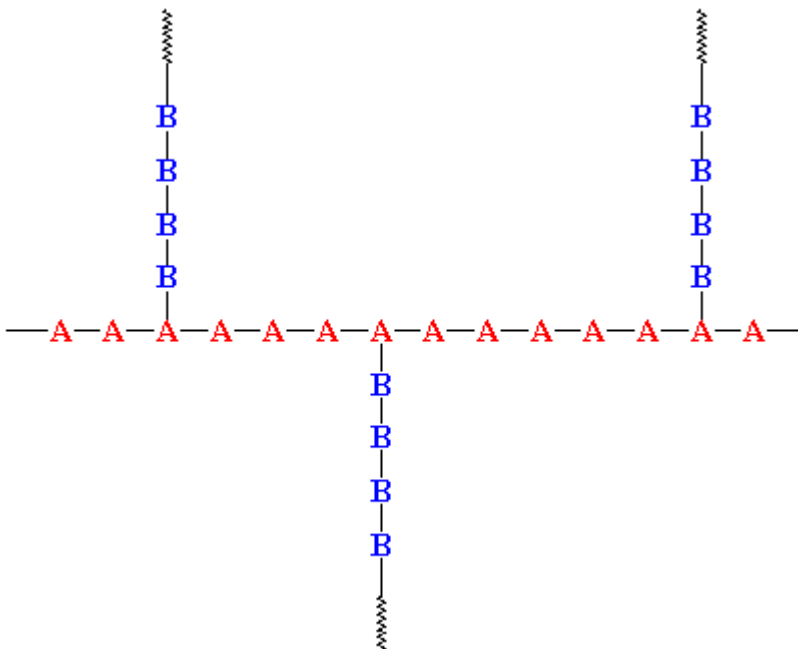
- Εναλλασσόμενο συμπολυμερές (alternating copolymer): Οι δύο δομικές μονάδες ακολουθούν κανονικά εναλλασσόμενη διάταξη.



- Αδρομερές συμπολυμερές (block copolymer): Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει μόριο που αποτελείται από “αδρά” ομοπολυμερή τμήματα.



- Ενοφθαλισμένο συμπολυμερές (graft copolymer): Η διάταξη των δομικών μονάδων αποδίδει έναν ομοπολυμερή κορμό, από τον οποίο αναπτύσσονται ομοπολυμερή τμήματα από δομικές μονάδες άλλου είδους.



Σχήμα 1-2: Διάταξη δομικών αλυσίδων για Ενοφθαλισμένο συμπολυμερές

1.2.4 Προέλευση και τη χημική σύσταση των πολυμερών

Τα πολυμερή μπορεί να είναι φυσικά, συνθετικά ή ημισυνθετικά.

Τα φυσικά πολυμερή λαμβάνονται απ'ευθείας από το φυσικό περιβάλλον.

Τα Ημισυνθετικά προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμόφυσικών 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, Aralac, 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, ξηραϊνόμενα έλαια, κλπ

Τα Συνθετικά: πολυμερή είναι αυτά των οποίων τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν υπάρχουν στη φύση (PVC, Nylon 6 και 6.6, Teflon, κλπ.) και διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- 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 (πολυαιθυλενοξείδιο, 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

1.2.5 Χρήση των πολυμερών

Τα ευρείας χρήσης πολυμερή (commodity polymers) παράγονται σε πολύ υψηλό ποσοστό, είναι φθηνά και έχουν ποικίλα πεδία εφαρμογών στην καθημερινή ζωή.όπως το πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, PVC, ABS.

Τα τεχνικά πολυμερή (engineering polymers) τα οποία έχουν μηχανικές ιδιότητες σημαντικά ανώτερες από εκείνες των πολυμερών ευρείας χρήσης, χρησιμοποιούνται σε τμήματα μηχανών και κατασκευών σε αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων τους.Μερικά πολυμερή που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι τα πολυαμίδια (nylon), πολυανθρακικά (PC), εποξειδικές ρητίνες.

Τα προηγμένα πολυμερή (high performance polymers) χαρακτηρίζονται από εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, παράγονται σε μικρές ποσότητες και προορίζονται για ειδικές εφαρμογές. Σε αυτή την κατηγορία κατατάσσονται τα πολυϊμίδια, πολυ(αιθερο κετόνη), πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA), πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE).

1.2.6 Μηχανοθερμικές ιδιότητες των πολυμερών

Θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics): Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια. Με θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση των μοριακών δεσμών), διατηρούν δε την κατάσταση αυτή όσο χρόνο διαρκεί η επίδραση της θερμότητας και στη συνέχεια μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με άσκηση υψηλών πιέσεων. Η ακολουθούσα απόψυξη αποδίδει στερεό υλικό. Η όλη διεργασία είναι αντιστρεπτή.

- Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή ή στερεά μορφή, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης ή συμπύκνωσης. Επίσης τα θερμοπλαστικά είναι συνήθως μαλάκά και όλκιμα υλικά.

Τυπικά θερμοπλαστικά πολυμερή: Πολυαιθυλένιο (PE), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυαμίδια (Nylon), φθοροπολυμερή.

- Τα Θερμοσκληρυνόμενα ή Θερμοσταθερά (thermosettings) αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Με θέρμανση ή υπό πίεση αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν πυκνή δικτυωτή δομή και μετατρέπονται σε σκληρά στερεά κατά τρόπο μη αντιστρεπτό.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι άμορφα σκληρά στερεά, άτηκτα και δεν επιδέχονται περαιτέρω κατεργασία, παράγονται δε με πολυμερισμό συμπύκνωσης.

Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή: Φαινολικά πολυμερή (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), εποξυδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες.

- Ελαστομερή ή ελαστικά (elastomers, rubbers): Είναι συνήθως γραμμικά πολυμερή με διακλαδι-σμένες αλυσίδες. Εμφανίζουν την ιδιότητα της υπερελαστικότητας, δηλ. κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση(500%-1000%) και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά. Σε πολλά ελαστομερή η διατήρηση της υπερελαστικής συμπεριφοράς διατηρείται σε ευρεία γκάμα αλλαγών θερμοκρασίας και συνθηκών περιβάλλοντος.

Τυπικά ελαστικά: Ελαστικό κόμμι, συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, συνθετικό πολυϊσοπρένιο, ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, πολυχλωροπρένιο, σιλικόνες.

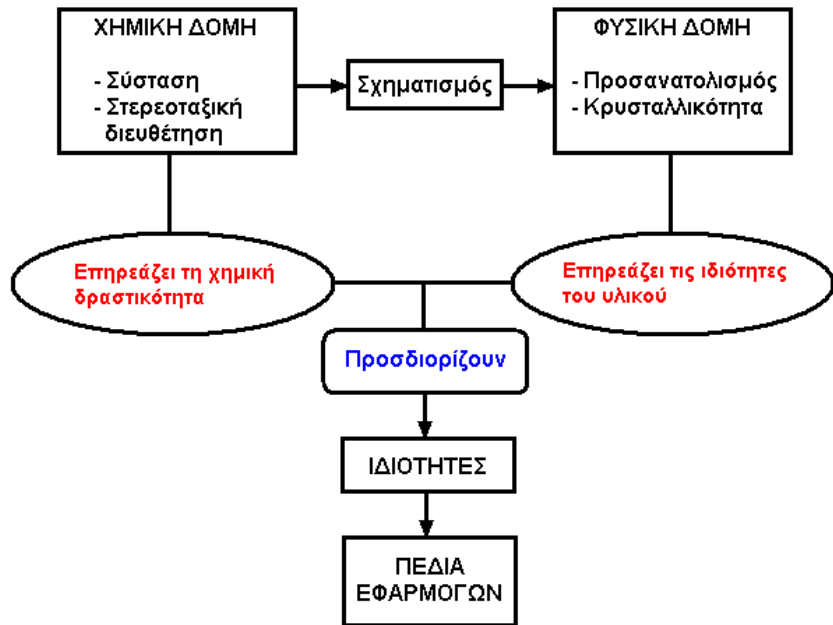
Κάποια από τα σημαντικότερα θερμοπλαστικά υλικά είναι: PE, PP,TPX, PS, ABS,PVC,PA

Κάποια από τα σημαντικότερα θερμοσκληρυνόμενα πλαστικά είναι: PF(αινΤεχνιτές ρητίνες-φαινόλη, φορμαλδεύδη), MF(πητίνες ουρίες φορμαλδεύδης), UP(Ακόρεστοι πολυεστέρες),GFK(Ενισχυμένες με θαλούφανση πλαστικές τεχνιτές ρητίνες),PUR(πολυορεθάνη).

1.3 Δομή Πολυμερών

Η δομή πολυμερούς καθορίζεται από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά του:

- 1) Σύσταση (Constitution).
- 2) Στερεοταξική διεύθυνση/Απεικόνιση (Configuration).
- 3) Σχηματισμός/Διαμόρφωση (Conformation).
- 4) Προσανατολισμός (Orientation).
- 5) Κρυσταλλικότητα (Crystallinity).



Σχήμα 1-3 : Δομή πολυμερούς και συσχετισμός της με ιδιότητες και πεδία εφαρμογών του.

Η σύσταση και η στερεοταξική διεύθυνση αποτελούν τη χημική δομή, ενώ ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα καθορίζουν τη φυσική δομή του πολυμερούς. Ο σχηματισμός ευρίσκεται ανάμεσα στις δύο δομές, είναι συνέπεια της σύστασης και στερεοταξικής διεύθυνσης και καθορίζει τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητα της μακρομοριακής ένωσης.

Η χημική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση κάθε μακρομορίου χωριστά και επηρεάζει τη χημική του δραστηριότητα, ενώ η φυσική δομή περιλαμβάνει τη δόμηση συγκροτημάτων μορίων και επηρεάζει τις ιδιότητες του κατασκευαστικού υλικού. Από κοινού τα δύο είδη δομής μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών των πολυμερικών υλικών.

1.3.1 Σύσταση

Οι παράμετροι της σύστασης πολυμερούς είναι:

- Η σύσταση της ίδιας της πολυμερικής αλυσίδας (τύπος και αλληλουχία των ατόμων της αλυσίδας, δομική μονάδα, επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα, βαθμός πολυμερισμού).
- Η σύσταση των υποκαταστατών της πολυμερικής αλυσίδας (είδος πλευρικών και ακραίων ομάδων).
- Ο τρόπος σύνδεσης των αλυσίδων μεταξύ τους (τύπος και βαθμός διακλαδώσεων και διασταυρώσεων, σχηματισμός πλέγματος).

1.3.2 Στερεοταξική διευθέτιση

Η Στερεοταξική διευθέτιση περιγράφει τη διάταξη των ατόμων της αλυσίδας στο χώρο, τη διευθέτιση των υποκαταστατών γύρω από ένα ορισμένο άτομο και την αλληλουχία/διαδοχή των μικρο-στερεοταξικών διευθετή-σεων μέσα στην αλυσίδα.

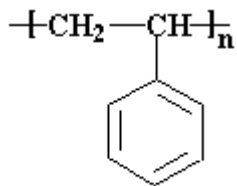
Καθορίζει δύο είδη στερεοϊσομέρειας: στερεοτακτική κανονικότητα και οπτική ισομέρεια.

- Στερεοτακτική κανονικότητα

Είναι ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται (χωρικά) οι προσαρτημένες ομάδες / υποκαταστάτες (pendant groups) στη βασική πολυμερική αλυσίδα και εμφανίζεται στα ασύμμετρα άτομα άνθρακα της πολυμερικής αλυσίδας

Έχει ιδιαίτερη σημασία στα βινυλικά πολυμερή, που αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία βιομηχανικών πολυμερών.

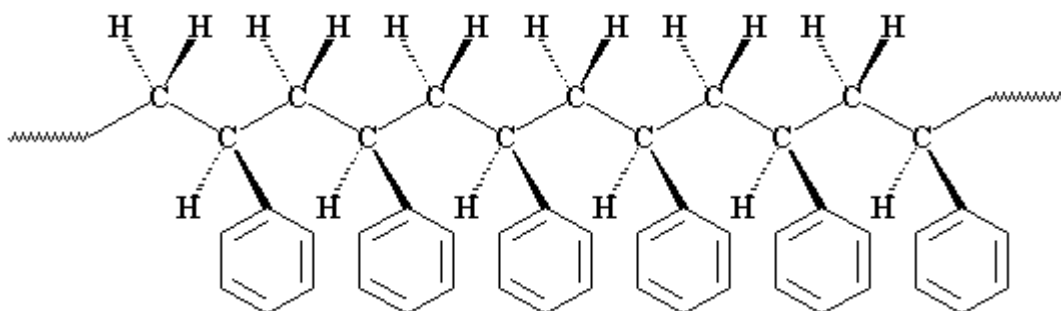
Στη συνέχεια, θα επιχειρηθεί σύντομη ανάλυση της έννοιας μέσω ενός τυπικού βινυλικού πολυμερούς, του πολυστυρενίου, με τύπο:



Πολυστυρένιο

Σχήμα1-4: Δομή Στυρενίου

Η αναλυτική δομή της αλυσίδας πολυστυρενίου στο επίπεδο έχει ως εξής: Η δομή της αλυσίδας πολυστυρενίου στο επίπεδο έχει ως εξής:

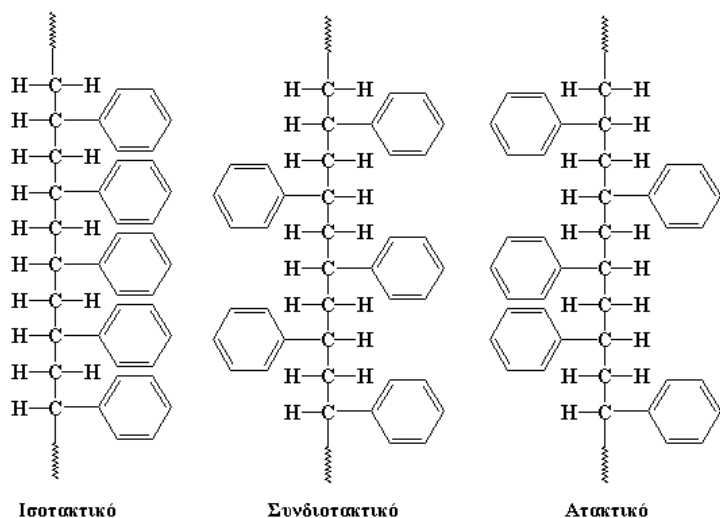


Σχημα 1-5 : Δομή πολυστυρενίου στο επίπεδο.

Στην πραγματικότητα όμως οι φαινολομάδες δεν βρίσκονται στην ίδια πλευρά της πολυμερικής αλυσίδας. Για να αποτυπωθεί η πραγματικότητα, πρέπει να θεωρηθεί η κάτοψη της αλυσίδας, οπότε αποκαλύπτεται ότι οι φαινολομάδες μπορεί να βρίσκονται είτε στη δεξιά είτε στην αριστερή πλευρά της αλυσίδας.

Οι δυνατές περιπτώσεις σχετικής διάταξης είναι όταν : Όλες οι φαινολομάδες ευρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας και το πολυμερές καλείται ισοτακτικό (isotactic) ή όταν οι φαινολομάδες κατέχουν κανονικά εναλλασσόμενες θέσεις και στις δύο πλευρές της αλυσίδας, το δε πολυμερές ονομάζεται συνδιοτακτικό (syndiotactic) ή όταν οι συνδεδεμένες ομάδες διατάσσονται τυχαία και στις δύο πλευρές της αλυσίδας, οπότε μιλάμε για ατακτικό (atactic) πολυμερές.

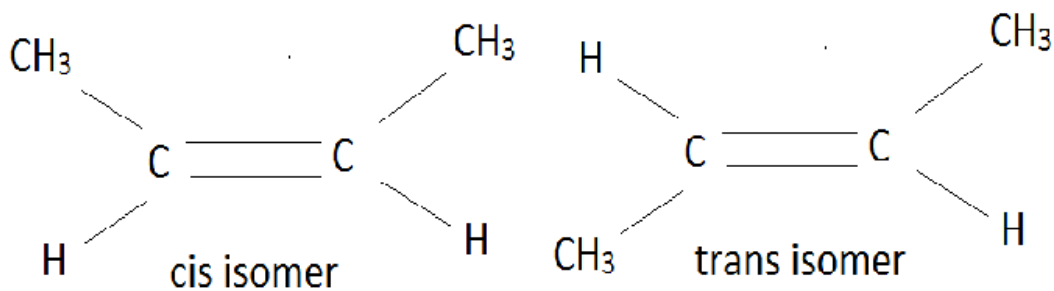
Παρακάτω παρουσιάζεται η δομή των τριών πιθανών διατάξεων :



Σχήμα 1-6 : Είδη τακτικότητας πολυμερούς

- Οπτική Ισομερεία

Εμφανίζεται σε βυλικές ενώσεις όταν ο υποκαταστάτης περιέχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Τα αντίστοιχα πολυμερή είναι οπτικά ενεργά και οι οπτικές τους ιδιότητες είναι σημαντικά διαφορετικές από τις αντίστοιχες του μονομερούς του. Επίσης μία άλλη μορφή στερεοϊσομερείας που αφορά στη διάταξη των υποκαταστατών σε ένα διπλό δεσμό είναι η ισομερεία cis-trans. Στα cis-ισομερή τα άτομα άνθρακα βρίσκονται όλα στην ίδια πλευρά του επιπέδου του διπλού δεσμού, ενώ στα trans-ισομερή εναλλάσσονται εκατέρωθεν του επιπέδου του διπλού δεσμού.



Σχήμα 1-7 : Ισομερεία cis και trans.

- Σχηματισμός και Διαμόρφωση

Περιγράφει την προτιμώμενη θέση που παίρνουν τα άτομα κατά την περιστροφή τους γύρω από έναν απλό δεσμό (C — C, C — O, C — N) στο χώρο, δεδομένου ότι ο απλός δεσμός λειτουργεί ως άρθρωση επιτρέποντας έναν βαθμό τέτοιας περιστροφής, ενώ οι πολλαπλοί δεσμοί δεν επιτρέπουν καμία περιστροφή ατόμων γύρω από αυτούς.

Κάθε στροφή γύρω από μία άρθρωση δίνει στο μακρομόριο νέα στερεοχημική δομή (σχηματισμός) και στην πολυμερική αλυσίδα υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός τέτοιων σχηματισμών, η σειρά των οποίων καθορίζει τη μορφή της αλυσίδας (εκτεταμένη, αναδιπλωμένη, ελικοειδής, τυχαία αλυσίδα).

- Προσανατολισμός

Ο προσανατολισμός περιγράφει την προτιμώμενη διεύθυνση που ακολουθούν τα μόρια ή συγκροτήματα μορίων σε στερεά κατάσταση σε ειδικές συνθήκες διαμόρφωσης του πολυμερούς.

Αναφέρεται κυρίως στην περίπτωση πολυμερικών ινών, φύλλων και φιλμ, τα οποία υπό την επίδραση μηχανικής καταπόνησης (κατ' εξοχήν σε τανυσμό) παρουσιάζουν τμήματα (αλυσίδες και περιοχές) που προσανατολίζονται κατά μήκος της διεύθυνσης φόρτισης. Ο προσανατολισμός δεν οδηγεί απαραίτητα σε κρυστάλλωση, αντίθετα προκαλεί έντονη ανισοτροπία.

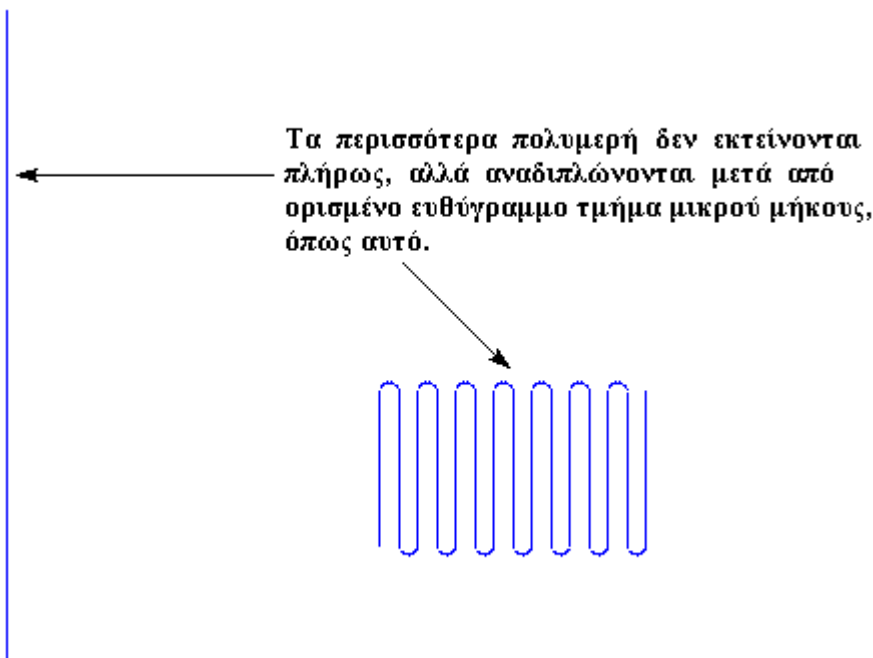
Ο προσανατολισμός χαρακτηρίζεται από τον βαθμό προσανατολισμού, ο οποίος προσδιορίζεται μέσω δύσκολων, δαπανηρών και χρονοβόρων δοκιμών (σκέδαση ακτίνων-X, σκέδαση φωτός, οπτική διπλοθλαστι-κότητα, υπέρυθρος διχροϊσμός, πολωμένος φθορισμός, ταχύτητα υπερήχων). Εναλλακτικά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε ως κριτήριο προσανατολισμού το λόγο τανυσμού, ο οποίος ισούται με το λόγο του μήκους δοκιμίου μετά τον τανυσμό προς το μήκος του πριν τον τανυσμό.

- Κρυσταλλικότητα

Τα στερεά πολυμερή μπορεί να έχουν υψηλό βαθμό τάξης στη διεύθυνση των μορίων ή η τάξη αυτή να ελλείπει. Στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές είναι κρυσταλλικό (crystalline), ενώ στη δεύτερη περίπτωση χαρακτηρίζεται ως άμορφο (amorphous).

Τα πολυμερικά υλικά έχουν την τάση να εκτείνονται τελείως σε ευθεία γραμμή. Αυτό στην πράξη δεν είναι ο κανόνας, αντίθετα, ελάχιστα μόνο πολυμερή το επιτυγχάνουν, π.χ. το λίαν υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο (UHMWPE) και ορισμένα αραμίδια (Kevlar, Nomex, κλπ.)

Στα περισσότερα πολυμερή εκτείνονται σε μικρό διάστημα και στη συνέχεια αναδιπλώνονται



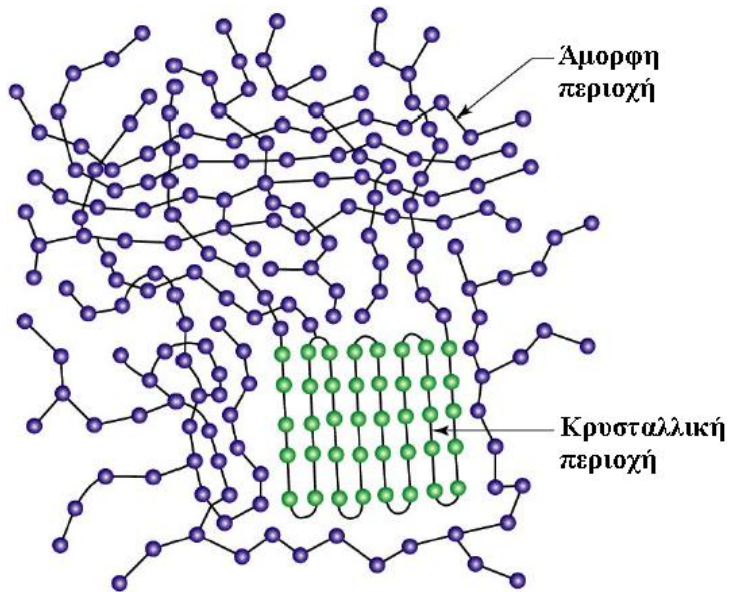
Σχήμα 1-8 : Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας.

- Βαθμός κρυσταλλικότητας

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου και προσδιορίζεται με ειδική πειραματική δοκιμή γνωστή ως differential scanning calorimetry.

Τα κρυσταλλικά πολυμερή δεν είναι ποτέ ολοκρυσταλλικά. Αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Η κρυσταλλική περιοχή περικλείεται στις λαμέλες, ενώ η άμορφη περιοχή βρίσκεται έξω από αυτές.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς.



Σχήμα 1-9 : Κρυστάλλωση πολυμερούς.

Η % κρυσταλλικότητα των πολυμερών υπολογίζεται με τον παρακάτω τύπο:

$$\rho_c(\rho_s - \rho_a) / \rho_s(\rho_c - \rho_a) * 100$$

Όπου:

ρ_s : πυκνότητα δείγματος

ρ_c : πυκνότητα πλήρους κρυσταλλικού

ρ_a : πυκνότητα πλήρους αμόρφου

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας εξαρτάται από :

- Το ρυθμός ψύξης,
- Τη διαμόρφωση αλυσίδας

Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες περιπτώσεις πολυμερών και πως ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται ανάλογα με το είδος του πολυμερούς:

Οι απλές έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σχέση με τις σύνθετες μορφές.

Τα γραμμικά πολυμερή έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σχέση με τα διακλαδωμένα., διασταυρωμένα, δικτυωμένα.

Τα ισοτακτικά έχουν μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας από τα ατακτικά

Σύμφωνα με τα προηγούμενα, μία πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει εν μέρει σε κρυσταλλική λαμέλα και εν μέρει σε άμορφη περιοχή, αλλά υπάρχει και η περίπτωση η αλυσίδα αυτή να διασχίζει την άμορφη περιοχή και να επανασυνδέεται με άλλη λαμέλλα. Οι αλυσίδες αυτές ονομάζονται μόρια ζεύξης (tie molecules). Η κρυσταλλική δομή εξασφαλίζει να είναι πιο ανθεκτικό το πολυμερές, αλλά συγχρόνως το καθιστά ψαθυρό, με αποτέλεσμα τα πολύ κρυσταλλικά πολυμερή να μην επιδεικνύουν την κλαστική συμπεριφορά πλαστικού. Οι άμορφες περιοχές συντελούν στην αύξηση της ευκαμψίας του πολυμερούς. Συνεπώς, για την παραγωγή ινών (fibers), που είναι ουσιαστικά επιμήκεις κρύσταλλοι, πρέπει να προέρχονται από πολυμερές όσο το δυνατό πιο κρυσταλλικό.

- Κρυσταλλικότητα και Θερμοκρασία

Κατά την απόψυξη τήγματος πολυμερούς, υφίσταται μια θερμοκρασιακή περιοχή όπου σημειώνεται στερεοποίηση του υλικού. Μπορεί να παρατηρηθούν οι εξής δύο περιπτώσεις:

Σχηματισμός κρυσταλλικού στερεού σκληρού και εύθραυστου ή ανθεκτικού ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

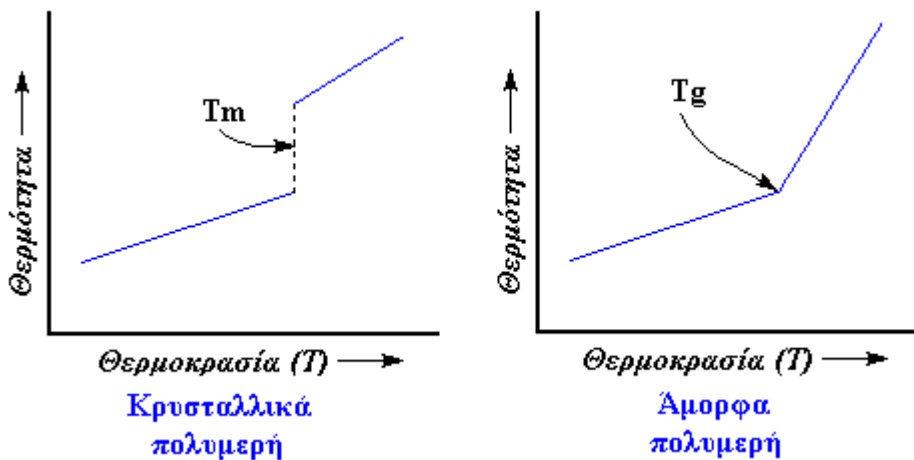
- Σχηματισμός άμορφου στερεού, η συμπεριφορά του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Υπάρχει μία χαρακτηριστική θερμοκρασία που ονομάζεται θερμοκρασία ή σημείο υαλώδους μετάπτωσης, T_g (glass transition temperature) και οριοθετεί δύο διαφορετικές συμπεριφορές για το άμορφο πολυμερές:

Σε $T > T_g$: Το πολυμερές είναι μαλακό και εύκαμπτο και χαρακτηρίζεται από ιξωδοελαστική συμπεριφορά,

Σε $T < T_g$: Το πολυμερές γίνεται σκληρό και εύθραυστο (και πολλές φορές διαφανές) και η συμπεριφορά του χαρακτηρίζεται ως υαλώδης κατάσταση.

Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να παρατηρηθεί αλλαγή της κλίσης της καμπύλης μεταβολής του ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 1-10: Απόψυξη τήγματος πολυμερών

Στα κρυσταλλικά πολυμερή συνυπάρχουν κρυσταλλική και άμορφη περιοχή, υφίσταται επίσης η έννοια της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g , η οποία επηρεάζεται από τους ακόλουθους παράγοντες:

Από το βαθμό κρυστάλλωσης: Η αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης οδηγεί σε αύξηση της T_g .

Από την ευκαμψία της κύριας αλυσίδας: Η αύξηση της ευκαμψίας της πολυμερικής αλυσίδας οδηγεί σε μείωση της T_g .

Από της προστιθέμενες ομάδες (είδος και αριθμό) στην βασική αλυσίδα.

Η προσθήκη έστω και μικρής ομάδας στη βασική αλυσίδα αυξάνει την T_g ή αύξηση του μήκους πλευρικής διακλάδωσης οδηγεί σε μείωση της T_g .

Κρυσταλλικότητα και δομή του πολυμερούς

Η κρυσταλλικότητα επηρεάζεται σημαντικά από τη δομή του πολυμερούς. Κανονική και τακτική δομή διευκολύνει την στοιβασία των αλυσίδων σε κρυστάλλους, ενώ η αντίθετη δομή δυσχεραίνει την κρυστάλλωση.

Κρυσταλλικότητα και ενδομοριακές δυνάμεις.

Οι ενδομοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα διάφορα είδη χημικών δεσμών του πολυμερούς συνεισφέρουν σε σημαντικό βαθμό στο σχηματισμό κρυστάλλων.

- Κρυσταλλικότητα και Πλαστικοποιητές

Με τη χρήση του πλαστικοποιητή επιτυγχάνεται η μείωση της T_g . Ο πλαστικοποιητής είναι μικρό μόριο που παρεμβάλλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, με σκοπό να τις απομακρύνει μεταξύ τους και να τους εξασφαλίσει μεγαλύτερο ελεύθερο χώρο. Αποτέλεσμα αυτής της δράσης είναι η διευκόλυνση της μετακίνησης των αλυσίδων στις μικρότερες θερμοκρασίες. Με τον τρόπο αυτόν, η T_g του πολυμερούς μειώνεται δραστικά και η κατεργασιμότητα του αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό.

1.4 Μοριακός Βάρος Πολυμερών

Στα πολυμερή η έννοια του μοριακού βάρους διαφέρει σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά. Στις καθαρές ουσίες μικρού μοριακού βάρους όλα τα μόρια είναι ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους, στα πολυμερή είναι απίθανο να βρεθεί δείγμα με μόρια ίδιου μεγέθους και μοριακού βάρους (μη ομογενές υλικό). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μοριακό βάρος πολυμερούς να αποκτά στατιστική έννοια. Δηλαδή αναμένεται να υφίσταται καμπύλη κατανομής του μοριακού

βάρους. Από αυτή την καμπύλη κατανομής μπορεί να υπολογιστεί το αντίστοιχο μέσο μοριακό βάρος πολυμερούς.

- Το μέσο κατά αριθμό Μοριακό Βαρος δίνεται από τον τύπο:

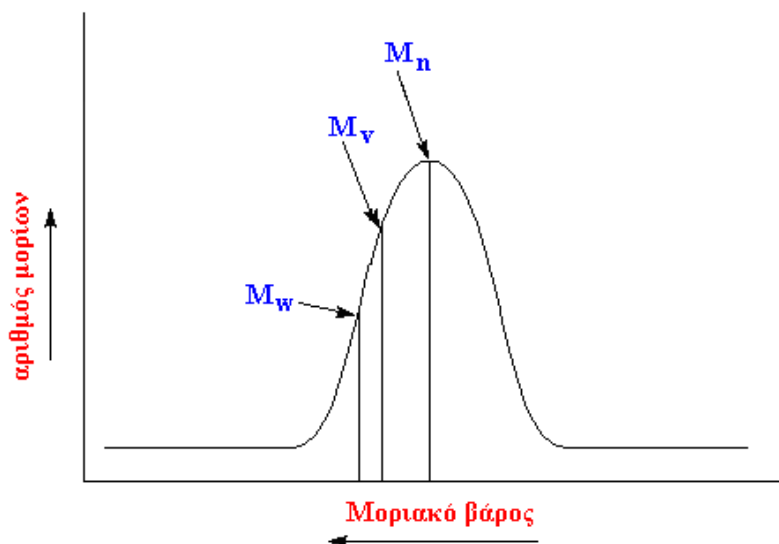
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n f_i * M_i}{\sum_{i=1}^n f_i}$$

Το μέσο κατά βάρος Μοριακό Βαρος δίνεται από τον τύπο:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n f_i * M_i^2}{\sum_{i=1}^n f_i * M_i} = M_w = \frac{\sum_{i=1}^n W_i * M_i}{\sum_{i=1}^n W_i}$$

όπου: f_i : ο αριθμός υποαλυσίδων με μοριακό βάρος M_i , W_i το κατά βάρος ποσοστό με το οποίο συμμετέχει κάθε κλάση μοριακού βάρους M_i , α η σταθερά που εξαρτάται από το σύστημα πολυμερές-διαλύτης.

Η κατανομή του μοριακού βάρους είναι μία καμπύλη μεταβολής σε σύστημα αξόνων, στο οποίο ο άξονας-x αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος και ο άξονας-y την ποσότητα πολυμερούς με συγκεκριμένη τιμή μοριακού βάρους.



Σχήμα 1-11 : Κατανομή Μοριακού Βάρους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

2.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά προσελκύουν το ενδιαφέρον των ερευνητών και της βιομηχανίας, λόγω της αξιοσημείωτης βελτίωσης των ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα παρθένα πολυμερή ή τα συμβατικά μακροσύνθετα. Τα πολυμερικά νανοσύνθετα είναι υλικά, στα οποία το μέσο ενίσχυσης έχει τουλάχιστον μια διάσταση στην κλίμακα των νανομέτρων.

Αν και η χημεία διείσδυσης των πολυμερών κατά την ανάμειξή τους με κατάλληλα τροποποιημένη ορυκτή άργιλο και συνθετική άργιλο ήταν καιρό γνωστή, ο τομέας των νανοσυνθέτων πολυμερούς-ορυκτής άργιλου άρχισε να αναπτύσσεται πρόσφατα. Η βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών με την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης, οδήγησε στην ευρεία εφαρμογή τους σε διάφορους τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, τα ηλεκτρονικά, την συσκευασία τροφίμων, στην βιοτεχνολογία και σε πολλούς άλλους.

Οι ιδιότητες που έχουν βελτιωθεί είναι η ακαμψία και η σκληρότητα, η θερμική σταθερότητα, η επιβράδυνση καύσης, η ιοντική αγωγιμότητα, οι ιδιότητες φράγματος. Πιο συγκεκριμένα με αύξηση 2% του ανόργανου συστατικού, σημειώνεται διπλασιασμός της εφελκυστικής τάσης και του μέτρου ελαστικότητας. Επιπλέον η θερμοκρασία παραμόρφωσης του νανοσυνθέτου είναι αυξημένη κατά 100ο C, ενώ ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας του νανοσυνθέτου κατά την καύση του είναι μειωμένος κατά 63%, για μετρήσεις με ροή θερμότητας 50 kW/m².

2.2 Ιστορικά στοιχεία

Τα πολυμερή πληρώνονται με συνθετικά ή φυσικά ανόργανα υλικά με σκοπό τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους και μείωση του κόστους παρασκευής τους. Συμβατικά πρόσθετα είναι υλικά με μορφή σωματιδίων (π.χ. CaCO₃), ινών (π.χ. ίνες υάλου), ή φυλλωδών υλικών (π.χ. μαρμαρυγίας). Παρόλο που τα συμβατικώς πληρωμένα ή ενισχυμένα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε διάφορους τομείς, συχνά αναφέρεται πως η προσθήκη τους

αποφέρει μειονεκτήματα στα παραχθέντα υλικά, όπως απώλεια βάρους, ψαθυρότητα και αδιαφάνεια.

Τα νανοσύνθετα, είναι μια νέα ομάδα συνθέτων, για τα οποία η μία τουλάχιστον διάσταση των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, με το εύρος να 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, μειωμένο κόστος πρώτων υλών μια και μικρότερη απαίτηση σε ποσότητα ακριβών συστατικών για την πλήρωση της πολυμερικής μήτρας προς ενίσχυσή της. Επίσης δεν παρουσιάζουν κάποια από τα μειονεκτήματα αυτών, όπως είναι συνήθως η απώλεια βάρους, η ψαθυρότητα και εν μέρει η αδιαφάνεια

2.3. Μέσα ενίσχυσης

2.3.1. Τύποι Μέσων Ενίσχυσης

Υπάρχουν τρεις τύποι νανοσυνθέτων. Το μέτρο κατηγοριοποίησης τους είναι το πόσες διαστάσεις του πληρωτικού βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων και είναι οι εξής:

Οι τρεις διαστάσεις είναι στην τάξη των νανομέτρων (αναφερόμαστε σε ισοδιάστατα νανοσωματίδια, όπως τα σφαιρικά πυριτικά νανοσωματίδια.

Οι δύο διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων.

Οι νανοσωλήνες. Παράδειγμα αποτελούν οι νανοσωλήνες άνθρακα ή κυτταρίνης.

Τα υλικά αυτά μελετώνται εκτενώς ως μέσα ενίσχυσης, καθώς προσδίδουν εξαιρετικές ιδιότητες στις μήτρες που πληρώνουν. Ο τρίτος τύπος νανοσυνθέτων, οι νανοσωλήνες, χαρακτηρίζεται από μία μόνο διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Στην περίπτωση αυτή, το πληρωτικό υλικό έχει τη μορφή φύλλων, ενός έως μερικών νανομέτρων πάχους και εκατοντάδων έως μερικών χιλιάδων νανομέτρων μήκους .

Τα νανοσύνθετα της ομάδας αυτής χαρακτηρίζονται με τον όρο νανοσύνθετα πολυμερών – φυλλωδών κρυστάλλων (polymer – layered crystal nanocomposites) και με συχνότερη χρήση τα νανοσύνθετα Πολυμερούς – Φυλλώδους Ορυκτής Αργίλου. Τα υλικά αυτά παρασκευάζονται με την ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου, ομοιόμορφα διεσπαρμένης, στην πολυμερική μήτρα. Παρόλα αυτά δεν είναι πάντα εύκολο να επιτευχθεί καλή διασπορά, λόγω της τάσης των φύλλων των υλικών αυτών να προσκολλώνται σε συσσωρευμένους όγκους. Η διασπορά των όγκων σε

διακριτά μονοστρωματικά φύλλα παρεμποδίζεται επιπλέον από την εγγενή ανομοιογένεια και ασυμβατότητα των υδρόφιλων ορυκτών αργίλων και των υδρόφοβων μηχανικών πλαστικών. Ως αποτέλεσμα αυτού, οι ορυκτές άργιλοι αρχικά πρέπει να τροποποιούνται με οργανικά υλικά ώστε να παραχθούν συμβατά με τα πολυμερή, υλικά (οργανοφιλίωση). Έχει διαφανεί πως η εναλλαγή των ανόργανων κατιόντων μεταξύ των στοιβάδων του ορυκτού με οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να συμβατοποιήσει την ορυκτή άργιλο και την υδρόφοβη πολυμερική μήτρα.

Τα υλικά, στα οποία επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αυτή διασπορά μονοστρωματικών φύλλων στην πολυμερική μήτρα, χαρακτηρίζονται από τον εμφωλισμό του πολυμερούς (ή ενός μονομερούς το οποίο ακολούθως πολυμερίζεται) εντός των στρωμάτων του κρυστάλλου. Μεταξύ των διαφόρων τύπων νανοσυνθέτων, αυτά που έχουν διερευνηθεί περισσότερο, είναι αυτά που βασίζονται σε άργιλο και φυλλώδη πυριτικά άλατα. Πιθανή εξήγηση μπορεί να αναζητηθεί στην ευρεία διαθεσιμότητα των αργιλικών υλικών στην αγορά, καθώς και στην πολύχρονη μελέτη της χημείας της διασποράς των υλικών αυτών σε πολυμερικές μήτρες.

2.3.2 Τύποι πολυμερών

Γενικά στην παρασκευή νανοσυνθέτων χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι ή ομάδες πολυμερών. Έτσι και στην περίπτωση των νανοσυνθέτων με ορυκτή άργιλο η μεγάλη ποικιλία των πολυμερών, που ενισχύονται με διάφορους τύπους ορυκτής αργίλου, μπορεί να ταξινομηθεί στις εξής κατηγορίες: TM

Βινυλικά Πολυμερή :

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία προέρχονται από την προσθήκη βινυλίου σε συνηθισμένα πολυμερή όπως μεθακρυλικό μεθύλιο, συμπολυμερή μεθακρυλικού μεθυλίου, ακρυλικό οξύ, ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο (S), ακρυλαμίδιο, και τετραφθοροαιθυλένιο. Επιπρόσθετα, έχουν χρησιμοποιηθεί και εξειδικευμένα πολυμερή όπως πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA), πολυ(n-βινυλική πυρολιδίνη), πολυ(βινυλική πυριδίνη), πολυ(αιθυλενο γλυκόλη), πολυ(αιθυλενο βινυλική αλκοόλη), πολυ(φθοριούχο

βινυλιδένιο), πολυ(p-φαινυλενο βινύλιο) συμπολυμερές πολυστυρενίου – πολυισοπρενίου, συμπολυμερή αιθυλικής – βινυλικής αλκοόλης και άλλα.

Πολυμερή Σταδιακού Πολυμερισμού:

Για την παρασκευή νανοσυνθέτων ορυκτής αργίλου έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά τεχνολογικά σημαντικά πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού. Αυτά είναι το νάιλον 6 και άλλα πολυαμίδια, πολυ(ε-καπρολακτάμη)(PCL), πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), πολυανθρακικά (PC), πολυαιθυλενοξείδιο (PEO), συμπολυμερή αιθυλενοξειδίου, πολυ(διμεθυλο σιλοξάνη), πολυβουταδιένιο, συμπολυμερή βουταδιενίου, εποξειδομένο φυσικό ελαστικό, εποξειδικές ρητίνες (EPR), φαινολικές ρητίνες, πολυουρεθάνες(PU), ουρία πολυουρεθάνης, πολυαμίδια, πολυσουλφόνη, πολυ(αιθεροϊμίδιο) TM

Πολυολεφίνες:

Οι πολυολεφίνες, που έχουν χρησιμοποιηθεί, είναι το πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), oligομερή πολυαιθυλενίου, συμπολυμερή όπως EVA, πολυ(1 – βουτένιο) κ.α. TM Ειδικά Πολυμερή Αρκετά ενδιαφέρουσες εξελίξεις έχουν γίνει στην παρασκευή νανοσυνθέτων ορυκτής αργίλου με τη χρήση ειδικών πολυμερών, τα οποία περιλαμβάνουν τα N- ετεροκυκλικά πολυμερή, όπως η πολυπυρρόλη (PPY), και τα πολυαρωματικά, όπως η πολυανιλίνη (PANI) TM

Βιοαποδομήσιμα Πολυμερή (Biodegradable polymers):

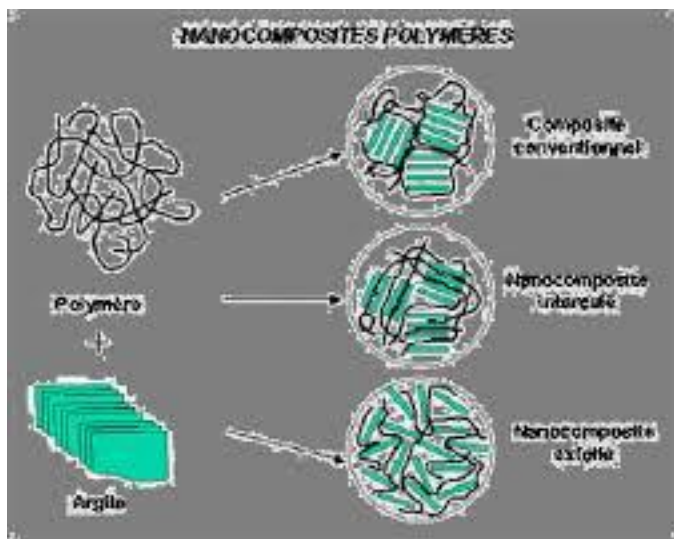
Στις μέρες μας μεγάλες ποσότητες και ποικιλίες πλαστικών, κυρίως πολυολεφινών, πολυστυρενίου και πολυ(βινυλοχλωριδίου), που παράγονται κυρίως από ορυκτά καύσιμα, καταναλώνονται και καταλήγουν να απορρίπτονται στο περιβάλλον σαν απορρίμματα, τα οποία δεν αποσυντίθενται. Η αποτέφρωση τους παράγει μεγάλα ποσά διοξειδίου του άνθρακα συμβάλλοντας στην αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος και πολλές φορές απελευθερώνοντας τοξικά αέρια. Για αυτούς τους λόγους, υπάρχει άμεση ανάγκη για το σχεδιασμό πράσινων πολυμερικών υλικών, τα οποία δεν θα συμπεριλαμβάνουν τη χρήση

τοξικών ή επιβλαβών συστατικών κατά την παραγωγή τους και θα μπορούν να αποικοδομούνται μέσω μίας φυσικής 9 διαδικασίας κομποστοποίησης. Αναφορικά, το πολυλακτίδιο είναι ένα αυξανόμενου εμπορικού ενδιαφέροντος πολυμερές, λόγω του ότι προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και είναι άμεσα βιοαποδομήσιμο.

2.4. Τύποι νανοσυνθέτων και χαρακτηρισμός δομής τους

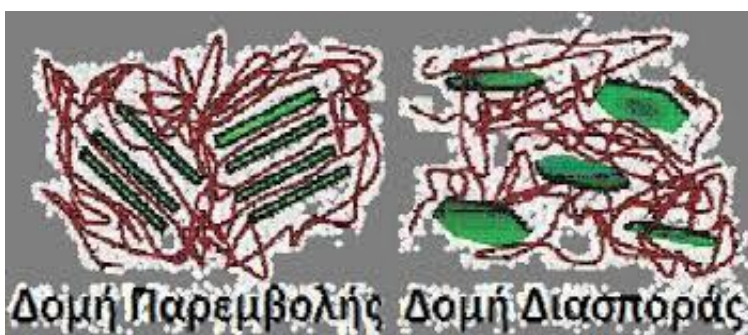
Η εισαγωγή της ορυκτής αργίλου στην πολυμερική μήτρα οδηγεί σε τρεις τύπους νανοσυνθέτων: ανάλογα με τη φύση των συστατικών που χρησιμοποιούνται, το είδος τις συνθήκες που ακολουθούνται κατά τη μέθοδο παρασκευής που εφαρμόζεται.

Τα παραπάνω στοιχεία επηρεάζουν την ισχύ των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και της ορυκτής αργίλου (τροποποιημένης ή μη). Συγκεκριμένα, όταν το πολυμερές δεν μπορεί να διεισδύσει ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια, λαμβάνονται τα μικροσύνθετα με φάσεις (phase separated microcomposites), οι ιδιότητες των οποίων είναι παρόμοιες με εκείνες των συμβατικά πληρωμένων πολυμερών.



Σχήμα 2-1: Δομές πολυμερικών νανοσυνθέτων.

Από την άλλη, όταν κάποιες πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν ανάμεσα στα πλακίδια, προκύπτουν νανοσύνθετα με δομή παρεμβολής (intercalated nanocomposites), που χαρακτηρίζονται από τακτική, πολυστρωματική δομή, αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα. Οι ιδιότητες αυτού του είδους νανοσυνθέτων μοιάζουν με αυτές των κεραμικών υλικών. Τέλος, στις περιπτώσεις που επιτυγχάνεται πλήρης και ομοιογενής διασπορά των αργιλικών πλακιδίων στη συνεχή πολυμερική μήτρα σχηματίζονται τα διασπαρμένα νανοσύνθετα.



Σχήμα 2- 2: Δείγμα Δομής Παρεμβολής και Δομής Διασποράς

Για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων χρησιμοποιούνται οι παρακάτω μέθοδοι:

Η ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD)

Η παρατήρηση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (transmission electron microscopy, TEM).

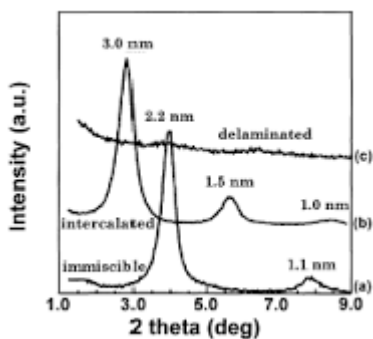
Η ανάλυση με XRD είναι η πιο διαδεδομένη για τον προσδιορισμό της δομής των νανοσυνθέτων και ορισμένες φορές για την μελέτη της κινητικής του πολυμερούς κατά τη μέθοδο τήγματος. Η επίδραση της διείσδυσης του πολυμερούς στην τακτική πολυστρωματική δομή των ορυκτών αργίλων παρατηρείται από αλλαγές στην ένταση και το σχήμα της βασικής ανάκλασης. Ο χαρακτηρισμός με XRD βασίζεται στο ότι η τακτική πολυστρωματική δομή των ορυκτών αργίλου, αλλά και των εμφωλιασμένων νανοσυνθέτων, επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους d του ενδιάμεσου στρώματος βάσει της σχέσης του Bragg:

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta \quad (\text{εξίσωση 2.1})$$

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

Δεδομένου ότι η διεύθυνση πολυμερικών αλυσίδων στο ενδιάμεσο στρώμα προκαλεί αύξηση του πάχους του, η αρχική κορυφή διάθλασης της διάθλασης αργίλου, μετατοπίζεται προς χαμηλότερες γωνίες για τα παρεμβληθέντα (intercalated) νανοσύνθετα. Τα διασπαρμένα (exfoliated) νανοσύνθετα από την άλλη, δεν εμφανίζουν κορυφές διάθλασης, είτε λόγω πλήρους αταξίας της δομής τους, είτε λόγω μεγάλης απόστασης ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων X ενός διασπαρμένου και ενός εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου, σε σχέση με το φάσμα που αντιστοιχεί στην ορυκτή άργιλο με την οποία έχουν πληρωθεί.

Παρόλο που η ανάλυση με XRD είναι ευκολότερη για τον προσδιορισμό του πάχους του ενδιάμεσου στρώματος της ορυκτής αργίλου καθώς και των εμφωλιασμένων νανοσυνθέτων, λίγα μπορούν να ειπωθούν για την κατανομή στο χώρο των αργιλικών πλακιδίων ή για ανομοιογένειες της δομής των νανοσυνθέτων.



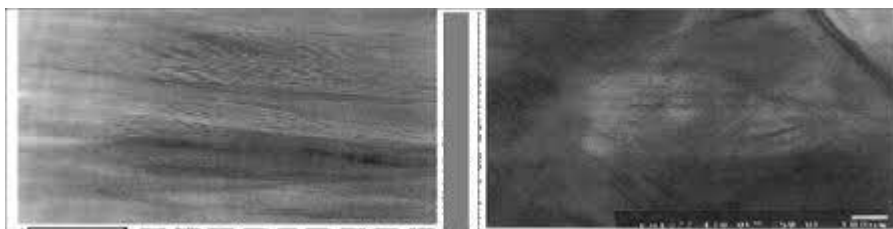
Σχήμα 2-3: Χαρακτηριστικά φάσματα XRD ενός διεσπαρμένου και ενός εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου

Επίσης, μερικοί τύποι ορυκτών αργίλων δεν παρουσιάζουν καλά καθορισμένες βασικές ανακλάσεις. Για αυτό το λόγο η διεύρυνση της κορυφής και η μείωση της έντασης κάθιστούν πολύ δύσκολη τη μελέτη της δομής τους. Συμπεράσματα που αφορούν τον μηχανισμό

σχηματισμού των νανοσυνθέτων και της δομής τους βασισμένα μόνο σε πρότυπα XRD, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο ανιχνευτικά.

Η μέθοδος TEM από την άλλη μας επιτρέπει μία ποιοτική κατανόηση της εσωτερικής δομής καθώς και την παρατήρηση των ατελειών της δομής μέσω της οπτικής επαφής. Πολύ σημαντική είναι η διαδικασία για την προετοιμασία του δείγματος, για την οποία είναι απαραίτητοι ειδικοί μικροτόμοι, οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είτε κάτω από κρυογενείς συνθήκες, ανάλογα με το είδος της πολυμερικής μήτρας καθώς η κοπή πρέπει να πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το T_g του πολυμερούς.

Από τα παραπάνω, γίνεται κατανοητό ότι οι δύο τεχνικές είναι συμπληρωματικές, καθώς με την μέθοδο TEM μπορούμε να αντλήσουμε μόνο ποιοτικές πληροφορίες για τη δομή του νανοσυνθέτου, ενώ με τη μέθοδο XRD μπορούμε να προσδιορίσουμε ποσοτικά τις αλλαγές στην απόσταση μεταξύ των αργυλικών πλακιδίων. Στην πράξη όμως, λαμβάνονται συχνά ενδιάμεσες μορφολογίες, δηλαδή νανοσύνθετα που εμφανίζουν ταυτόχρονα περιοχές διόγκωσης και διασποράς. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται συνήθως διεύρυνση της κορυφής διάθλασης και σημαντική μείωση της έντασης της. Άρα, συμπεραίνουμε ότι δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για τη δομή του νανοσυνθέτου μόνο από τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων X, αλλά απαιτείται ο συνδυασμός τους με τις φωτογραφίες από το μικροσκόπιο. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται χαρακτηριστικές φωτογραφίες από μικροσκόπιο TEM, που αντιστοιχούν σε νανοσύνθετα διασπαρμένης και εμφωλιασμένης δομής .



Σχήμα 2-4: Φωτογραφίες TEM νανοσυνθέτου.

Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη διείδυση των πολυμερών στην ορυκτή άργιλο μπορεί να μας παρέχει η χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η αύξηση της υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που παρατηρείται στα νανοσύνθετα, οφείλεται στην ανύψωση της ενέργειας ενεργοποίησης που χρειάζεται για την μετάπτωση. Οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του πολυμερούς που έχουν διειδύσει στην ορυκτή άργιλο με τα πλακίδια της ορυκτής άργιλου 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 τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Το παραπάνω αποτέλεσμα ανιχνεύεται άμεσα με DSC. Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση με DSC για πολυστυρένιο (PS), για μίγμα PS/OLS και για εμφωλιασμένο νανοσύνθετο PS/OLS. Στην καμπύλη του PS φαίνεται καθαρά η χαρακτηριστική κορυφή, η οποία οφείλεται στην υαλώδη μετάπτωση του πολυμερούς. Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη διείδυση των πολυμερών στην ορυκτή άργιλο μπορεί να μας παρέχει η χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η αύξηση της υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που παρατηρείται στα νανοσύνθετα, οφείλεται στην ανύψωση της ενέργειας ενεργοποίησης που χρειάζεται για την μετάπτωση. Οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του πολυμερούς που έχουν διειδύσει στην ορυκτή άργιλο με τα πλακίδια της ορυκτής άργιλου 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 τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Το παραπάνω αποτέλεσμα ανιχνεύεται άμεσα με DSC .

2.5 Μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων

Οι σημαντικότερες μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων πολυμερούς ή προ-πολυμερούς από διάλυμα είναι οι παρακάτω:

Μέθοδος διείδυσης πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα

Μέθοδος επιτόπου πολυμερισμού (In situ intercalative polymerization)

Μέθοδος ανάμιξης τήγματος (Melt intercalation)

Μέθοδος επιτόπου σύνθεσης ανόργανου μέσου (Template Synthesis)

2.5.1 Μέθοδος διείσδυσης πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα

Τα αργιλικά στρώματα συγκροτούνται ενωμένα με ασθενείς δυνάμεις, οπότε μπορούν εύκολα να διασπαρθούν σε έναν κατάλληλο διαλύτη. Στη μέθοδο αυτή, το φυλλοπυριτικό αποσυντίθεται στα επιμέρους στρώματα με την χρήση ενός διαλύτη, στον οποίο το πολυμερές είναι διαλυτό (ή το μονομερές του, στην περίπτωση που το πολυμερές είναι αδιάλυτο). Στη συνέχεια, το πολυμερές επικολλάται στα διεσπαρμένα αργιλικά στρώματα και όταν ο διαλύτης εξατμιστεί (ή καθιζάνει το μίγμα), η άργιλος αναδομείται, εγκλωβίζοντας ανάμεσα στα πλακίδια της το πολυμερές. Παρόμοια, μπορούν να παραχθούν Νανοςύνθετα με πολυμερισμό γαλακτώματος της μήτρας και την άργιλο διασπαρμένη στην υδάτινη φάση.

2.5.2 Μέθοδος επιτόπου πολυμερισμού (In situ intercalative polymerization)

Σε αυτή την τεχνική, η άργιλος διογκώνεται στο υγρό μονομερές (ή σε διάλυμα του μονομερούς) έτσι ώστε ο σχηματισμός του πολυμερούς να λάβει χώρα ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια. Για την έναρξη του πολυμερισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν:

Θέρμανση

Ακτινοβολία

Διάχυση κατάλληλου διεγέρτη

Οργανικός διεγέρτης ή καταλύτης, που έχει εισχωρήσει στο ενδιάμεσο στρώμα του φυλλοπυριτικού με κατιονική ανταλλαγή πριν την διόγκωσή του από το μονομερές.

Το βασικό μειονέκτημα των δύο παραπάνω μεθόδων είναι η απαίτηση κατάλληλου διαλύτη, καθώς έχει αποδειχθεί πως η διείσδυση του πολυμερούς πραγματοποιείται μόνο για συγκεκριμένα ζεύγη πολυμερούς-διαλύτη ή μονομερούς-διαλύτη. Επίσης η εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να αποδειχθεί ασύμφορη λόγω του υψηλού κόστους των διαλυτών, των προβλημάτων κατά την απόρριψή τους και του γενικότερου αντίκτυπου που έχουν στο περιβάλλον.

2.5.3 Μέθοδος ανάμιξης τήγματος (Melt intercalation)

Η άργιλος αναμιγνύεται με την πολυμερική μήτρα, που βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος. Υπό αυτές τις συνθήκες και αν η άργιλος είναι ικανοποιητικά συμβατή με το πολυμερές, τότε τα μακρομόρια διεισδύουν στο ενδιάμεσο στρώμα σχηματίζοντας ένα εμφωλιασμένο ή αποφολιωμένο νανοσύνθετο. Σε αυτήν την τεχνική δεν απαιτείται διαλύτης.

Μέθοδος επιτόπου σύνθεσης ανόργανου μέσου (Template Synthesis)

Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για την σύνθεση διστρωματικών νανοσυνθέτων υδροξειδίου (double layered hydroxide nanocomposites), ενώ δεν έχει αναπτυχθεί σημαντικά για την χρήση αργίλου. Σε αυτήν την τεχνική, το πολυμερές βοηθά στην πυρήνωση και στην ανάπτυξη των ανόργανων κρυστάλλων, με το πυριτικό άλας της αργίλου να σχηματίζεται επιτόπου στο υδατινό διάλυμα, εγκλωβίζοντας το πολυμερές ανάμεσα στα αναπτυσσόμενα στρώματα.

2.6. Ιδιότητες νανοσυνθέτων

2.6.1. Μηχανικές ιδιότητες νανοσυνθέτων

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς μπορούν να βελτιώθουν σημαντικά με τον σχηματισμό νανοσυνθετών. Οι βελτιώσεις αυτές μπορεί να αφορούν την αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας, την θερμοκρασία παραμόρφωσης και την αντοχή σε κάμψη. Ιδανικά οι προαναφερφές βελτιώσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν χωρίς την παράλληλη μεταβολή στην αντοχή κρούσης (impact strength) ή την ακαμψία. Συνήθως στα πιο ευρείας χρήσης πολυμερή οι αυξήσεις σε αντοχή και ακαμψία, οδηγούν σε ταυτόχρονη μείωση της αντοχής σε κρούση και της επιμήκυνσης κατά την θραύση, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις νανοσυνθέτων έχει παρατηρηθεί και αύξηση της επιμήκυνσης κατά την θραύση. Για παράδειγμα, το αποφολιωμένο νανοσύνθετο Nylon 6, παραγμένο με επιτόπου πολυμερισμό, παρατηρήθηκε αύξηση των ιδιοτήτων του εφελκυσμού σε εχετικά χαμηλές περιεκτικότητες του προσθέτου..

Ο καταλληλότερος δείκτης για το επίπεδο διασποράς της ορυκτής αργύλου είναι το μέτρο ελαστικότητας, εν συγκρίση με τις υπολογιζόμενες μηχανικές ιδιότητες. Η αντοχή σε εφελκυσμό γενικότερα ακολουθεί το μέτρο ελαστικότητας, καθώς αυξάνεται με την αύξηση της ακαμψίας. Η αντοχή σε εφελκυσμό αντικατροπτίζει τις αλλαγές στην συνάφεια και στο επίπεδο αλληλεπίδρασης της μήτρας.

Ακολουθούν κάποιοι από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων:

2.6.1.1 Η φυσική δομή της αργίλου

Η φυσική δομή του φυλλοπυριτικού επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων. Το ποσοστό βελτίωσης του μέτρου ελαστικότητας εξαρτάται από το μέσο μήκος των σωματιδίων της αργίλου και συνεπακόλουθα από τον λόγο των διαστάσεων του.

Συνεχίζοντας με επίδραση της φυσικής δομής του φυλλοπυριτικού, Επίσης, το επίπεδο διασποράς του είναι υπαίτιο για την αύξηση της ακαμψίας των νανοσυνθέτων.

2.6.1.2 Η χημική δομή της αργίλου

Η επίδραση της χημικής δομής του τροποποιημένου φυλλοπυριτικού στις μηχανικές ιδιότητες μελετήθηκε από τον Fomes και τους συνεργάτες του. Μελετήθηκε η συμπεριφορά των νανოსύνθετων από Nylon 6 και διάφορα είδη MMT. Για τον χαρακτηρισμό τους χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι XRD(X-ray Deffraction) και TEM(Transmission electron microscopy). Οι διαφορές των αργύλων που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται παρακάτω:

TM

Ο αριθμός των μεγάλων αλκυλικών ομάδων :

Για την οργανική τροποποίηση των αργίλων, οι αμίνες που περιέχουν μία μεγάλη αλκυλική ομάδα δίνουν καλύτερη διασπορά των πλακιδίων και συνεπακόλουθα μεγαλύτερη ακαμψία, σε σχέση με τα τασιενεργά που περιέχουν δύο μεγάλες αλκυλικές ομάδες. Αυτό ίσως οφείλεται στο

πόσο εύκολα ή όχι επιτρέπουν οι δύο διαφορετικές δομές στο πολυμερές να προσεγγίσει την επιφάνεια του φυλλοπυριτικού. Όσο αυξάνονται οι αλκυλικές ομάδες περιορίζεται η πρόσβαση του πολυμερούς προς την επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και έτσι μειώνονται οι επιθυμητές πολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και αργίλου. TM

Την διαφορά μεταξύ μεθυλομάδων και υδροξυ-αιθυλομάδων:

Μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και καλύτερη διασπορά δίνει η παρουσία δύο μεθυλομάδων σε αντίθεση με την ύπαρξη δύο υδροξυ-αιθυλομάδων ως υποκαταστάτες το ιόν του αμμωνίου. Οι υδροξυ-αιθυλομάδες καταλαμβάνουν μεγαλύτερο εμβαδόν στην επιφάνεια της αργίλου και ως αποτέλεσμα αυτού να εμποδίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και της αργίλου.

Το ποσό του οργανικού φορτίου:

Το ποσό του οργανικού του οργανικού φορτίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την τροποποίηση του φυλλοπυριτικού επηρεάζει ελάχιστα το μέτρο ελαστικότητας για μικρές συγκεντρώσεις της αργίλου (1-3% κ.β.), ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σημειώνεται μείωση του μέτρου 26 ελαστικότητας. Αυτό πιστώνεται στην αυξημένη κάλυψη της επιφάνειας της αργίλου από την περίσσεια τασιενεργών με αποτέλεσμα την μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και αργίλου. TM

Την διαφορά μεταξύ του βαθμού υποκατάστασης του αμμωνίου:

Το τεταρτοταγές αμμώνιο, που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της αργίλου, δίνει εμφωλιασμένη δομή στο τελικό νανοσύνθετο, σε αντίθεση με τριτοταγές αμμώνιο. Αντίστοιχα και για το μέτρο ελαστικότητας, το τριτοταγές αμμώνιο δίνει ελαφρώς υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας. TM

Τον κορεσμό των ανθρακικών ουρών:

Οι μεγάλες ανθρακικές ουρές στους υποκαταστάτες των αμινών είναι από φυσικά προϊόντα, οπότε είναι και σε κάποιο βαθμό ακόρεστες. Σε μερικές περιπτώσεις οι διπλοί δεσμοί μπορεί να έχουν υδρογονωθεί και να έχουν καταστεί κορεσμένοι. Η ύπαρξη όμως κορεσμένων ή ακόρεστων αλυσίδων δεν επιδρά στην δομή και στις ιδιότητες του νανοσυνθέτου, αν και οι ακόρεστες αλυσίδες μπορεί να προκαλέσουν αποικοδόμηση της πολυμερικής μήτρας. TM

Το μήκος των ανθρακικών ουρών

Η αύξηση στο μήκος των μεγάλων ανθρακικών ουρών στο ιόν του αμμωνίου, από 12 σε 18 και 22 άνθρακες, αν και επηρεάζουν την απόσταση στο ενδιάμεσο στρώμα, δεν επιδρούν σημαντικά στις μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου.

Από τα παραπάνω σύμφωνα με τον Fomes και τους συνεργάτες του, καταλήγουν ότι:

- α) σχετικά με τον αριθμό των αλκυλικών ομάδων στο ιόν του αμμωνίου, είναι προτιμότερη η μία μακριά αλκυλική ουρά έναντι των δύο,
- β) για το είδος των ομάδων στην αλυσίδα των υποκαταστατών, οι μεθυλομάδες είναι προτιμότερες έναντι των 2-υδροξύ-αιθυλομάδων και
- γ) όσον αφορά το επίπεδο υποκατάστασης του οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού, η άργιλος είναι προτιμότερο να έχει ένα ικανό ποσό αμινών έναντι περίσσειας.

2.6.1.3 Το μοριακό βάρος της μήτρας

Για την επίδραση του μοριακού βάρους της πολυμερικής μήτρας στον σχηματισμό νανοσυνθέτου και στις ιδιότητές του, ο Fomes και οι συνεργάτες συνέχισαν τα πειράματά τους, χρησιμοποιώντας MMT και Nylon 6 υψηλού, μεσαίου και χαμηλού μοριακού βάρους (HMW, MMW και LMW αντίστοιχα). Τα HMW και MMW νανοςύνθετα έδωσαν αποφολιδωμένη δομή, ενώ το LMW νανοςύνθετο αποτελείτο από περιοχές αποφολιδωμένης και εμφωλιασμένης δομής. Προφανώς, από τις διαφορετικές δομές που αναπτύχθηκαν γίνεται αντιληπτό πως η ρεολογία τήγματος παίζει σημαντικό ρόλο. Το υλικό με ψηλότερο μοριακό βάρος έχει ψηλότερο

ιξώδες τήγματος και συνεπώς αναπτύσσει πιο έντονες διατμητικές τάσεις κατά την διάρκεια της εκβολής, προς όφελος του διαχωρισμού των πλακιδίων του.

Αντίθετα, η LMW πολυμερική μήτρα μεταδίδει χαμηλές διατμητικές τάσεις, με αποτέλεσμα να είναι πιθανότερη η στρέβλωση/επιμήκυνση των συσσωματωμάτων των αργιλικών πλακιδίων παρά ο διαχωρισμός τους

Σχετικά με το μοριακό βάρος, παρατηρήθηκε ένα επιπλέον φαινόμενο που επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου υλικού: η αποικοδόμηση της μήτρας. Τα νανοςύνθετα παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερα μοριακά βάρη σχετικά με το παρθένο πολυμερές. Ο Fomes και οι συνεργάτες του, σε άλλη μελέτη τους, διαπίστωσαν πως όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του πολυμερούς, τόσο εντονότερη είναι η αποικοδόμησή του. Η αποικοδόμηση του HMW N6 νανοσυνθέτου ήταν πενταπλάσια σε σχέση με την αντίστοιχη του LMW N6. Ένα μικρό μέρος της αποικοδόμησης οφείλεται στην εκβολή και στις διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται. Όμως, η σημαντικότερη αιτία της αποικοδόμησης είναι οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ της επιφάνειας της αργίλου και του πολυμερούς, ιδίως όταν οι αλκυλικές αλυσίδες του αργίλου είναι ακόρεστες. Στην περίπτωση της 30 υψηλού μοριακού βάρους μήτρας, το φαινόμενο είναι εντονότερο αφού περισσότερη επιφάνεια του αργίλου εκτίθεται στο πολυμερές εξαιτίας της μεγαλύτερης διασποράς των πλακιδίων. Αντίστοιχα συμπεράσματα είχαν και οι Matabayas και Turner για νανοςύνθετα PET με την μέθοδο ανάμιξης τήγματος.

Το χαμηλό μοριακό βάρος της μήτρας (LMW) επηρεάζει έντονα την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση κατά την θραύση του τελικού νανοσυνθέτου, αλλά το μέτρο ελαστικότητας δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το μοριακό βάρος. Επίσης, το χαμηλό μοριακό βάρος επιδρά στην ρεολογία του πολυμερούς, όπου λόγω του μικρού μοριακού βάρους, μειώνεται το ιξώδες τήγματος του πολυμερούς, εμποδίζοντας την δημιουργία της αποφολιδωμένης δομής και κατά συνέπεια τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού.

2.6.1.4 Η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής κατά την εκβολή

Η αποικοδόμηση του οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες, οι οποίες συνήθως ξεπερνώνται κατά την εκβολή πολλών διαφορετικών

πολυμερών. Η αποικοδόμηση αυτή μπορεί να επηρεάσει την θερμοδυναμική της διεύθυνσης του πολυμερούς, λόγω χημικών αλλαγών στην επιφάνεια της αργίλου, με αποτέλεσμα να μεταβληθεί η διασπορά των πλακιδίων και οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο φάσεων, επηρεάζοντας αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες.

Κατά την χρήση χαμηλού μοριακού βάρους Nylon 6 για την παραγωγή νανοσυνθέτου με MMT, ο Fomes και οι συνεργάτες του παρατήρησαν μείωση της απόστασης των αργιλικών στρωμάτων στο ενδιάμεσο στρώμα. Η μείωση αυτή προκλήθηκε από την αποικοδόμηση της τροποποίησης. Τα αργιλικά πλακίδια κατά την ανάμιξή τους με υψηλού μοριακού βάρους N6, διαχωρίζονται γρήγορα πριν συμβεί η αποικοδόμηση του τασιενεργού. Αντίθετα ο χρόνος διαχωρισμού για το χαμηλού βάρους N6 είναι μεγαλύτερος, προκαλώντας την αποικοδόμηση του ιόντος. Έτσι η απόσταση μεταξύ των αργιλικών στρωμάτων ελαττώνεται, δυσχεραίνοντας τη διασπορά των πλακιδίων. Η αποικοδόμηση των ιόντων σε συνδυασμό με το χαμηλό ιξώδες τήγματος, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, εξηγούν τις χαμηλές μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου με χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερική μήτρα, λόγω της απουσίας σωστά αποφολιωμένης δομής.

2.6.1.5 Η ποσότητα της αργίλου

Στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με προσθήκη αργύλου μέχρι 10% κ.β. Αντίθετα με παραπάνω προσθήκη αργύλου του 10% κ.β παρατηρήθηκε μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Βασίζόμενοι στα αποτελέσματα των XRD και TEM, μπορεί να εξηγηθεί αυτή η αλλαγή στην μετάβαση από μία πλήρως αποφολιωμένη δομή(κατω του 10%) σε μία μερικώς αποφολιωμένη(ίση ή μεγαλύτερη το 10%).

2.6.1.6 Το είδος της αναπτυγμένης δομής

Η εμφωλιασμένη δομή, σε αντίθεση με την αποφολιωμένη, δεν είναι αποτελεσματική για την βελτίωση της ακαμψίας των παραγόμενων νανοσυνθέτων. Σε νανοσύνθετα εμφωλιασμένης δομής, όπως μήτρας PPMA ή PS, η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σχετικά μικρή, σε σχέση με το παρθένο υλικό. Για παράδειγμα το μέτρο ελαστικότητας, από 1,21 GPa για καθαρό PPMA, αυξήθηκε μόλις σε 1,30 GPa για PPMA με 11,3 % κ.β. εμφωλιασμένο MMT.

2.6.1.7 Το είδος του πολυμερούς f

Ελαστομερή Μήτρες από καθαρό ελαστομερές δεν απαιτούν αποφωλιδομένη δομή για την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Σε εμφωλιασμένο νανοσύνθετο μαλακής πολυουρεθάνης με 10% κ.β. οργανικά τροποποιημένη άργιλο, σημείωσε διπλασιασμό του μέτρου ελαστικότητας. Σημαντική αύξηση, αντίστοιχη του μέτρου ελαστικότητας, παρουσιάζει και η αντοχή σε εφελκυσμό για τα νανοσύνθετα εποξειδικού ελαστομερούς ή ελαστομερούς πολυουρεθάνης με μικρή προσθήκη αργίλου. Επιπλέον, για τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα, η προσθήκη αργίλου αυξάνει και την επιμήκυνση κατά τη θραύση. Ο εξαιρετικός συνδυασμός αυξημένης ακαμψίας (μέτρο ελαστικότητας), ανθεκτικότητας (αντοχή σε εφελκυσμό) και ελαστικότητας (επιμήκυνση κατά την θραύση), καθιστά τα νανοσύνθετα ελαστομερών μια νέα κατηγορία υλικών υψηλής απόδοσης. f

Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:

Όσο αφορά τα εποξειδικά θερμοσκληρυνόμενα νανοσύνθετα παρατηρείται ότι με αύξηση του μήκους των αλυσίδων των ιόντων αλκυλαμμωνίου αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας των νανοσύνθετων. Επίσης έχει αποδειχτεί ότι με τη χρήση MMT(τροποποιημένου βουτυλαμμωνίου) αναπτύχθηκε εμφωλιασμένη δομή. Αντίθετα με περισσότερες αλυσίδες άνθρακα(8,12 ή16) αναπτύχθηκε αποφωλιδομένη δομή και ταυτόχρονα αντίστοιχη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας.

f
Θερμοπλαστικά πολυμερή:

Για τα νανοσύνθετα τα οποία βασίζονται στο πολυπροπυλένιο (PP) χαρακτηρίζονται από την έλλειψη δεσμών μεταξύ του μη πολικού πολυπροπυλενίου και της πολικής αργίλου. Αυτή η έλλειψη εξηγεί την μικρή ή μηδαμινή βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό του υλικού με προσθήκη αργίλου. Η προσθήκη τροποποιημένου PP με μαλεϊκό ανυδρίτη (PPMA) στην μήτρα ευνοεί την διασπορά της αργίλου και διατηρεί την τάση θραύσης σε ανεκτά επίπεδα.. Στα νανοσύνθετα πολυστυρενίου (PS) εμφωλιασμένης δομής παρατηρείται μεγάλη ελάττωση της

αντοχής σε εφελκυσμό, η οποία μειώνεται ακόμα περισσότερο με επιπλέον προσθήκη αργίλου. Η αιτία των χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων PS αποδίδεται στους ασθενείς δεσμοί που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια πολυμερούς-αργίλου, σε αντίθεση με τους πολικούς και ιοντικούς δεσμούς που εμφανίζονται σε άλλα υλικά.

2.6.2 Ρεολογικά χαρακτηριστικά νανοσυνθέτων

Στην περίπτωση των πολυμερικών νανοσυνθέτων ορυκτής αργίλου ο προσδιορισμός των ρεολογικών χαρακτηριστικών τους είναι σημαντικός για δύο κυρίως λόγους:

Οι ρεολογικές ιδιότητες είναι ενδεικτικές της συμπεριφοράς κατά την τήξη του υλικού σε μονάδες επεξεργασίας.

Οι ρεολογικές ιδιότητες είναι ευαίσθητες σε χαρακτηριστικά της δομής και του είδους των υλικών της διασπαρμένης φάσης, η εκτίμησή τους μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της διασποράς των νανοσυνθέτων.

Άρα, έναντι των συμβατικών μεθόδων χαρακτηρισμού, η ρεολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος. Κατά τον σχηματισμό των νανοσυνθέτων το ιξώδες για μικρούς ρυθμούς διάτμησης αυξάνει με τη συγκέντρωση πληρωτικού υλικού. Αντίθετα για υψηλούς ρυθμούς διάτμησης παρατηρείται λέπτυνση, ως αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των φύλλων της αργίλου προς την κατεύθυνση της ροής.

2.6.3 Θερμική σταθερότητα

Τα νανοςύνθετα, σε σύγκριση με τα παρθένα πολυμερή και τα μικροσύνθετα παρουσιάζουν σαφώς μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Ωστόσο, αναλόγως της ατμόσφαιρας στην οποία γίνεται το πείραμα για την εύρεση του ποσοστού θερμικής σταθερότητας παρατηρούνται διακυμάνσεις ακόμη και στην τιμή της ίδιας της ιδιότητας. Για παράδειγμα, σε ατμόσφαιρα ηλίου (He), τα νανοςύνθετα EVA παρουσιάζουν μειωμένη θερμική σταθερότητα, σε σύγκριση με τα μικροσύνθετα EVA, που είναι πληρωμένα με μοντμοριλλονίτη ή με τα παρθένα πολυμερή EVA ενώ στον αέρα η θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων EVA είναι ιδιαίτερα αυξημένη.

Αυτό εξηγείται εύκολα αν ληφθεί υπόψη το προστατευτικό στρώμα, που σχηματίζεται στην επιφάνεια του συνθέτου, το οποίο λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειάς του, όπου λαμβάνει χώρα η καύση

2.6.4 Επιβράδυνση καύσης

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας κατά τη διάρκεια της φωτιάς είναι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας, που είναι και η κινητήρια δύναμή της. Στην πραγματικότητα, ο υψηλός ρυθμός έκλυσης θερμότητας προκαλεί διάδοση της φλόγας και γρήγορη ανάφλεξη.

Τα νανοσύνθετα υλικά προσφέρουν σημαντική επιβράδυνση στην καύση, επειδή ακριβώς συντελούν στη μείωση του ρυθμού έκλυσης της θερμότητας

Η έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τον Giannelis καταλήγει στο συμπέρασμα ότι τα νανοσύνθετα, που δεν περιέχουν άλλα πρόσθετα παρουσιάζουν βελτιωμένη πυρανθεκτικότητα. Μάλιστα, εάν εκτεθούν στη φωτιά ταυτόχρονα ένα νανοσύνθετο υλικό και ένα παρθένο πολυμερές για 30s, τότε το νανοσύνθετο μετά την απομάκρυνση της φλόγας από τη μάζα του θα διατηρήσει την ακεραιότητά του, σε αντίθεση με το πολυμερές, όπου το δείγμα θα αποσυντεθεί. Από αυτή τη δοκιμή προκύπτει ότι στα νανοσύνθετα μειώνονται αισθητά, τόσο το μέγιστο του ρυθμού έκλυσης θερμότητας, όσο και η ευφλεκτότητα του υλικού.

Στη βιβλιογραφία σημειώνεται ότι ο βασικός λόγος μείωσης του ρυθμού έκλυσης της θερμότητας στην περίπτωση των νανοσυνθέτων είναι η μείωση της απώλειας μάζας, που σημειώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης τους, σε σχέση με το παρθένο πολυμερές. Η διαφορά έγκειται στο ότι λίγα λεπτά μετά την ανάφλεξη το νανοσύνθετο υλικό έχει τον απαραίτητο χρόνο, που χρειάζεται, ώστε να σχηματιστεί στην επιφάνειά του ένα προστατευτικό στρώμα για την αποφυγή της αποσύνθεσης

Τα νανοσύνθετα ανήκουν στην κατηγορία των εναλλακτικών επιβραδυντών καύσης και είναι πολλά υποσχόμενα για το άμεσο μέλλον, καθώς έχουν πληθώρα πλεονεκτημάτων. Η δράση τους περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του πολυμερούς και με αυτό τον τρόπο τα εύφλεκτα αέρια και το οξυγόνο δεν μπορούν να εισέλθουν στην κυρίως μάζα του πολυμερούς για την περαιτέρω συνέχιση της καύσης.

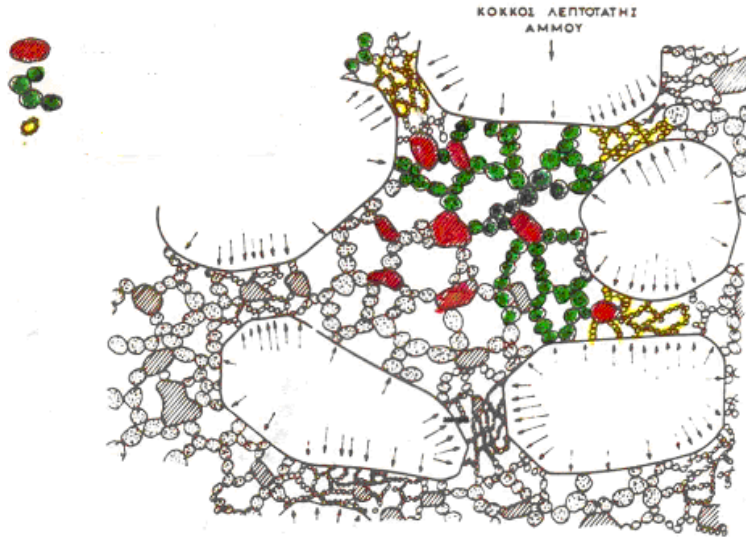
Στον αντίποδα, οι συμβατικοί επιβραδυντές για να είναι αποτελεσματικοί πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις, συνεπώς, έχουν μικρή ευελιξία στα τελικά τους

προϊόντα, παρουσιάζουν σημαντικά μειωμένες μηχανικές ιδιότητες και προβλήματα στην ανάμιξη. Επιπλέον, προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως συμβαίνει με τα αλογονούχα συστήματα επιβράδυνσης που εκλύουν τοξικά αέρια, καθώς και μεγάλες ποσότητες καπνού και CO. Αντιθέτως, τα νανοσύνθετα υλικά απαντούν σε όλα τα παραπάνω με μειωμένο κόστος, καθώς μικρές συγκεντρώσεις τους επιτυγχάνουν σημαντική επιβράδυνση, ενώ εμφανίζουν μικρή πυκνότητα και εύκολη προετοιμασία. Τέλος, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, δεν προκαλούν υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού, ούτε αποχρωματισμό, όπως τα συμβατικά υλικά, αλλά αντιθέτως βελτιώνουν πολλές από τις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας. Παρά το γεγονός αυτό, ωστόσο, τα εν λόγω υλικά αποτυγχάνουν σε δοκιμές καύσης, που χρησιμοποιούνται ευρύτατα και προσομοιάζουν με κατάσταση πραγματικής πυρκαγιάς, όπως το Vertical Burning Test (UL94) και το Limited Oxygen Index Test (LOI). Κατά συνέπεια, η προσθήκη συμβατικών επιβραδυντών καύση; καθίσταται επιτακτική, προκειμένου να παραχθούν υλικά χαμηλής ευφλεκτότητας, που όμως να διατηρούν το πλεονέκτημα των αναβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων .

2.7. Χαρακτηρισμός ορυκτής αργύλου

Ο όρος "αργίλος" (clay) δεν είναι μονοσήμαντος. Είναι δυνατό να σημαίνει, είτε ένα κλάσμα ορισμένου μεγέθους κόκκων (αργιλικό κλάσμα), είτε ένα ιζηματογενές πέτρωμα, με ορισμένο ποσοστό αργιλικού κλάσματος.

Ως “αργιλικό κλάσμα” χαρακτηρίζεται, συνήθως, το υλικό, το οποίο αποτελείται από κόκκους με διάμετρο $\delta < 2 \mu\text{m}$ και αυτός ο όρος είναι γενικότερα αποδεκτός, παρ' όλο που μερικές φορές χαρακτηρίζεται, έτσι, το κλάσμα με διάμετρο κόκκων $\delta < 4 \mu\text{m}$. Σε κάθε αργιλικό πέτρωμα, εκτός από το “αργιλικό κλάσμα”, απαντούν και “ιλύς” και “άμμος”



Σχ. 1. Άργιλικόν έδαφος κατά A. Casagrande (Μεγέθυνσις 10.000).

Σχ. 2-5: Ορυκτή Άργυλος

Ως “ιλύς”, ορίζεται το υλικό με διάμετρο κόκκων δ : 0.002-0.020 mm, σύμφωνα με το διεθνές σύστημα ταξινόμησης, ενώ σύμφωνα με το Αμερικάνικο σύστημα ταξινόμησης, ως ιλύς, ορίζεται το κλάσμα με διάμετρο κόκκων δ : 0.002 mm-0.050 mm.

Ως “άμμος”, ορίζεται το υλικό με διάμετρο κόκκων πάνω από 20 μm (0.02 mm), ή πάνω από 53 μm (0.053 mm, Αμερικάνικο σύστημα ταξινόμησης). Συνήθως, ακολουθείται το

Αμερικάνικο σύστημα ταξινόμησης σύμφωνα με το οποίο ορίζονται:

- Άργιλος: κλάσμα με διάμετρο κόκκων $\delta < 2\mu\text{m}$.
- Ιλύς: κλάσμα με διάμετρο κόκκων $\delta < 2\text{-}53\mu\text{m}$.
- Άμμος: κλάσμα με διάμετρο κόκκων $\delta > 53\mu\text{m}$

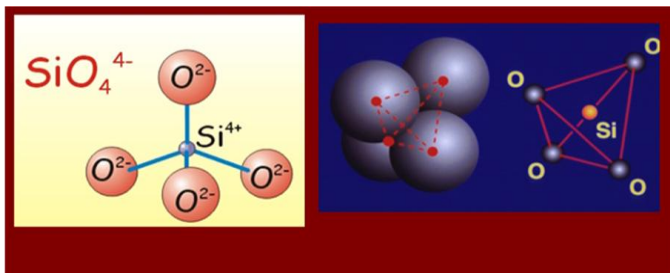
Στη Γεωλογία γενικότερα, ως “άργιλος” χαρακτηρίζεται κάθε ιζηματογενές πέτρωμα με μεγάλα ποσοστά υλικού που έχουν διάμετρο κόκκων $\delta < 2\mu\text{m}$, ενώ στην Κεραμική, “άργιλοι” λέγονται όλα τ' αργιλοχώματα που χρησιμοποιούνται, ως πρώτες ύλες, για κατασκευή κεραμικών προϊόντων και τα οποία έχουν, τουλάχιστον, δύο από τις ιδιότητες:

- α) μεγάλη πλαστικότητα
- β) μικρό μέγεθος κόκκων και
- γ) σκλήρυνση κατά το ψήσιμο

Τα ορυκτά των αργίλων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

α) Τα αργιλικά ορυκτά (clay minerals) (κύρια: καολινίτης, ιλλίτης, μοντμοριλλονίτης, σαπονίτης, εκτορίτης) και

β) Τα μη αργιλικά ορυκτά (non clay minerals), όπως π.χ. ο χαλαζίας, οι άστριοι, τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, δολομίτης), οξείδια και υδροξείδια του Fe, Ti, Mn, θειούχες ενώσεις, οργανικά υλικά



Σχ. 2-6: Τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Τα ορυκτά και των τριών ομάδων χαρακτηρίζονται από παρόμοια χημική σύσταση και παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες.

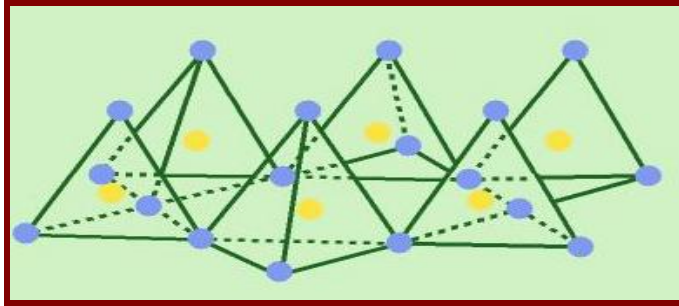
Είναι υδρο-αργιλο-πυριτικά ορυκτά και ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών, στα οποία βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν εξαμελείς δακτύλιους

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η εξαγωνική διάταξη τετραέδρων στο χώρο.

Με τη διάταξη αυτή δημιουργούνται οκταεδρικά κενά, το κέντρο των οποίων καταλαμβάνεται, συνήθως, από Al^{3+} (ή Mg^{2+} ή Fe^{2+}), ενώ οι κορυφές τους καταλαμβάνονται από οξυγόνα ή υδροξύλια.

Έτσι, δημιουργούνται φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$ και φύλλα οκταέδρων Al^{3+} .



Σχημα 2-7: Εξαγωνική διάταξη

Παρακάτω απεικονίζονται: Οκτάεδρα Al^{3+} ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν φύλλα οκταέδρων Al^{3+} (ή Mg^{2+} ή Fe^{2+}).

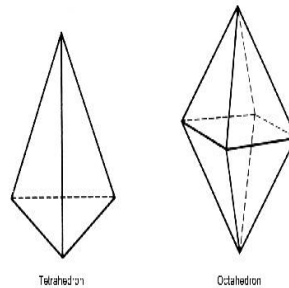
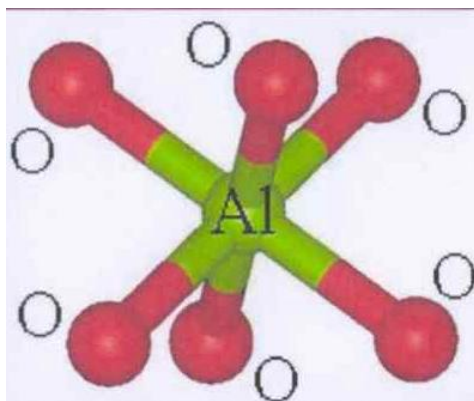


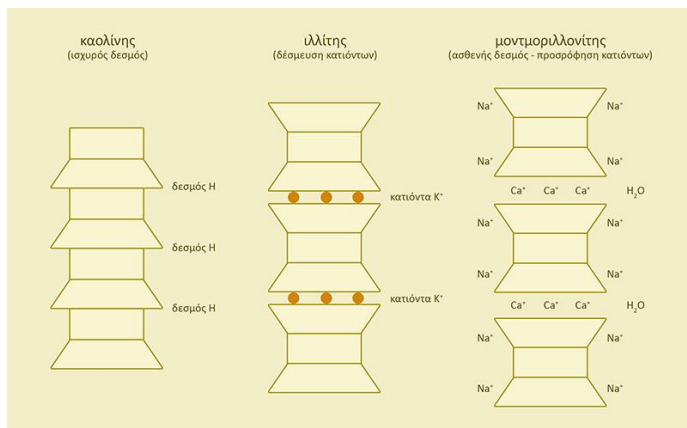
Fig. 6.4. Shape of silicon tetrahedron and aluminum octahedron (Kohnke, 1968)

Σχήμα 2-8. δ-ε

2.8 Δομή και Ιδιότητες Ορυκτής Αργίλου

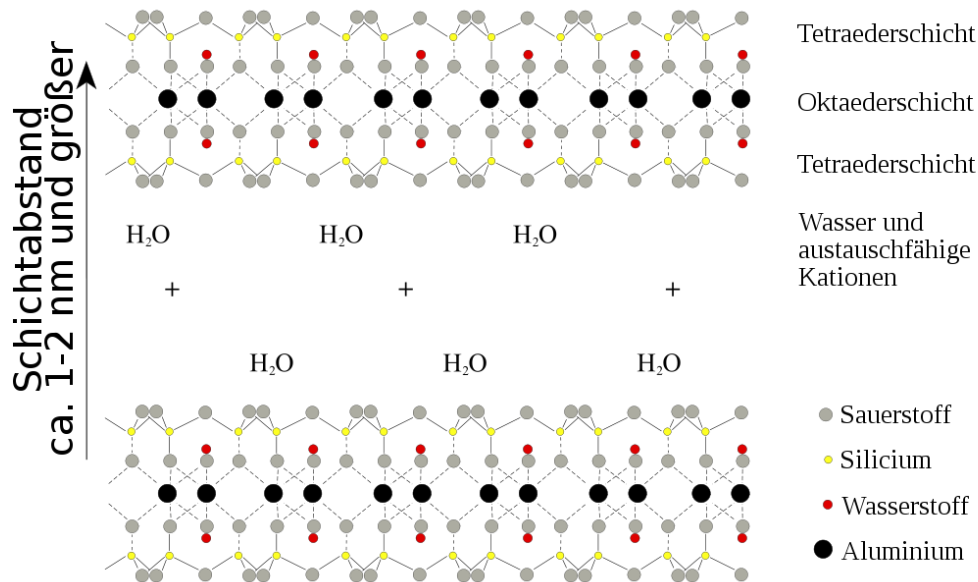
Οι συνηθέστερες ορυκτές άργιλοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή νανοσυνθέτων πολυμερούς – ορυκτής αργίλου ανήκουν στη δομική ομάδα των 2:1 φυλλοπυριτικών (phyllosilicates). Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από δυσδιάστατα στρώματα, στα οποία άτομα οξυγόνου του κεντρικού οκταεδρικού φύλλου αλουμινίου ή μαγνησίου, ανήκουν ταυτόχρονα και στο άνωθεν ή κάτωθεν τετραεδρικό φύλλο πυριτίας, με αποτέλεσμα τα τρία φύλλα μαζί να συνιστούν ένα λεπτό στρώμα. Το πάχος κάθε στρώματος είναι περίπου 1 nm, ενώ

οι πλευρικές του διαστάσεις κυμαίνονται από 30 nm μέχρι και μερικά μm ή και περισσότερο ανάλογα με την συγκεκριμένη πυριτική άργιλο.



Σχήμα 2-9, Δομή διαφόρων τύπων φυλλοπυριτικών αργίλων

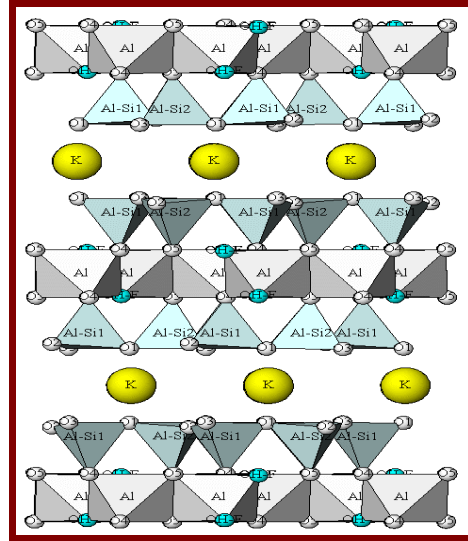
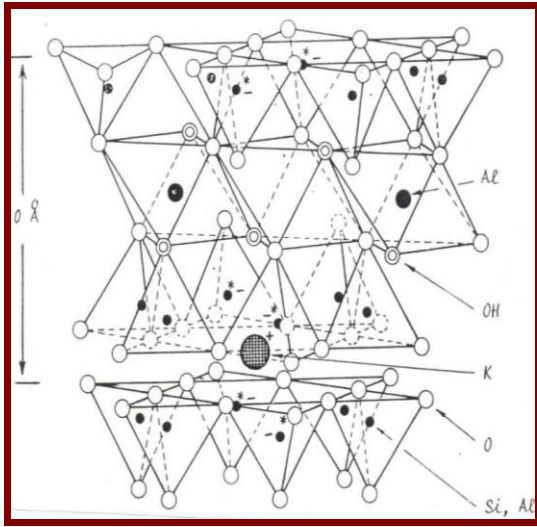
Η οργάνωση των στρωμάτων σε στοίβες οδηγεί σε κανονικό κενό van der Waals μεταξύ τους, το οποίο καλείται ενδιάμεσο στρώμα ή γαλαρία (interlayer). Οι ισομορφικές υποκαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των στρωμάτων (π.χ. υποκατάσταση του Al³⁺ από Mg²⁺ ή Fe²⁺, ή υποκατάσταση του Mg²⁺ από Li²⁺) παράγουν αρνητικά φορτία, τα οποία εξουδετερώνονται από αλκαλικά κατιόντα ή αλκαλικές γαίες που βρίσκονται στο ενδιάμεσο στρώμα. Αυτό το είδος ορυκτών αργίλων χαρακτηρίζεται από ένα μέσο επιφανειακό φορτίο, γνωστό ως ικανότητα κατιοντικής εναλλαγής (CEC, Cation Exchange Capacity), η οποία εκφράζεται ως meq / 100 gr. Αυτό το φορτίο δεν είναι τοπικά σταθερό, αλλά ποικίλει από στρώμα σε στρώμα και πρέπει να θεωρείται σαν μια μέση τιμή σε ολόκληρο τον κρύσταλλο.



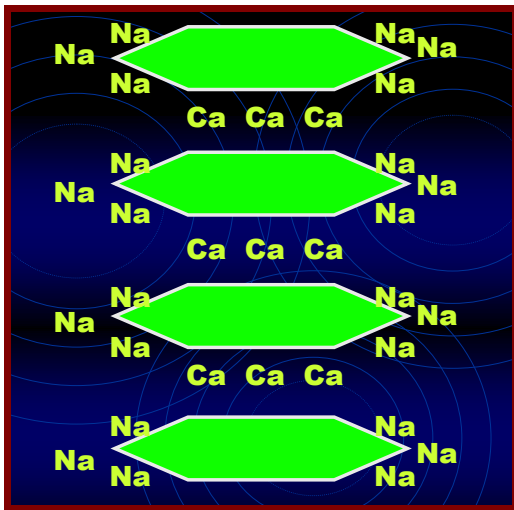
Σχήμα 2-10: Αναπαράσταση δομής Μοντμοριλλονίτη.

Στο πλέγμα των αργιλικών ορυκτών, συμβαίνουν ισόμορφες υποκαταστάσεις, τόσο του Si⁴⁺ των τετραεδρικών θέσεων, όσο και του Al³⁺ των οκταεδρικών θέσεων, από ιόντα μικρότερου σθένους (Al³⁺, Fe³⁺ και Mg²⁺, Fe²⁺). Με τις υποκαταστάσεις αυτές δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται, είτε με δέσμευση ορισμένων κατιόντων π.χ. K⁺, όπως συμβαίνει στα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη-μοσχοβίτη (Σχήμα: 2-11), είτε με προσρόφηση, κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή, π.χ. Na⁺, Ca⁺⁺, τόσο από τις εσωτερικές, όσο και από τις εξωτερικές επιφάνειες του κρυστάλλου, όπως συμβαίνει (Σχήμα 2-12) στα ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη.

Στο παρακάτω σχήμα αποπειώνεται η κρυσταλλική δομή ιλλίτη-μοσχοβίτη(Σχήμα. 2-11) και η προσρόφηση Na⁺ , Ca⁺ .(Σχήμα. 2-12)



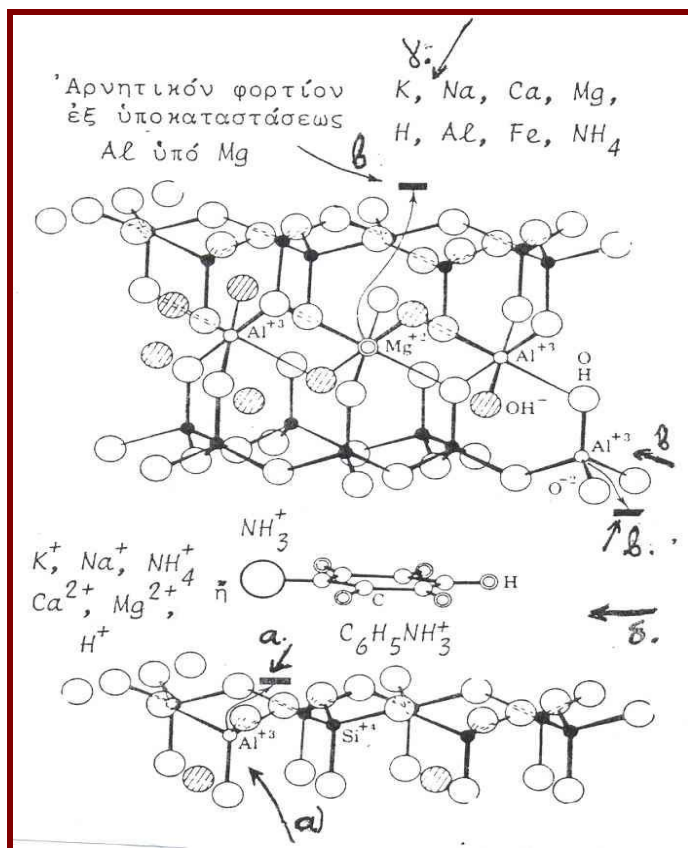
Σχήμα 2-11: κρυσταλλική δομή ιλλίτη-μοσχοβίτη



Σχήμα 2-12: Προσρόφηση Na^+ , Ca^+

Η διαφορά ιλλίτη-μοντιμοριλλονίτη έγκειται στο ότι, στον ιλλίτη η περίσσεια αρνητικών φορτίων που προκύπτει από υποκαταστάσεις Si από Aliv εξουδετερώνεται, με δέσμευση K^+ , στο διαστρωματικό του χώρο, ενώ στον μοντιμοριλλονίτη η περίσσεια αρνητικών φορτίων που προκύπτει, κύρια, από υποκαταστάσεις Aliv από Mg εξουδετερώνεται με προσρόφηση, υπό

ανταλλάξιμη μορφή, κατιόντων Na^+ , Ca^{++} κλπ, τόσο από τις εσωτερικές, όσο και από τις εξωτερικές επιφάνειες του κρυστάλλου (Σχήμα. 2-13).

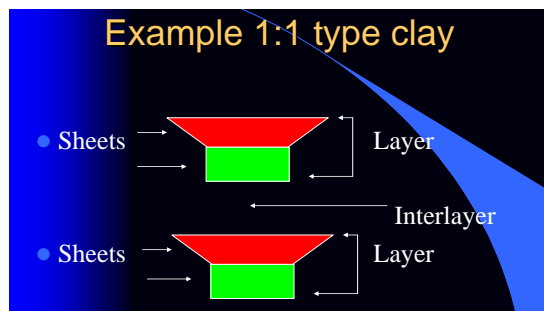
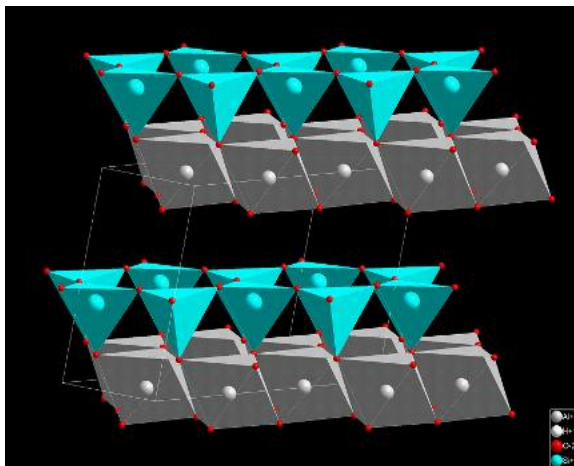


Σχήμα 2-13: Κρυσταλλικό πλέγμα μοντμοριλλονίτη

- α) Υποκατάσταση Si^{4+} από Al^{3+} και δημιουργία αρνητικών φορτίων.
- β) Υποκατάσταση Al^{3+} από Mg^{2+} , και δημιουργία αρνητικών φορτίων.
- γ) Κατιόντα υπό ανταλλάξιμη μορφή, προσροφημένα στην εξωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου.
- δ) Οργανικές ενώσεις και κατιόντα προσροφημένα στο διαστρωματικό χώρο του ορυκτού

Τα αργιλικά ορυκτά, σύμφωνα με τη διάταξη των τετραεδρικών και των οκταεδρικών φύλλων στο πλέγμα τους, υποδιαιρούνται:

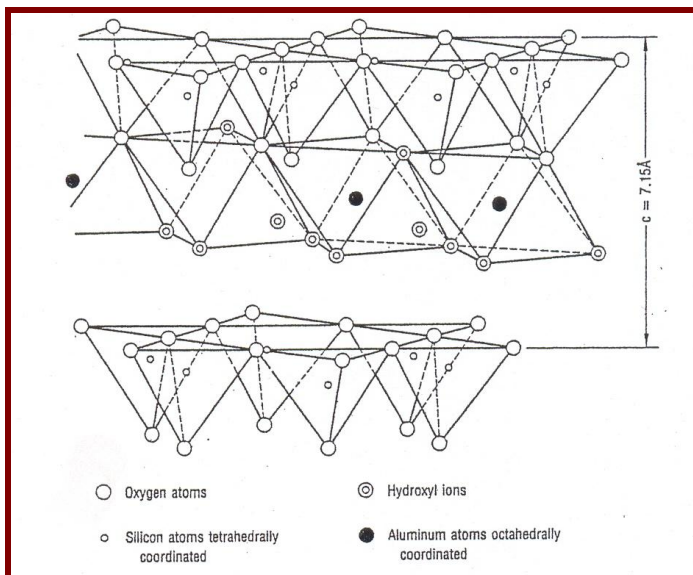
Ορυκτά δομής 1:1: Σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός φύλλου τετραέδρων και ενός φύλλου οκταέδρων, τα οποία εκτείνονται στο επίπεδο που ορίζεται από τις διευθύνσεις των κρυσταλλογραφικών αξόνων a και b και εναλλάσσονται το ένα επί του άλλου κατά τη διεύθυνση του άξονα c (Σχήμα 2-9).



Σχήμα 2-14: Ορυκτά δομής 1:1

Τα Ορυκτά δομής 1:1 διακρίνονται σε:

- Διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον καολινίτη (σχ.6.9) και,
- Τριοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1, με αντιπροσωπευτικό ορυκτό τον σερπεντίνη.



Σχήμα 2-15: Διοκταεδρικό ορυκτό δομής 1:1 (πλέγμα Καολινίτη)

Στα διοκταεδρικά ορυκτά δομής 1:1, ανήκουν τα ορυκτά της ομάδας του καολινίτη $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ (Kaolinite group). Παλαιότερα τα ορυκτά αυτά ήταν γνωστά και ως “ομάδα των καντιτών” (candites group), αλλά ο όρος αυτός δεν ισχύει σήμερα. Τα σπουδαιότερα ορυκτά της ομάδας αυτής είναι τα:

καολινίτης: $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$

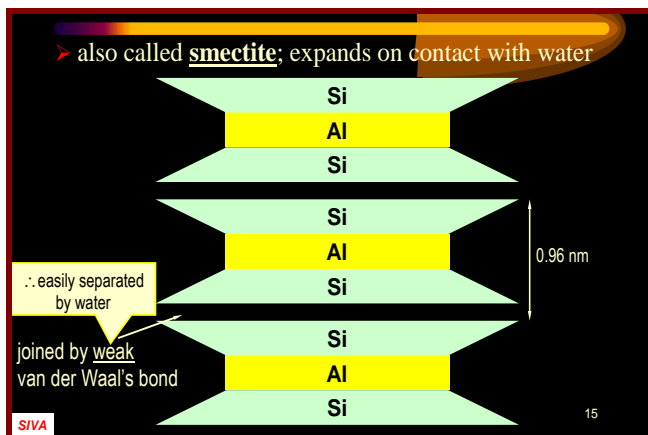
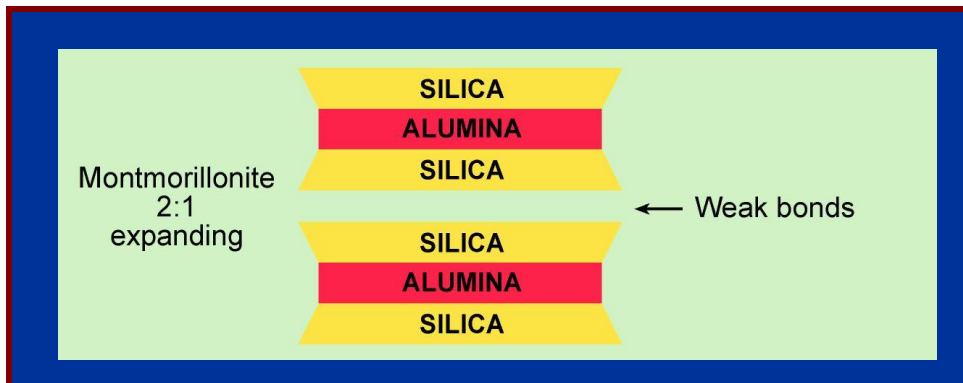
αλλοϋσίτης: $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 4H_2O$.

μετα-αλλοϋσίτης: $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 \cdot 2H_2O$].

ντικίτης: $2[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$

- νακρίτης: $6[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$

2) Τα ορυκτά δομής 2:1 αποτελούνται από ένα φύλλο οκταέδρων που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο φύλλα τετραέδρων,



Σχήμα. 2-16: Ορυκτά δομής 2:1

Αντιπροσωπευτικό διοκταεδρικό ορυκτό της δομής 2:1, είναι ο πυροφυλλίτης $[Al_2Si_4O_{10}(OH)_2]$, από τον οποίο, προκύπτουν τόσο τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη, όσο και τα ορυκτά της ομάδας των διοκταεδρικών σμεκτιτών έπειτα από τις κατάλληλες υποκαταστάσεις, αφ' ενός μεν Si από Aliv, αφ' ετέρου δε Alvi από Mg ή Fe^{2+} (Brindley et al, 1984). Με τις υποκαταστάσεις αυτές δημιουργείται περίσσεια ηλεκτρικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση $(x+y)$ κατιόντων M (όπου M:Ca, Na, Mg, K κ.λ.π), υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία.

Στα ορυκτά δομής 2:1, ανήκουν εκτός από τα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$, και τα ορυκτά της ομάδας του ιλλίτη $K_yAl_4(Si_{8-y},Al_y)O_{20}(OH)_4$, όπου $1 < y < 1.5$, καθώς και οι βερμικουλίτες (vermicullite group).

Διακρίνονται σε:

Διοκταεδρικά ορυκτά δομής 2:1 (π.χ. ιλλίτης, μοντμοριλλονίτης)

Τριοκταεδρικά ορυκτά δομής 2:1 (π.χ. σαπωνίτης)

Ο μοντμοριλλονίτης (montmorillonite, MMT), ο εκτορίτης (hectorite) και ο σαπωνίτης (saponite) είναι οι συνηθέστερες ορυκτές άργιλοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοσυνθέτων, ενώ οι χημικοί τους τύποι παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Τα αργιλικά πλακίδια παρουσιάζουν δυο τύπους δομών:

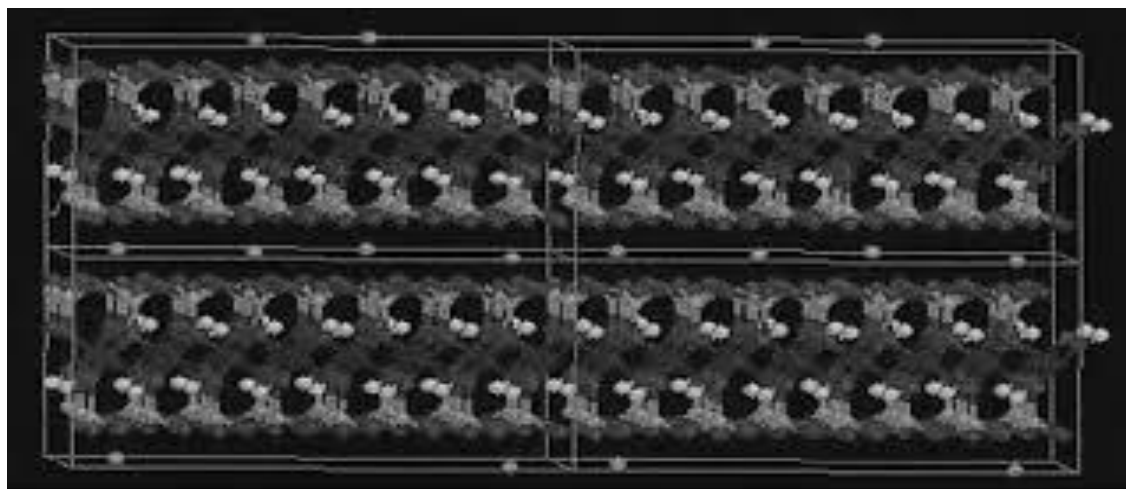
- οκταεδρικής αντικατάστασης ή
- τετραεδρικής αντικατάστασης.

Στην περίπτωση των αργίλων με δομή τετραεδρικής αντικατάστασης, το αρνητικό φορτίο βρίσκεται στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και για αυτό οι πολυμερικές μήτρες αντιδρούν μαζί τους πιο εύκολα, απ' ό,τι στην περίπτωση των αργίλων οκταεδρικής αντικατάστασης. Στην περίπτωση του Μοντμοριλλονίτη, οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των πλακιδίων έλκουν ιόντα και το νερό. Τα κατιόντα που απαντώνται ανάμεσα στα πλακίδια είναι είτε ασβέστιο Ca^{+} ή νάτριο Na^{+} .

2:1 φυλλοπυριτικά	Γενικός Τύπος
Μοντμοριλλονίτης	$Mx(Al_4-xMgx)Si_8O_{20}(OH)_4$
Εκτορίτης	$Mx(Mg_6-xLix)Si_8O_{20}(OH)_4$
Σαπωνίτης	$MxMg_6(Si_8-xAlx)O_{20}(OH)_4$
Ιλλίτης	$Mx(Al_4-xMgx)Si_8O_{20}(OH)_4$

Πίνακας 2-1: Χημικός τύπος των πλέον χρησιμοποιούμενων 2:1 φυλλοπυριτικών

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται τμήμα κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη, κύριο συστατικό για την παραγωγή νανοσυνθέτων, όπως και στην παρούσα διπλωματική.



Σχήμα 2-17 : Μοριακή απεικόνιση του Na-μοντμοριλονίτη.

Δύο χαρακτηριστικά των ορυκτών αργύλων λαβάνονται υπόψη κατά την Παρασκευή νανοσυνθέτων:

- Η ικανότητα των αργιλικών πλακιδίων να διασπείρονται σε πολυμερή.
- Η δυνατότητα τροποποίησης της επιφανειακής τους χημείας μέσω των αντιδράσεων ιονικής εναλλαγής.

Τα δύο παραπάνω χαρακτηριστικά είναι αλληλένδετα μεταξύ τους λόγω του ότι ο βαθμός διασποράς σε δεδομένη πολυμερική μήτρα εξαρτάται από το είδος των κατιόντων στο ενδιάμεσο στρώμα.

2.9. Δομή και Ιδιότητες των Οργανικά Τροποποιημένων Ορυκτών Αργίλων

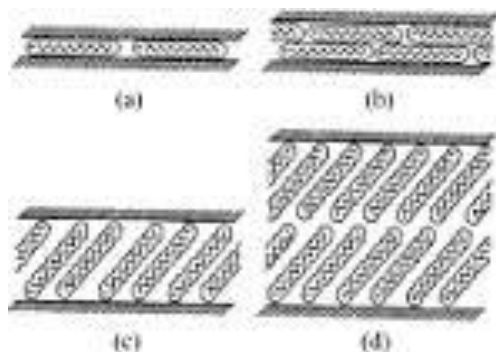
Κατά την ανάμιξη ενός πολυμερούς με κάποια πολυστρωματική άργιλο, δεν οδηγούμαστε πάντα στην δημιουργία νανοσυνθέτου, όπως παρατηρείται αντίστοιχα στα πολυμερή και σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων. Σε τέτοιου είδους μη αναμίξιμα συστήματα, όπως στα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή, λόγω της ασθενούς αλληλεπίδρασης μεταξύ των οργανικών και ανόργανων συστατικών έχουμε χαμηλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Αντίθετα οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ του πολυμερούς και της πολυστρωματικής αργίλου στα πολυμερικά νανοσύνθετα, έχουν σαν αποτέλεσμα τη διασπορά της οργανικής και ανόργανης φάσης. Άρα τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, σε σχέση με τα μικροσύνθετα ή με τα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή. Συμπερασματικά διαφαίνεται ότι η συμβατότητα ανάμεσα στα δύο συστατικά αποτελεί μία ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρο.

Συγκεκριμένα τα ορυκτά αργίλου, καθότι συνήθως περιέχουν, ενυδατωμένα ιόντα K^+ ή Na^+ , στην αρχική τους κατάσταση είναι αναμίξιμα μόνο με υδρόφιλα πολυμερή, όπως για παράδειγμα το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO) και η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA). Με σκοπό να καταστούν συμβατά και με άλλες πολυμερικές μήτρες, πρέπει η αρχικά υδρόφιλη επιφάνεια τους να μετατραπεί σε οργανόφιλη, δηλαδή να υποστούν επιφανειακή τροποποίηση. Η επιφανειακή τροποποίηση γίνεται με αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής. Τα ενυδατωμένα ιόντα Na^+ ή K^+ , τα οποία βρίσκονται στο ενδιάμεσο διάστημα των στρωμάτων που αποτελούν τα αργιλικά ορυκτά, εναλλάσσονται με κατιονικά τασιενεργά όπως κατιόντα αλκυλαμμωνίου, $R-NH_3^+$, όπου το R είναι συνήθως μια μεγάλη αλειφατική αλυσίδα.

Ο ρόλος της ομάδας $R-NH_3^+$ στις τροποποιημένες ορυκτές αργίλους είναι η μείωση της ενέργειας της επιφάνειας του ανόργανου συστατικού, καθώς και η διόγκωση του ενδιάμεσου στρώματος, έτσι ώστε να διευκολύνεται η διείσδυση σε αυτό του πολυμερούς ή προπολυμερούς. Επίσης, οι ομάδες $R-NH_3^+$ μπορούν να παρέχουν 6 λειτουργικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να

αντιδράσουν με το πολυμερές ή να προκαλέσουν πολυμερισμό των μονομερών, έτσι ώστε να ενισχυθούν οι διεπιφανειακές δυνάμεις μεταξύ του ανόργανου συστατικού και του πολυμερούς.

Ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πυκνότητα της υποκατάστασης και το μήκος των αλκυλικών αλυσίδων, αυτές διατάσσονται είτε παράλληλα στα αργιλικά στρώματα, είτε διασπείρονται μακριά από αυτά, σχηματίζοντας μονές ή διπλές μοριακές στρώσεις, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2-18: a. μονοστρωματική, b. διστρωματική, c. μονοστρωματική παραφινικού τύπου, d).διστρωματική παραφινικού τύπου

Σημαντικό ρόλο στη δομή του τελικού νανοσυνθέτου παίζει ο τρόπος με τον οποίο διεξάγεται η διαδικασία της υποκατάστασης. Η εργαστηρική μέθοδος, η οποία είναι και η πλέον χρησιμοποιούμενη, περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά η υδρόφιλη άργιλος διαλύεται σε ζεστό νερό (80°C), το οργανικό κατιόν λαμβάνεται από διάλυση της σχετικής αλειφατικής αλυσίδας ενωμένη με ανιόντα χλωρίου ή βρωμίου.. Το διάλυμα αναμιγνύεται με το διαλυμα της αργύλου, μέχρι το σχηματισμό άσπρου ιζήματος, το οποίο συλλέγεται, εκπλένεται και ξηραίνεται. Με την διαδικασία της οργανικής τροποποίησης επιβαρύνεται το κόστος της αργύλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

Ορισμός: Επιβραδυντής καύσης χαρακτηρίζεται κάθε πρόσθετο, το οποίο καθυστερεί την έναρξη ή τη διάδοση της πυρκαγιάς

3.1 Εισαγωγή

Στις μέρες μας, η χρήση των επιβραδυντών καύσης κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική για την προστασία των ανθρώπων σε περίπτωση φωτιάς. Η χρήση τους εκτείνεται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από τον ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό έως τους σωλήνες, τα υφάσματα, τα πλαστικά και τα ξύλινα προϊόντα. Μάλιστα, λαμβάνοντας υπόψη τη συνεχή ανάπτυξη σε τομείς, όπως η ηλεκτρονική και οι επικοινωνίες (κινητά τηλέφωνα, palm tops κ.α) γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η χρήση και η παραγωγή των επιβραδυντών θα αυξάνεται όλο και με ταχύτερους ρυθμούς στο εξής.

Οι επιβραδυντές καύσης προσφέρουν ασφάλεια απέναντι στον κίνδυνο της πυρκαγιάς, καθώς επιδρώντας στα διάφορα στάδια της καύσης, είτε καθυστερούν, είτε στην καλύτερη περίπτωση αναστέλλουν την εκδήλωση και διάδοσή της.

Εν προθέτω, συντελούν τόσο στη μείωση της παραγωγής τοξικών αερίων, όσο και στην αύξηση του χρόνου διαφυγής από τη στιγμή της ανάφλεξης. Αναλογιζόμενοι ότι η πλειονότητα των θανάτων από πυρκαγιά προκαλούνται από την εισπνοή τοξικών αερίων, είναι σαφές ότι οι επιβραδυντές καύσης κυριολεκτικά σώζουν ζωές.

Βέβαια, τα τελευταία χρόνια, η έντονη ευαισθητοποίηση κοινού και κυβερνήσεων περί των οικολογικών θεμάτων έχει οδηγήσει στον περιορισμό ή ακόμα και στην απαγόρευση της χρήσης ορισμένων επιβραδυντών που για διάφορους λόγους επιβαρύνουν το οικοσύστημα. Πιο συγκεκριμένα, σήμερα σύμφωνα με τη νομοθεσία των κρατών της Ε.Ε. έχει απαγορευτεί η χρήση επιβραδυντών καύσης, οι οποίοι προκαλούν περιβαλλοντική μόλυνση, ενώ έχει κριθεί επιτακτική η αντικατάσταση 40 των παλιών ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, που περιέχουν υδράργυρο, κάδμιο, μόλυβδο, εξασθενές χρώμιο κ.α με νέες, οι οποίες να μην περιέχουν τα στοιχεία αυτά σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 0.1 % κ.β.

Κλασσικό παράδειγμα αποτελούν οι βρωμιωμένοι επιβραδυντές καύσης, οι οποίοι κατέχουν μέχρι σήμερα την πρώτη θέση στη συνολική παραγωγή των αντίστοιχων προσθέτων. Αυτό

οφείλεται κυρίως στα εξαιρετικά αποτελέσματα που επιδεικνύουν για τη χρήση για την οποία προορίζονται. Παρά ταύτα, μετά από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει προκύψει ότι όλοι οι αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης -όχι μόνο οι βρωμιωμένοι - είναι επικίνδυνοι, καθώς προκαλούν βίο-συσσώρευση και είναι τοξικοί για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα. Κατά συνέπεια, τα συγκεκριμένα αποτελέσματα έχουν οδηγήσει στην απαγόρευση της χρήσης των αλογονούχων επιβραδυντών καύσης σε εφαρμογές, όπως η ηλεκτρονική και τα υφάσματα.

Μάλιστα, σύμφωνα με την νομοθεσία της Ε.Ε , οι ηλεκτρικές συσκευές, που έχουν βρωμιωμένους επιβραδυντές καύσης, μπορούν να χρησιμοποιούνται μόνο υπό ορισμένες συνθήκες και κάτω από συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Το γεγονός αυτό έχει στρέψει την πανεπιστημιακή κοινότητα αλλά και τη βιομηχανία στη μελέτη για την εισαγωγή νέων επιβραδυντών καύσης, πιο φιλικών τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τον άνθρωπο. Βέβαια, η έρευνα βρίσκεται ακόμη σε πρωταρχικό στάδιο, με αποτέλεσμα να μην έχει καταστεί ακόμη σαφές το χρονικό διάστημα οπότε και θα πραγματοποιηθεί η πλήρης αντικατάσταση των αλογονούχων επιβραδυντών καύσης από νέους, αποτελεσματικότερους και οικολογικούς [33].

Βασικός στόχος αυτής της διπλωματικής, ήταν η προσπάθεια μελέτης και επεξήγησης του φαινομένου της εποβράδυνσης καύσης σε μίγματα PP και ABS και των νανοσύνθετων τους με τον επιβραδυντή καύσης οργανικά τροποποιημένης ορυκτής αργύλου του Μοντμοριλλονίτη Cloisite 30B, που παράγεται από την εταιρεία Southern Clay Products είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης.

3.2 Πλεονεκτήματα των επιβραδυντών καύσης

Οι πυρκαγιές εξακολουθούν να αποτελούν μια από τις σημαντικότερες αιτίες θανάτων, τραυματισμών και απώλειας περιουσιών σε παγκόσμια κλίμακα. Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής περισσότεροι από 5000 θάνατοι, που οφείλονται σε εκδήλωση πυρκαγιάς, λαβαίνουν χώρα ετησίως. Στην Ιαπωνία, έχει υπολογιστεί ότι ξεσπά κατά μέσο όρο μια πυρκαγιά ανά 8.3', γεγονός που αντιστοιχεί σε 173 φωτιές ημερησίως με απολογισμό 5 θανάτους και 19 τραυματισμούς η καθεμία. Μια έρευνα, που διεξήγαγε το Πανεπιστήμιο του Surrey, έδειξε ότι το 2000 η χρήση επιβραδυντών καύσης ως προσθέτων σε διάφορα προϊόντα έσωσε 500 ζωές από τη φωτιά.

Σήμερα ζούμε σε ένα κόσμο πλαστικών, τα οποία συσκευάζουν το φαγητό, εμφανίζονται στα έπιπλα, υπάρχουν στον ηλεκτρονικό και τον ηλεκτρικό εξοπλισμό των σπιτιών και γενικά σε όλες τις εκφάνσεις της καθημερινότητας. Επομένως, είναι αναγκαίο να υπάρξει και η ανάλογη μέριμνα σχετικά με την ασφάλεια απέναντι στον κίνδυνο ανάφλεξης των υλικών αυτών. Η χρήση των επιβραδυντών καύσης σήμερα είναι ιδιαίτερα εξαπλωμένη αποτελούν το δεύτερο σε σειρά πρόσθετο, που χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες των πλαστικών - και στις Η.Π.Α φθάνει στα 2.2 δις \$ σε εμπορική αξία .

Η πρόληψη έναντι της φωτιάς είναι πολύ σημαντική για τους ακόλουθους λόγους:

- Προστασία της ανθρώπινης ζωής,
- προστασία της περιουσίας και του περιβάλλοντος,
- πρόληψη έναντι της άμεσης μόλυνσης της ατμόσφαιρας και των υδάτινων αποδεκτών
- πρόληψη έναντι των άγνωστων και χρόνιων περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Η Ε.Ε έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η μείωση των θανάτων λόγω της φωτιάς την τελευταία 10ετία κατά 20% οφείλεται αποκλειστικά στη χρήση των επιβραδυντών καύσης, ενώ στις Η.Π.Α τα επεισόδια πυρκαγιάς έχουν μειωθεί κατά 73%.

Μια σύγκριση των πλαστικών με επιβραδυντές καύσης, σε σχέση με τα παρθένα 42 πλαστικά δείχνει τα ακόλουθα:

Ο χρόνος διαφυγής μετά την έναρξη της πυρκαγιάς αυξάνεται κατά 15 φορές,

εκλύεται το 1/4 της θερμότητας, προκαλούνται οι μισές καταστροφές,

παράγεται μόνο το 1/3 της ποσότητας τοξικών αερίων, ενώ

η παραγωγή καπνού είναι η ίδια ποσοτικά και για τις δύο κατηγορίες πλαστικών, ο ρυθμός έκλυσης είναι χαμηλότερος στα πλαστικά, που περιέχουν επιβραδυντές

3.3 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης .

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Σωματείο Επιβραδυντών Καύσης , οι επιβραδυντές καύσης είναι πρόσθετα, τα οποία δρουν ανασταλτικά σε οργανικά υλικά, όπως τα πλαστικά, τα υφάσματα και τα ξύλινα υλικά. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την παραγωγική διαδικασία ως μια χημική τροποποίηση των πλαστικών υλικών. Ουσιαστικά, δηλαδή, παράγονται σύνθετα, με τους επιβραδυντές καύσης να συνυπάρχουν με το υλικό ή να καλύπτουν την επιφάνειά του και να σχηματίζουν έτσι ένα φράγμα έναντι της εξάπλωσης της φλόγας στη μάζα του υλικού.

Οι βασικές κατηγορίες επιβραδυντών παρατίθενται ακολούθως:

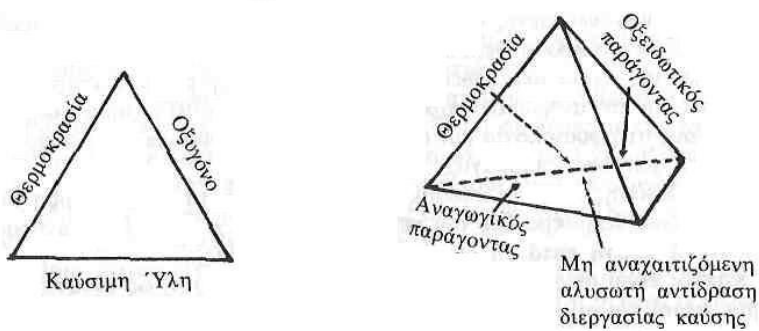
Οργανικά φωσφορικά σύνθετα (τριφαινυλοφωσφίδιο και άλλα που συνδυάζονται με αλογονούχα σύνθετα)

Ανόργανα σύνθετα (τριϋδροξείδιο του αλουμινίου, τριοξείδιο του αντιμονίου, πολυφωσφίδιο του αμμωνίου)

Αλογονούχα οργανικά σύνθετα (βρωμιωμένα και χλωριωμένα σύνθετα, αυτά περιλαμβάνουν χλωριωμένες παραφίνες, τετραβρωμοδισφαινόλη-Α, δεκαβρωμοδισφαινυλαιθέρα)

Σύνθετα νιτρικής βάσης (μελαμίνες).

Ο τύπος του επιβραδυντή καύσης, που θα επιλεγεί εξαρτάται από διάφορα κριτήρια, όπως η συμβατότητα με το υλικό, ο τρόπος δράσης, η ασφάλεια, ο χρόνος προστασίας και φυσικά το κόστος. Πρέπει επίσης να μην αλλοιώνει δραματικά τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς, να πληροί τους κανόνες υγιεινής κατά την παραγωγική διαδικασία του στη βιομηχανία και τέλος να είναι αποτελεσματικός για την προστασία από την πυρκαγιά. Όλα αυτά τα χρόνια, λοιπόν, οι βρωμιωμένοι επιβραδυντές καύσης είναι προτιμότεροι στην παγκόσμια αγορά, λόγω του μειωμένου κόστους τους, σε συνδυασμό με την αποτελεσματικότερη δράση τους παρά τα περιβαλλοντικά προβλήματα που δημιουργούν.



Σχήμα 3-1: Το τρίγωνο της φωτιάς

3.4 Μηχανισμός Καύσης των Πολυμερών

Λόγω της χημικής τους δομής, τα πολυμερή είναι ιδιαίτερος εύφλεκτα, καθώς αποτελούνται κυρίως από άνθρακα και υδρογόνο.

Η αντίδραση της καύσης απαιτεί, εκτός από τη θερμότητα, άλλα δύο συστατικά: ένα ή περισσότερα εύφλεκτα υλικά (αναγωγικά μέσα) και ένα οξειδωτικό μέσο. Το οξειδωτικό μέσο είναι κυρίως το οξυγόνο του αέρα. Η όλη διαδικασία ξεκινά συνήθως με την αύξηση της θερμοκρασίας του πολυμερούς (εξαιτίας μιας πηγής θερμότητας) σε βαθμό που επέρχεται η σχάση αλυσίδων του. Σαν αποτέλεσμα, τα «θραύσματα» των μορίων του πολυμερούς διαχέονται στον αέρα και σχηματίζουν με το οξυγόνο ένα εύφλεκτό αέριο μείγμα. Αυτό το μείγμα αναφλέγεται αυθόρμητα, όταν η θερμοκρασία υπερβεί τη θερμοκρασία αυτοανάφλεξης. Εναλλακτικά, το καύσιμο μπορεί να αναφλεχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία (θερμοκρασία ανάφλεξης), αντιδρώντας με μια εξωτερική πηγή έντονης ενέργειας (π.χ. φλόγα, σπίθα).

Η διαδικασία της καύσης είναι πολύπλοκη και εμπεριέχει αρκετές αντιδράσεις και φαινόμενα μεταφοράς στη στερεά και στην αέρια φάση. Η θέρμανση μπορεί να προκληθεί από συμβολή μιας εξωτερική πηγής θερμότητας (ακτινοβολία, επαγωγή), από μια χημική διαδικασία που διεξάγεται μέσα στο υλικό (ζύμωση, οξείδωση) ή από τον εξώθερμο χαρακτήρα της αντίδρασης καύσης που ξεκίνησε. Στα πολυμερή, το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την έναρξη της καύσης διαφέρει ανάλογα με τα φυσικά χαρακτηριστικά του υλικού.

Η θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς (δηλαδή η σχάση του ομοιοπολικού δεσμού) είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο, το οποίο απαιτεί την προσφορά ενέργειας. Η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα, πρέπει να είναι υψηλότερη από την ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των ατόμων (200 - 400 kJ/mol για τα περισσότερα C-C πολυμερή). Ο μηχανισμός αποσύνθεσης βασίζεται στους ασθενέστερους δεσμούς και στην παρουσία ή απουσία του οξυγόνου στην στερεά ή αέρια φάση. Γενικότερα η θερμική αποικοδόμηση είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού επιδράσεων της θερμότητας και του οξυγόνου.

Η μη οξειδωτική θερμική αποικοδόμηση είναι αποτέλεσμα της σχάσης των ανθρακικών αλυσίδων υπό την επίδραση της θερμότητας (πυρόλυση). Η σχάση των αλυσίδων συνεπάγεται τον αποπολυμερισμό του υλικού και εξαρτάται από μια ποικιλία παραγόντων:

Ο χρόνος ζωής του κύκλου καύσης εξαρτάται από την ποσότητα της παραγομένης θερμότητας. Όταν το ποσό της θερμότητας φτάσει ένα συγκεκριμένο όριο, νέες αντιδράσεις αποσύνθεσης προκαλούνται στην στερεά φάση, με αποτέλεσμα :

την παραγωγή περαιτέρω καυσίμου.

την παρουσία ατόμων οξυγόνου,

τα υπολείμματα από παλαιότερες οξειδώσεις (τα οποία δρουν καταλυτικά),

τα ελαττώματα στην δομή των αλυσίδων και

την παρουσία ασθενών δεσμών κατά το μήκος τους (ιδιαίτερα προς τα άκρα).

Η σχάση των αλυσίδων μπορεί να συνεχιστεί με δύο τρόπους :

Με τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών ($R1-CH_2-CH_2-R2 \rightleftharpoons R1-CH_2\cdot + \cdot CH_2R2$), όπου σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση δεν σταματά σε αυτό το στάδιο, γιατί αυτές οι ρίζες ξεκινούν μια σειρά διαδοχικών αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε οξειδωτικές ή μη συνθήκες.

- Με την μετανάστευση ατόμων υδρογόνου και τον σχηματισμό δύο σταθερών μορίων, ένα εκ των οποίων έχει ένα ενεργό διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα ($R1-CH_2-CH_2-CH_2-R2 \rightleftharpoons R1-CH=CH_2 + CH_3-R2$).

Σε οξειδωτικές συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, το πολυμερές αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα και παράγει μια ποικιλία προϊόντων χαμηλού μοριακού βάρους: καρβοξυλικά οξέα, αλκόολες, κετόνες, αλδεύδες κ.τ.λ .. Αυτή η διάσπαση, ιδίως στις πολυολεφίνες, απελευθερώνει ενεργά

είδη, όπως οι ρίζες $H\cdot$ και $OH\cdot$. Η οξειδωση μπορεί να οδηγήσει σε διακλαδώσεις - διασταυρώσεις (crosslinking, branching) των αλυσίδων, μέσω αντιδράσεων ανασυνδυασμού των μακρομοριακών ριζών. Πέρα αυτών, η σχάση των δεσμών παραμένει η κύρια αντίδραση.

Η ταχύτητα της αποσύνθεσης ελέγχεται από την αντίδραση αφαίρεσης των ατόμων του υδρογόνου από την αλυσίδα του πολυμερούς. Οπότε, η οξειδωτική σταθερότητα του πολυμερούς εξαρτάται από την ενέργεια του δεσμού C-H.

3.5 Μηχανισμός των επιβραδυντών καύσης

Μία ένωση για να λειτουργήσει ως επιβραδυντής καύσης, πρέπει με κάποιο τρόπο να διακόπτει τον κύκλο καύσης. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί με τους οποίους μια ουσία τροποποιεί την ευφλεκτότητα ενός υλικού. Μάλιστα, μερικοί επιβραδυντές καύσης εμφανίζουν παραπάνω από έναν μηχανισμό δράσης.

Για παράδειγμα, τα υδροξείδια μετάλλων όπως το $Al(OH)_3$, αποσυντίθενται ενδοθερμικά (μείωση της θερμοκρασίας) παράγοντας νερό, το οποίο στη συνέχεια εξατμίζεται, αραιώνοντας το οξυγόνο και τα καύσιμα αέρια προϊόντα της αποικοδόμησης του πολυμερούς.

Για την αναγνώριση και την επιλογή του σωστού επιβραδυντή καύσης, ανάλογα με τις απαιτήσεις της κάθε περίπτωσης, είναι απαραίτητη η βασική κατανόηση των διαφορετικών τρόπων, σύμφωνα με τους οποίους λειτουργούν οι επιβραδυντές καύσης. Πολλά εναλλακτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά το κόστος είναι ο βασικός παράγοντας που υπαγορεύει την τελική επιλογή. Οι επιβραδυντές καύσης ενεργούν στην αέρια ή στη στερεά φάση μέσω ενός χημικού και/ή φυσικού μηχανισμού.

Η λειτουργία τους βασίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με τουλάχιστον ένα από τα παρακάτω συστατικά μιας φωτιάς:

- Την αναφλέξιμη ύλη (καύσιμο).
- Τη θερμότητα, η οποία προέρχεται είτε από την ίδια την καύση, είτε από το γύρω περιβάλλον.
- Το οξειδωτικό αέριο, κυρίως το οξυγόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.

4.1 Πρώτες ύλες

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

ABS (Acrylonitrile-Butadiene-Styrene)

Το ABS που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/PP έχει την εμπορική ονομασία Terluran GP-35 και παράγεται από την εταιρεία BASF. Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως δίνονται από την BASF, παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας).

Πίνακας 4-1: Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS Terluran GP-35

Ιδιότητες του προϊόντος στους 23^o C	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
Πυκνότητα	ISO 1183	kg/m ³	1040
Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)	ISO 1133	g/10min	34
Tensile modulus	ISO 527-1/-2	MPa	2300
Yield stress, 50mm/min	ISO 527-1/-2	MPa	44
Yield strain, 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	2,4
Nominal strain at break, 50mm/min	ISO 527-1/-2	%	12
Charpy impact strength (23o C)	ISO 179/1eU	kJ/m ²	125
Izod notched impact strength (23o C)	ISO 180/A	kJ/m ²	22

PP (Polypropylene)

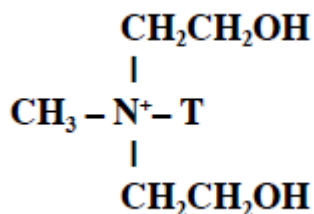
Το PP που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/PP έχει την εμπορική ονομασία Ecolen® HZ40P και είναι της εταιρείας Ελληνικά Πετρέλαια.

Cloisite 30B

Η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος με την ονομασία Cloisite 30B, που παράγεται από την εταιρεία Southern Clay Products είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης που έχει υποστεί οργανική τροποποίηση. Με την τροποποίηση αυτή προστίθεται σε αυτόν ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου . Μερικές από τις ιδιότητες, όπως τις δίνει η εταιρία παραγωγής, για το Cloisite 30B δίνονται στον παρακάτω πίνακα .

Πίνακας 4-2: Ιδιότητες του Cloisite 30B

Οργανική τροποποίηση	Συγκέντρωση τροποποίησης	% υγρασία	% απώλεια βάρους στην ανάφλεξη	Μέγεθος ξηρών μορίων			Πυκνότητα		
				10% μικρότερο από:	50% μικρότερο από:	90% μικρότερο από:	Ακατέργαστο σώμα, lbs/ft ³ :	Συμπιεσμένο σώμα, lbs/ft ³ :	Ποκνότητα g/cc
MT ₂ EtOT	90 meq/100gr clay	< 2 %	23,5 %	2μm	6μm	13μm	14,25	22,71	1,98



Σχήμα 4-1: Μοριακή δομή της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B. T είναι αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

4.2 Πειραματικές διατάξεις

4.2.1 Δικόχλιο σύστημα εκβολής

Η εκβολή είναι μια διαδικασία μορφοποίησης των θερμοπλαστικών πολυμερών, η οποία χρησιμοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, από τις βιομηχανίες μέχρι τις εργαστηριακές εφαρμογές για την ανάπτυξη της τεχνολογίας και της τεχνογνωσίας. Για βιομηχανικές εφαρμογές μορφοποίησης συνήθως χρησιμοποιούνται συστήματα μονού κοχλία, διότι δεν απαιτούνται υψηλές ικανότητες ανάμιξης. Ενώ για εφαρμογές όπου απαιτείται η ανάμιξη δύο ή περισσότερων συστατικών, χρησιμοποιείται σύστημα δικόχλιου εκβολέα. Σε ένα τέτοιο σύστημα έγινε η παραγωγή όλων των δοκιμών για την παρούσα εργασία(Εικόνα 4-2).

Πιο συγκεκριμένα το σύστημα του εργαστηρίου ήταν δικόχλιο, μοντέλο Haake PTW 16, όπου οι παράλληλοι κοχλίες του περιστρέφονται μέσα σε ειδικό κύλινδρο. Τα χαρακτηριστικά των κοχλίων είναι ότι περιστρέφονται ομόστροφα, είναι τμηματικοί (διαφορετική κλίση και πλάτος ανά βήμα) και τέλος είναι συμπλεκόμενοι (δηλ. οι σπείρες του ενός εισέρχονται στις σπείρες του άλλου).

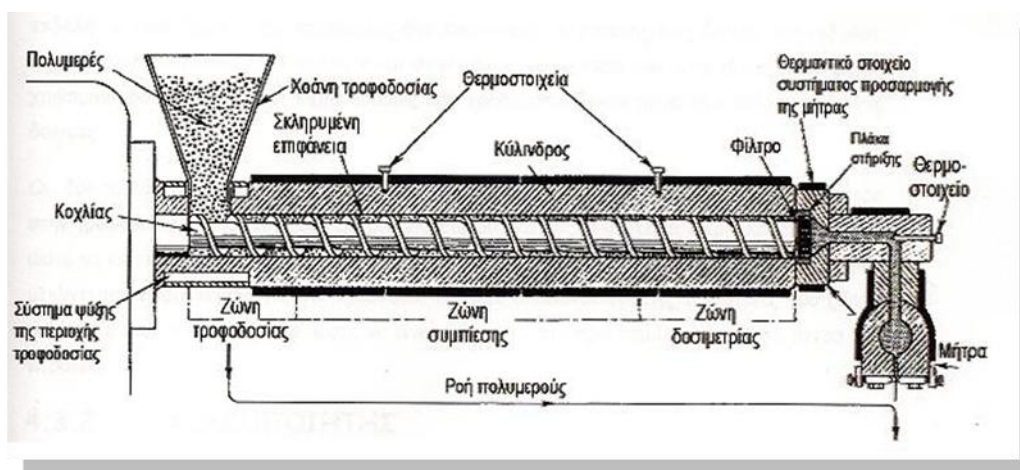


Εικόνα 4-2: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κοχλίων του εκβολέα είναι: μήκος $L=400\text{mm}$, διάμετρος $D=16\text{mm}$ και ο λόγος μήκος/διάμετρο είναι $L/D=25$. Οι στροφές ανά λεπτό που γυρνάνε οι

κοχλίες ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Στα πειράματα μας χρησιμοποιήθηκαν οι 30, 100 και 200 στροφές/λεπτό (rpm). Οι τιμές αυτές και βιβλιογραφικά αποτελούν τις περιοχές χαμηλών, μεσαίων και υψηλών διαμηθικών τάσεων που αναπτύσσονται μέσα στον κοχλία.

Στην επόμενο σχήμα(Σχήμα 4-2) εμφανίζεται το σχεδιάγραμμα ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής. Φαίνεται η πορεία του υλικού (στην εργασία αυτή είναι μίγμα πολυμερών) που ξεκινά από τον τροφοδοτή, στον οποίο και μπαίνει υπό την μορφή κόκκων και στην συνέχεια εισέρχεται στη ζώνη τροφοδοσίας όπου ξεκινά η θέρμανση του πολυμερικού μίγματος, έπειτα περνά από την ζώνη συμπίεσης λοιπου πραγματοποιείται η τήξη του πολυμερούς με την παροχή θερμότητας από τα θερμοστοιχεία και λόγω της διάτμησης που προκαλείται από την κίνηση των κοχλίων και τέλος μεταφέρεται στην ζώνη δοσιμετρίας όπου πραγματοποιείται η ομογενοποίηση του υλικού και από την οποία και καταλήγει στην μήτρα μορφοποίησης.



Σχήμα 4-2: Σχηματική απεικόνιση της τομής του συστήματος εκβολής.

Σημαντικός παράγοντας στην διαδικασία της εκβολής είναι το θερμοκρασιακό προφίλ των ζωνών του εκβολέα. Όπως φαίνεται και στο σχήμα ο κύλινδρος χωρίζεται σε 5 θερμοκρασιακές ζώνες, στις οποίες αποθηκεύονται οι επιθυμητές θερμοκρασίες. Κατά την διάρκεια όλων των διαδικασιών εκβολής χρησιμοποιήθηκαν σταθερές θερμοκρασίες, οι οποίες είναι σχετικά χαμηλές έτσι ώστε να μην υποβαθμίζεται το πολυμερές.

Οι συνθήκες εκβολής για όλες τις αναλογίες μιγμάτων, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4-3: Συνθήκες εκβολής για όλες τις αναλογίες των μιγμάτων

ABS/PP (w/w)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοιλία (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή ή κενού	Χρήση λουτρού
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η					
0/100	180	180	185	185	190	190	200	NAI	75	NAI	NAI
30/70	190	190	195	195	200	200	200	NAI	75	NAI	NAI
50/50	190	190	195	195	200	200	200	NAI	75	NAI	OXI
70/30	190	190	195	195	200	200	200	NAI	75	NAI	OXI
100/0	210	200	200	195	195	190	200	NAI	60	NAI	OXI
2 phr Cloisite 30B											
0/100	180	180	185	185	190	190	200	OXI	-	NAI	NAI
30/70	190	190	195	195	200	200	200	OXI	-	NAI	NAI
50/50	190	190	195	195	200	200	200	OXI	-	NAI	OXI
70/30	190	190	195	195	200	200	200	OXI	-	NAI	OXI
100/0	190	195	195	200	200	205	200	NAI	60	NAI	OXI

4.2.2 Κοκκοποιητής

Το υλικό από τον εκβολέα βγαίνει στην μορφή μακαρονιού. Αυτή η μορφή δεν είναι εύχρηστη για την περεταίρω μορφοποίηση – επεξεργασία του υλικού (π.χ.: έγχυση). Συνεπώς πρέπει το υλικό να ξανακοπεί σε κόκκους, όπως η αρχική του μορφή. Αυτό επιτυγχάνεται με το σύστημα κοκκοποίησης, το οποίο απεικονίζεται στην Εικόνα . και προμηθευτής του είναι η εταιρία Brabender Co. Αυτό το μηχάνημα αποτελείται από ένα περιστροφικό κύλινδρο πάνω στον οποίο είναι προσαρτημένα μαχαίρια που κόβουν το υλικό. Το κομμένο υλικό έχει την μορφή μικρών κόκκων (granules) και μετά τη συλλογή του μπορεί να ανατροφοδοτηθεί σε διαδικασίες μόρφωσης. Η μέγιστη ταχύτητα με την οποία μπορεί να περιστρέφεται ο κύλινδρος κοπής είναι 15m/min.



Εικόνα 4-2. Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co.

4.2.3 Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI)

Η διαδικασία της μέτρησης του δείκτη ροής τήγματος (Melt Flow Index) είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται στα πολυμερή για τον προσδιορισμό του ρυθμού της ροής τους.

Για την μέτρηση του δείκτη MFI το πολυμερές τοποθετείται σε ένα θερμαινόμενο κυλινδρικό δοχείο, όπου και τήκεται. Σε αυτό τοποθετείται ένα έμβολο (άνω πλευρά) και στην άλλη υπάρχει μια διατομή μέσα από την οποία θα γίνει η εκβολή του τήγματος. Το έμβολο πιέζει με σταθερό βάρος το τήγμα, το οποίο αρχίζει να ρέει από την μήτρα. Η μήτρα έχει προκαθορισμένο μήκος

και διάμετρο. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα κόβεται το υλικό που εκβάλλεται και μετράται το βάρος του. Από τον μέσο όρο των βαρών που μετρήθηκαν, υπολογίζεται ο δείκτης ροής τήγματος εκφραζόμενος σε g/10min.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν το μοντέλο 4004 KAYENEES της εταιρίας DYNISCO CO. Το πρότυπο που ακολουθήθηκε για τις μετρήσεις ήταν το ASTM 1238.



Εικόνα 4-3: Συσκευή μέτρησης δείκτη ροής τήγματος.

4.2.4 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά θερμοοξειδωτικής αποδόμησης των δειγμάτων που εξετάζονται. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική TGA το δείγμα θερμαίνεται και παράλληλα μετράται το βάρος του κατά την διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του

δοκιμίου γίνεται κυρίως υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης και το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή).

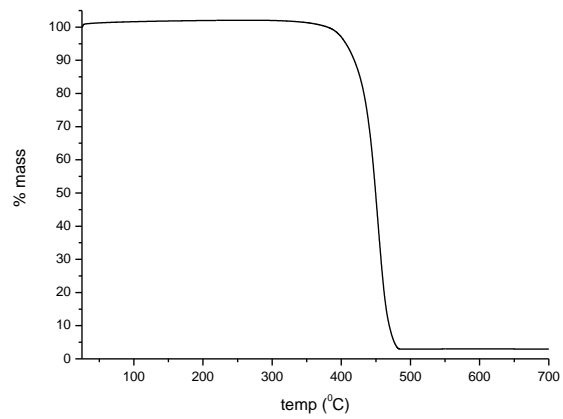
Η συσκευή αποτελείται από έναν φούρνο, μέσα στον οποίο υπάρχει ένας ζυγός ακριβείας. Τα δείγματα μπαίνουν μέσα σε πυρίμαχα κεραμικά δοχεία, τα οποία στην συνέχεια τοποθετούνται μέσα στον ζυγό του φούρνου. Έπειτα ξεκινάει η θέρμανση του φούρνου και η συνεχής μέτρηση του βάρους του δοκιμίου.

Το αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης είναι μία καμπύλη της % απώλειας βάρους σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του δείγματος.

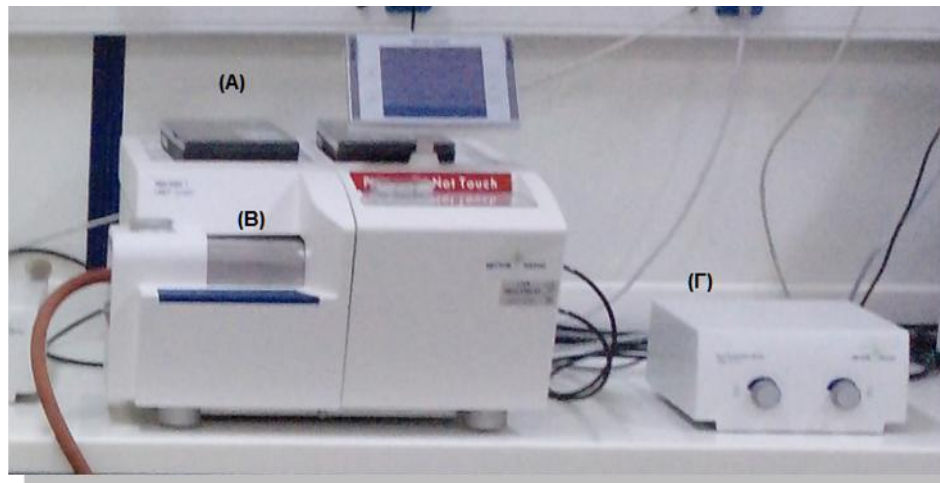
Η μέτρηση TGA είναι ευρέως εφαρμόσιμη σε δείγματα πολυμερών για τον προσδιορισμό του βαθμού αποικοδόμησης τους συναρτήσει της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται σε αυτά.

Στις μετρήσεις των δειγμάτων μετρήθηκε το βάρος του δείγματος και τοποθετήθηκε σε ειδικό κεραμικό δοχείο (pan). Το δοχείο στην συνέχεια μπήκε μέσα στο φούρνο της συσκευής και ξεκίνησε η διαδικασία της μέτρησης. Η μέθοδος ξεκινάει από τη θερμοκρασία των 250C και φτάνει στους 8000C με ρυθμό θέρμανσης 100C/min και παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αζώτου με παροχή 10ml/min. Τα δείγματα είχαν μάζα 8-10mg.

Η συσκευή TGA που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των δειγμάτων ήταν της εταιρίας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARe System).



Σχήμα 4-3: Τυπικό διάγραμμα TGA για μίγμα πολυμερών από πολυολεφίνες.



Εικόνα 4-4: Σύστημα TGA που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο. Α) Κεντρική μονάδα, Β) φούρνος, Γ) ρυθμιστής αερίων.

4.2.5 Υπολογισμός δείκτη ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου (LOI)

Αρχικά, πριν από την μέτρηση του Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου πραγματοποιήθηκε ξύρανση του υλικού για την απομάκρυνση της υγρασίας.

Η ξύρανση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ποιοτικού ελέγχου στο εργοστάσιο παραγωγής ελαστικών και πλαστικών μιγμάτων της Ελληνικά Καλώδια Α.Ε.

Οι συνθήκες όπου πραγματοποιήθηκε η ξύρανση είναι:

Διάρκεια: 4 ώρες

Θερμοκρασία: 90 0 C

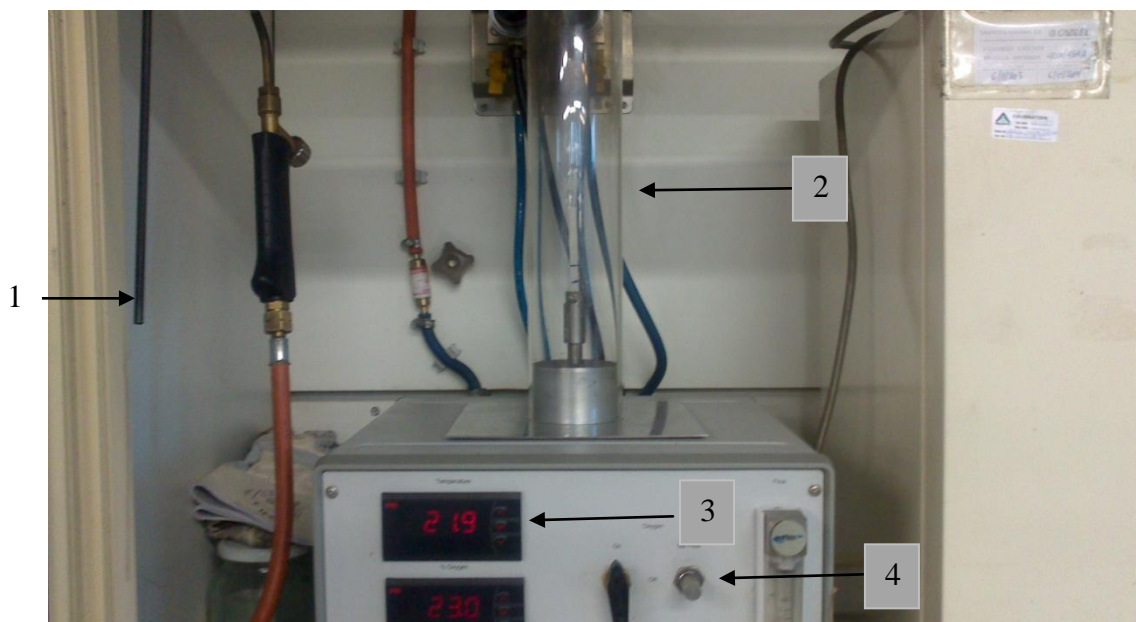
Πίεση: υπό κενό(600mbar)

Ο φούρνος είναι κατασκευασμένος από την εταιρία BINDER .



Εικόνα 4-5: Φούρνος ξύρανσης –BINDER VD23

Οι δοκιμές για τον υπολογισμό του Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου έγιναν με τη χρήση της συσκευής που παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα. Για λόγους εχεμύθειας δεν μπορεί να αναφερθεί ο τύπος και ο κατασκευαστής.



Εικόνα 4-6: Συσκευή μέτρησης Ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου.

Διάρκεια εκάστοτε δοκιμής : 3 λεπτά

Παροχή φλόγας.

Γυάλινος σωλήνας τύπου PYREX όπου πραγματοποιείται η καύση.

Ένδειξη ποσοστό οξυγόνου κατα την καύση.

Ρυθμιστής παροχής οξυγόνου.

Τα πειράματα έγιναν βάση του προτύπου ASTM D7348.

Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται παρακάτω:

1. Τοποθετείται νέα Silica στη θήκη υποδοχής του οργάνου.
2. Εφαρμόζεται το προς μέτρηση δείγμα μήκους 75μm και πλάτους 6,5 +/- 0,5mm και πάχους 2+/-0,5 mm.
3. Ανοίγεται η παροχή των φιαλών οξυγόνου και αζώτου που βρίσκονται σε ειδική ντουλάπα έξω από το εργαστήριο.

4. Ανοίγεται η βάνα παροχής αζώτου που βρίσκεται στην πλάτη του απαγωγού(η ένδειξη δεν πρέπει να ξεπεράσει τα 2,5 bar)
5. Ανοίγεται η βάνα παροχής οξυγόνου που βρίσκεται στην πλάτη του απαγωγού(η ένδειξη δεν πρέπει να ξεπερνάει τα 2,5 bar)
6. Ενεργοποιείται το όργανο πατώντας το κόκκινο κουμπί 'ON'.
7. Αρχικά, ενεργοποιείται μόνο ο διακόπτης παροχής αζώτου στο όργανο.
ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η ένδειξη στον controller θα πρέπει να είναι μηδέν.
8. Στη συνέχεια ενεργοποιείται μόνο ο διακόπτης παροχής οξυγόνου στο όργανο.
ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η ένδειξη στον controller θα πρέπει να είναι 100.
9. Ενεργοποιούνται οι διακόπτες παροχής αζώτου και οξυγόνου στο όργανο και ρυθμίζω το ποσοστό του οξυγόνου.
ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Η ένδειξη του ροόμετρου θα πρέπει να δείχνει την τιμή 10,6 L/ min.
10. Αναμονή για σταθεροποίηση της ένδειξης του ποσοστού οξυγόνου.
11. Ενεργοποιείται η παροχή της φλόγας.
12. Τοποθετείται η φλόγα στο πάνω μέρος του δείγματος μέχρι να ξεκινήσει η καύση του δείγματος, αφαιρείται η φλόγα και ξεκινάει η χρονομέτρηση.
13. Μετά την ολοκλήρωση της καύσης, καταγράφεται το χρονικό διάστημα που απαιτήθηκε για την καύση 50mm του δείγματος.
14. Καθαρίζεται η περιοχή του δοκιμίου ώστε να τοποθετηθεί το επόμενο και αναμένουμε να κρυσώσει ο PYREX αγωγός σε περίπτωση που έχει θερμομανθεί.

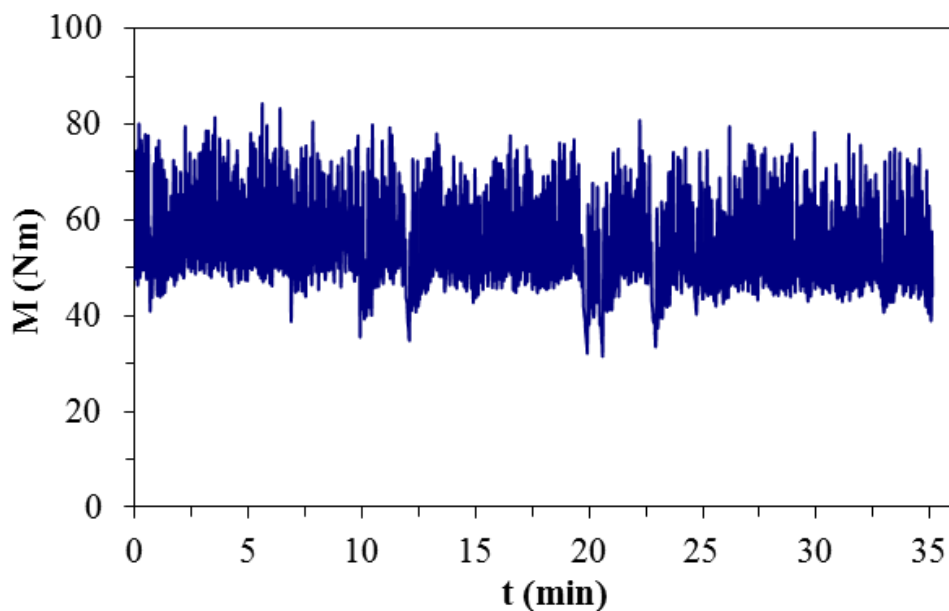
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Μελέτη εκβολής μέσω διαγραμμάτων ροπών στρέψης και πίεσης

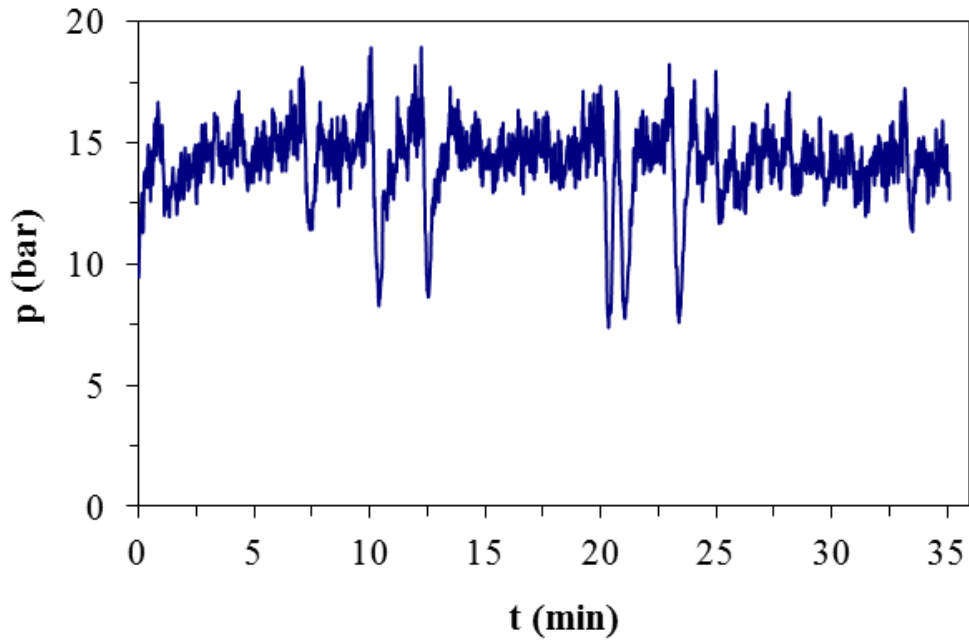
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροπών στρέψης των κοχλιών και πίεσης στη μήτρα για τα μίγματα ABS, PP, ABS/PP-CL30B.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης των κοχλιών και της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου της διαδικασίας εκβολής.

- **ABS:**

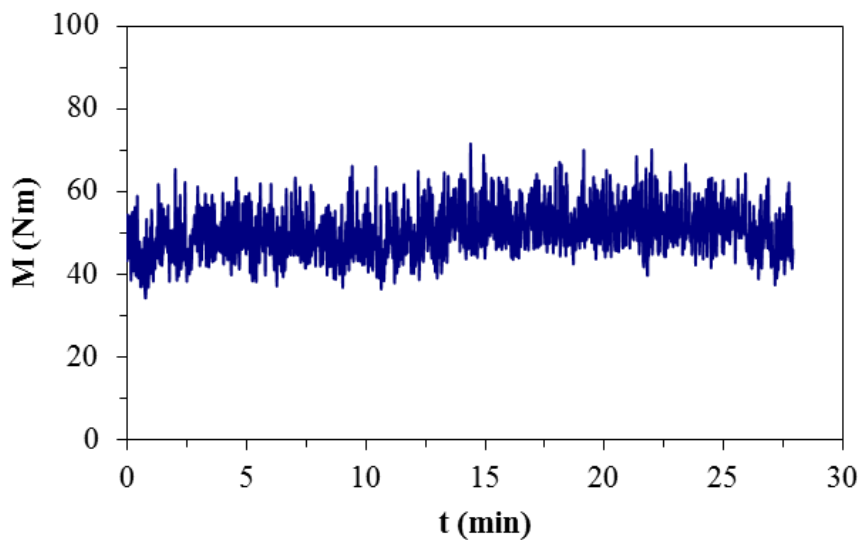


Σχήμα 5-1 : Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το ABS.

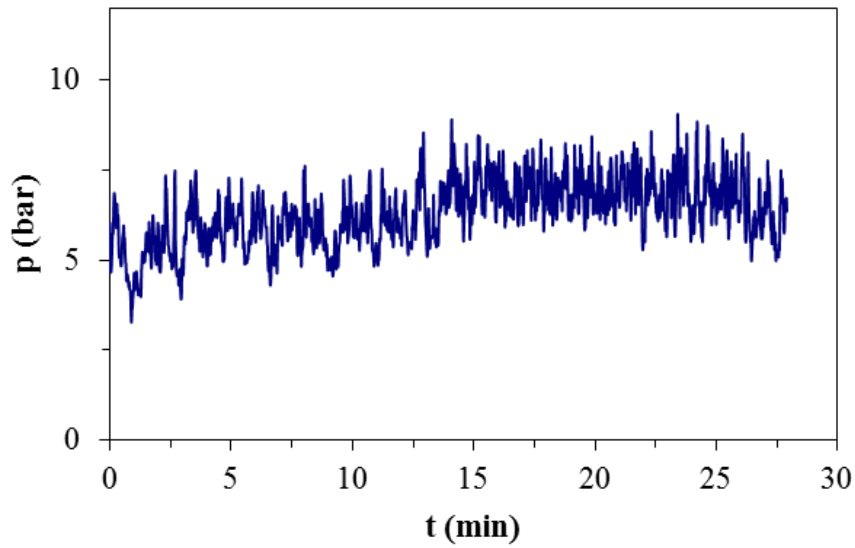


Σχήμα 5-2: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ABS.

- 50/50 w/w ABS/PP:

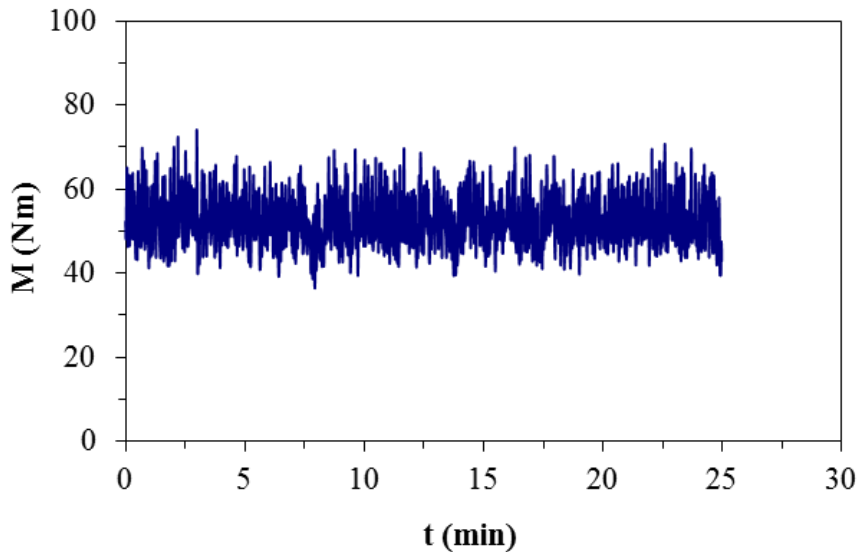


Σχήμα 5-3: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 50/50 ABS/PP.

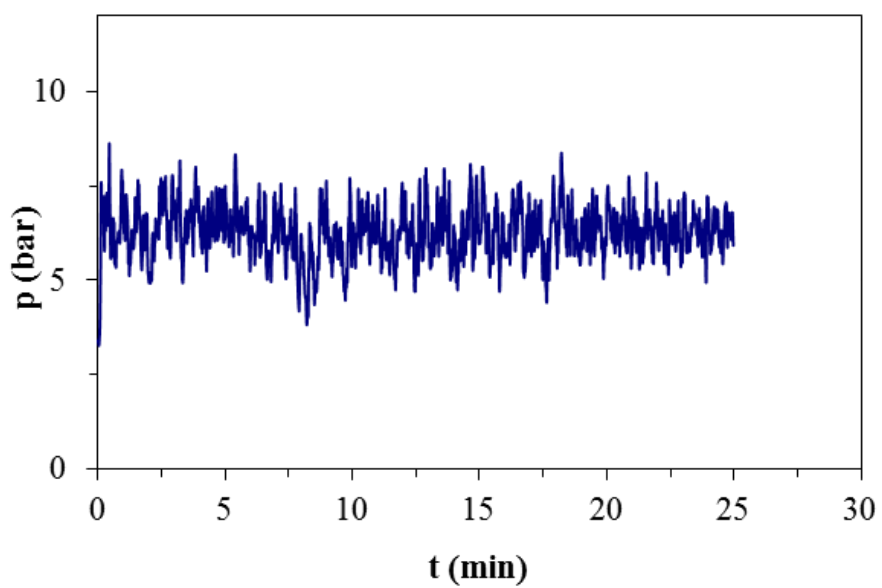


Σχήμα 5-4: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 50/50 ABS/PP.

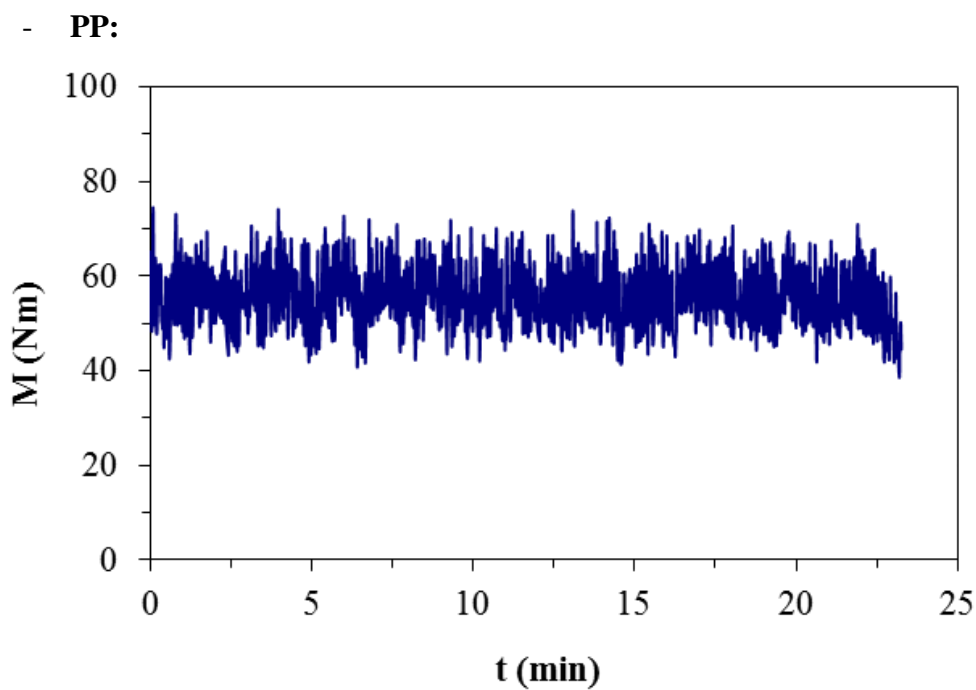
- **30/70 w/w ABS/PP:**



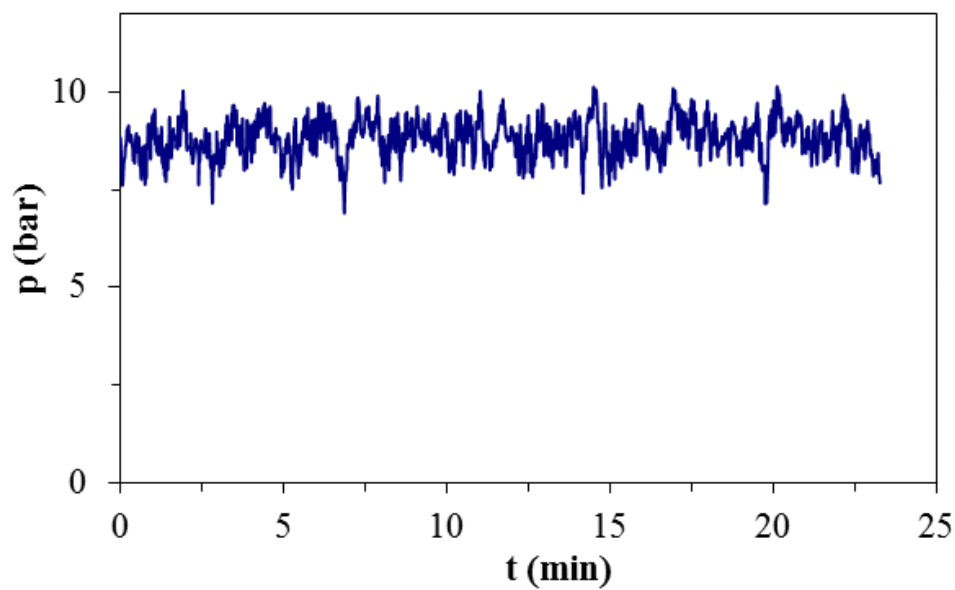
Σχήμα 5-5: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 30/70 ABS/PP.



Σχήμα 5-6: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 30/70 ABS/PP.

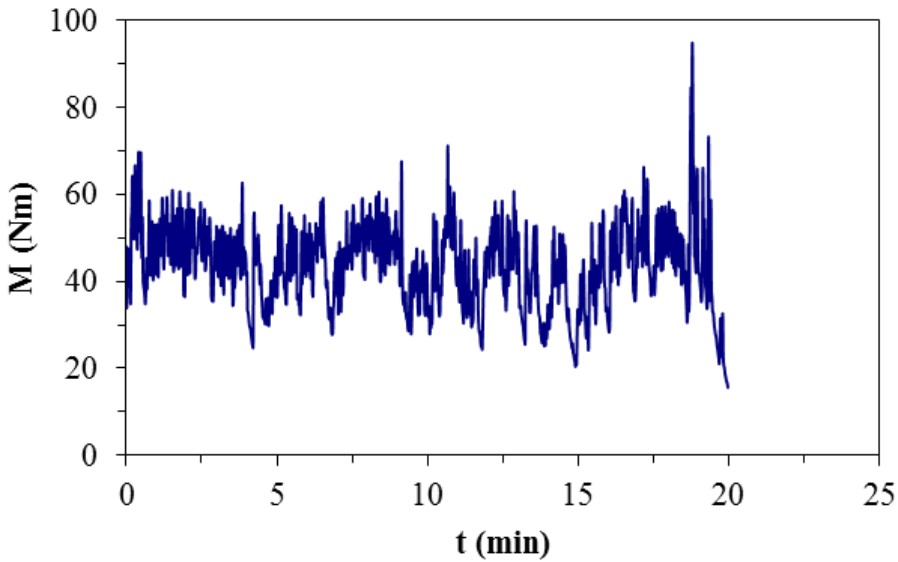


Σχήμα 5-7: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το PP.

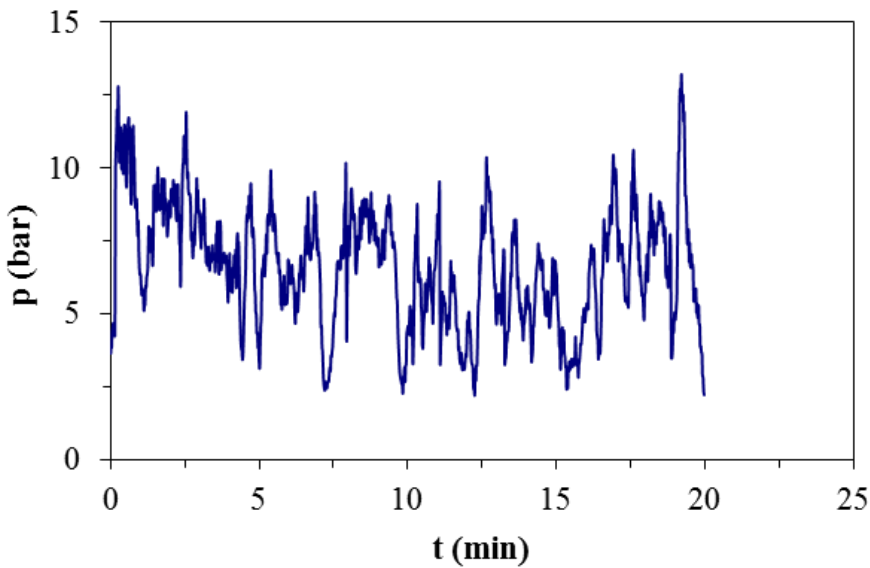


Σχήμα 5-8 : Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το PP.

- **ABS- 2 phr CI30B:**

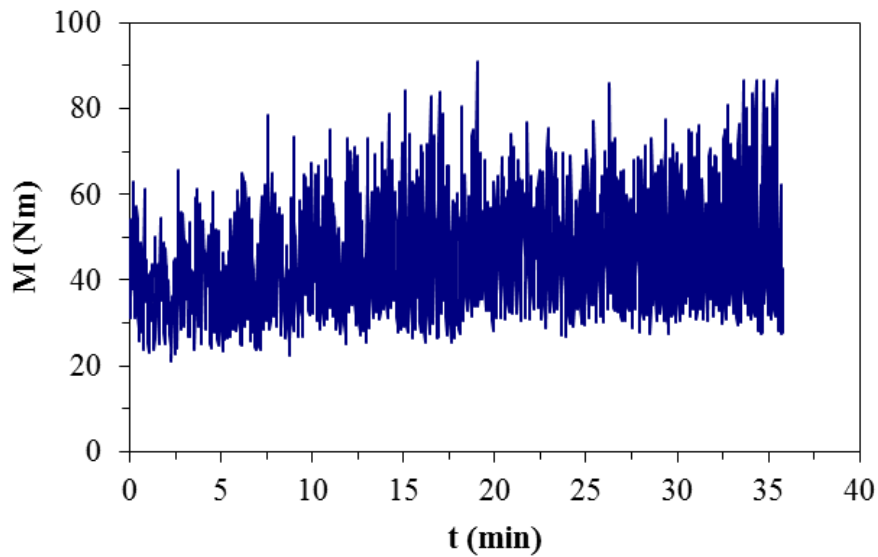


Σχήμα 5-9: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 2 phr Cloisite 30B/ABS.

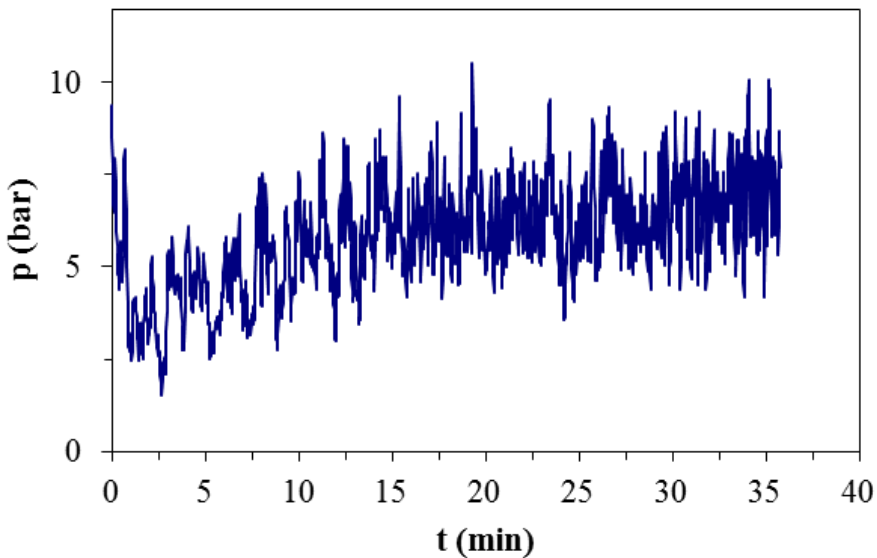


Σχήμα 5-10: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 2 phr Cloisite 30B/ABS.

- **50/50 w/w ABS/PP -2 phr CI30B:**

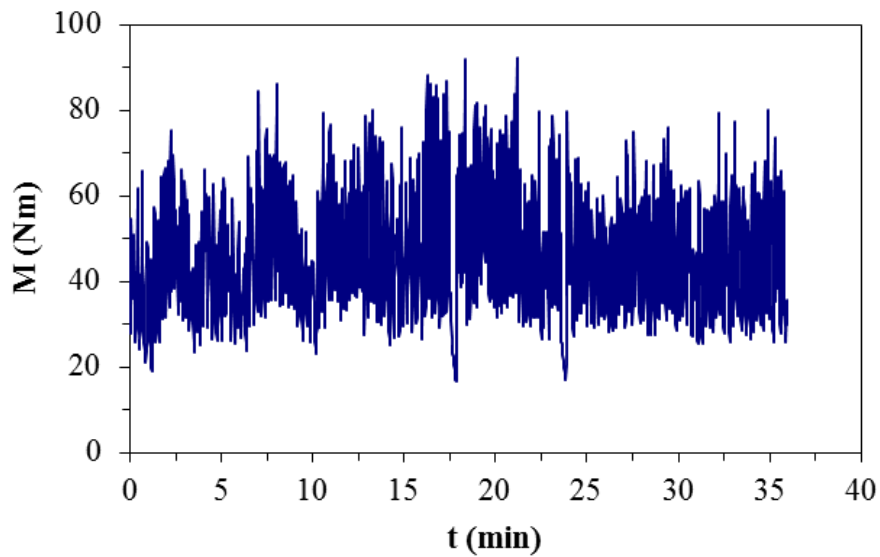


Σχήμα 5-11: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το νανοσύνθετο 2 phr Cloisite 30B/50/50 ABS/ PP.

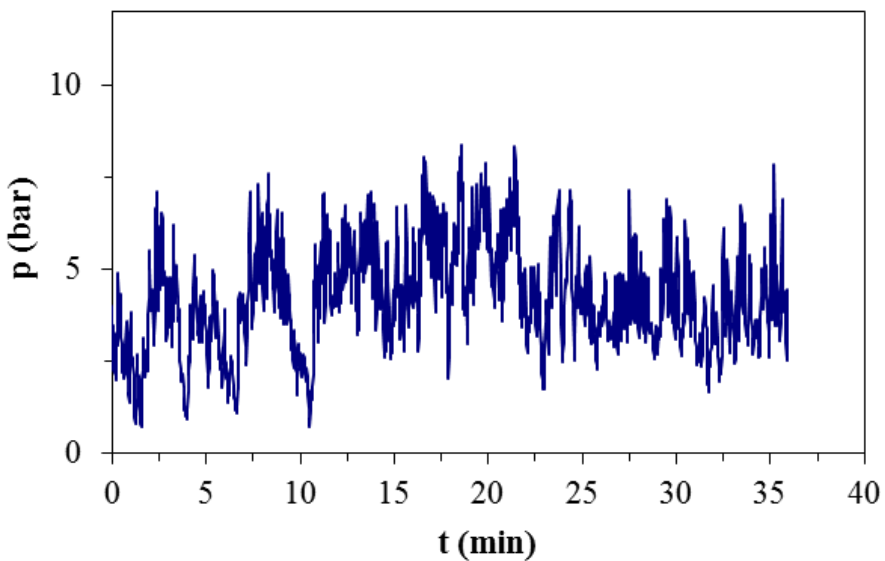


Σχήμα 5-12: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το νανοσύνθετο 50/50 ABS/ PP - 2 phr Cloisite 30B.

- **30/70 w/w ABS/PP - 2 phr CI30B:**

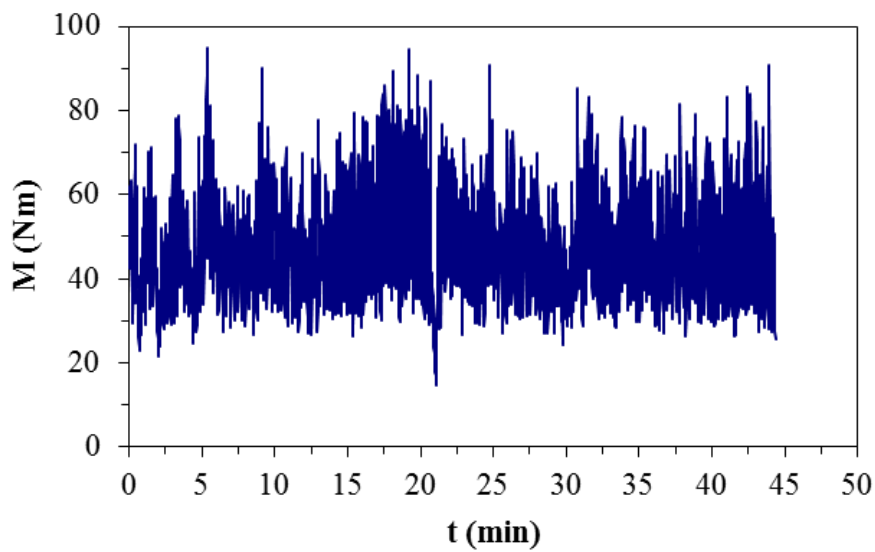


Σχήμα 5-13: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το νανοςύνθετο 30/70 ABS/ PP - 2 phr Cloisite 30B.

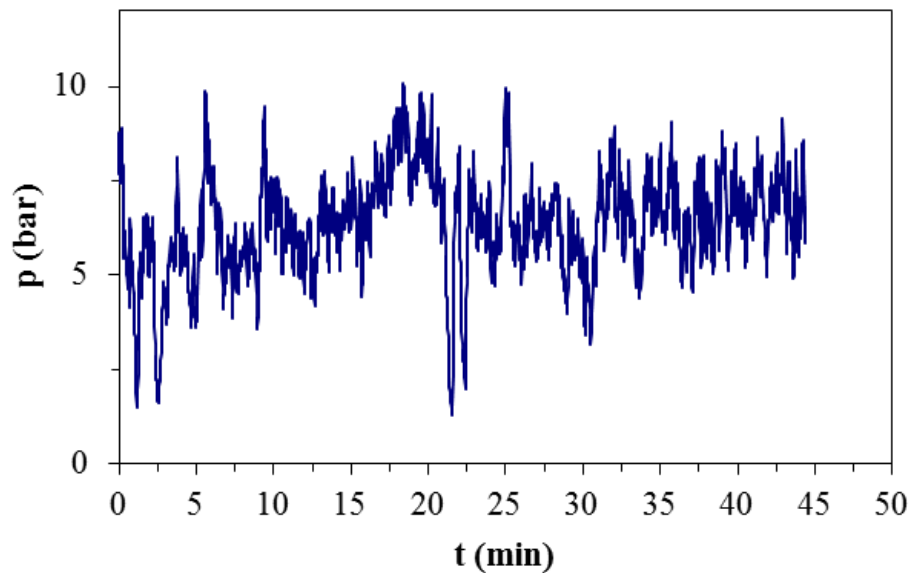


Σχήμα 5-14: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το νανοςύνθετο 30/70 ABS/ PP - 2 phr Cloisite 30B.

- **PP - 2 phr CI30B:**



Σχήμα 5-15: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το νανοςύνθετο PP - 2 phr Cloisite 30B.



Σχήμα 5-16: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το νανοςύνθετο PP - 2 phr Cloisite 30B.

Πίνακας 5-1: Μέσες τιμές των ροπών στρέψης των κοχλιών του εκβολέα

OMMT (phr)	M (Nm)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	0/100
0	54.20±9.06	49.99±5.96	52.16±6.32	55.45±6.61
2	43.54±9.57	46.57±13.32	46.62±13.75	48.50±13.35

Πίνακας 5-2: Μέσες τιμές της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα

OMMT (phr)	p (bar)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	100/0
0	14.18±1.59	6.31±0.90	6.27±0.71	8.81±0.49
2	6.61±2.07	5.81±1.47	4.22±1.43	6.35±1.40

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει μία γενική εικόνα για τις συνθήκες των ροπών στον εκβολέα και τις συνθήκες πίεσης στην μήτρα. Για το καθαρό ABS η πίεση στην μήτρα είναι κατά πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με το καθαρό PP. Αντίθετα παρατηρείται ότι στην περίπτωση των μιγμάτων τους η πίεση είναι ακόμα χαμηλότερη. Στην περίπτωση της προσθήκης 2 phr CL30B στο ABS η πίεση στην μήτρα του κοχλία είναι κατά πολύ χαμηλότερη σε σχέση με τη μείωση της πίεσης στην μήτρα στην περίπτωση του PP-2 phr CL30B. Παράλληλα στην περίπτωση των μιγμάτων του με προσθήκη 2 phr CL30B η πίεση στην μήτρα είναι μικρότερη

αλλά όχι στην ίδια ένταση. Όσο αφορά τις ροπές στους κοχλίες, είναι μειωμένες σε όλες τις περιπτώσεις του ABS/PP με την προσθήκη του 2 phr CL30B. Επίσης παρατηρείται ότι στην περίπτωση των μιγμάτων του ABS και του PP οι ροπές στρέψης είναι χαμηλότερες σε σχέση με το καθαρό ABS και PP. Αντίθετα στην περίπτωση των μιγμάτων ABS/PP-2phr CL30B οι ροπές στους κοχλίες είναι μεγαλύτερες σε σχέση με το καθαρό ABS ενώ είναι μικρότερες σε σχέση με το καθαρό PP.

5.2 ΔΕΙΚΤΗΣ ΡΟΗΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ (MFI)

Πίνακας 5-3: Αποτελέσματα μετρήσεων Δείκτη Ροής Τήγματος

OMMT (phr)	MFI (g/10 min) (230 °C, 2.16 kg)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	0/100
0	0.88 ± 0.06	11.54 ± 0.31	11.71 ± 0.25	13.62 ± 0.47
		7.25 ^a	9.80 ^a	
2	0.66 ± 0.06	10.41 ± 0.23	11.56 ± 0.36	12.98 ± 0.89

Στον παραπάνω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος για το μίγμα ABS/PP και ABS/PP-2 phr CL30B σε 4 διαφορετικές αναλογίες.

Παρατηρείται ότι το PP παρουσιάζει 13.62 g/min MFI, τιμή πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ABS (100%) 0.88 g/min. Όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις, το PP επηρεάζει το δείκτη ροής μίγματος σε μεγάλο βαθμό καθώς οι μετρήσιμες τιμές για τις αναλογίες 50/50 και 30/70 πλησιάζουν στην τιμή του PP.

Με την προσθήκη του OMMT(2 phr) παρατηρείται μία μείωση του δείκτη ροής τήγματος σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων. Όμως μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι μεγαλύτερη μείωση δέχεται το 100/0 ABS/PP (-33%) και μετ'επειτα το 50/50 ABS/PP(-10%).

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσθήκη του μοντιμοριλλονίτη στα νανοσύνθετα, οδηγεί πιθανότατα σε μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή, φαινόμενο το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μειωμένες τιμές δείκτη ροής τήγματος



Σχήμα 5-17: Αποτελέσματα Δείκτη Ροής Τήγματος

5.3 Αποτελέσματα Θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης δειγμάτων

Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση(TGA) των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου για ρυθμό θέρμανσης 10° C/min. Τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι : PP, PP-CL30B 2phr, ABS, ABS-CL30B 2phr, ABS/PP 50/50, ABS/PP 30/70, ABS/PP 50/50-CL30B 2phr, ABS/PP 30/70_CL30B 2phr.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης για την θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης T_{onset} , θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης T_{peak} και % υπόλειμμα.

Πίνακας 5-4. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης, για τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης.

OMMT (phr)	Θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης, T_{onset} ($^{\circ}$ C)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	0/100
0	401.6 \pm 1.14	402.9 \pm 1.02 412.0 ^a	412.9 \pm 0.05 416.2 ^a	422.4 \pm 3.39
2	402.2 \pm 0.84	403.5 \pm 0.56	411.9 \pm 1.22	425.2 \pm 0.66

Πίνακας 5-5. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης, για τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης.

OMMT (phr)	Θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης, T_{peak} ($^{\circ}$ C)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	0/100
0	423.6 \pm 0.23	424.2 \pm 0.29/456.5 \pm 2.10 434.4 ^a	458.0 \pm 1.64 438.7 ^a	445.1 \pm 3.41
2	425.3 \pm 0.23	427.2 \pm 0.86/453.6 \pm 0.54	454.7 \pm 1.66	435.5 \pm 1.65

Πίνακας 5-6. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, για το υπόλειμμα καύσης

OMMT (phr)	Υπόλειμμα (%)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	0/100
0	3.11±1.36	2.20±0.70 2.54 ^a	3.35±0.24 2.87 ^a	3.36±0.68
2	3.92±0.31	2.34±0.98	3.71±0.56	3.81±0.78

Η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης των μιγμάτων PP με την προσθήκη του νανοσύνθετου CL30B τείνει να αυξηθεί αλλά όχι σημαντικά. Το πολυπροπυλένιο (PP) χαρακτηρίζεται από υψηλότερη θερμική σταθερότητα συγκριτικά με το ABS, δεδομένου ότι επιδεικνύει υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης (Tonset), υψηλότερη θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού αποδόμησης (Tpeak) και υψηλότερες τιμές υπολείμματος. Τα μίγματα 30/70 w/w ABS/PP εμφανίζουν την υψηλότερη θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού αποδόμησης (Tpeak), ακόμα και συγκρινόμενα με το καθαρό πολυπροπυλένιο. Παρατηρείται δραστική μείωση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης του μίγματος PP/ABS καθώς η σύσταση του ABS αυξάνεται στο μίγμα. Η χαμηλότερη μείωση της θερμοκρασίας αυτής πραγματοποιείται στο μίγμα ABS (100 %).

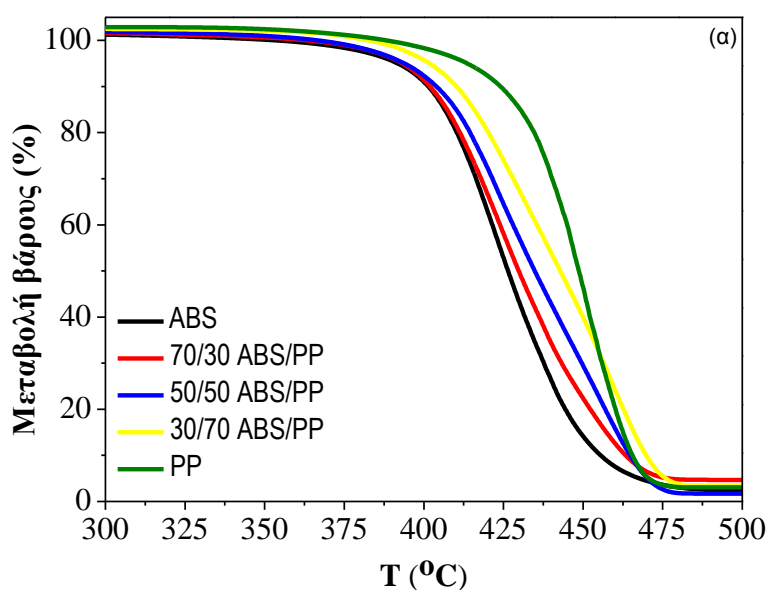
Σε όλα τα μίγματα παρατηρείται μία αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης με την προσθήκη του OMT –CL30B σε σύσταση 2 phr, εκτός από της περίπτωση του ABS/PP 30/70_CL30B 2 phr όπου παρατηρείται μείωση αυτής της τιμής.

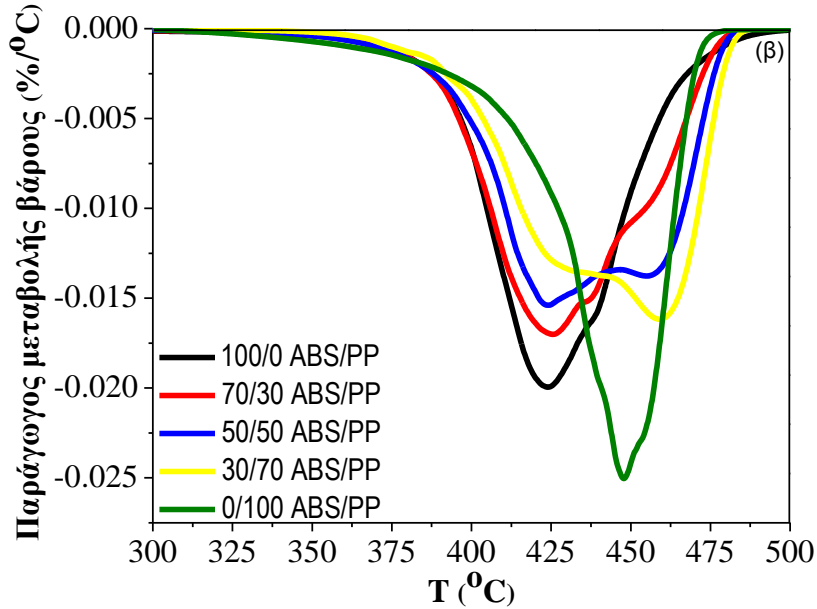
Στην θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού αποδόησης των μιγμάτων δεν παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά με την θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης. Στην περίπτωση του ποπροπυλενίου αναφέρεται σημαντική μείωση της θερμοκρασίας όταν προστίθεται 2-phr CL30B(100 C χαμηλότερη) . Η ίδια τάση μείωσης της θερμοκρασίας παρατηρείται και στο μίγμα ABS/PP 30/70 όπου η επίδραση του πολυπροπυλενίου είναι ισχυρότερη.Μόνο στο μίγμα του καθαρού

ABS παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας μέγιστου ρυθμού αποδόμησης αλλά είναι της τάξης του 0.4 %, θα μπορούσε να σχολιαστεί ως μηδενική.

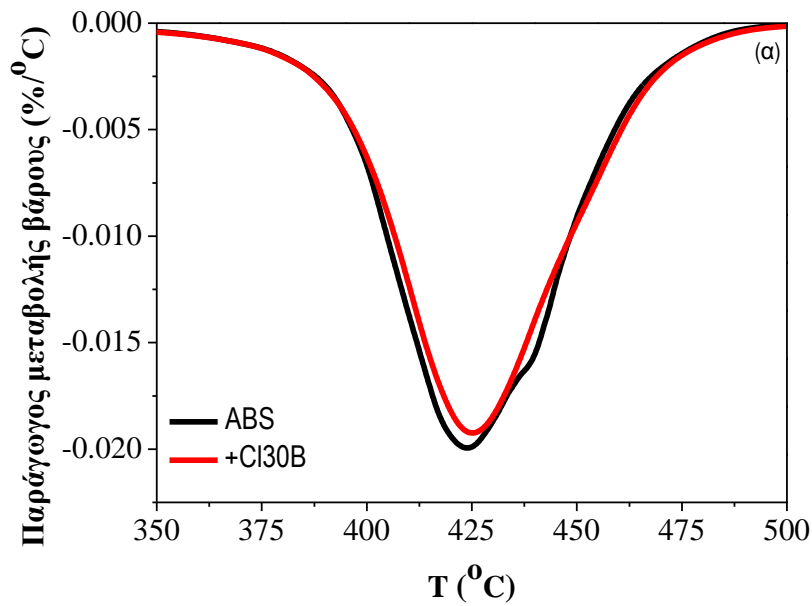
Τα υπόλειμμα καύσης αυξάνονται με την προσθήκη του OMT CL30B σε όλα τα μίγματα. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται στο μίγμα του ABS της τάξης του 26 %, ενώ η χαμηλότερη αύξηση παρατηρείται στο μίγμα του ABS/PP 50/50-2 ρhr όπου μετρήθηκε της τάξης του 6.3%. Επίσης, παρατηρείται ότι στο μίγμα ABS/PP 50/50 το υπόλειμμα είναι σημαντικά μικρότερο σε σύγκριση με το μίγμα PP ή ABS, όπου το συγκεκριμένο μίγμα όπως θα δούμε και παρακάτω επιτυγχάνει την υψηλότερη τιμή ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου στην καύση. Εξετάζοντας τέλος, την επιρροή του Μοντμοριλλονίτη CL30B στα μίγματα παρατηρείται αύξηση των θερμοκρασιών μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ενώ αυξάνει το υπόλειμμα.

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής βάρους και παραγώγου μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τα μίγματα PP και ABS και των νανοσύνθετων τους με Μοντμοριλλονίτη 2 ρhr CL30B. Αρχικά πρέπει να επισυμανθεί ότι το PP σε σχέση με το ABS αποικοδομείται σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακή περιοχή και παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η σύσταση του σε ABS επηρεάζεται η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Από τα συγκριτικά διαγράμματα της παραγώγου της μεταβολής βάρους παρατηρείται ότι η προσθήκη του νανοσύνθετου CL30B επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό το PP.

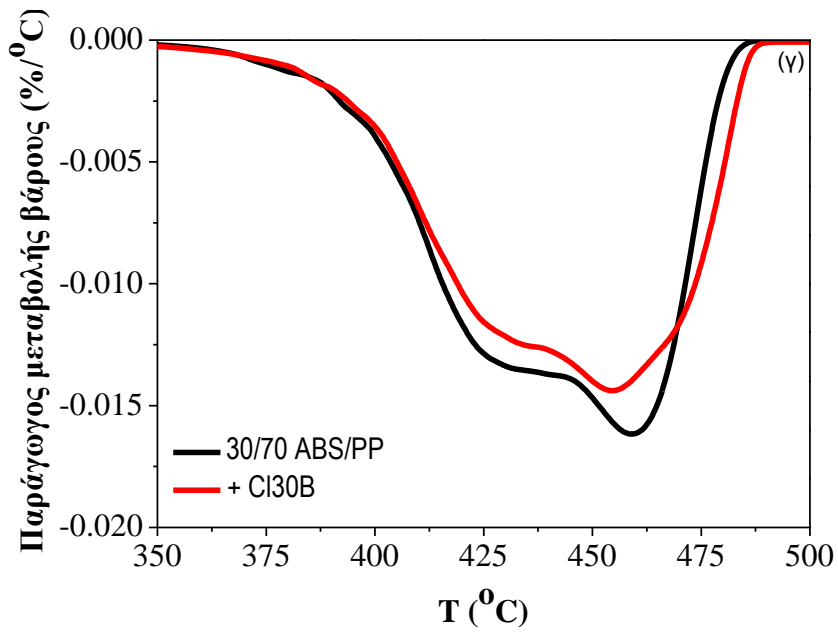
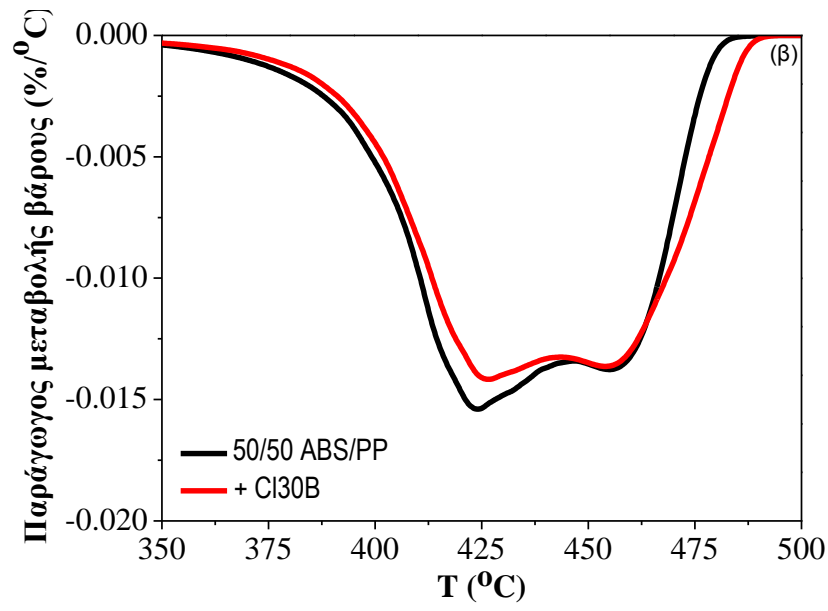


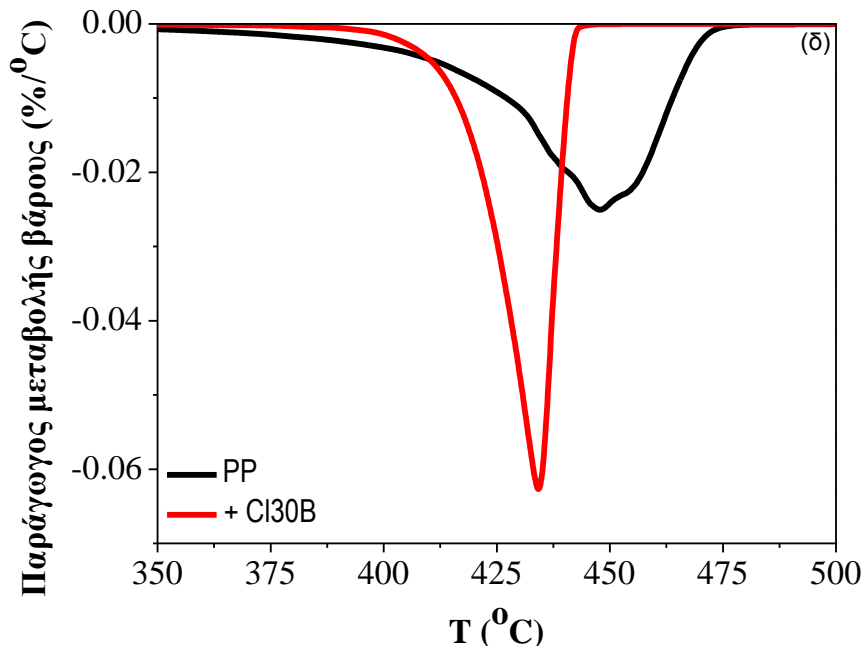


Σχήμα5-18: Συγκριτικό διάγραμμα (α) της μεταβολής βάρους και (β) της παραγώγου της μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PP, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Από το Σχήμα 5.18 (β)(γ), διαπιστώνεται ότι στα πλούσια σε PP, ABS/PP μίγματα η θερμική αποδόμηση ολοκληρώνεται σε ελαφρώς μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όταν σε αυτά προστίθεται ορυκτή άργιλος, πιθανόν εξαιτίας της καλύτερης διασποράς της στα μίγματα αυτά.





Σχήμα 5-19: Συγκριτικά διαγράμματα της παραγωγού της μεταβολής βάρους των μιγμάτων (α) 0/100, (β) 50/50, (γ) 30/70 και (δ) 0/100 w/w ABS/PP, καθώς και των νανοσυνθέτων τους με OMMT, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά των μιγμάτων στην καύση με τη μέθοδο του ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου.

5.4 Αποτελέσματα μέτρησης δείκτη ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου (LOI)

Πίνακας 5-7: Αποτελέσματα πειραμάτων υπολογισμού Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου

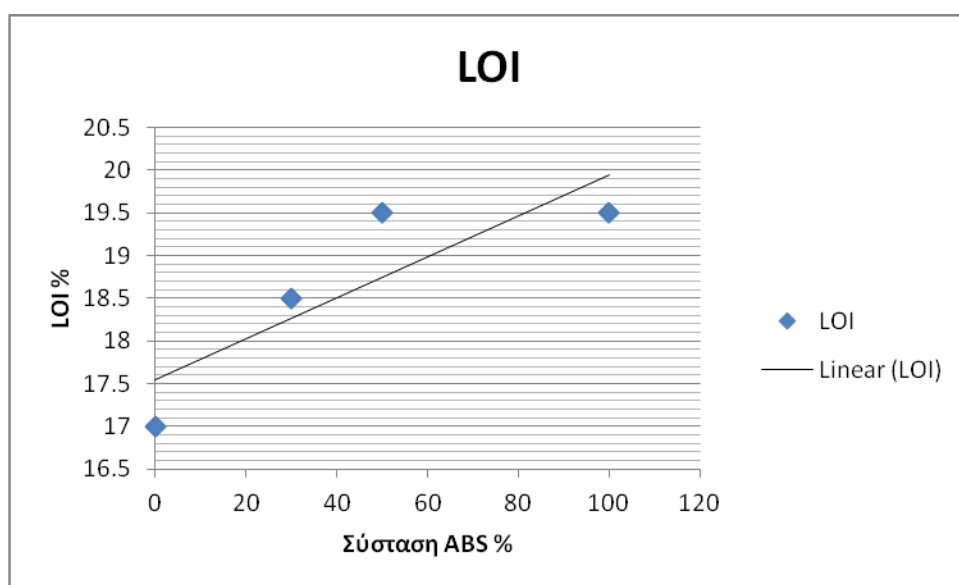
OMMT (phr)	LOI (%)			
	ABS/PP (w/w)			
	100/0	50/50	30/70	0/100
0	19.3	19.5	18.5	17
		18.2 ^a	17.7 ^a	
2	19.9	20.8	19.3	18

^a σύμφωνα με τον κανόνα των μιγμάτων

Από τα πειράματα συμπεραίνεται ότι με αύξηση του ποσοστού του ABS στο PP επιτυγχάνουμε αύξηση του ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου. Χαρακτηριστικό είναι στην καύση

πολυπροπυλενίου το ελάχιστο απαιτούμενο οξυγόνο είναι σε ποσοστό 17% ενώ με αύξηση 30% του ABS το ελάχιστο απαιτούμενο οξυγόνο αυξάνεται κατά 8.8 % (από 17 % σε 18.5 %). Επίσης, διαπιστώνεται ότι παρουσιάζει θετική απόκλιση από τον κανόνα των μιγμάτων. Παρόμοιες τιμές LOI για το ABS έχουν καταγραφεί και από άλλους ερευνητές. Συγκεκριμένα, οι Jun et al. (Jun 2011) αναφέρουν ότι το LOI έχει μετρηθεί 18.9 % , οι Ma et al. (Ma 2007) 19.1 % και οι Ozkaraca et al (Ozkaraca 2012) 19 %.

Με αύξηση της σύστασης του ABS σε 50%, παρατηρήται ακόμα μεγαλύτερη αύξηση του ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου κατά 5.4 %(δηλαδή από 18.5 % σε 19.5 %).



Σχήμα 5-20: Διάγραμμα αποτελεσμάτων LOI για ABS/PP

Η γραφική ανάλυση των παραπάνω πειραμάτων αποδεικνύει την θετική επίδραση του ABS στο μίγμα ABS/PP ακολουθώντας αυξανόμενη σύσταση του ABS.

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν τα αντίστοιχα πειράματα για το νανοςύνθετο των παραπάνω μιγμάτων ABS και PP με 2 phr CL30B (MMT).

Το νανοςύνθετο πολυπροπυλενίου παρουσιάζει μία αύξηση στο ποσοστό ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου της τάξης του 5.8 %, δηλαδή το LOI του PP από 17 % αυξάνεται στο 18 % για το PP-CL30B. Η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει την μετρούμενη αύξηση του ελάχιστου απαιτούμενου οξυγόνου και στις 4 εξεταζόμενες αναλογίες με την μεγαλύτερη αύξηση να καταγράφεται για την αναλογία 50/50 w/w ABS/PP-CL30B(6.6 %)

Επίσης με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου καταγράφεται μεγαλύτερη ποσοστιαία αύξηση του LOI συγκρίνοντας τις αναλογίες 50/50 ABS/PP -30/70ABS/PP με τις αναλογίες 50/50 ABS/PP- 2 phr CL30B - 30/70ABS/PP-2 phr CL30B. Στην πρώτη περίπτωση η αύξηση είναι 5.4 % ενώ στην δεύτερη περίπτωση είναι 6.6 % και αυτό είναι αναμενόμενο καθώς στο μίγμα ABS/PP-CL30B συνεργούν περισσότερο το ABS και η ορυκτή άργιλος η οποία έχει υψηλή αντίσταση στην καύση σε σχέση με το πολυπροπυλένιο.

5.5 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ KISSINGER

Η μέθοδος Kissinger χρησιμοποιείται για τον καθορισμό της Ενεργειας ενεργοποίησης από το διάγραμμα του λογαρίθμου του ρυθμού θέρμανσης με το κλάσμα της θερμοκρασίας για τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης για σταθερό ρυθμό θέρμανσης.

Η ενέργεια ενεργοποίησης μπορεί να καθοριστεί-υπολογιστεί με τη χρήση της μεθόδου Kissinger χωρίς να είναι γνωστός ο μηχανισμός αντίδρασης χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{d(\ln(\frac{\beta}{T_p^2}))}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E}{R} \quad (\text{εξίσωση 5-1})$$

Όπου β είναι ο ρυθμός θέρμανσης, το TP είναι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμπής της θερμικής αποικοδόμησης η οποία αντιστοιχεί στην μεγιστη ταχύτητα ατίδρασης.

Από το διάγραμμα $\ln(\beta/TP^2)$ vs $(1/TP)$ μπορεί να προσαρμοστεί ευθεία γραμμή. Η Ενέργεια ενεργοποίησης είναι η κλίση της ευθείας.

Συγκεκριμένα για τα δείγματα που μελετήθηκαν έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα.

Για το μίγμα ABS και ABS_2phr CL30B :

Πίνακας 5-8a : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA (ABS και ABS_2phr CL30B).

b	Tp1 (C⁰)	Tp2 (C⁰)	Average
5 (ABS)	409.83	410.83	410.33
10 (ABS)	423.87	423.63	423.75
15 (ABS)	432.45	432.96	432.705
5 (ABS_2phr CL30B)	411.03	410.94	410.985
10 (ABS_2phr CL30B)	425.18	425.5	425.34
15 (ABS_2phr CL30B)	434.62	434.97	434.795

Πίνακας 5-8b : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA(ABS και ABS_2phr CL30B).

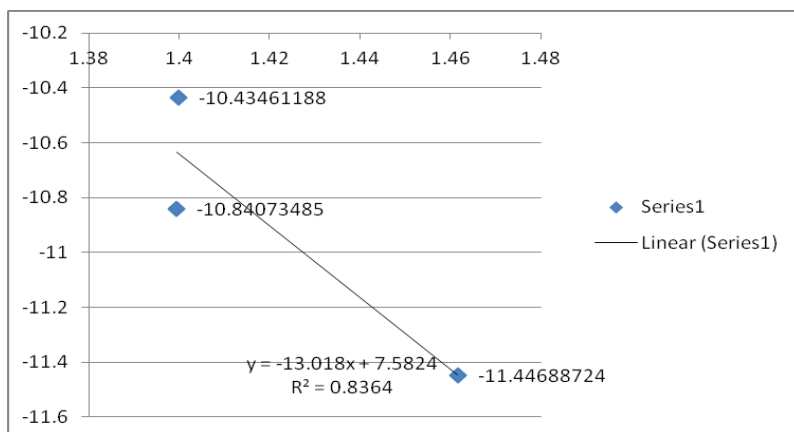
b	T_p(K⁰)	T_p(C⁰)	1000/T_p (1/K)	ln(β/T_p²)	E_a(KJ/mol)
5 (ABS)	410.33	683.33	1.463421773	-11.4445	185.97
10 (ABS)	423.75	696.75	1.43523502	-10.7903	
15 (ABS)	432.705	705.705	1.417022694	-10.4103	
5 (ABS_2phr CL30B)	410.985	683.985	1.462020366	-11.4464	174.69
10 (ABS_2phr CL30B)	425.34	698.34	1.431967237	-10.7948	
15 (ABS_2phr CL30B)	434.795	707.795	1.412838463	-10.4163	

Πίνακας 5-9a : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA(PP και PP_2phr CL30B).

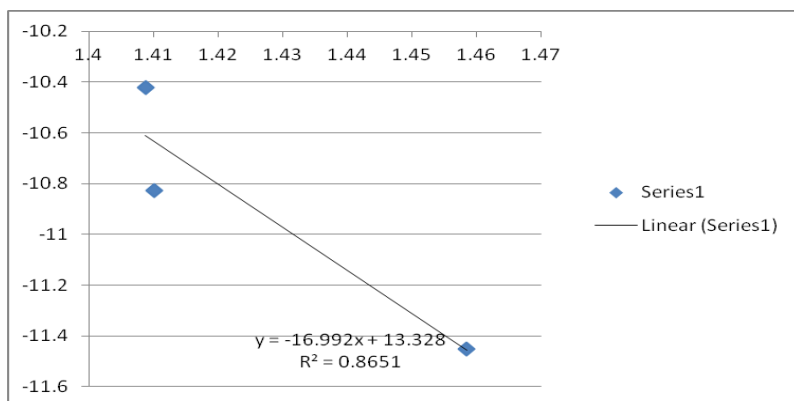
b	T_{p1} (C⁰)	T_{p2} (C⁰)	Average
5 (PP)	424.76	397.52	411.14
10 (PP)	442.97	440.14	441.55
15 (PP)	438.51	444.11	441.31
5 (PP_2phr CL30B)	411.09	414.12	412.605
10 (PP_2phr CL30B)	435.00	437.35	436.175
15 (PP_2phr CL30B)	432.34	441.36	436.85

Πίνακας 5-9b : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA(PP και PP_2phr CL30B).

b	T_p(C⁰)	T_p(K⁰)	1000/T_p (1/K)	ln(β/T_p²)	E_a(KJ/mol)
5 (PP)	411.14	684.14	1.461689	-11.4469	108.23
10 (PP)	441.55	714.55	1.399472	-10.8407	
15 (PP)	441.32	714.32	1.399933	-10.4346	
5 (PP_2phr CL30B)	412.605	685.605	1.458566	-11.4512	141.2715
10 (PP_2phr CL30B)	436.175	709.175	1.410089	-10.8256	
15 (PP_2phr CL30B)	436.85	709.85	1.408748	-10.4221	



Σχήμα 5-21 : Γραφική παράσταση $(1000/T_p)/ \ln(\beta/T_p^2)$ για το μίγμα PP.



Σχήμα 5-22 : $(1000/T_p)/ \ln(\beta/T_p^2)$ για το μίγμα PP-CL30B

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα και τον υπολογισμό της Ενέργειας ενεργοποίησης για το μίγμα ABS και ABS-CL30B παρατηρούμε ότι η Ενέργεια εωεργοποίησης για το νανοςύνθετο του ABS είναι κατά μικρό ποσοστό χαμηλότερο χαμηλότερη κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς το μίγμα ABS-CL30B παρουσιάζει χαμηλότερες θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης λόγω της συνεργιστικής παρουσίας του μοντμοριλλονίτη στο ABS καθώς η ορυκτή άργυλος μπορεί και απορροφά μεγαλύτερο ποσοστό θερμότητας ως πληρωτικό υλικό. Επίσης στην περίπτωση του ABS-CL30B το υπόλλειμα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με το υπόλλειμα του ABS, όπου αυτός μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ότι η καύση είναι επιβραδύνουσα. Για το καθαρό πολυπροπυλένιο παρατηρούμε ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι πολύ χαμηλή (108.23 KJ/mol) και μπορούμε να πούμε ότι δεν είναι φυσιολογικό. Θα περιμέναμε μία

μεγαλύτερη τιμή και σχετικά κοντά στην αντίστοιχη τιμή του PP-CL30B καθώς το πολυπροπυλένιο είναι ένα σταθερό υλικό και παρουσιάζει σταθερή συμπεριφορά στην ανάμειξη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσθήκη του μοντμοριλλονίτη στα μίγματα ABS/PP δεν δημιούργησε μεγάλες διαφορές στις ροπές στρέψης των κοχλιών και στην πίεση της μήτρας του εκβολέα εξαιρώντας το μίγμα του καθαρού ABS όπου παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της πίεσης στην μήτρα του εκβολέα οπότε μπορούμε να αξιολογήσουμε την επεξεργασιμότητα των μιγμάτων ως ικανοποιητική. Εκτός από την περίπτωση του PP όπου η μετρούμενη Ενέργεια ενεργοποίησης με τη μέθοδο Kissinger δεν μας έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα λαμβάνοντας υπόψη ότι το PP είναι σταθερότερο υλικό σε σχέση με το ABS. Σε γενικές γραμμές αλλά και συγκεκριμένα η μεγάλη μείωση στην πίεση της μήτρας του εκβολέα που παρατηρήθηκε για το ABS δεν μπορούμε να θεωρήσουμε ότι είναι ικανή να αλειώσει τα αποτελέσματα μας και την αξιολόγηση τους.

Όσο αφορά την ρεολογική συμπεριφορά των μιγμάτων ABS/PP , διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας την αναλογία του PP στα παρθένα μίγματα αυξάνεται και ο δείκτης ροής τήγματος. Ωστόσο, παρουσία του μοντμοριλλονίτη, ο δείκτης ροής τήγματος μειώνεται σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων και ειδικά στην περίπτωση του ABS μετρήθηκε η μεγαλύτερη μείωση. Οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε , ότι ο μοντμοριλλονίτης ίσως βοηθάει στη δημιουργία πιο συμπαγών δομών με αποτέλεσμα μεγαλύτερη αντίσταση στην ροή, όπου αντικατροπτίζεται σε χαμηλότερες τιμές του σείκτη ροής τήγματος. Αυτό ίσως μπορεί να εξηγηθεί από την παρεμπόδιση της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων από τα νανοσωματίδια του μοντμοριλλονίτη και από την ανάπτυξη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών τους.

Από την Θερμοβαρυμετρική ανάλυση(TGA) των μιγμάτων ABS/PP παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης του PP είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σχέση με το καθαρό ABS αλλά κ σε σχέση με τα υπολοιπα μίγματα. Το πολυπροπυλένιο (PP) χαρακτηρίζεται από υψηλότερη θερμική σταθερότητα συγκριτικά με το ABS, δεδομένου ότι επιδεικνύει υψηλότερη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης (Tonset), υψηλότερη θερμοκρασία μεγίστου ρυθμού αποδόμησης (Tpeak) και υψηλότερες τιμές υπολείμματος. Επίσης παρατηρείται ότι με αύξηση της σύστασης του PP στο μίγμα ABS/PP έχουμε και ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης σε όλες τις αναλογίες. Με την παρουσία του μοντμοριλλονίτη στο μίγμα ABS/PP, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης σε όλες τις αναλογίες εκτός από την

περίπτωση του 30/70 ABS/PP όπου έχουμε μείωση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης. Το υπόλειμμα καύσης των μιγμάτων ABS/PP παρατηρείται ότι αυξάνεται με αυξανόμενη τη σύσταση του PP σε όλες τις αναλογίες. Επίσης, με την προσθήκη του μοντμοριλλονίτη παρατηρείται ότι αυξάνεται το υπόλειμμα σε όλα τα μίγματα του ABS/PP με τη μεγαλύτερη αύξηση να παρατηρείται στο καθαρό ABS. Αντίθετα, με τα μίγματα ABS/PP, με την προσθήκη μοντμοριλλονίτη παρατηρείται ότι το ABS-2 phr CL30B έχει τη μεγαλύτερη τιμή υπολείμματος και το 50/50 ABS/PP- 2 phr CL30B έχει τη χαμηλότερη τιμή υπολείμματος.

Η Ενέργεια Ενεργοποίησης υπολογίστηκε με τη μέθοδο Kissinger χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από τα διαγράμματα της μεθόδου Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης. Η ενεργεια ενεργοποίησης για το καθαρό ABS υπολογίστηκε 185.96 KJ/mol ενώ για το ABS- 2 phr CL30B η τιμή της είναι 174.69 KJ/mol. Στο ABS μπορούμε να πούμε ότι είχα πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου Kissinger. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί και από τον πίνακα 5-6α η απόκλιση των Tr1-Tr2 είναι σχεδόν μηδενική και το $R^2 = 0.999$, το οποίο επίσης αποδεικνύει την καλή προσαρμογή της μεθόδου. Η ενέργεια ενεργοποίησης για το καθαρό PP υπολογίστηκε 108.23 KJ/mol ενώ για το νανοςύνθετο του με μοντμοριλλονίτη PP-2 phr CL30B είναι 141.27 KJ/mol. Παρατηρείται ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για το καθαρό PP είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με το αναμενόμενο και χρειάζεται να γίνουν κάποιες επαναλήψεις ώστε να παρθεί ένα ακριβές συμπέρασμα καθ'ότι το PP είναι ένα αρκετά σταθερό θερμικά υλικό.

Τέλος, μετρήθηκε ο Δείκτης Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου για όλες τις αναλογίες του μίγματος ABS/PP και ABS/PP-2 phr CL30B. Για το μίγμα ABS/PP, συμπεραίνεται ότι το PP έχει τη χαμηλότερη αντίσταση στην καύση, δηλαδή η καύση αλλά και η ανάφλεξη επιτυγχάνεται εύκολα ακόμα και σε συνθήκες χαμηλότερης σύστασης οξυγόνου από το 23%. Ο δείκτης LOI (Limited Oxygen Index) είναι 17 % και χαρακτηρίζεται ως εύφλεκτο υλικό (LOI < 20%). Όσο αυξάνεται η σύσταση του ABS στο μίγμα ABS/PP παρατηρείται και αύξηση του δείκτη LOI. Το ABS έχει τον μεγαλύτερο δείκτη LOI από τα εξεταζόμενα μίγματα. Ωστόσο με την προσθήκη μοντμοριλλονίτη είναι εμφανές ότι ενισχύεται η αντίσταση στην καύση σε όλα τα μίγματα ABS/PP. Η μεγαλύτερη τιμή καταγράφεται στο μίγμα 50/50 ABS/PP-2 phr CL30B και όχι στο 100/0 ABS/PP-2 phr CL30B όπως θα αναμέναμε.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

Με αφορμή την παρούσα εργασία και την μελέτη της αντίστασης στην καύση, μελλοντικά μπορεί να διερευνηθεί αναλυτικότερα η συνέργεια των υλικών αυτών στα πολυμερή και στα πλαστικά καθώς ολο ένα και αυξάνεται η ζήτηση για παραγωγή υλικών με υψηλή αντοχή στην καύση και στην παραγωγή καπνού κατα την καύση. Οι λόγοι είναι κυρίως ανθρώπινης ασφάλειας και περιβαλλοντικοί. Τα πολυμερή και τα πλαστικά ολο ένα αυξάνουν την ζήτηση τους όπως για παράδειγμα στον κλάδο των καλωδίων. Πλέον η τεχνολογία στρέφεται σε flame retardant materials και low smoke-flame retardant materials (LSF). Μία μελλοντική εργασία θα μπορούσε να έχει ως θέμα την ανάπτυξη νέων υλικών αντοχής στην καύση με την χρήση Τριοξειδίου του Αντιμονίου ή οξειδίου του Μαγνησίου ή οξείδιο Ψευδαργύρου Να μελετηθεί, πώς αυτά τα υλικά αλληλεπιδρούν με τα πλαστικά ή τα πολυμερή, όσον αφορά την εκβολή και την θερμική του συμπεριφορά. Στον κλάδο των καλωδίων με χρήση ελαστομερών υλικών υπάρχει μεγάλο πεδίο χρήσης και έρευνας για υλικά με υψηλή αντοχή στην καύση καθώς, κυρίως στην Ευρωπαϊκή Ένωση ολο ένα και αυξάνεται η απαίτηση για χρήση τέτοιων υλικών.

BIBΛIOΓPAΦIA

1. Michael Alexandre, Philippe Dubois, " Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", 20 March 2000.
2. Fischer H, «Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications», Materials Science and Engineering C, 2003, 763-772
3. Lagaly G, «Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites», Applied Clay Science, 1999, 1-9
4. Gorrasi G, Tortora M, Vittoria V, Galli G, Chiellini E, «Transport and mechanical properties of blends of poly(ϵ -caprolactone) and α modified montmorillonite-poly(ϵ -caprolactone) nanocomposite», Journal of Polymer Science Part B, 2002, Vol 40, No.11, 1118-1124
5. Emmanuel P. Giannelis, «Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications», Applied Organometallic Chemistry, Vol. 12, 1998,675-680
6. Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: «a review .from preparation to processing». Progress in polymer science, 2003, 1539-1641
7. F. Chavarria, D.R. Paul. «Comparison of nanocomposites based on Nylon 6 and Nylon6/6», Polymer, 2004, Vol. 45, 8501-8515
8. Michael Alexander, Philippe Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: «preparation, properties and uses of a new class of materials». Materials science and engineering, 2000, 1-63
9. J. W. Cho, D.R. Paul, «Nylon 6 nanocomposites by melt compounding», polymer, 2001,1083-1094
10. Bing Han, Gending Ji, Shishan Wu, Jian Shen. «Preparation and characterization of nylon6,6/montmorillonite nanocomposites with co-treated montmorillonites», European polymer journal, 2003, Vol 39, 1641-1646
11. Zanetti, Lomakin, Camino. «Polymer layered silicate nanocomposites», Macromolecular ,materials and engineering, 2000, 675-680 110
12. T.D. Fomes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. «Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight», Polymer, 2001, Vol. 42, 9929-9940

13. T. D. Fomes, P. J. Yoon, D. R. Paul, «Polymer Matrix degradation and color formation in melt processes Nylon 6/clay nanocomposites», September 2003, 7545-7556
14. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, «Thermal Analysis of Polymer», 2005, 1-86
15. James Runt, Mantana Kanchanasopa, «Crystallinity determination», Vol. 9, 446-464
16. Xiaohui Liu, Qiuju Wu. «Polyamide 6,6/Clay nanocomposites via melt intercalation», Macromolecular materials and engineering, 2002, Yo]. 287, 180-186
17. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Okada. «Preparation and mechanical properties of polypropylene - clay hybrids using α maleic anhydride – modified polypropylene oligomer», J. Appl. Polym Sci., 1998, Vol 67, 87-92
18. Zhong - Zhen Yu, Mingshu Yang, Qingxin Zhang, Chungui Zhao, Yiu-Wing Mai. «Dispersion and distribution of organoclay modified montmorillonite in Nylon6/6matrix», Journal of Polymer Science, 2003, 3945-3961
19. H. G. Jeon, H-T. Jung, S. D. Hudson, «Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and α nitrile», Polym. Bull, 1998, Vol. 41, 107-113
20. A. Okada, A. Usuki. «The chemistry of polymer-clay hybrids», Material Science Engineering, 1995, Vol 3, 109-115
21. Giannelis EP, «Polymer layered silicate nanocomposites», Advanced Materials, 1996, Vol .8, 29-35
22. Varlot K, Reynaud E, Kloppfer MH, Vigier G, Varlet I, «Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae», Journal of Polymer Science B, 2001, Vol 39, 111 1360-1370
23. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ, «Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview» Applied Clay Science, 1999, Vol 15, 11-29
24. G.A Skinner, Geoffrey Pritchard, «Flame retardancy: the approaches available», Polymer Science & Technology Series, 1998, Chapman & Hall, 260-349
25. Ottmar Schacker, «Compounding with ammonium polyphosphate-based flame retardants», Plastic Additives & Compounding April, 2002, 28-33

26. A. Richard Horrocks, «Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles- the role of char formation and intumescence», Elsevier Science Limited, 1996, 54, 143-154
27. S. v. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Lenchik and L. Costa, «Effect of Melamine & its Salts on Combustion & Thermal Decomposition of Polyamide 6», John Wiley & Sons, Fire and Materials, 75-83
28. Shahab Jahlomi, Wouter Gabrielse, Ad Braam, «Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: α combined X-ray diffraction and solid-state NMR study», Elsevier Polymer, 25-37
29. Serge Bourbigot, Michel Le Bras, Francois Dabrowski, Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi, «PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid as Char Forming Agent in Intumescent Formulations», Fire and Materials, John Wiley & Sons, 2000, 24, 201-208
30. Edward D. Weil, «Flame Retardancy», Encyclopedia of Polymer Science & Technology, John Wiley & Sons, 21-54
31. «Flame retardants for polyamides-new developments and processing concerns», Plastics Additives & Compounding March/April, 2005, Elsevier, 22-25
32. «Nanocomposites: α new class of flame retardants for polymers», Plastics Additives & Compounding, October, 2002, Elsevier, 22-28 112
33. Edward D. Weil, Sergey Levchik, «Current Practice & Recent Commercial Developments in flame retardancy of polyamides», Journal of fire sciences, Vol. 22, May 2004, Sage Publications, 251-264
34. Rachel Cahill, «Green Chemistry & the producer: flame retardants», MRes in Clean Chemical Technology, 2004-2005, 1-91
35. Yuan Liu, Qi Wang, Guoxia Fei, Yinghong Chen, «Preparation of Polyamide Resin-Encapsulated Melamine Cyanurate/Melamine Phosphate Composite Flame Retardants and the Fire-Resistance to Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6», Journal of Applied Polymer Science, Wiley Periodicals, 2006, Vol. 102, 1773-1779
36. Rick D. Davis, Jeffery W. Gilman, David L. Vanderhart, «Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier», Polymer degradation and Stability, Elsevier, 2003, Vol. 79, 111-121

37. Shaofeng Wang^{a,b}, Yuan Hua^{*}, Ruowen Zong^a, Yong Tanga^a, Zuyao Chen^b, Weicheng Fan, «Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite», August 2003.
38. Huaili Qin, Shimin Zhang, Chungui Zhao, Guangjun Hu, Mingshu Yang, «Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene», July 2005.
39. Shaofeng Wang^{1,2}, Yuan Hu^{1*}, Zhihua Lin^{1,2}, Zhou Gui¹, Zhengzhou Wang¹, Zuyao Chen² and Weicheng Fa, «Flammability and thermal stability studies of ABS/Montmorillonite nanocomposite», Polym Int 52:1045–1049 (2003).
40. Arobindo Chatterjee¹, B. L. Deopura², «Thermal Stability of Polypropylene/Carbon Nanofiber Composite», September 2004
41. M. Suzanne, M.A. Delichatsios, J.P. Zhang, «Flame extinction properties of solids obtained from limiting oxygen index tests», January 2014
42. Sopher, C.D. and J.V. Baird (1978). Soils and Soil Management. Reston, Prentice Hall.
43. Sposito 1989. The Chemistry of Soils. Oxford University Press.
44. <http://www.agronomy.org/journals/jnrlse.html>
45. D. Shia, C. Hui, S. Bumside, E. Giannelis, «An interface model for the prediction of Young modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites», Polymer Composites 19, 1998,608-15
46. Miranda-Trevino JC, Coles CA, «Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on PH», Applied Clay Science, 2003, Vol. 23, 133-139
47. Vaia RA, Wagner HD, «Framework for Nanocomposites», Materials Today, November, 2004, Vol. 7, 32-37
48. Francois Dabrowski, Serge Bourbigot, Rene Delobel, Michael Le Bras. «Kinetic modeling of the thermal degradation of polyamide 6 (PA6) nanocomposites», European Polymer Journal, 2000
49. Κ. Παναγιώτου, «Επιστήμη και Τεχνολογία πολυμερών», 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη, 2000
50. http://www.etpolymers.com/april_may06Iteclnology.htm
51. R. J. Young, P. A. Lovell, «Introduction to Polymers», second edition, Chapman & Hall, 1991, 195-199

52. Yuan Hu, Shaofeng Wang, Zihua Ling, Yonglong Zhuang, Zuyao Chen, Weicheng Fan, «Preparation and Combustion properties of Flame Retardant Nylon6/ Montmorillonite Nanocomposite», *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, Vol. 288, 272-276

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Σχημα 1-1: Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με την πολυμερική αλυσίδα

Σχημα 1-2: Διάταξη δομικών αλυσίδων για Ενοφθαλισμένο συμπολυμερές

Σχημα 1-3: Δομή πολυμερούς και συσχετισμός της με ιδιότητες και πεδία εφαρμογών του

Σχημα 1-4: Δομή Στυρενίου

Σχημα 1-5: Δομή πολυστυρενίου στο επίπεδο.

Σχημα 1-6: Είδη τακτικότητας πολυμερούς

Σχημα 1-7: Ισομερεία cis και trans.

Σχημα 1-8: Αναδίπλωση πολυμερικής αλυσίδας.

Σχημα 1-9: Κρυστάλλωση πολυμερούς

Σχημα 1-10: Απόψυξη τήγματος πολυμερών

Σχημα 1-11: Κατανομή Μοριακού Βάρους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΑ ΥΛΙΚΑ

Σχήμα 2-1: πολυμερικών νανοσυνθέτων.

Σχήμα 2-2: Δείγμα Δομής Παρεμβολής και Δομής Διασποράς

Σχήμα 2-3: Χαρακτηριστικά φάσματα XRD ενός διεσπαρμένου και ενός εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου

Σχήμα 2-4: Φωτογραφίες TEM νανοσυνθέτου.

Σχήμα 2-5: Ορυκτή Αργυλος

Σχήμα 2-6: Τετράεδρα $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Σχήμα 2-7: Εξαγωνική διάταξη

Σχήμα 2-8: Δομή και Ιδιότητες Ορυκτής Αργύλου

Σχήμα 2-9: Δομή διαφόρων τύπων φυλλοπυριτικών αργίλων

Σχήμα 2-10: Αναπαράσταση δομής Μοντοριλλονίτη.

Σχήμα 2-11: Κρυσταλλική δομή ιλλήτη-μοσχοβίτη

Σχήμα 2-12: Προσρόφηση Na^+ , Ca^+

Σχήμα 2-13: Κρυσταλλικό πλέγμα μοντοριλλονίτη

Σχήμα 2-14: Ορυκτά δομής 1:1

Σχήμα 2-15: Διοκταεδρικό ορυκτό δομής 1:1 (πλέγμα Καολινίτη)

Σχήμα 2-16: Ορυκτά δομής 2:1

Σχήμα 2-17: Μοριακή απεικόνιση του Na-μοντμοριλονίτη

Σχήμα 2-18: a. μονοστρωματική, b. διστρωματική, c. μονοστρωματική παραφινικού τύπου, d).διστρωματική παραφινικού τύπου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

Σχημα 3-1: Το τρίγωνο της φωτιάς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σχήμα 4-1: Μοριακή δομή της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B. T είναι αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).

Σχήμα 4-2: Σχηματική απεικόνιση της τομής του συστήματος εκβολής.

Σχήμα 4-3: Τυπικό διάγραμμα TGA για μίγμα πολυμερών από πολυολεφίνες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σχήμα 5-1: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το ABS

Σχήμα 5-2: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ABS.

Σχήμα 5-3: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 50/50 ABS/PP.

Σχήμα 5-4: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 50/50 ABS/PP

Σχήμα 5-5: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 30/70 ABS/PP.

Σχήμα 5-6: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το μίγμα 30/70 ABS/PP

Σχήμα 5-7: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το PP.

Σχήμα 5-8 : Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το PP.

Σχήμα 5-9: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το νανοςύνθετο 2 phr Cloisite 30B/ABS.

Σχήμα 5-10: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 2 phr Cloisite 30B/ABS.

Σχήμα 5-11: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 2 phr Cloisite 30B/50/50 ABS/ PP.

Σχήμα 5-12: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 50/50 ABS/ PP - 2 phr Cloisite 30B.

Σχήμα 5-13: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 30/70 ABS/ PP - 2 phr Cloisite 30B.

Σχήμα 5-14: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο 30/70 ABS/ PP - 2 phr Cloisite 30B.

Σχήμα 5-15: Διάγραμμα ροπών στρέψης των κοχλιών συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο PP - 2 phr Cloisite 30B.

Σχήμα 5-16: Διάγραμμα πίεσης στη μήτρα του εκβολέα συναρτήσει του χρόνου για το ναοσύνθετο PP - 2 phr Cloisite 30B.

Σχήμα 5-17: Αποτελέσματα Δείκτη Ροής Τήγματος

Σχήμα 5-18: Συγκριτικό διάγραμμα (α) της μεταβολής βάρους και (β) της παραγωγού της μεταβολής βάρους των μιγμάτων ABS/PP, συναρτήσει της θερμοκρασίας.\

Σχήμα 5-19: Συγκριτικά διαγράμματα της παραγωγού της μεταβολής βάρους των μιγμάτων (α) 0/100, (β) 50/50, (γ) 30/70 και (δ) 0/100 w/w ABS/PP, καθώς και των ναοσυνθέτων τους με OMMT, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σχήμα 5-20: Διάγραμμα αποτελεσμάτων LOI για ABS/PP

Σχήμα 5-21: Γραφική παράσταση $(1000/Tp)/ \ln(\beta/Tr^2)$ για το μίγμα PP.

Σχήμα 5-22 : $(1000/Tp)/ \ln(\beta/Tr^2)$ για το μίγμα PP-CL30B

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Πίνακας 2- 1: Χημικός τύπος των πλέον χρησιμοποιούμενων 2:1 φυλλοπυριτικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 4-1: Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS Terluran GP-35

Πίνακας 4-2: Ιδιότητες του Cloisite 30B

Πίνακας 4-3: Συνθήκες εκβολής για όλες τις αναλογίες των μιγμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πίνακας 5-1: Μέσες τιμές των ροπών στρέψης των κοχλιών του εκβολέα

Πίνακας 5-2: Μέσες τιμές της πίεσης στη μήτρα του εκβολέα

Πίνακας 5-3: Αποτελέσματα μετρήσεων Δείκτη Ροής Τήγματος

Πίνακας 5-4. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης, για τη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης.

Πίνακας 5-5. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης, για τη θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης

Πίνακας 5-6. Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης, για το υπόλειμμα καύσης

Πίνακας 5-7: Αποτελέσματα πειραμάτων υπολογισμού Ελάχιστου Απαιτούμενου Οξυγόνου

Πίνακας 5-8a : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA (ABS και ABS_2phr CL30B).

Πίνακας 5-8b : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA(ABS και ABS_2phr CL30B).

Πίνακας 5-9a : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA(PP και PP_2phr CL30B).

Πίνακας 5-9b : Αποτελέσματα μετρήσεων TGA(PP και PP_2phr CL30B).