



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΟΥ Γ. ΜΑΘΙΟΥΔΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε. ΚΟΝΤΟΥ

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2006

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
----------	---

ABSTRACT	2
----------	---

Θεωρητικό μέρος

1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

1.1 Εισαγωγή	4
1.2 Οργανικά πολυμερή	5
1.3 Δομή και ιδιότητες πολυμερών	8
1.4 Ιδιότητες στερεάς καταστάσεως πολυμερών	15
1.5 Πολυστυρένιο	18

2. ΠΥΡΙΤΙΑ

2.1 Πληρωτικά υλικά	24
2.2 Γενικά για την πυριτία	24
2.3 Τύποι πληρωτικών υλικών από πυριτία	28

3. ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 Ορισμός των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών	34
3.2 Εμπορικοί τύποι PNCs	35
3.3 Παραδείγματα βελτιωμένων ιδιοτήτων από PNCs	40
3.4 Εμπορικές εφαρμογές και στοιχεία αγοράς των PNCs	42

Πειραματικό μέρος

4. ΑΡΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

4.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	45
4.2 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)	47
4.3 Δοκιμή εφελκυσμού	50
4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	53

5. ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

5.1 Προετοιμασία δοκιμίων του σύνθετου υλικού	55
5.2 Διαδικασία ενόργανων μετρήσεων	57

Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

6. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Μικρογραφίες SEM	62
6.2 Αποτελέσματα DMA	64
6.3 Αποτελέσματα DSC	67
6.4 Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού	68
6.6 Εφαρμογή μοντέλου μικρομηχανικής	72

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Σύνοψη συμπερασμάτων	76
--------------------------	----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	78
---------------------	----

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας ήταν ο προσδιορισμός των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών πολυστυρενίου (PS). Το πολυστυρένιο αποτέλεσε τη μήτρα για την παραγωγή νανοσύνθετων υλικών με μέσο ενίσχυσης νανοσωματίδια πυρογενούς πυριτίας (SiO_2). Τα σύνθετα προετοιμάστηκαν με ανάμιξη τήγματος και ακόλουθη μορφοποίηση με συμπίεση. Τα πρωτογενή νανοσωματίδια πυριτίας είχαν μέση διάμετρο 16 nm, η επιφάνειά τους είχε τροποποιηθεί με διμεθυλοδιγλωροσιλάνιο και το κλάσμα βάρους τους στο σύνθετο υλικό ήταν από 4 μέχρι 10 %. Η δομή και τα θερμομηχανικά χαρακτηριστικά των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν, εξετάστηκαν από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) και από δοκιμές εφελκυσμού. Η μορφολογία και οι δευτερεύουσες μεταβάσεις επηρεάστηκαν από την παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτικού υλικού (πυριτία), ενώ οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάστηκαν βελτιωμένες, κυρίως όταν είχαμε περιεκτικότητα 4 %κβ, όπου διαπιστώθηκε ότι είναι η καλύτερη για τη βελτίωση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων. Η πειραματική μέθοδος του εφελκυσμού εφαρμόστηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων (σ - ϵ) στους 85 °C, οι οποίες παρουσιάζουν μία ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού, προσομοιώθηκαν με ένα μικρομηχανικό μοντέλο, το οποίο έδωσε την καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα των PS/SiO₂.

ABSTRACT

In the present text, we attempted to define the thermo-mechanical properties of polystyrene (PS)/SiO₂ nanocomposites. Polystyrene was the matrix of the production (PS)/SiO₂ nanocomposites, with filler fumed silica nanoparticles (SiO₂). The nanocomposites were prepared with melt mixing procedure and, consequently they were formed by mould pressing. Silica nanoparticles with an average diameter of 16 nm have been used, and their surface has treated with dimethyldichlorosilane, while their weight fraction varied from 4 up to 10 %. The structure and thermo-mechanical features of (PS)/SiO₂ nanocomposites, which were produced, were studied with various experimental techniques, such as Scanning electron microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and tensile testing.

The morphology and viscoelastic behaviour were affected by the presence of filler nanoparticles, while the mechanical properties were improved, mainly in weight fraction of 4 %, which was found to be the optimum one for the enhancement of the thermomechanical properties. The experimental technique of tensile testing was applied at three different temperatures. The stress – strain curves at 85 °C, present a viscoelastic behaviour of nanocomposites, were simulated through a micromechanical model, thus the experimental data of (PS)/SiO₂ were described in the optimum way.

Θεωρητικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

1.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις, οι οποίες αποτελούνται από μεγάλα μόρια. Τα μόρια αυτά σχηματίζονται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων, δηλαδή χαρακτηρίζονται από πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων. Τέτοιες μακρομοριακές ενώσεις βρίσκονται στη φύση ως οργανικές (π.χ. φυσικό καουτσούκ), ανόργανες (π.χ. πυριτικό οξύ), ή μπορούν να παραχθούν συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο). Η δομή των μακρομοριακών ενώσεων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις χαρακτηριστικές ιδιότητες, τις οποίες παρουσιάζουν τα υλικά αυτά. Εξ' αιτίας των ασυνήθιστων και σημαντικών ιδιοτήτων διαφόρων πολυμερών υλικών σε σχέση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλα, κεραμικά κλπ), τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως για την ικανοποίηση των τεχνολογικών απαιτήσεων της εποχής μας. Τα σημερινά πολυμερή υλικά βρίσκουν σημαντικότετη εφαρμογή σε διάφορους τομείς όπως η συσκευασία, η οικοδομή, η ηλεκτροτεχνία κλπ. Μερικές από αυτές τις ιδιότητες είναι οι εξής [1]:

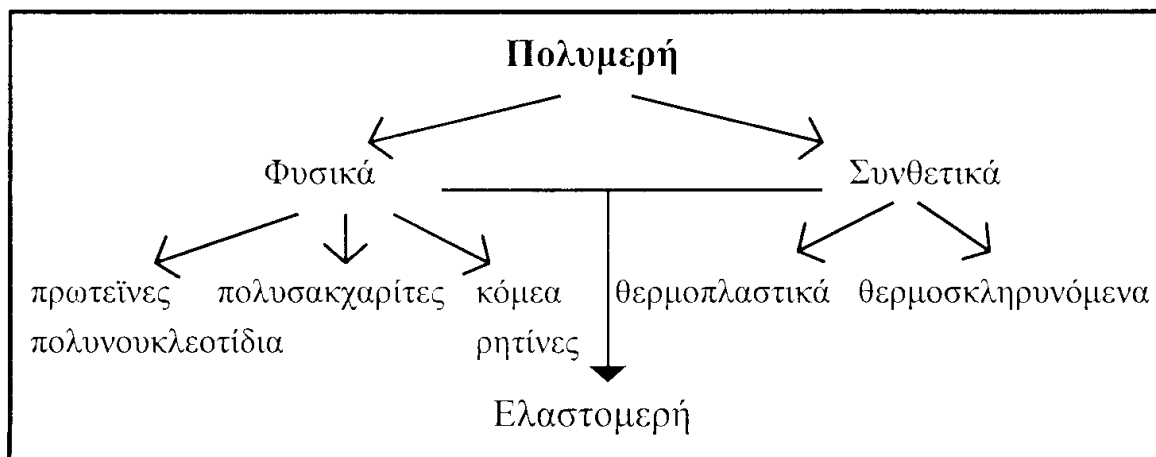
- Ακαμψία και ελαστικότητα
- Θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους
- Ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα
- Βιοϊατρικές ιδιότητες

Η βιομηχανική παραγωγή των πολυμερών χαρακτηρίζεται ως παραγωγή χημικών προϊόντων. Για τη χρησιμοποίηση των πολυμερών υλικών πρέπει να γνωρίζουμε καλά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητές τους, κάτι που απαιτεί την επιλογή μεθόδων για την επεξεργασία και την μορφοποίησή του. Η ευκολότερη επεξεργασία τους και οι ιδιότητές τους μας οδηγούν να αντικαταστήσουμε άλλες κατηγορίες υλικών με τα πολυμερή. Για παράδειγμα, η χαμηλή πυκνότητά τους και η σταθερότητά τους απέναντι στη διάβρωση αποτελούν δύο χαρακτηριστικά τους για την αντικατάσταση αυτή. Η βιομηχανία πολυμερών χωρίζεται σε δύο βασικές κατηγορίες [1]:

- Βιομηχανία παραγωγής πολυμερών
- Βιομηχανία μορφοποιήσεως πολυμερών

Η παγκόσμια παραγωγή πολυμερών ακολουθεί γενικά μια αύξουσα πορεία, όπου από το έτος 1979 μέχρι το έτος 1990 αυξήθηκε κατά 52% περίπου [1] και συνέχισε ραγδαία να αυξάνεται μέχρι σήμερα. Γενικά, υπάρχουν τρεις κατηγορίες πολυμερών [1]:

- Πολυμερή μαζικής παραγωγής (π.χ. πολυστυρένιο)
- Τεχνικά πολυμερή (π.χ. πολυαμίδια)
- Ειδικά πολυμερή (π.χ. τεφλόν)



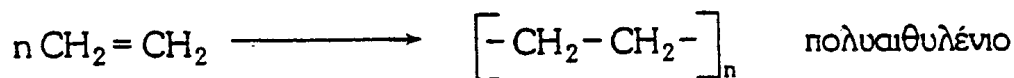
Σχήμα 1.1 Τρόπος κατάταξης των πολυμερών

Μια γενική κατάταξη των πολυμερών είναι η κατάταξη μακρομοριακών ενώσεων. Έτσι, τα πολυμερή μπορούν να καταταγούν σε ανόργανα και οργανικά πολυμερή [1]. Ως **οργανικά πολυμερή** χαρακτηρίζονται τα πολυμερή άνθρακα που εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου, και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου. Στα οργανικά πολυμερή συμπεριλαμβάνονται επίσης πολυμερή που περιέχουν και άλλα στοιχεία στο μακρομόριό τους με την προϋπόθεση ότι τα άτομα αυτών των στοιχείων δεν περιέχονται στον κορμό της κύριας αλυσίδας. Ως **ανόργανα πολυμερή** χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα του άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου (π.χ. γραφίτης). Η κατηγορία, η οποία μας ενδιαφέρει αποκλειστικά είναι τα οργανικά πολυμερή και μέσα σε αυτές τις δύο μεγάλες κατηγορίες εμπεριέχονται οι υπόλοιπες κατηγορίες που χρησιμοποιούνται στη κατάταξη των πολυμερών όπως τα φυσικά, τα συνθετικά, τα βιολογικά πολυμερή και τα ελαστομερή.

1.2 Οργανικά Πολυμερή

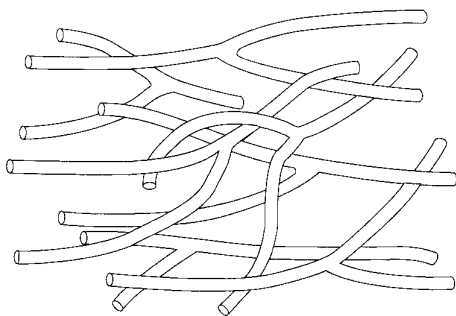
Για να παραχθούν τα επιθυμητά πολυμερή που χρειαζόμαστε, πρέπει να χρησιμοποιήσουμε τις πρώτες ύλες που θα μας επιτρέψουν τη σύνθεσή τους. Το ρόλο αυτό παίζουν τα μονομερή. Μονομερές είναι μια απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να παραχθεί ένα πολυμερές με μια επαναλαμβανόμενη αντίδραση. Για να μπορεί μια απλή χημική ένωση να χαρακτηριστεί ως μονομερές θα πρέπει να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες, δηλαδή να έχει βαθμό δραστηριότητας τουλάχιστον δύο. Ο **πολυμερισμός** είναι μία επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς. Βάσει του μηχανισμού και της κινητικής της αντιδράσεως, οι αντιδράσεις πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο κατηγορίες [1]:

- Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού
- Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

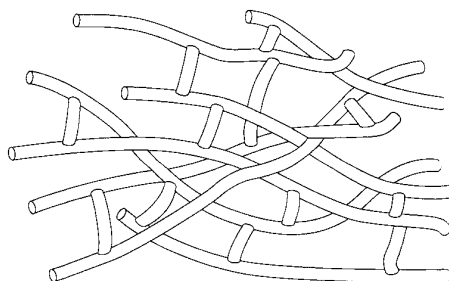


Σχήμα 1.2 Παράδειγμα πολυμερισμού (αλυσωτός πολυμερισμός αιθυλενίου)

Η χημική-φυσική δομή των πολυμερών περιγράφεται συγκεντρωτικά από την Σύσταση, την Στερεοταξική διευθέτηση ή Απεικόνιση, τον Σχηματισμό ή Διαμόρφωση, τον Προσανατολισμό και την Κρυσταλλικότητα. Η χημική και η φυσική δομή μαζί με την κινητικότητα των μελών της αλυσίδας και των μακρομορίων προσδιορίζουν τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών των συνθετικών και των φυσικών πολυμερών. Η χημική δομή των μακρομορίων επηρεάζει τη χημική δραστηριότητα, ενώ η φυσική δομή επηρεάζει τις ιδιότητες του κατασκευαστικού υλικού. Έτσι προκύπτει η κατάταξη σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα συνθετικά πολυμερή και σε ελαστομερή. Δηλαδή η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, π.χ. κατά τη θέρμανσή τους, επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την παραπάνω κατάταξή τους.



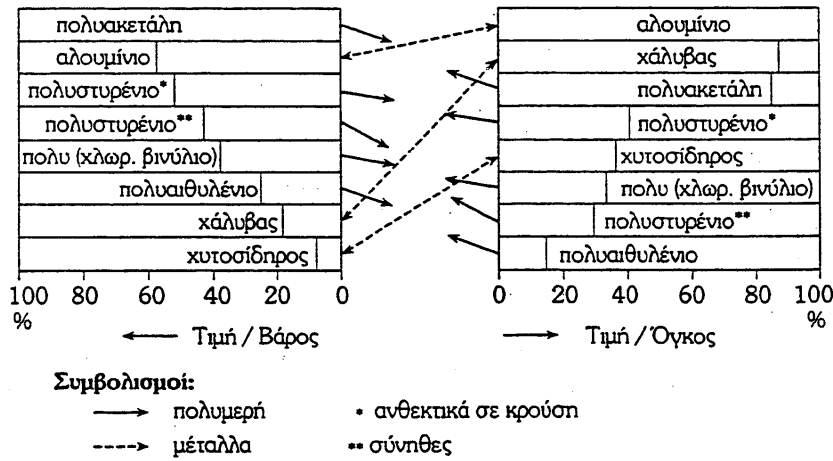
Σχήμα 1.3 Διακλαδωμένο πολυμερές



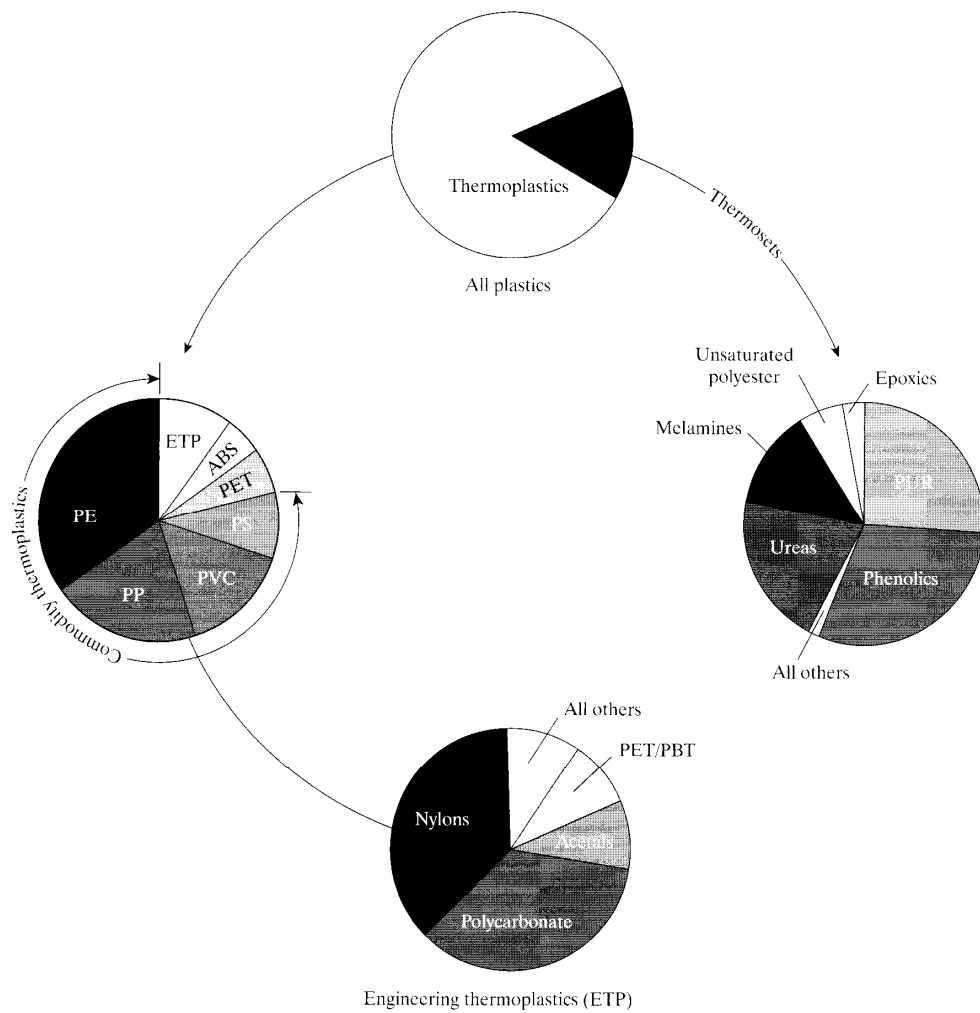
Σχήμα 1.4 Δικτυωτό πολυμερές

Στην ουσία, η κατάταξη αυτή βασίζεται στη θερμομηχανική συμπεριφορά του πολυμερούς. Τα θερμοπλαστικά είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Τέτοια πολυμερή είναι το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυστυρένιο (PS), το οποίο είναι και το πολυμερές που συμμετέχει στη σύνθεση του υλικού που θα εξετάσουμε ως προς τη θερμομηχανική συμπεριφορά του. Τα θερμοσκληρυνόμενα είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τέλος, τα ελαστομερή είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και τα οποία εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά.

Γενικά, υπάρχουν πολλά επι μέρους κριτήρια κατατάξεως των οργανικών πολυμερών. Υπάρχει κατάταξη βάσει των στοιχείων της κύρια αλυσίδας και την χημική σύσταση, βάσει της θερμομηχανικής συμπεριφοράς του πολυμερούς (όπως αναφέραμε πιο πάνω), βάσει της ποσοτικής παραγωγής (την αναφέραμε κι αυτή πιο πάνω), βάσει τις τιμές των πολυμερών (όπου η σύγκριση των τιμών γίνεται με αναγωγή στο βάρος ή στον όγκο του υλικού), βάσει της μορφής παραδόσεως (διαθέσεως του πολυμερούς π.χ. το πολυαιθυλένιο διατείνεται σε ίνες-νήματα, φύλλα κ.α.).



Σχήμα 1.5 Ενδεικτική συσχέτιση τιμών των πολυμερών και άλλων κατασκευαστικών υλικών με αναγωγή στο βάρος ή στον όγκο του υλικού



Σχήμα 1.6 Καταγεγραμμένη χρήση θερμοπλαστικών και θερμοσκληρνηόμενων πλαστικών στις Η.Π.Α το 2003

1.3 Δομή και Ιδιότητες Πολυμερών

Κατ' αρχάς για την σύσταση της αλυσίδας απαιτείται η αποσαφήνιση των εννοιών: δομική μονάδα, επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο και βαθμός πολυμερισμού.

Η έννοια του (επαναλαμβανόμενου) δομικού στοιχείου αναφέρεται πάντοτε στην δομή της έτοιμης αλυσίδας, ενώ αντίθετα η έννοια της δομικής μονάδας δηλώνει την προέλευση αυτών των στοιχείων (π.χ. τα μονομερή από τα οποία προέρχονται). Όταν τα μακρομόρια έχουν όμοια επαναλαμβανόμενα δομικά στοιχεία, αλλά διαφέρουν μόνον στον αριθμό των δομικών στοιχείων, τότε μιλάμε για μια ομόλογη πολυμερή σειρά.

Ως βαθμός πολυμερισμού ορίζεται ο αριθμός N των δομικών μονάδων που ενώνονται σε μια μακρομοριακή αλυσίδα. Ο βαθμός πολυμερισμού έχει σπουδαία θεωρητική σημασία. Αυτός μπορεί να υπολογισθεί από το μοριακό βάρος του πολυμερούς (που προσδιορίζεται πειραματικά) M , από το μοριακό βάρος των δομικών μονάδων M_{Δ} και των ακραίων ομάδων M_A [1]:

$$X \equiv \frac{(M - M_A)}{M_{\Delta}} \approx \frac{M}{M_{\Delta}}$$

Όσον αφορά το είδος των ατόμων που συνδέονται προς σχηματισμό της αλυσίδας μπορεί να είναι όμοια μεταξύ τους ή ανόμοια. Στην πρώτη περίπτωση μιλάμε για ομοαλυσωτά πολυμερή, ενώ στην δεύτερη περίπτωση για ετεροαλυσωτά πολυμερή λόγω επί πλέον στοιχείων πέραν του άνθρακα που περιέχουν στην αλυσίδα τους.

Εάν σε ένα πολυμερές τα μακρομόρια του αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικών μονάδων, το πολυμερές ονομάζεται ομοπολυμερές. Τα συμπολυμερή (copolymers) αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη δομικών μονάδων και διακρίνονται στις εξής κατηγορίες (αναφορικά) [1]:

1. Συνήθη συμπολυμερή
 - Τυχαία συμπολυμερή
 - Εναλλασσόμενα συμπολυμερή
2. Αδρομερή συμπολυμερή
3. Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή

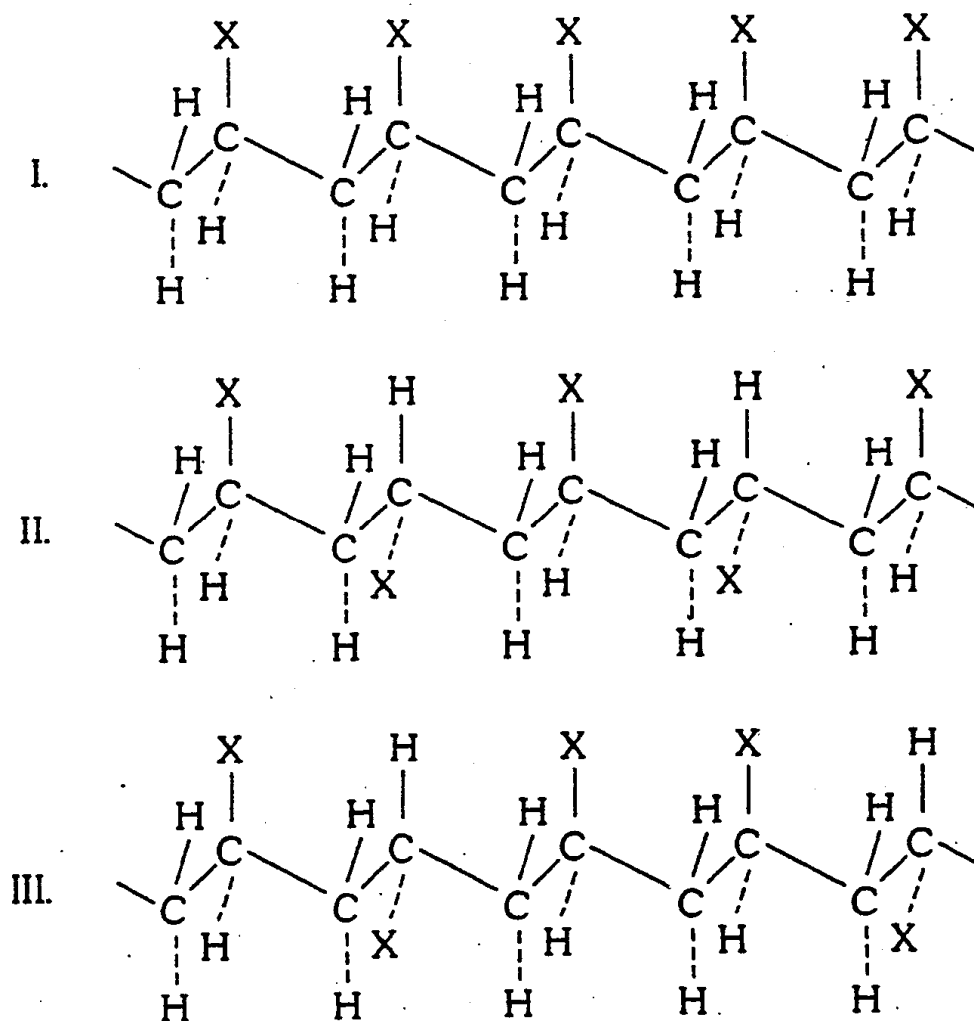
Γενικά, το πολυμερές υλικό αποτελείται από μακρομόρια ή αλυσίδες μακρομορίων. Κάθε μακρομόριο ή αλυσίδα μακρομορίου έχει τον κορμό και (ενδεχομένως) τον υποκαταστάτη, ο οποίος επαναλαμβάνεται καθ' όσον περιέχεται στη δομική μονάδα και ο οποίος είναι ίδιος με τον υποκαταστάτη του μονομερούς από το οποίον προέρχεται το πολυμερές.

Η απλούστερη μοριακή αρχιτεκτονική αφορά μη διακλαδωμένες ή μιας διάστασης αλυσίδες που από ιστορικούς λόγους ονομάζονται επίσης γραμμικές αλυσίδες.

Διακλαδώσεις δεν περιέχονται σε αυτά καθ' εαυτά τα αρχικά μονομερή, αλλά μπορούν να δημιουργηθούν στο μακρομόριο κατά τον πολυμερισμό. Σε ένα διακλαδωμένο πολυμερές (branching) τα μόρια του αποτελούνται από την κύρια αλυσίδα ή κορμό και από τους κλάδους ή πλευρικές διακλαδώσεις ή πλευρικές αλυσίδες. Ως κύρια αλυσίδα, χαρακτηρίζεται το μακρύτερο ενιαίο τμήμα της συνολικής αλυσίδας. Οι πλευρικές διακλαδώσεις μπορούν να είναι μικρού ή μεγάλου μήκους. Το διακλαδωμένο μακρομόριο αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις του χώρου [4].

Τέλος μια άλλη κατηγορία μοριακής αρχιτεκτονικής αποτελούν τα πολυμερή πλέγματος (crosslinking). Σε αυτά υπάρχουν διασταυρούμενες συνδέσεις των αλυσίδων των μακρομορίων (ή σταυροδεσμοί), έτσι ώστε να σχηματίζεται ένα πλέγμα που μπορεί να αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις ή συνήθως στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Τέτοια πλέγματα μπορούν να είναι διευθετημένα ή όχι. Τα πολυμερή πλέγματος περιέχουν ανά αλυσίδα τουλάχιστον δύο γέφυρες προς την ίδια αλυσίδα ή προς άλλες αλυσίδες [4].

Ως προς τη στερεοταξική διευθέτηση ή απεικόνιση, ανάλογα εάν υφίσταται στερεοτακτική κανονικότητα ή όχι γύρω από κάθε ασύμμετρο άτομο άνθρακα της αλυσίδας του μακρομορίου κατατάσσονται τα πολυμερή σε τακτικά και ατακτικά αντίστοιχα [1]. Τα τακτικά πολυμερή διακρίνονται αφ' ενός σε ισοτακτικά πολυμερή, εάν όλοι οι όμοιοι υποκαταστάτες τοποθετούνται στο αυτό μέρος του χώρου σε σχέση με το επίπεδο της αλυσίδας, και αφ' ετέρου σε συνδυοτακτικά πολυμερή, εάν οι όμοιοι υποκαταστάτες τοποθετούνται εναλλάξ στο άνω και κάτω μέρος του χώρου.

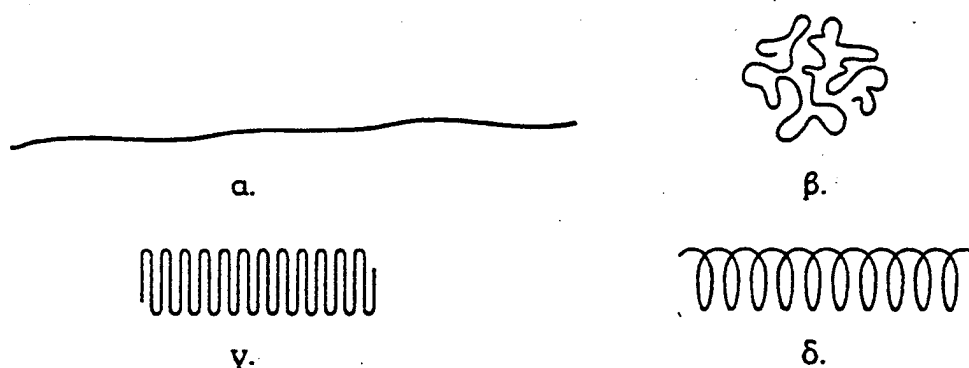


Σχήμα 1.7 Στερεοταξική κανονικότητα μακρομορίων με δομική μονάδα $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$.

- I. Ισοτακτικό πολυμερές
- II. Συνδυοτακτικό πολυμερές
- III. Ατακτικό πολυμερές

Σε ένα μακρομόριο υπάρχει πολύ μεγάλος αριθμός σχηματισμών. Η σειρά των σχηματισμών γύρω από απλούς δεσμούς προσδιορίζει τον «μακροσχηματισμό», δηλαδή την μορφή του συνολικού μακρομορίου. Το μακρομόριο προσπαθεί πάντοτε να μεταβεί στην κατάσταση της μέγιστης δυνατής εντροπίας.

Έτσι το μακρομόριο μπορεί να λαμβάνει διάφορες μορφές: μορφή εκτεταμένης (τεντωμένης) αλυσίδας (νήματος), μορφή της στατιστικά τυχαίας αλυσίδας, μορφή αναδιπλωμένης αλυσίδας και ελικοειδής μορφή, όπου εμφανίζεται περιοδικά κανονική τοποθέτηση των τμημάτων του μακρομορίου. Η δευτερεύουσα δομή αναφέρεται στον τρόπο τοποθέτησης των επί μέρους τμημάτων ενός μακρομορίου, ενώ η πρωτεύουσα δομή αναφέρεται στη σύσταση και στην στερεοταξική διευθέτηση αυτού του μακρομορίου.



Σχήμα 1.8 Δευτερεύουσα δομή μακρομορίου α. Εκτεταμένη αλυσίδα β. Στατιστικά τυχαία αλυσίδα γ. Αναδιπλωμένη αλυσίδα δ. Ελικοειδής αλυσίδα

Το μήκος των γραμμικών και των διακλαδωμένων μακρομορίων των πολυμερών ανέρχεται γενικά σε 100 Å έως 10000 Å. Το μέγεθος των μακρομορίων δηλώνεται με το μοριακό βάρος ή με τον βαθμό πολυμερισμού του πολυμερούς. Ο τελευταίος είναι γενικά ο αριθμός των μορίων του μονομερούς που ενώνονται προς σχηματισμό του μακρομορίου. Το μοριακό βάρος είναι το άθροισμα των ατομικών βαρών των ατόμων που περιέχονται σε ένα μόριο. Το γινόμενο του μοριακού βάρους του μονομερούς επί τον βαθμό πολυμερισμού δίνει το μοριακό βάρος των μακρομορίων. Για τα πολυμερή, των οποίων τα μόρια έχουν ανεπτυγμένες διασταυρώσεις πλέγματος δεν έχει νόημα η αναφορά σε μοριακό βάρος. Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς αποτελεί μια μέση τιμή, που αντιπροσωπεύει τα διαφορετικού μεγέθους μακρομόριά του. Μια γενική εξίσωση είναι [1]:

$$\bar{M}_\beta = \frac{\sum w_i \cdot M_i^\beta}{\sum w_i \cdot M_i^{\beta-1}}$$

όπου w_i είναι το μέρος βάρους των μορίων με μοριακό βάρος M_i . Ισχύει επίσης η σχέση:

$$w_i = n_i M_i$$

όπου n_i είναι ο αριθμός των μορίων που έχουν μοριακό βάρος M_i .

Τώρα, όσον αφορά τις φυσικές καταστάσεις των πολυμερών, βασική σημασία για την φυσική συμπεριφορά ενός πολυμερούς έχουν οι διαμοριακές δυνάμεις ή δευτερεύοντες δεσμοί ή δευτερεύουσες δυνάμεις που εξασκούνται μεταξύ των μακρομορίων του. Τα μακρομόρια στη στερεά κατάσταση σχηματίζουν μοριακά συγκροτήματα, τα οποία μπορούν να έχουν μια φυσική δομή από πλήρους ελλείψεως τάξεως (άμορφη κατάσταση) μέχρι πλήρους τάξεως (ιδανική κρυσταλλική κατάσταση). Η διεύθετηση των μακρομορίων στη μάζα του πολυμερούς με κάποια τάξη (προσανατολισμός, κρυσταλλικότητα), για την οποία σημαντικό ρόλο παίζουν οι δευτερεύουσες δυνάμεις, επηρεάζει την μορφολογία των μακρομορίων και την φυσική κατάσταση του πολυμερούς. Η τελευταία μεταβάλλεται σε ένα θερμοκρασιακό φάσμα, ανάλογα με το συγκεκριμένο πολυμερές υλικό και έχει αποφασιστική σημασία για την χρησιμοποίηση του πολυμερούς ως κατασκευαστικού υλικού στην εφαρμογή του.

Μέθοδοι προσδιορισμού	Μέση τιμή	β εξίσωση (1)
Προσδιορισμός ακραίων ομάδων	\bar{M}_n	0
Ωσμωτική πίεση	\bar{M}_n	0
Σκέδαση φωτός	\bar{M}_w (προσεγγ.)	≈ 1
Καταβύθιση (υπερφυγοκέντριση)	\bar{M}_w (προσεγγ.)	$\approx 0,9$
Ισορροπία καταβυθίσεως (υπερφυγοκέντριση)	\bar{M}_z	2
Ανύψωση ιξώδους	\bar{M}_w (προσεγγ.)	0,8 – 1

Σχήμα 1.9 Μέθοδοι προσδιορισμού του μοριακού βάρους πολυμερών με αντίστοιχες μέσες τιμές

Οι δευτερεύουσες δυνάμεις βασίζονται στις διαφορετικές δυνάμεις έλξεως μεταξύ των μορίων και διακρίνονται σε [1]:

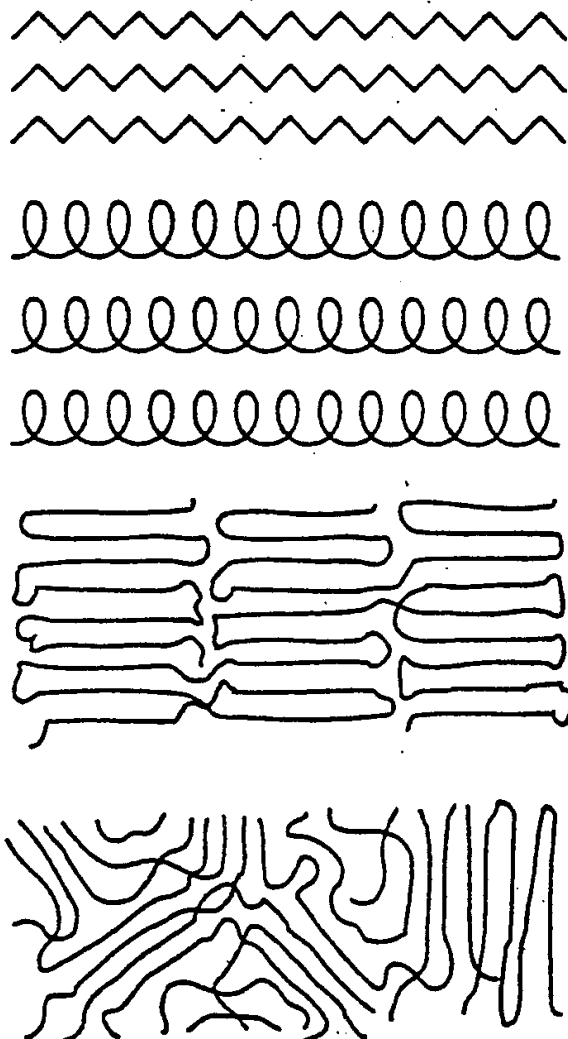
1. Δυνάμεις Van der Waals (ή δυνάμεις διασποράς)
2. Δυνάμεις προσανατολισμού διπόλου
3. Δυνάμεις επαγωγής
4. Δυνάμεις (ή γέφυρες) υδρογόνου

Για την στερεά κατάσταση των πολυμερών υπάρχουν δύο ιδανικές καταστάσεις: πολυμερή με τέλειους κρυστάλλους και πλήρως άμορφα πολυμερή. Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μια τέλεια τοποθέτηση με τάξη ή οργάνωση μακρομορίων σε ιδανικούς κρυστάλλους, ενώ στη θερμοκρασία τήξεως (melting temperature) μετατρέπονται οι κρύσταλλοι σε τήγμα που είναι ιδανικά πλήρως διαταραγμένο ή ανοργάνωτο. Τα άμορφα πολυμερή είναι υαλώδη πολυμερή (polymer glasses) που μετατρέπονται σε τήγμα στη θερμοκρασία ή σημείο υαλώδους μεταπτώσεως (glass temperature). Συνήθως τα πολυμερή είναι ημικρυσταλλικά (μερικώς κρυσταλλικά), αποτελούνται δηλαδή από άμορφες και από κρυσταλλικές περιοχές και η κρυσταλλικότητά τους δηλώνεται ως ένα αντίστοιχο επί της εκατό ποσοστό επί του συνόλου. Η ύπαρξη τάξεως στις τρεις διαστάσεις στο χώρο σε ατομικό μέγεθος της ύλης ονομάζεται κρυσταλλικότητα. Τα πολυμερή που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας που χρησιμοποιείται για να δηλωθεί ο βαθμός τάξεως, είναι ένα σχετικό μέγεθος που εξαρτάται από την χρησιμοποιούμενη μέθοδο προσδιορισμού του. Εάν ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς είναι χαμηλός, τότε χρησιμοποιείται ο όρος ημικρυσταλλικό πολυμερές. Πολυμερή με χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας δεν μπορούν να σχηματίσουν πολυμερείς κρυστάλλους με καθορισμένα όρια, αλλά περισσότερο σχηματίζουν πολυμερείς κρυσταλλίτες με ακανόνιστα όρια. Οι κρυσταλλίτες είναι μικροί κρύσταλλοι που διεισδύουν στην άμορφη περιοχή. Μακρομόρια μπορούν πλήρως ή μερικώς να ανήκουν σε κρυσταλλίτη, όπου στη τελευταία περίπτωση τμήματα των δομικών συστατικών του μακρομορίου μπορούν να εκτείνονται πέραν των ορίων του κρυσταλλίτη. Υπάρχουν διάφορες μορφές κρυσταλλιτών, όπως του θυσανωτού μικκυλίου [1].

Με την κρυστάλλωση (crystallization) αναπτύσσεται ή αυξάνει η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση μπορεί να γίνεται από τήγμα πολυμερούς κατά την απόψυξή του, από πυκνό ή αραιό διάλυμα πολυμερούς κατά την εξάτμιση του διαλύτη κ.α.

Όταν η κρυστάλλωση γίνεται από ένα τήγμα πολυμερούς τα επί μέρους φυλλίδια των αναδιπλωμένων αλυσίδων γίνονται πυκνότερα και αναπτύσσονται σφαιρόμορφες περιοχές, οι σφαιρουλίτες.

Οι σφαιρουλίτες δεν είναι μονοκρύσταλλοι, αλλά είναι πολυκρυσταλλικές σφαιρόμορφες περιοχές με διάμετρο μεταξύ 0,1 μ - 1 cm και περισσότερο. Αυτοί αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις μέχρις ότου έλθουν σε επαφή με γειτονικούς σφαιρουλίτες.



Σχήμα 1.10 Δομή κρυσταλλικών πολυμερών

1. κρύσταλλος εκτεταμένης αλυσίδας με αλυσίδες πλήρους trans-σηματισμού
2. κρύσταλλοι με αλυσίδες ελικοειδούς σχηματισμού
3. φυλλίδια αναδιπλωμένων αλυσίδων
4. θυσανωτά μικκύλια

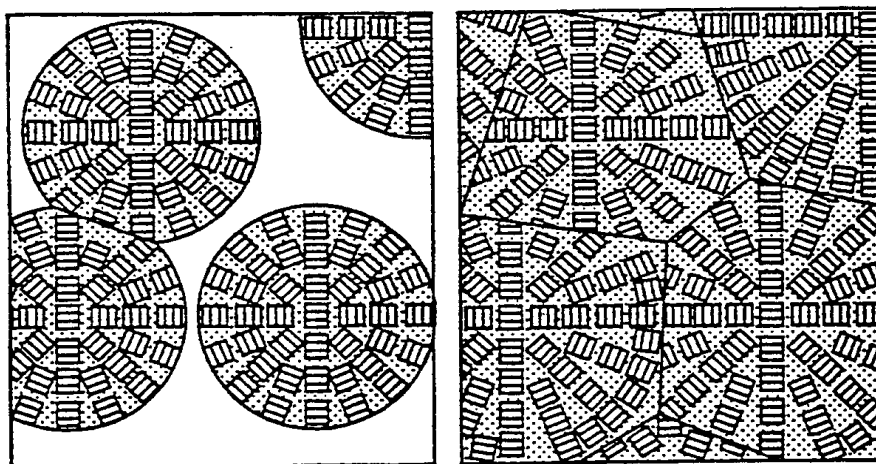
Στην περίπτωση της άμορφης κατάστασης, η έννοια «άμορφο» δηλώνει την έλλειψη τάξεως στη διεύθυνση των μακρομορίων του πολυμερούς. Η απουσία τάξεως μεγάλων περιοχών σε άμορφα (στερεά) πολυμερή δεν αποκλείει την ύπαρξη τάξεως μικρών περιοχών σε αυτά. Τέτοιες τοπικές τάξεις δεν υπερβαίνουν το 1 nm σε κάθε κατεύθυνση. Η τυχαία στοίβαξη των τμημάτων των αλυσίδων των μακρομορίων δεν μπορεί να είναι τέλεια. Στην περίπτωση σκληρών σφαιριδίων και άλλων απλών μορφών σωμάτων η «πιθανή πυκνότερη στοίβαξη» τους μπορεί να υπολογισθεί με βάση τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους. Αυτό όμως είναι πολύ δυσκολότερο να γίνει στην περίπτωση των αλυσίδων των μακρομορίων, όπου μπορεί κανείς εύκολα να αντιληφθεί ότι πάντα θα υπάρχει ένας ορισμένος αριθμός ελεύθερων θέσεων. Αυτές αποτελούν τον «ελεύθερο όγκο». Ο ελεύθερος όγκος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$f_{\text{ελευθ}} = \frac{(v_{\text{αμ.}} - v_{\text{υγρο}})}{v_{\text{αμ.}}} [1]$$

όπου:

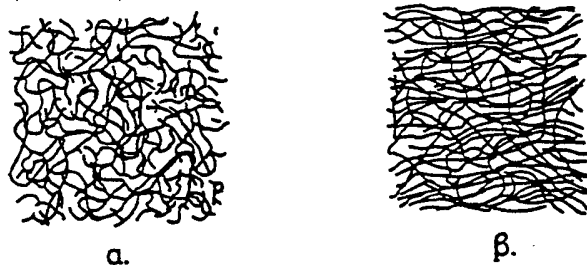
$v_{\text{αμ.}}$: ειδικός όγκος του άμορφου (υαλώδους) πολυμερούς

$v_{\text{υγρο}}$: ειδικός όγκος του τήγματος (υγρού) πολυμερούς



Σχήμα 1.11 Παράσταση της τοποθετήσεως με τάξη των φιλιδίων μέσα σε ένα σφαιρουλίτη

Σε περιπτώσεις κυρίως ινών, φύλλων ή φίλμ (πολύ λεπτών φύλλων), μπορούν με τανυσμό, (δηλαδή με τράβηγμα, επίδραση εφελκυστικής δυνάμεως) ή με άλλες μηχανικές επεξεργασίες να διευθετούνται τμήματα των αλυσίδων των μακρομορίων, μακρομόρια και κρυσταλλικές περιοχές κατά μήκος της διεύθυνσεως τανυσμού και να προσανατολίζονται. Αυτός ο προσανατολισμός των αλυσίδων των μακρομορίων δεν οδηγεί απαραίτητα σε κρυστάλλωση, ενώ προκαλεί μια ανισοτροπία διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων του υλικού σε αντίθεση προς την εντελώς τυχαία διεύθυνση των μακρομορίων (άμορφη κατάσταση). Ο βαθμός προσανατολισμού των τμημάτων των μακρομορίων ή των κρυσταλλιτών υπολογίζεται με σκέδαση X-ακτίνων, σκέδαση φωτός κ.α. Συνήθως όμως ο χαρακτηρισμός του προσανατολισμού γίνεται με τον λόγο τανυσμού (draw ratio). Ο λόγος αυτός εκφράζει το πηλίκο του μήκους μετά τον τανυσμό προς το μήκος πριν το τανυσμό [1].



Σχήμα 1.12 Μορφολογία των μακρομορίων

1. Άμορφη κατάσταση
2. Άμορφη κατάσταση με προσανατολισμό των αλυσίδων κατά μια διεύθυνση

Οι φυσικές καταστάσεις των πολυμερών είναι [1]:

1. Για την στερεά κατάσταση των πολυμερών έχουμε:
 - Την υαλώδη κατάσταση
 - Την κρυσταλλική κατάσταση
2. Η ιξωδοελαστική κατάσταση
3. Το διάλυμα πολυμερούς
4. Το τήγμα (Εμφανίζει ιξωδοελαστική συμπεριφορά)

Δεν υπάρχει γνήσια υγρά κατάσταση στα πολυμερή, ούτε υπάρχει αέριος κατάσταση για αυτά. Η περίπτωση τήγματος πολυμερούς μοιάζει με ένα ιξώδες υγρό.

Στην υαλώδη κατάσταση τα μόρια του πολυμερούς είναι μεταξύ τους περιπλεγμένα σταθερά, έτσι ώστε μόνο σπάνια μπορεί να εκδηλωθεί αλλαγή θέσεως των τμημάτων των μακρομορίων. Το υλικό είναι σκληρό και εύθραυστο.

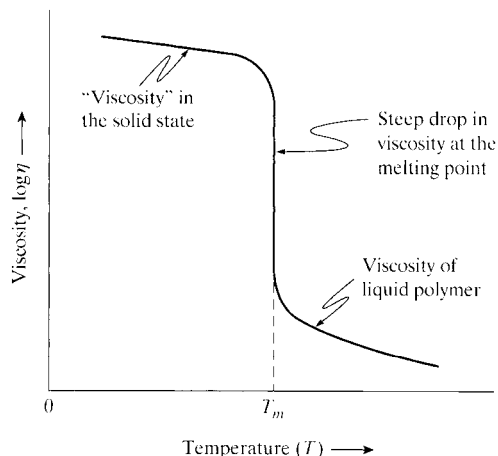
Εκκινώντας από την υαλώδη κατάσταση και θερμαίνοντας παρατηρείται μια ελάττωση της σκληρότητας, της ευθραυστότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό. Σε μια ορισμένη περιοχή θερμοκρασιών διασπώνται με τη θερμική κίνηση οι δευτερεύουσες δυνάμεις μεταξύ μη διευθετημένων αλυσίδων μακρομορίων, έτσι ώστε οι αλυσίδες των μακρομορίων να κινούνται η μια έναντι της άλλης. Αυτή η περιοχή που μπορεί να περιλαμβάνει ένα διάστημα θερμοκρασιών 30-35 °C, ονομάζεται σημείο (περιοχή) υαλώδους μεταπτώσεως (T_g).

Τα άμορφα θερμοπλαστικά σε θερμοκρασίες ανώτερες από το σημείο υαλώδους μεταπτώσεως είναι ιξωδοελαστικά. Με μικρή δύναμη μπορούν να υποστούν μεταβολές της μορφής τους κατά πολλαπλάσια του 100%. Έτσι τα επιμήκη μακρομόρια προσανατολίζονται προς τη διεύθυνση εφελκυσμού. Επειδή όμως είναι περιπλεγμένα μεταξύ τους, όταν παύσει να εξασκείται η εφελκυστική δύναμη, επανέρχονται στην αρχική περιπλεγμένη θέση τους.

Συνεχίζοντας τη θέρμανση στην ιξωδοελαστική κατάσταση σταδιακά αυξάνει η συμμετοχή της πλαστικής ροής κατά την παραμόρφωση του υλικού. Σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή (ανάλογα το πολυμερές) σπάζουν οι θέσεις που συντελούσαν στην ελαστική δύναμη επαναφοράς και το υλικό με την επίδραση δυνάμεως αρχίζει να ρέει. Αυτή η θερμοκρασιακή περιοχή, όπου γίνεται από την ιξωδοελαστική κατάσταση στην πλαστική κατάσταση, ονομάζεται περιοχή ροής.

Στην πλαστική κατάσταση «φεύγουν» τα σημεία συνδέσεως των αλυσίδων των μακρομορίων. Έτσι τα μακρομόρια μπορούν να κινούνται ελεύθερα μεταξύ τους και το πολυμερές βρίσκεται στην κατάσταση ενός ιξώδους τήγματος.

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία του πολυμερούς (και παρουσία αέρα) ακολουθεί μια μετάβαση από την πλαστική κατάσταση στην περιοχή αποσυνθέσεως, στην οποία έχουμε τη χημική καταστροφή του πολυμερούς.



Στο παραπάνω γράφημα έχουμε το ιξώδες συναρτήσει της θερμοκρασίας για ένα κρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές. Παρατηρούμε την απότομη πτώση της τιμής του ιξώδους στο σημείο τήξεως T_m [4].

1.4 Ιδιότητες στερεάς καταστάσεως πολυμερών

Οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με αυξανόμενη θερμοκρασία μεταβάλλουν την κατάσταση τους, έτσι ώστε στη θερμοκρασία τήξεως μεταβαίνουν από την κρυσταλλική στην υγρή κατάσταση, ενώ στη θερμοκρασία βρασμού μεταβαίνουν από την υγρή στην αέρια κατάσταση. Κάθε μια από αυτές τις μεταβάσεις θερμοδυναμικά συνοδεύεται από μια απότομη μεταβολή της ενθαλπίας ή του όγκου.

Τα άμορφα πολυμερή δεν εμφανίζουν θερμοκρασία τήξεως, επειδή η τήξη προϋποθέτει την ύπαρξη κρυσταλλικού πλέγματος. Τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν θερμοκρασία (σημείο) τήξεως T_m των κρυσταλλιτών τους. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν επίσης θερμοκρασία τήξεως που οφείλεται στην κρυσταλλική περιοχή τους.

Τα άμορφα πολυμερή (αλλά και τα ημικρυσταλλικά λόγω της αμόρφου περιοχής τους) εμφανίζουν το σημείο (ή περιοχή ή θερμοκρασία) υαλώδους μεταπτώσεως T_g (glass temperature ή glass transition temperature).

Πέρα από την θερμοκρασία τήξεως και την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως υπάρχουν επίσης και άλλες θερμοκρασίες μεταπτώσεως ή θερμοκρασία χαλαρώσεως (relaxation). Επειδή αυτές δεν υποδηλώνουν πάντοτε άμεσα την σχέση τους με το μοριακό επίπεδο, γι' αυτό χαρακτηρίζεται ως α-μετάπτωση εκείνη που λαμβάνει χώρα στην ανώτατη θερμοκρασία, ως β-μετάπτωση αυτή της αμέσως χαμηλότερης θερμοκρασίας κλπ. Για τον προσδιορισμό των διαφόρων μεταπτώσεων χρησιμοποιούνται γενικά διάφορες φυσικές μέθοδοι, όπου η κάθε μέθοδος είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό ορισμένων από αυτές τις μεταπτώσεις.

Οι μεταπτώσεις γενικά περιγράφονται θερμοδυναμικά και χαρακτηρίζονται ως θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 1^{ης} ή 2^{ης} τάξεως. Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 1^{ης} τάξεως ορίζονται από την απότομη μεταβολή της πρώτης παραγώγου της ενέργειας Gibbs G ως προς τη θερμοκρασία T [1]:

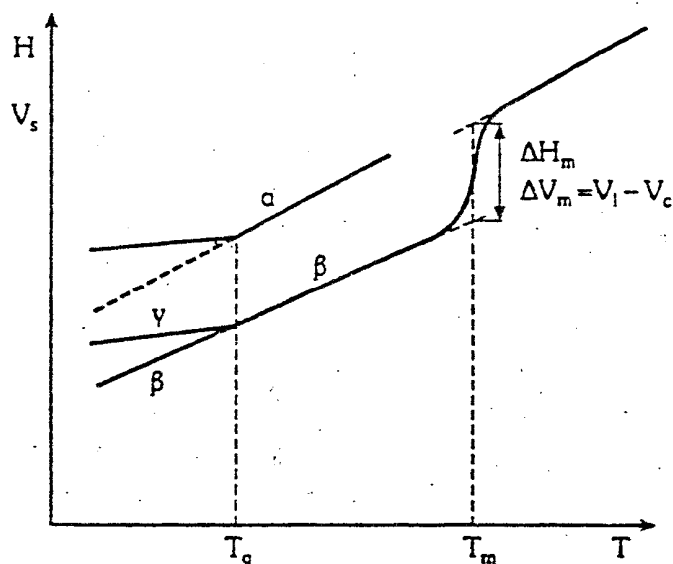
$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Μια τυπική θερμοδυναμική μετάπτωση 1^{ης} τάξεως είναι η θερμοκρασία τήξεως. Αντιθέτως οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 2^{ης} τάξεως ορίζονται από την εμφανιζόμενη απότομη μεταβολή της δευτέρας παραγώγου της ενέργειας Gibbs G ως προς τη θερμοκρασία T [1]:

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

C_P : ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση ή θερμοχωρητικότητα γενικά

Η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως εμφανίζει πολλά χαρακτηριστικά μιας γνήσιας θερμοδυναμικής μεταπτώσεως 2^{ης} τάξεως (ασυνέχεια στη μεταβολή των C_P , α και κ ως προς τη θερμοκρασία). Παρ' όλα αυτά όμως δεν αποτελεί γνήσια θερμοδυναμική μετάπτωση, επειδή δεν υπάρχει καμιά ισορροπία στις πλευρές της θερμοκρασίας μεταπτώσεως.



Σχήμα 1.13 Μεταβολή της ενθαλπίας H και του ειδικού όγκου V_s συναρτήσει της θερμοκρασίας:
 α. Άμορφο πολυμερές β. Κρυσταλλικό πολυμερές γ. Ημικρυσταλλικό πολυμερές (V_l, V_c :
 ειδικός όγκος υγρού, κρυστάλλου αντιστοίχως, ΔH_m : ενθαλπία τήξεως)

Οι θερμοκρασιακές περιοχές χρησιμοποίησης των πολυμερών είναι ουσιαστικά στενότερες από αυτές των μετάλλων, των υάλων και των λίθων. Ακόμη και για την θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποίησής τους με αυξανόμενη θερμοκρασία ελαττώνεται η αντοχή τους και μάλιστα εντονότερα στα θερμοπλαστικά από ότι στα θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή πολυμερή.

Η θερμική διαστολή των πολυμερών είναι γενικά μεγαλύτερη από αυτή των άλλων υλικών. Η υψηλή θερμική διαστολή των πολυμερών πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν για τον καθορισμό των ορίων των κατασκευαστικών τμημάτων από αυτά.

Η θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι πολύ χαμηλή. Έτσι τα πολυμερή είναι πολύ καλοί μονωτές θερμότητας, ενώ τα αφρώδη πολυμερή είναι ακόμη καλύτεροι μονωτές θερμότητας.

Στα πολυμερή είναι προσιτή μόνο η (ειδική) θερμοχωρητικότητα (ειδική θερμότητα) C_p υπό σταθερή πίεση. Η συγκεκριμένη θερμοχωρητικότητα συνδέεται με τη θερμοχωρητικότητα C_v υπό σταθερό όγκο, σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής, μέσω του συντελεστή κυβικής διαστολής α και της ισόθερμης συμπίεστικότητας κ και ως εκ τούτου μπορεί να υπολογισθεί με τη σχέση [1]:

$$C_p = C_v + TV \frac{\alpha^2}{\kappa}$$

Η θερμοχωρητικότητα των πολυμερών είναι σχετικά χαμηλή. Μία πηγή θερμότητας θερμαίνει τα πολυμερή περίπου διπλάσια, τα αφρώδη πολυμερή 3-10 φορές εντονότερα από τα μέταλλα.

Κατά την τοπική επίδραση μιας πηγής θερμότητας, η έντονη θέρμανση και η χαμηλή αγωγή θερμότητας οδηγούν σε μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές και κατά συνέπεια σε εσωτερικές τάσεις, που με τη σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε σχισμές ή θραύση του πολυμερούς.

A/A	Όνομασία πολυμερούς	Οριακή θερμοκρ. περιοχή (°C)
1	πολυ (χλωριούχο βινύλιο)	60 - 90
2	πολυστυρένιο	60 - 90
3	καουτσούκ διαφόρων τύπων (κω- ρίς F ή Si)	60 - 90
4	πολυ (μεθακρυλικό μεθύλιο)	70 - 100
5	πολυολεφίνες (πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο κλπ.)	70 - 100
6	πολυαμίδια	80 - 105
7	γραμμικές πολυουρεθάνες	70 - 110
8	πολυεστερικές ρητίνες	80 - 110
9	πολυεστερικές ρητίνες, τροποπ.	80 - 120
10	εποξειδικές ρητίνες	80 - 130
11	διασταυρωμένες πολυουρεθάνες	100 - 130
12	πολυανθρακικά	100 - 130
13	γραμμικά τερεφθαλικά	100 - 130
14	διασταυρωμένα τερεφθαλικά	120 - 150
15	φαινόλης - φορμαλδεϋδης ρητίνη	~ 150
16	ελαστομερή περιέχοντα φθόριο	130 - 170
17	ελαστομερή σιλικόνης	130 - 180
18	πολυεστεριμίδιο	150 - 180
19	πολυφαινυλενοξειδίο	έως 190
20	ρητίνες σιλικόνης	140 - 200
21	πολυμερή φθορίου	150 - 200
22	πολυϊμίδια	έως 250

Πίνακας 1.1 Θερμική ανθεκτικότητα μερικών πολυμερών (οριακή θερμοκρασιακή περιοχή χρησιμοποίησής τους)

Όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες, η μηχανική αντοχή των πολυμερών είναι σχετικά χαμηλή, αλλά κατόπιν ενισχύσεώς τους με πληρωτικά υλικά, ιδιαίτερα με ίνες ύαλου και με υψηλών αντοχών ίνες (όπως ίνες άνθρακα, με πυριτία) η μηχανική αντοχή τους γίνεται πολύ υψηλή.

Η επιμήκυνση κατά την εφελκυστική καταπόνηση των πολυμερών είναι σχετικά μεγάλη σε όλα τα πολυμερή. Η αντοχή σε θλίψη των πολυμερών είναι σχετικά υψηλή. Η επιφανειακή σκληρότητα των πολυμερών δεν είναι πολύ μεγάλη. Λόγω του φαινομένου του ερπυσμού (οφειλομένου γενικά στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά τους) δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα πολυμερή σε υψηλών καταπονήσεων κατασκευές, αντίθετα με ενισχυμένα πολυμερή υψηλών μηχανικών αντοχών. Βάσει της συμπεριφοράς τους στη δοκιμασία του εφελκυσμού (tensile), τα πολυμερή χαρακτηρίζονται ψαθυρά και όλκιμα.

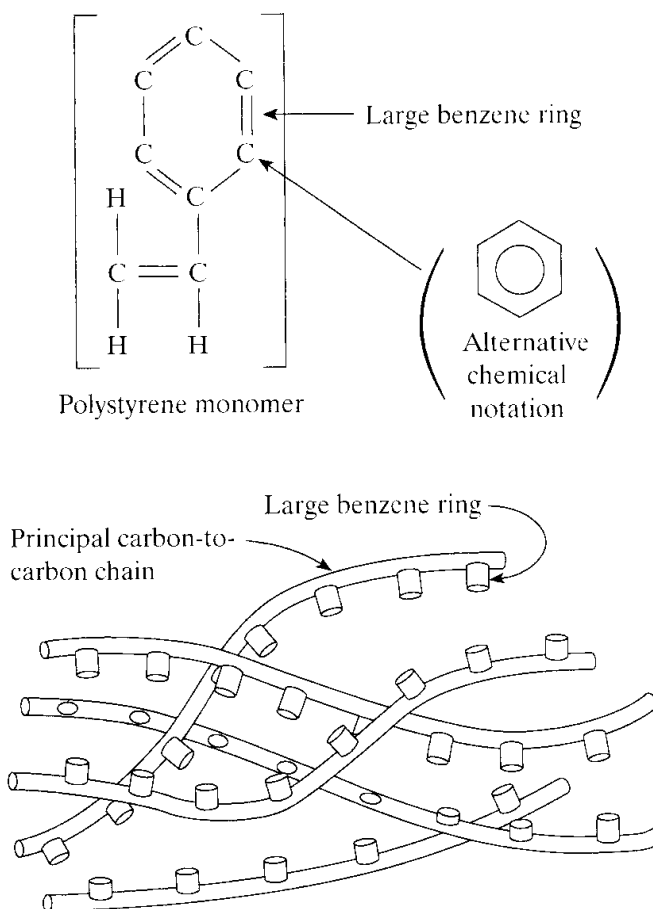
Επίσης, τα πολυμερή παρουσιάζουν ηλεκτρικές, οπτικές και ακουστικές ιδιότητες. Γενικά, τα πλεονεκτήματα των πολυμερών υλικών δημιουργούν πολυάριθμες δυνατότητες εφαρμογών, ενώ από την άλλη πλευρά τα μειονεκτήματα τους προσδιορίζουν τα όρια των τεχνικών εφαρμογών τους.

Πλεονεκτήματα των πολυμερών είναι η μικρή πυκνότητα, η μεταβολή της μηχανικής συμπεριφοράς τους, η σκληρότητα, η μικρή φθορά με τριβή, οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, οι οπτικές και ακουστικές ιδιότητες, η εύκολη μορφοποίηση τους [1].

Μειονεκτήματα των πολυμερών είναι το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, η χαμηλή θερμική σταθερότητα, ο υψηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, η ψαθυρότητα (ευθραυστότητα) κατά την ψύξη [1].

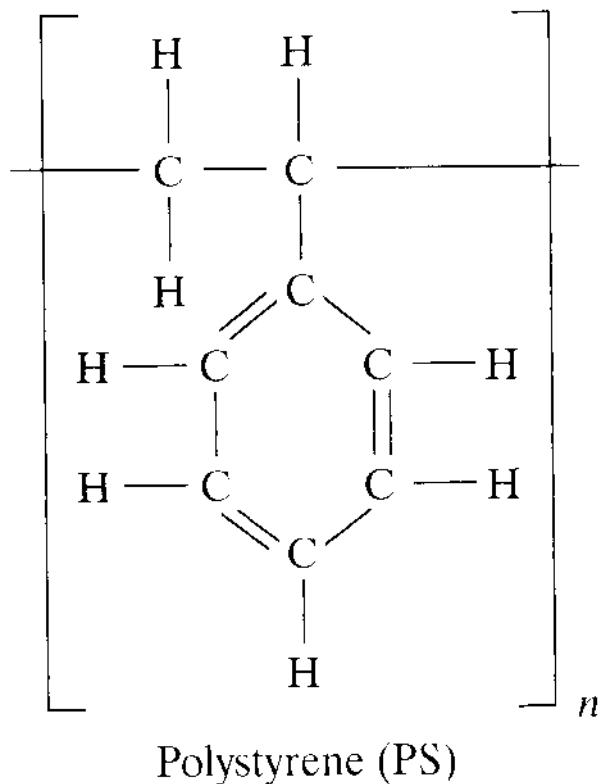
1.5 Πολυστυρένιο

Το πολυστυρένιο (PS) είναι ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα διεθνώς θερμοπλαστικά. Αυτό το πλαστικό υπολογίζεται ότι καλύπτει το 20% της διεθνούς χρήσεως όλων των θερμοπλαστικών. Με τη μορφή του ομοπολυμερούς πολυστυρενίου γενικής χρήσης, το υλικό είναι διαφανές, δύσκαμπτο, υαλόμορφο και μπορεί να μορφοποιηθεί εύκολα με τήξη, ενώ παρουσιάζει καλή διαστατική σταθερότητα, καλές μονωτικές ιδιότητες και αντοχή σε πολλά από τα συνηθισμένα χημικά μέσα. Έχει χαμηλό κόστος και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ευρέως για αντικείμενα μίας χρήσεως (πλαστικά επιτραπέζια σκεύη, συσκευασία τροφίμων κ.α.) και για παιχνίδια. Το πολυστυρένιο κατασκευάζεται από το αιθυλοβενζόλιο, το οποίο δημιουργείται όταν ένας μεγάλος δακτύλιος βενζολίου αντικαθιστά ένα άτομο υδρογόνου σε ένα μόριο αιθυλενίου [2,4].



Σχήμα 1.14 Περιγραφή και απεικόνιση μονομερούς πολυστυρενίου και της ενδυνάμωσης του PS λόγω του φαινομένου της σκληραίνουσας αλυσίδας.

Το πολυστυρένιο είναι κυρίως άμορφο και ατακτικό. Οι δακτύλιοι του βενζολίου είναι σε τυχαίες θέσεις στις πολυμερικές αλυσίδες του υλικού. Η παρουσία ενός μεγάλου ατόμου βενζολίου ως αντικαταστάτης ενός ατόμου άνθρακα στην αλυσίδα προκαλεί το φαινόμενο της σκλήρυνσης της αλυσίδας (chain stiffening) [4].



Σχήμα 1.15 Σχηματική απεικόνιση του πολυστυρενίου PS

Η παραμόρφωση από κίνηση σχετικής αλυσίδας αναστέλλεται από την αλληλεπίδραση των δακτυλίων βενζολίου σε γειτονικές αλυσίδες. Αυτό το δομικό στοιχείο (αποτέλεσμα) είναι υπεύθυνο για τη συμφύη ψαθυρότητα (ευθραυστότητα) και σκλήρυνση αυτού του πλαστικού. Σε ορισμένες περιπτώσεις στο ομοπολυμερές γίνεται τροποποίηση με την προσθήκη ελαστομερών, κατεργασία που του παρέχει βελτιωμένη αντοχή στην κρούση ενώ καταστρέφει τη διαφάνεια του πολυμερούς. Όπως είπαμε και πριν, το πολυστυρένιο είναι άμορφο. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό ότι είναι χωρίς διασταυρώσεις πλέγματος και ότι έχει σχετικά ογκώδεις υποκαταστάτες, μας δίνουν το χαρακτηριστικό ότι είναι σκληρό. Μειονέκτημά του είναι η μικρή σταθερότητά του σε διαλύτες και η μέτρια θερμική σταθερότητά του. Οι υποκαταστάτες μπορούν να εξασκήσουν σχετικά ευνοϊκές μηχανικές και θερμικές επιδράσεις, αλλά δεν είναι σε θέση να φέρουν αποτελεσματική αντίσταση στη διείδυση διαλυτών [2,4].

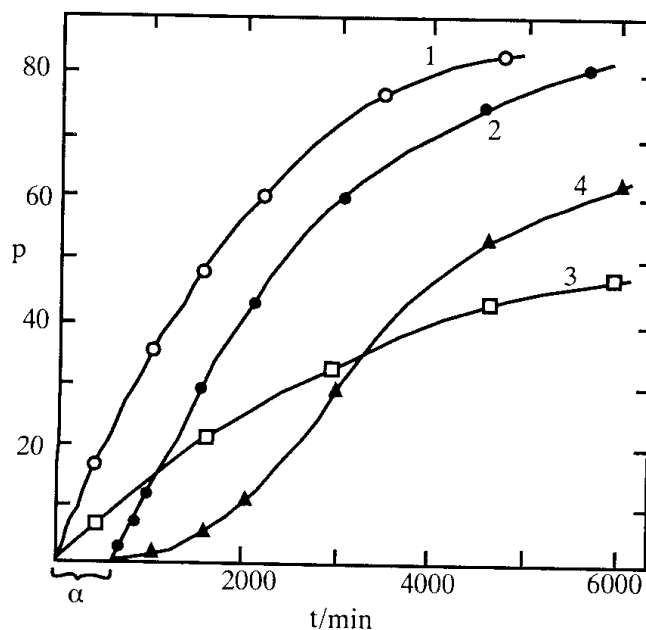
Εξ' αιτίας της μικρής αντοχής του σε κρούση, το πολυστυρένιο δεν μπορεί να συμπεριληφθεί με τα μηχανολογικά πλαστικά, τα οποία εφαρμόζονται στις μηχανές. Γι' αυτό χρησιμοποιείται μόνο σε προϊόντα κατανάλωσης. Το πολυστυρένιο έχει εξαιρετική ευπλαστότητα: Το σημείο τήξεως του είναι στους 115 °C (ενώ η περιοχή της υαλώδους μεταπτώσεώς του είναι 70 - 115 °C) και δημιουργείται με τη μορφή στερεού αφρού. Η αφρώδης αυτή μορφή χρησιμοποιείται ευρέως για θερμική μόνωση και για πλεύσιμες κατασκευές (διατάξεις). Το μη χρωστικό πολυστυρένιο είναι καθαρό με πολύ καλά χαρακτηριστικά φωτεινότητας, αλλά δεν εφαρμόζεται ευρέως για τα παράθυρα. Το πολυστυρένιο δεν παρουσιάζει ικανοποιητική αντοχή στο υπεριώδες φως και έτσι δεν συνιστάται για την παραγωγή αντικειμένων, που θα εκτεθούν στο ύπαιθρο.

Η συνεχής και μακροχρόνια έκθεση του πολυμερούς στο ηλιακό φως οδηγεί σε αποχρωματισμό και υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης, το PS δεν είναι ανθεκτικό στη διάβρωση όπως άλλα πολυμερικά υλικά π.χ. το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο. Μπορεί να καταστραφεί από πολλούς διαλύτες και διαλύματα. Η επαφή κυρίως με αλειφατικούς, χλωριωμένους ή αρωματικούς υδρογονάνθρακες πρέπει να αποφεύγεται. Το πολυστυρένιο παρουσιάζει υψηλή αντοχή στο νερό, τα οξέα, τα αλκάλια, τις αλκοόλες και τα απορρυπαντικά μέσα. Ο κυριώτερος τομέας εφαρμογής του PS είναι η συσκευασία. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, το σχετικά χαμηλό κόστος σε συνδυασμό με την ευχερή επεξεργασία έχουν ως αποτέλεσμα την ανταγωνιστικότητα των φύλλων PS σε σχέση με το χαρτί ή παρόμοια προϊόντα [2,4].

Η διαδικασία πολυμερισμού που ακολουθείται για τη δημιουργία του πολυστυρενίου από το μονομερές του (το στυρένιο) είναι ο αλυσωτός πολυμερισμός και ιδίως ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών. Από την Οργανική Χημεία γνωρίζουμε ότι οι ελεύθερες ρίζες είναι ενδιάμεσες χημικές οντότητες με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων και συνεπώς με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Όταν ο διπλός δεσμός σε ένα μονομερές προσβάλλεται από μία ελεύθερη ρίζα R^\bullet , η ίδια η ρίζα ενώνεται με ένα από τα άτομα του διπλού δεσμού και «μεταφέρει» το μονήρες ηλεκτρόνιό του στο άλλο άτομο του διπλού δεσμού. Το μονομερές, έτσι, μετατρέπεται σε ελεύθερη ρίζα, η οποία προσκολλάται σε ένα άλλο μονομερές με τον ίδιο τρόπο όπως και η ρίζα R^\bullet . Η διαδοχική προσκόλληση των μονομερών οδηγεί στην δημιουργία του πολυμερούς [3].

Συγκεκριμένα στη περίπτωση του πολυμερισμού του στυρενίου, έχουμε πολυμερισμό ελευθέρων ριζών μάζας ή γαλακτώματος (επιταχύνεται παρουσία υπεροξειδίων). Επίσης μπορεί να υποστεί και φωτοχημικό πολυμερισμό. Ακόμη, υφίσταται γρήγορο κατιοντικό πολυμερισμό παρουσία $AlCl_3$ στους $-80^\circ C$ και ανιοντικό πολυμερισμό παρουσία αλκαλικών μετάλλων ή των υδριδίων τους [2,3].

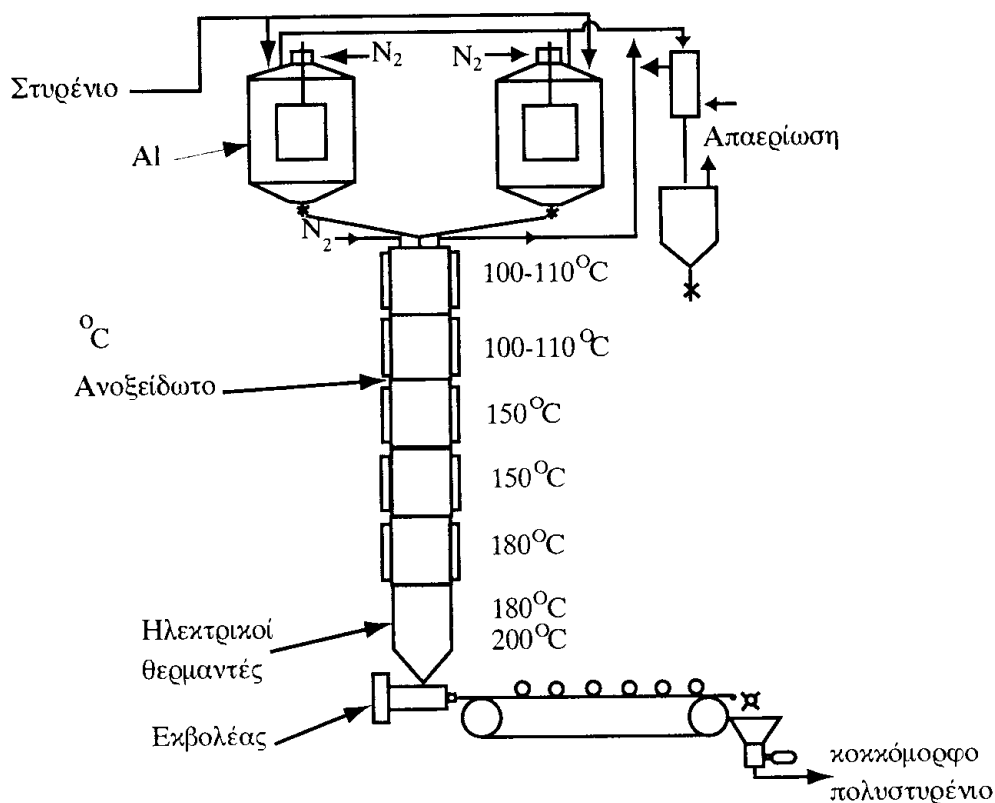
Σ' αυτή τη μορφή πολυμερισμού, ορισμένα μέσα μεταφοράς δημιουργούν ελεύθερες ρίζες χαμηλής δραστηριότητας και αν η αντίδραση επανέναρξης της αντίδρασης είναι αργή, ο ρυθμός πολυμερισμού μειώνεται επειδή υπάρχει μία συσσώρευση ριζών που οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού τερματισμού με συνένωση. Οι ουσίες που προκαλούν αυτή τη συμπεριφορά ονομάζονται επιβραδυντές (retarders). Τέτοια ουσία για το πολυμερισμό του στυρενίου είναι το νιτροβενζόλιο, η βενζοκινόνη και το νιτροζοβενζόλιο [3].



Σχήμα 1.16 Ο ρυθμός πολυμερισμού του στυρενίου στους $100^\circ C$

1. Απουσία επιβραδυντών (αναστολέων)
2. με 0.1 % βενζοκινόνη
3. με 0.5 % νιτροβενζόλιο
4. με 0.2 % νιτροζοβενζόλιο

Για το πολυμερισμό του στυρενίου χρησιμοποιείται και ο πολυμερισμός μάζας (bulk polymerization). Κατά τη διαδικασία αυτή, στον αντιδραστήρα είναι μόνο το μονομερές και το πολυμερές (και ο διεργέτης αν πρόκειται για αλυσωτό πολυμερισμό). Έτσι, ο πολυμερισμός μάζας είναι η απλούστερη τεχνική πολυμερισμού με ελάχιστο ποσοστό ακαθαρσιών στα προϊόντα. Παράλληλα όμως παρουσιάζει και τις μεγαλύτερες δυσκολίες για τον έλεγχο του ιξώδους και της θερμοκρασίας του συστήματος. Στην περίπτωση του πολυμερισμού του στυρενίου, το πρόβλημα της απαγωγής θερμότητας αντιμετωπίζεται με τη διεξαγωγή του πολυμερισμού σε δύο στάδια. Το στυρένιο πολυμερίζεται στους 80 °C μέχρι 30 – 35 % βαθμό μετατροπής σε αναδεδωμένο αντιδραστήρα, ο οποίος ονομάζεται προπολυμεριστής. Το προκύπτον ιξώδες μίγμα αφήνεται στη συνέχεια να κατέρχεται σε έναν κυλινδρικό πύργο συναντώντας διαρκώς αυξανόμενη θερμοκρασία μέχρι την έξοδο, όπου ο βαθμός μετατροπής πλησιάζει το 100 % [3].



Σχήμα 1.17 Πολυμερισμός δύο σταδίων του στυρενίου

Γενικά, η μόρφωση των θερμοπλαστικών πολυμερών γίνεται με έγχυση. Έτσι, ένα από τα πολυμερή μεγάλης χρήσης όπου η μόρφωσή τους γίνεται με έγχυση και είναι θερμοπλαστικό είναι το πολυστυρένιο. Η επιτυχημένη μόρφωση του πολυστυρενίου εξαρτάται από τον σχεδιασμό και την κατασκευή της μήτρας. Τα κατασκευαστικά υλικά που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι χάλυβες με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα και διάφορα άλλα στοιχεία. Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του χάλυβα σε άνθρακα, τόσο μεγαλύτερη σε βάθος είναι η σκλήρυνση της μήτρας [2].

Η σκληρότητα του υλικού κατασκευής της μήτρας είναι ένα έμμεσο μέτρο του ορίου διαρροής του υλικού. Έτσι, όταν το υλικό κατασκευής μιάς μήτρας έχει υψηλή σκληρότητα, αυτό αποτελεί και εγγύηση για την συμπεριφορά του, ως προς πλαστική παραμόρφωση υπό την επίδραση των φορτίων που θα δέχεται. Η σκληρότητα όμως δεν είναι και μέτρο της ακαμψίας του υλικού [2].

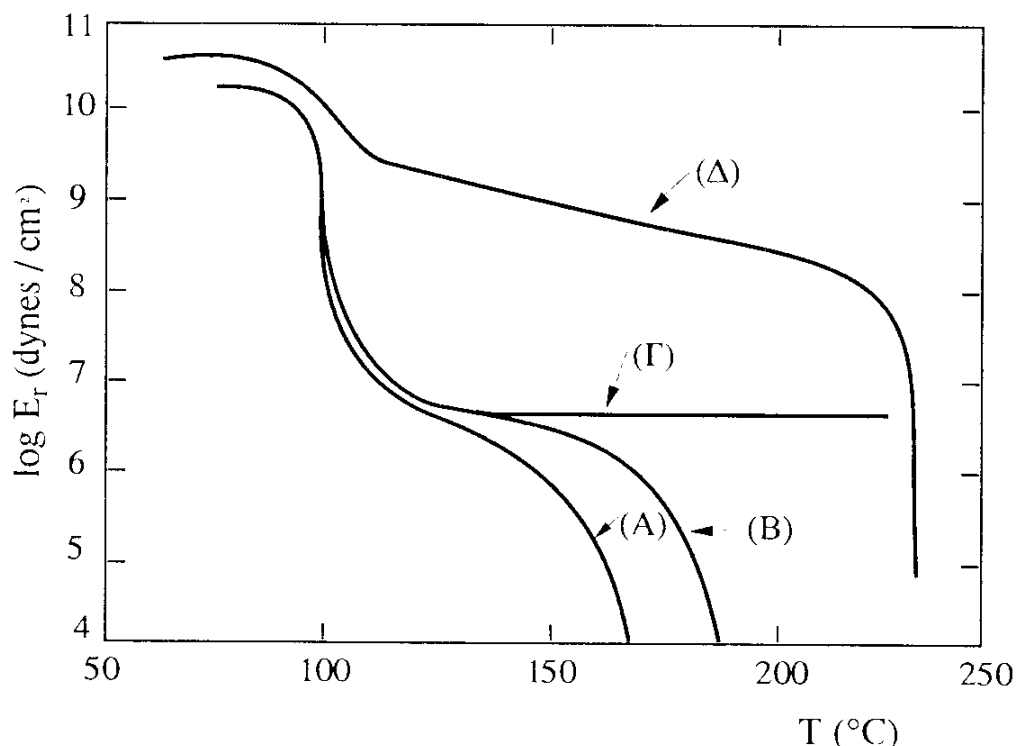
Ο σωστός σχεδιασμός ενός αντικειμένου συνεπάγεται τον καλύτερο έλεγχο της ροής του τήγματος μέσα στη μήτρα, ενώ εξασφαλίζει την αποτελεσματικότερη εφαρμογή της διαδικασίας έγχυσης και την παραγ-

-ωγή αντικειμένων με μικρότερο ποσοστό ελαττωματικών. Ο σχεδιασμός των διαφόρων τμημάτων της μήτρας είναι επίσης πολύ σημαντικός για την επιτυχή διεξαγωγή της διαδικασίας έγχυσης. Ειδικότερα, τα σημεία της μήτρας που αποτελούν αντικείμενο προσοχής, είναι τα παρακάτω [2]:

- εξαερισμός της μήτρας
- αγωγοί έγχυσης
- ανοίγματα

Το πολυστυρένιο δεν είναι υγροσκοπικό πολυμερές και έτσι η ξήρανση δεν είναι απαραίτητη προκατεργασία, πριν τη μορφωποίηση. Σε περίπτωση όμως που οι κόκκοι του πολυμερούς βρίσκονται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, είναι δυνατή η συμπύκνωση υγρασίας επάνω τους, γεγονός που μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα κατά την παραγωγή του αντικειμένου. Γενικά, η προθέρμανση του υλικού είναι επωφελής για την διαδικασία της έγχυσης. Όταν το πολυμερές προθερμαίνεται η μηχανή μπορεί να λειτουργήσει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή να μειωθεί ο απαιτούμενος χρόνος για το κύκλο μόρφωσης. Οι ενδεδειγμένες συνθήκες για την προθέρμανση είναι 45 έως 90 min σε 75 – 80 °C για κοκκόμορφο πολυστυρένιο σε στρώματα των 2 cm.

Ο καθορισμός των διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων κατά την μορφωσή του πολυστυρενίου με έγχυση, γίνεται σε συνάρτηση με τον τύπο της χρησιμοποιούμενης μηχανής καθώς και με το μέγεθος και την γεωμετρία του αντικειμένου που θα μορφωθεί [2].



Σχήμα 1.18 Η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας με τη θερμοκρασία στην περιοχή της T_g για το PS

Γενικά, γνωρίζουμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι καθοριστικής σημασίας για τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών υλικών. Έτσι, στο παραπάνω σχήμα παραθέτουμε το διάγραμμα του μέτρου ελαστικότητας ως προς τη θερμοκρασία για το πολυστυρένιο. Τα δείγματα A και B είναι δύο άμορφα γραμμικά ατακτικά πολυμερή μοριακών βαρών 140.000 και 217.000 αντίστοιχα.

Στο δείγμα Γ έχει εισαχθεί μικρός αριθμός σταυροδεσμών μεταξύ των μακροαλύσεων καθιστώντας το, για ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, ελαστοελαστικό. Το δείγμα Δ έχει υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας και αντιστοιχεί στο ισοστατικό πολυστυρένιο [3].

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου είναι περίπου 100 °C. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, στην θερμοκρασία αυτή το μέτρο ελαστικότητας για τα άμορφα δείγματα υφίσταται μία μεγάλη πτώση από την υαλώδη περιοχή στην ελαστοελαστική (πάνω δεξιά της T_g). Κατά τη μετάβαση αυτή από την άμορφη στην υαλώδη περιοχή, το ιξώδες του πολυμερούς γίνεται εξαιρετικά υψηλό. Στην περίπτωση του κρυσταλλικού δείγματος, αυξάνοντας τη θερμοκρασία, η πτώση του μέτρου ελαστικότητας στην περιοχή της T_g είναι πολύ μικρότερη [3].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΠΥΡΙΤΙΑ

2.1 Πληρωτικά υλικά

Οι περισσότερες ιδιότητες των πολυμερών είναι ενδογενείς των συστημάτων δηλαδή χαρακτηριστικές για ένα συγκεκριμένο πολυμερές, σχετίζονται και ελέγχονται από τη μοριακή δομή. Πολλές φορές όμως, είναι απαραίτητο να τροποποιηθούν οι μηχανικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες σε ένα υψηλότερο βαθμό από ότι είναι δυνατό μέσω της απλής αλλαγής της θεμελιώδους μοριακής δομής. Εισάγονται κάποιες ξένες ουσίες που καλούνται πρόσθετα (additives), με σκοπό την ενίσχυση ή διαφοροποίηση πολλών απ' αυτών των ιδιοτήτων με αποτέλεσμα την απόδοση ενός πιο ικανού προς τη χρήση υλικού. Τυπικά πρόσθετα περιλαμβάνουν πληρωτικά υλικά, πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές, χρωστικές και επιβραδυντικά ανάφλεξης.

Τα πληρωτικά υλικά (fillers) προστίθενται στα πολυμερή περισσότερο για να βελτιώσουν την αντοχή στον εφελκυσμό και τη θλίψη (συμπίεση), την αντοχή στην εκτριβή, τη δυσθραυστότητα, τη θερμική σταθερότητα, τη σταθερότητα στις διαστάσεις και άλλες ιδιότητες. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως πληρωτικά μέσα σωματιδιακής υφής είναι η πυριτία, η άμμος, το γυαλί, ο τάλκης, ο μαρμαρυγίας, το ανθρακικό ασβέστιο ακόμα και μερικά συνθετικά πολυμερή. Τα μεγέθη των σωματιδίων κυμαίνονται από 10 nm μέχρι και μακροσκοπικές διαστάσεις. Επειδή αυτά τα φθηνά υλικά αντικαθιστούν κάποιο μέρος του όγκου του πολυμερούς, το κόστος του τελικού προϊόντος μειώνεται. Από την άλλη πλευρά η βελτίωση των ιδιοτήτων του πλαστικού είναι σημαντικότερη με τη χρήση πληρωτικών υλικών με πιο μικρές διαστάσεις. Γι' αυτό, το είδος και η συγκέντρωση του πληρωτικού καθορίζονται σε σχέση με την εξισορρόπηση των επιθυμητών ιδιοτήτων με το τελικό κόστος του προϊόντος [25].

Στην ακολουθία χαρακτήρων που συνοδεύει ένα πολυμερές δίδεται ένα γράμμα συνοδευόμενο από το ποσοστό συγκέντρωσης %κβ του πληρωτικού υλικού, το οποίο συνήθως δεν υπερβαίνει το 60 %. Κάθε πληρωτικό μέσο ενίσχυσης έχει κωδικοποιηθεί με ένα συγκεκριμένο χαρακτήρα. Η πυριτία συμβολίζεται με το Q.

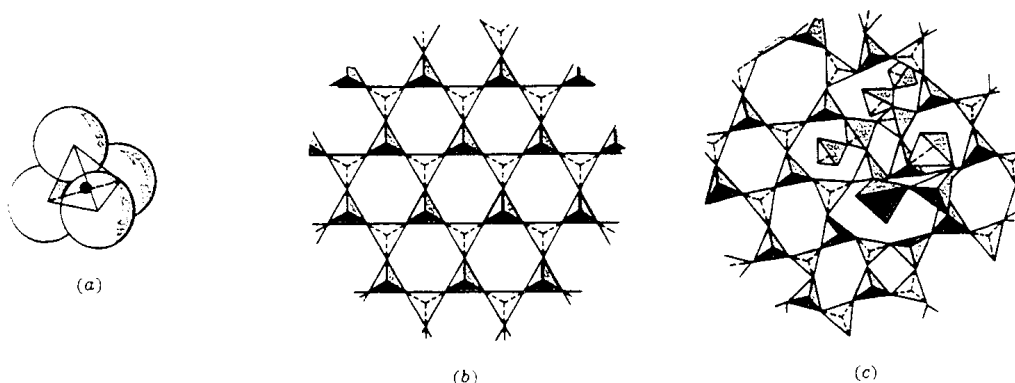
2.2 Γενικά για τη πυριτία

Το πιο απλό πυριτικό κεραμικό είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ή *πυριτία* (silica) όπως είναι ευρύτερα γνωστό. Πρόκειται για ένα κεραμικό με τρισδιάστατο πλέγμα στο οποίο τα τετράεδρα SiO_4^{4-} συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου στις κορυφές των τετραέδρων (corner-sharing tetrahedral). Έτσι, τα άτομα του υλικού αποκτούν σταθερές ηλεκτρονικές δομές, γεγονός που συνεπάγεται και σταθερότητα της χωρικής δομής του κεραμικού. Η πυριτία είναι πολυμορφικό κεραμικό και εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές, άλλα και σε άμορφη (υαλώδη) φάση [17].

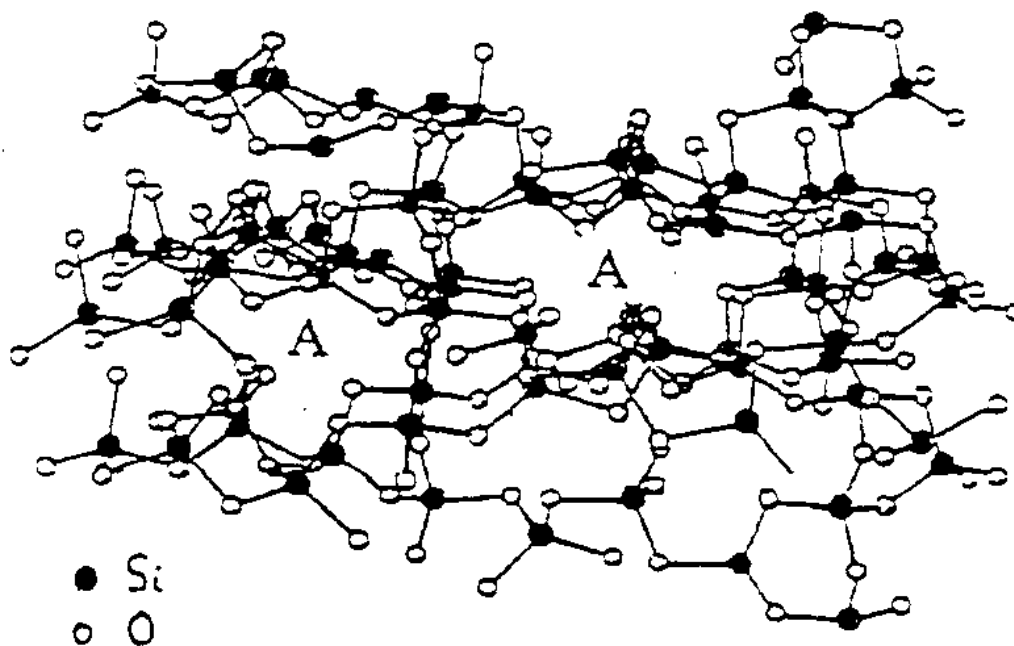
Όπως στην κρυσταλλική πυριτία, έτσι και στην υαλώδη, η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο SiO_4^{4+} . Η δομή της υαλώδους πυριτίας είναι τρισδιάστατη με τα τετράεδρα να συνδέονται μέσω κοινών κορυφών.

Η τρισδιάστατη δομή της πυριτίας έχει μεγάλα διάκενα και κατιόντα άλλων μετάλλων μπορούν να καταλάβουν θέσεις σε αυτά τα διάκενα του υαλώδους πλέγματος. Με άλλα λόγια, η υαλώδης πυριτία είναι πορώδες υλικό. Αποτελεί το βασικό συστατικό για ένα ευρύ φάσμα γυαλιών καθώς και για την κατασκευή οπτικών ινών [17].

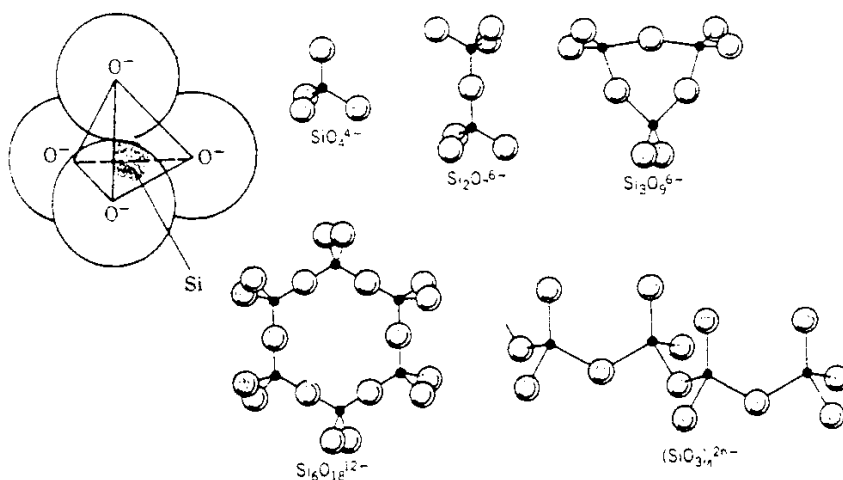
Υπάρχουν τρεις κύριες κρυσταλλικές δομές της πυριτίας που αντιστοιχούν σε ισάριθμα ορυκτά [17]: ο χαλαζίας (quartz), ο τριδυμίτης (tridymite) και ο κριστοβαλίτης (christobalite) που διαφέρουν είτε ως προς το σύστημα που κρυσταλλώνονται, είτε ως προς το μέγεθος της θεμελιώδους κυψελίδας. Εκτός από το κριστοβαλίτη, όλα τα άλλα χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά μέσα ή ως πρώτες ύλες για την παραγωγή τους.



Σχήμα 2.1 α) Δομική μονάδα τετραέδρου SiO_4^{4-} , β) κρυσταλλική πυριτία όπου τα τετραέδρα έχουν τάξη μακράς εμβέλειας, γ) υαλώδης πυριτία στην οποία απουσιάζει η τάξη μακράς εμβέλειας

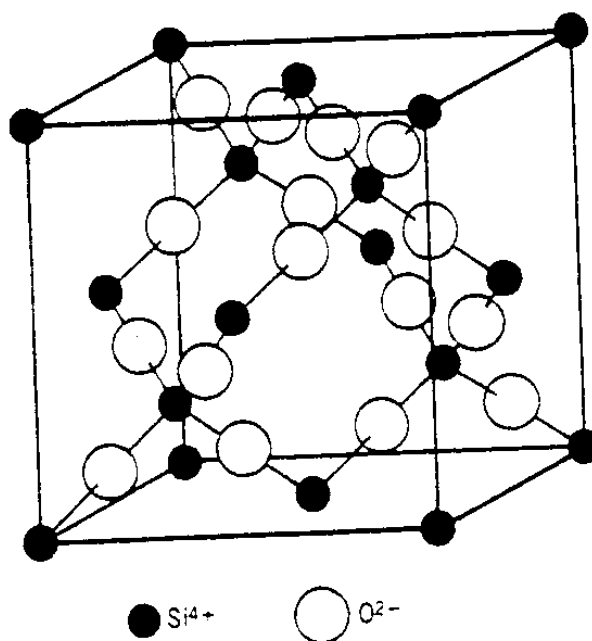


Σχήμα 2.2 Τρισδιάστατο υαλώδες πλέγμα πυριτίας



Σχήμα 2.3 Πυριτικές δομικές διατάξεις που σχηματίζονται από τη βασική δομική μονάδα της πυριτίας

Η σύνθεση του καθαρού χαλαζία είναι σχεδόν 100 % διοξείδιο του πυριτίου ή αλλιώς πυριτία, SiO_2 , διότι η δομή του ορυκτού είναι τόσο πυκνή και τέλεια που δεν υπάρχει διαθέσιμος χώρος για την αντικατάσταση του πυριτίου από άλλα στοιχεία. Ο χαλαζίας συναντάται σε πολλές μικρο- και κρυπτοκρυσταλλικές μορφές με πιο γνωστές τους ημιπολύτιμους λίθους όπως ο αμέθυστος. Αντίθετα με το χαλαζία, ο κριστοβαλίτης έχει πιο ανοικτή δομή επιτρέποντας σε ένα μικρό ποσοστό πυριτίου (2 -3 %) να αντικατασταθεί από άλλα στοιχεία όπως Al, Na ή Ca. Τα δύο ορυκτά βρίσκονται μαζί σε ηφαιστειακά πετρώματα αλλά ο χαλαζίας, που αποτελεί το 12,5 % του φλοιού της γης, βρίσκεται παντού αφού δεν μεταβάλλεται και δεν διαβρώνεται. Η άμμος είναι μία από τις πηγές χαλαζία.



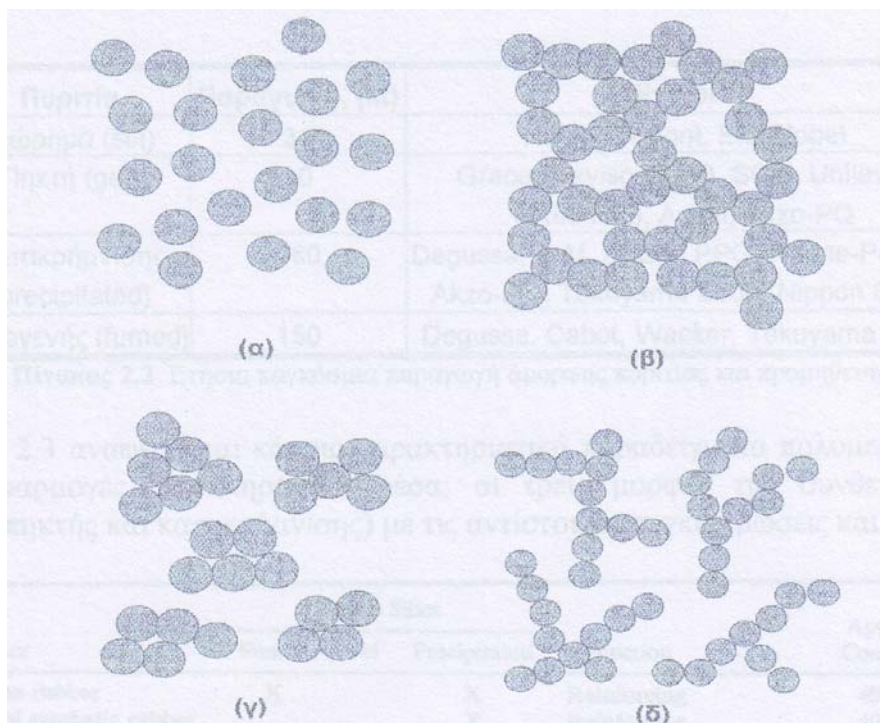
Σχήμα 2.4 Θεμελιώδης κυψελίδα κριστοβαλίτη που είναι μία κρυσταλλική μορφή της πυριτίας SiO_2

Κάθε μια από τις τρεις κρυσταλλικές δομές της πυριτίας εμφανίζει δύο με τρεις επιμέρους διαφοροποιήσεις φάσης με τη θερμοκρασία και αρκετές υπό συνθήκες υψηλής πίεσης. Οι πλέον σταθερές μορφές της πυριτίας σε συνθήκες κανονικής πίεσης και οι περιοχές θερμοκρασίας στις οποίες υπάρχουν είναι οι εξής: Ο συνήθης χαλαζίας (ή χαλαζίας χαμηλών θερμοκρασιών, $T < 573 \text{ } ^\circ\text{C}$) έχει εξαγωνική δομή με 9 άτομα στην κυψελίδα. Ο τριδυμίτης σε υψηλές θερμοκρασίες ($867 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 1470 \text{ } ^\circ\text{C}$) έχει, επίσης, εξαγωνική δομή, αλλά με μεγαλύτερη κυψελίδα που περιέχει 12 άτομα. Ο κριστοβαλίτης σε υψηλές θερμοκρασίες ($1470 \text{ } ^\circ\text{C} < T < 1710 \text{ } ^\circ\text{C}$) εμφανίζει περίπλοκη κυβική δομή με 24 άτομα στην κυψελίδα. Οι διαφοροποιημένες με τη θερμοκρασία επιμέρους δομές είναι ακόμα πιο περίπλοκες και αρκετές απ' αυτές δεν είναι πλήρως εξακριβωμένες. Για $T > 1710 \text{ } ^\circ\text{C}$, η πυριτία υπάρχει σε υγρή φάση. Η πυριτία είναι σημαντικό συστατικό πολλών κεραμικών και διαφόρων τύπων κεραμικών γυαλιών [17].

Η διαθεσιμότητα της πυριτίας, η χημική της αδράνεια και η αντοχή είναι τα χαρακτηριστικά εκείνα στα οποία οφείλεται η ευρεία της χρήση. Ως πληρωτικά μέσα όμως δεν χρησιμοποιούνται μόνο φυσικά ορυκτά αλλά και συνθετικά προϊόντα.

Συνθετική άμορφη πυριτία παράγεται με δύο μεθόδους και αποτελεί ένα από τα πιο κοινά πληρωτικά μέσα. Από θερμική διεργασία σε φάση ατμών παράγεται η πυρογενής πυριτία (pyrogenic ή fumed silica), ενώ από διεργασία σε υγρή φάση η πυριτία κατακρήμνισης (precipitated silica) και οι διάφορες πηκτές (silica gel). Η υαλώδης ή τηγμένη πυριτία (vitreous ή fused silica) είναι ένα ακόμη συνθετικό μη κρυσταλλικό υλικό. Εκτός από τις συνθετικές άμορφες σκόνες πυριτίας με μεγάλο εύρος ενυδάτωσης ή υδροξυλίωσης αυτή διατίθεται και με τη μορφή των κolloειδών διασπορών σε υδατικά μέσα, τα λεγόμενα αιωρήματα πυριτίας (silica sol) [26].

Οι εμπορικοί τύποι άμορφης πυριτίας συχνά αναφέρονται και ως πολυμερή συμπύκνωσης του πυριτικού οξέος και διαφέρουν όχι μόνο στον τρόπο παραγωγής αλλά και στον τρόπο με τον οποίο τα πρωτογενή σωματίδια έρχονται σ' επαφή και ενώνονται σχηματίζοντας συσσωματώματα. Οι τύποι αυτοί αποτελούνται από πολύ μικρά σωματίδια (τάξης μερικών nm) και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Οι επιφάνειές τους μπορεί να είναι τελειώς άνυδρες ή να περιέχουν ομάδες σιλανολών [26].



Σχήμα 2.5 Τρόποι διαμόρφωσης συσσωματωμάτων των εμπορικών τύπων άμορφης πυριτίας: α) αιώρημα β) πηκτής, γ) κατακρήμνισης, δ) πυρογενής

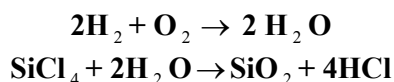
Στο σχήμα 2.5 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο συσσωματώνονται τα πρωτογενή σωματίδια συνθετικής άμορφης πυριτίας για τους τέσσερις εμπορικά διατιθέμενους τύπους (αιώρημα, πηκτή, κατακρήμνισης, πυρογενής)

Ιδιότητα	Sols	Gels	Precipitated	Fumed
SiO ₂ , (%)	15-50	96,5-99,6	85-95	98,3-99,8
Ειδική επιφάνεια, (m ² /g)	50-750	200-800	25-700	35-410
Απορρόφηση ελαίου, (g/g)	0,9-3,0	1,5	1,5-3,5	0,5-3,0
pH σε υδατική φάση	(3-5), (8-11)	2,3-7,4	5-9	3,5-5
<u>Απώλεια βάρους, (%)</u>				
Στους 105 °C	50-80	-	4-7	0,5-2,5
Στους 1200 °C	50-90	2,0-17,5	10-14	1-4
Πυκνότητα, (g/cm ³)	2,2-2,3	2,22	1,9-2,1	2,16
Φαινόμενη πυκνότητα, (g/cm ³)	1,2-1,4	0,1-0,9	0,03-3,0	0,03-0,12
<u>Μέγεθος σωματιδίων</u>				
Πρωτογενή, (nm)	4-60	1-100	5-50	5-50
Συσσωματώματα, (nm)	-	-	100-500	100-1000
Δευτερογενή συσσωματώματα, (μm)	-	3-25	1-50	1-3
Δείκτης διάθλασης	1,35-1,45	1,35-1,45	1,45	1,45
Μέγιστο Na ₂ O, (%)	1	1	2	0,2

Πίνακας 2.1 Ιδιότητες των εμπορικών τύπων της συνθετικής άμορφης πυριτίας

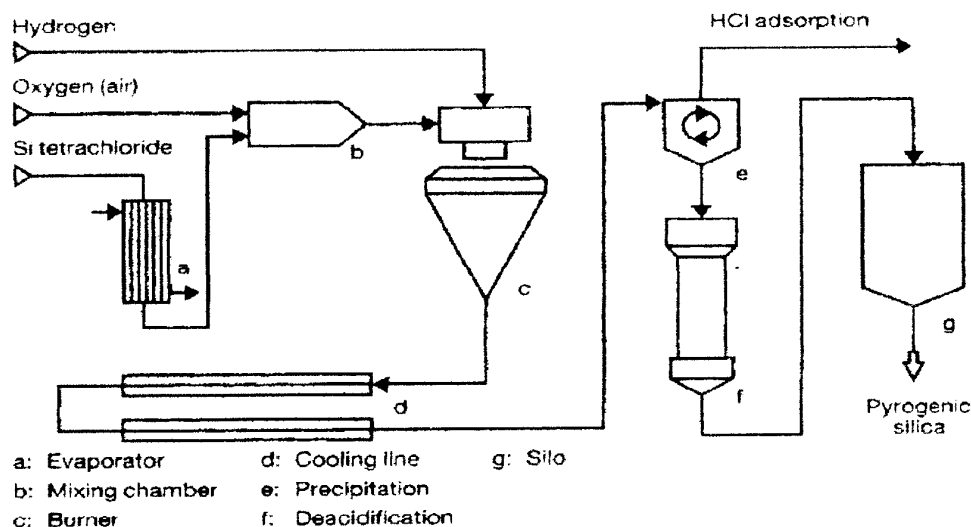
2.3 Τύποι πληρωτικών υλικών από πυριτία

Το προϊόν που λαμβάνεται από διεργασία σε φάση ατμών συχνά αναφέρεται και ως fumed silica λόγω της εμφάνισής του ως καπνού. Μεταλλικό πυρίτιο και αέριο ξηρό HCl αντιδρούν προς SiCl₄ το οποίο αναμιγνύεται με υδρογόνο και αέρα, τροφοδοτούνται στον αυλωτό καυστήρα του αντιδραστήρα όπου λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις:



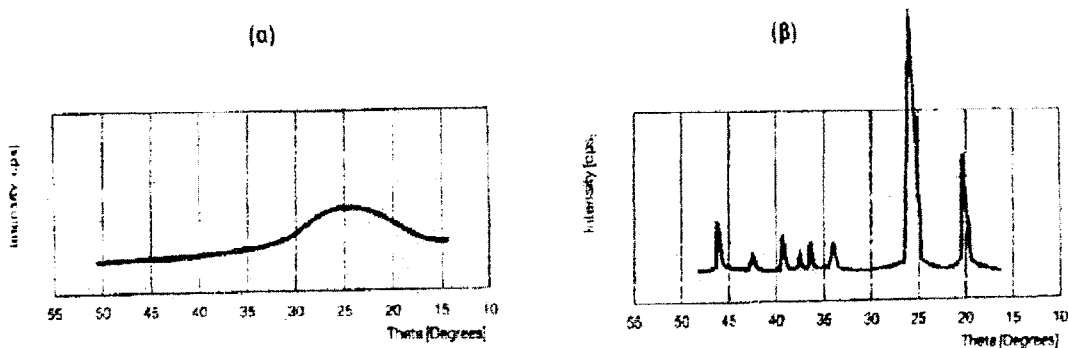
Η θερμοκρασία της υδρόλυσης είναι περίπου 1800 °C και το σχηματιζόμενο HCl ανακυκλώνεται. Τα πρωτογενή σωματίδια πυριτίας που αφήνουν τον καυστήρα, βρίσκονται σε τηγμένη κατάσταση οπότε στην επαφή μεταξύ τους μπορούν να ενωθούν προς μεγαλύτερα σωματίδια. Όταν τα σωματίδια διέρχονται του αντιδραστήρα, ψύχονται και γύρω στους 1700 °C στερεοποιούνται και χάνουν τη δυνατότητα αναδιευθέτησης. Πριν συμβεί αυτό, τα πρωτογενή σωματίδια τήκονται το ένα δίπλα στο άλλο και σχηματίζουν συσσωματώματα με τη μορφή διακλαδωμένων αλυσίδων, όπως φαίνεται εξάλλου στο σχήμα 2.5. Το μέγεθος των πρωτογενών σφαιρικών κόκκων κυμαίνεται σε διάμετρο μεταξύ 7 και 30 nm που προσδίδει μία ειδική επιφάνεια στο τελικό προϊόν της τάξης των 400 με 1000 m²/g. Κάτω από το σημείο τήξης της πυριτίας, τα σωματίδια ακόμα προσκρούουν το ένα στο άλλο και σχηματίζουν δευτερογενή συσσωματώματα εξαιτίας της μηχανικής ανακίνησης. Η δευτερογενής συσσωμάτωση μπορεί να συμβεί και στη φάση συλλογής της πυριτίας. Αυτά τα συσσωματώματα μπορούν να διαχωριστούν στα μικρότερα στη φάση ανάμιξης της πυριτίας με ένα πολυμερές με την εφαρμογή διαμηθικών τάσεων [27].

Κάποια ίχνη HCl μπορεί να παραμείνουν στο προϊόν. Η διεργασία παραγωγής της πυρογενούς πυριτίας κάποιες φορές περιλαμβάνει και μηχανική συμπίεση που αυξάνει την πυκνότητα του προϊόντος κατά 2 – 2,5 φορές. Η παραγωγική διαδικασία μπορεί εύκολα να ρυθμιστεί για τον έλεγχο του μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων και της δομής των συσσωματωμάτων.



Σχήμα 2.6 Διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής του Aerosil

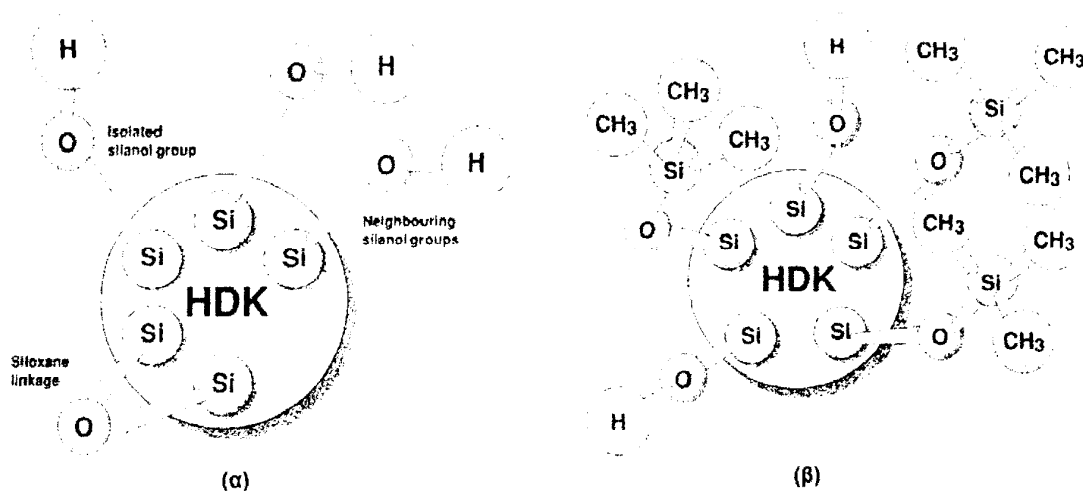
Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται το γενικό διάγραμμα ροής της διεργασίας παραγωγής πυρογενούς πυριτίας με την εμπορική ονομασία Aerosil.



Σχήμα 2.6 Διάγραμμα XRD α) πυρογενούς πυριτίας, β) χαλαζία

Στο σχήμα 2.6 φαίνεται η διαφορά στη δομή μεταξύ της πυρογενούς πυριτίας και της κρυσταλλικής. Το διάγραμμα από περίθλαση ακτίνων X (X – Ray Diffraction, XRD) της πρώτης δεν έχει κορυφές απορρόφησης, ενώ το διάγραμμα του χαλαζία που είναι κρυσταλλικός, έχει. Η άμορφη δομή της πυρογενούς πυριτίας αποδίδεται στην ταχεία απόψυξη της που διαρκεί μερικά χιλιοστά του δευτερολέπτου [27]. Η πυρογενής πυριτία είναι αρκετά υδρόφιλη, γι' αυτό και όταν πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικό μέσο στα πολυμερή υφίσταται ένα επιπλέον στάδιο επεξεργασίας για να καταστεί υδρόφοβη. Οι απομονωμένες υδροξυλομάδες και αυτές που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου είναι και οι δύο υδρόφιλες, ενώ οι ομάδες σιλοξανίων είναι υδρόφοβες. Αυτές οι χημικές ομάδες καθιστούν την επιφάνεια της μη επεξεργασμένης πυριτίας υδρόφιλη, συμπεριφορά σημαντική για τις ιδιότητες και άλλες εφαρμογές της. Χημική και θερμοβαρυντική ανάλυση φανερώνει ότι υπάρχουν περίπου 3 – 4,5 ομάδες υδροξυλίου ανά τετραγωνικό νανόμετρο της επιφάνειας της πυριτίας. Στην επιφάνεια της υδρόφοβης πυριτίας ομάδες τριμε-

-θυλοσιλοξανίων αντικαθιστούν κάποια υδροξύλια, έτσι ώστε μετά την επεξεργασία να παραμένουν περίπου 1,5 OH ανά nm². Το ποσό αυτής της αντικατάστασης καθορίζει τις υδρόφοβες ιδιότητες της πυριτίας [27].

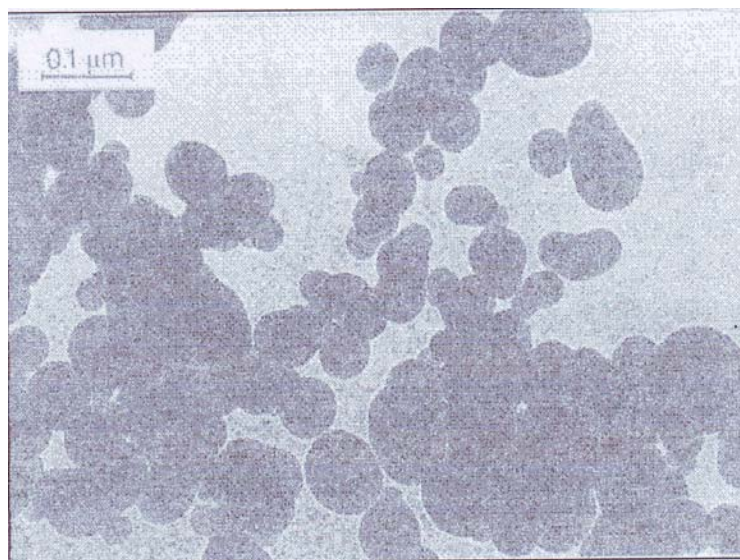


Σχήμα 2.7 Χημική σύνθεση της επιφάνειας α) υδρόφιλης β) υδρόφοβης πυριτίας

Στο σχήμα 2.7 εξηγούνται οι διαφορές μεταξύ της χημικής σύστασης των επιφανειών της υδρόφιλης και της τροποποιημένης με σιλάνια, υδρόφοβης πυριτίας με την εμπορική ονομασία HDK [27].

Η πυρογενής πυριτία είναι μία ασθενής βάση και τα υδροξύλια που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων είναι υπεύθυνα για την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου.

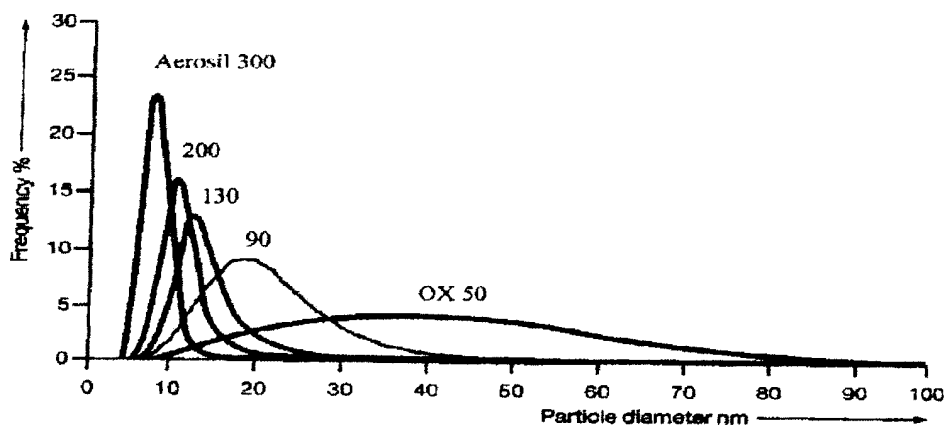
Ο μηχανισμός πήξης των υγρών από την πυρογενή πυριτία εξηγείται από τον σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου μεταξύ γειτονικών συσσωματωμάτων οδηγώντας στη διαμόρφωση κανονικού δικτύου. Με την εφαρμογή διατμητικών τάσεων κάποιοι απ' αυτούς τους δεσμούς σπάνε και μειώνεται το ιξώδες ενώ η αρχική κατάσταση επανακάτται όταν το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία (θιξοτροπία). Οι ομάδες καρβοξυλίου που είναι απαραίτητες για αυτή τη συμπεριφορά, μετατρέπονται σε ομάδες σιλοξανίων με θέρμανση στους 110 °C. Η πυριτία ως τελικό προϊόν έχει ποσοστό υγρασίας 0,5 – 2,5 %κ.β [27].



Εικόνα 2.1 TEM μικρογραφία πυριτίας Aerosil

Στην εικόνα 2.1 διαπιστώνεται η σφαιρικότητα των πρωτογενών σωματιδίων με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης, TEM (Transmission Electron Microscopy). Ένα πρωτογενές σωματίδιο πυρογενούς πυριτίας αποτελείται από περίπου 10^4 μονάδες SiO_2 .

Γενικά, διατίθενται αρκετοί τύποι πυρογενούς πυριτίας με διαφορετικές τιμές μέσης διαμέτρου πρωτογενών σωματιδίων και ειδικής επιφάνειας, τόσο υδρόφιλοι όσο και υδρόφοβοι με διαφορετική χημική επεξεργασία.

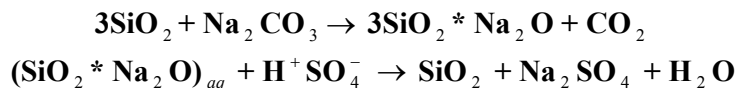


Σχήμα 2.8 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων διαφόρων τύπων Aerosil

Στο σχήμα 2.8 φαίνεται η κατανομή της διαμέτρου των σωματιδίων υδρόφιλης πυριτίας των διαφόρων τύπων Aerosil με μέσες τιμές από 8 – 40 nm [27].

Τα παραπάνω μεγέθη έχουν μεγάλη σημασία στις εφαρμογές διότι όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια της πυριτίας, τόσο μεγαλώνει η ειδική επιφάνεια και επηρεάζονται ως εξής τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της: δυσκολότερη διασπορά, αυξημένη θιξοτροπία, αυξημένη ενίσχυση και διαφάνεια. Ως μέσο ενίσχυσης στα πολυμερή η πυρογενής πυριτία εφαρμόζεται κυρίως στα ελαστομερή ενώ λόγω της τροποποίησης που επιφέρει σε μία σειρά από ιδιότητες χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικά προϊόντα όπως χρώματα, μελάνια εκτύπωσης, κρέμες, καλώδια, λιπάσματα κα [27].

Η πυριτία που είναι προϊόν κατακρήμνισης από υδατικό διάλυμα (precipitated silica) παράγεται από πυριτικό νάτριο με αντίδραση με θειικό ή υδροχλωρικό οξύ, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



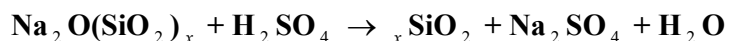
Από τις αντιδράσεις είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση του παραμένου Na_2SO_4 είναι καθοριστικός παράγοντας της ποιότητας της πυριτίας. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων, οι ρυθμοί της προσθήκης τους, το κλάσμα των θεωρητικών πυριτικών στην αντίδραση και η θερμοκρασία είναι οι μεταβλητές της διεργασίας που καθορίζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος όπως η απορρόφηση ελαίου, η ειδική επιφάνεια, το πορώδες, τα μεγέθη και σχήματα των πρωτογενών σωματιδίων και των συσσωματωμάτων, η πυκνότητα, η λάμψη και σκληρότητα. Μετά το τέλος της αντίδρασης, η πυριτία φιλτράρεται, εκπλένεται, ξηραίνεται και αλέθεται.

Η συγκέντρωση υγρασίας στο τελικό προϊόν είναι σχετικά υψηλή (3 -7 %κβ) και μπορεί να χωριστεί σε τρεις τύπους: ελεύθερο νερό που αποβάλλεται στους 105 °C, απορροφημένο νερό (με δεσμούς υδρογόνου) που αποβάλλεται με θέρμανση μέχρι τους 200 °C και νερό που αποτελεί συστατικό μέρος της πυριτίας και απομακρύνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 700 και 900 °C. Ο μηχανισμός πήξης είναι ίδιος με της πυρογενούς πυριτίας με την ανάπτυξη γεφυρών μεταξύ δύο σωματιδίων με το σχηματισμό δεσμών υδρογό-

-νου από την αλληλεπίδραση των ομάδων σιλανολών και σιλοξανίων. Η πυριτία κατακρήμνιση έχει περισσότερες σιλανόλες από την πυρογενή και τα συσσωματώματα μπορούν να φτάσουν σε μέγεθος μέχρι και τα 40 μm. Επίσης αυτή η μορφή συνθετικής άμορφης πυριτίας έχει μικρότερη συγκέντρωση SiO₂ λόγω του υπολείμματος θειϊκού νατρίου που φτάνει περίπου το 1,5 %κβ και το κόστος παραγωγής της είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο της πυρογενούς πυριτίας.

Η ρύθμιση των θιξοτροπικών ιδιοτήτων βιομηχανικών προϊόντων και η πρόσδοση επίπεδων επιφανειών σε χρώματα και επιχρίσματα αποτελούν τις κύριες εφαρμογές αυτής της πυριτίας. Πολύ καλή διασπορά της πυριτίας διευκολύνει την ενιαία κατανομή των συσσωματωμάτων η παρουσία των οποίων κοντά στις επιφάνειες προκαλεί αύξηση της τραχύτητας [27].

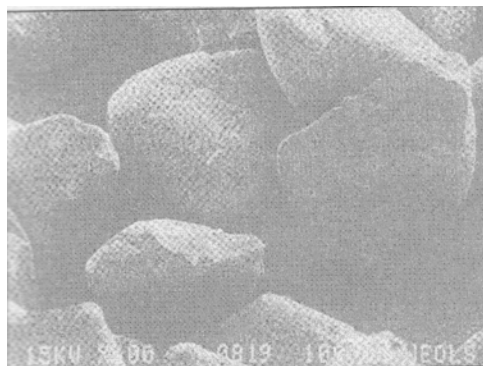
Η πηκτή πυριτίας παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Το προϊόν της αντίδρασης περιέχει περίπου 75 % νερό και υποβάλλεται σε ξήρανση. Η διεργασία της ξήρανσης γίνεται σε περιστροφικό κλίβανο ακολουθούμενη από άλεση του υλικού αφού προηγουμένως έχει εκπλυθεί με θερμό αλκαλικό νερό. Αυτή η διαδικασία ενισχύει το υλικό, μειώνει τη συρρίκνωση, παράγει μεγαλύτερους πόρους και το προϊόν που λαμβάνεται αναφέρεται ως ξηροπηκτή (xerogel). Υπερκρίσιμη ξήρανση ή αντικατάσταση του νερού από μεθανόλη πριν τη ξήρανση, μειώνει τις θλιπτικές δυνάμεις και παράγει αεροπηκτές (aerogels) που έχουν κενά αέρα μέχρι 94 %. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι από 2 – 15 μm και επιπρόσθετες αλλαγές στο μέγεθος μπορούν να γίνουν με άλεση και ανακατανομή του αέριου όγκου. Η ειδική επιφάνεια είναι αρκετά μεγάλη εξαιτίας του αυξημένου πορώδους (40 – 850 m²/g). Οι υδροπηκτές (hydrogels) έχουν διάμετρο πόρων 7 – 12 nm, παρόμοια οι ξηροπηκτές (5 – 15 nm) ενώ οι αεροπηκτές έχουν μεγαλύτερη (10 – 40 nm). Οι πηκτές πυριτίας με ειδικά μεγέθη πόρων είναι σημαντικές για την πρόσδοση ματ επιφανειών των χρωμάτων [27].

Η τηγμένη πυριτία παράγεται με τήξη σε ηλεκτρικό τόξο πυριτικής άμμου που περιέχει ελάχιστα ποσοστά σιδήρου, με μεγέθη σωματιδίων 4 – 28 μm. Η τηγμένη πυριτία παρουσιάζει πολύ μικρό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής, μικρή θερμική αγωγιμότητα και υψηλή ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτές οι ιδιότητες την καθιστούν ιδανικό υλικό για εφαρμογές στην ηλεκτρονική και τα κυκλώματα.

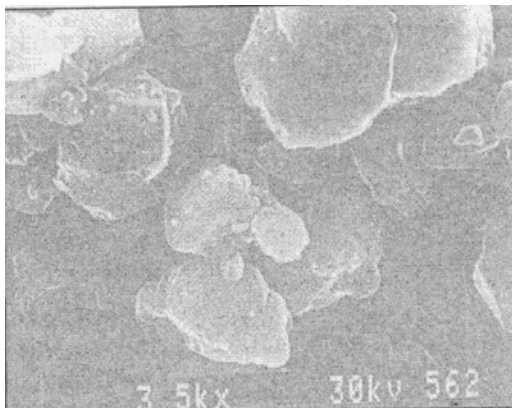
Η παραγωγή πληρωτικού υλικού από πυριτική άμμο είναι απλή γιατί περιλαμβάνει κυρίως την έκπλυση και ταξινόμηση της πυριτίας σε διαφορετικούς τύπους ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων. Επειδή η άμμος δεν έχει πορώδες, παρουσιάζει πολύ χαμηλή ειδική επιφάνεια της τάξης των 40 – 160 cm²/g και σωματίδια με μεγέθη από 2 έως 90 μm. Το υλικό συνήθως περιέχει 99,7 % SiO₂ με το απορροφημένο νερό να υπάρχει σε αμελητέο ποσοστό (0,1 %). Με τη διεργασία της άλεσης μπορεί να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια μέχρι και 1000 – 5000 cm²/g, με μέσο μέγεθος σωματιδίων 16,4 μm. Υψηλής ποιότητας τύποι παράγονται με την άλεση της πυριτικής άμμου σε μη σιδηρούχους σφαιρόμυλους και διαχωρισμό με τεχνική laser. Το περιεχόμενο του σιδήρου είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες της ποιότητας της πυριτικής άμμου για διάφορες εφαρμογές.



Εικόνα 2.2 SEM μικρογραφία πυριτικής άμμου

Στην εικόνα 2.2 φαίνονται οι κόκκοι πυριτικής άμμου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM (Scanning Electron Microscopy).

Ο χαλαζίας (quartz) όπως και η πυριτική άμμος έχουν λίγο μεγαλύτερη πυκνότητα από τις άμορφες πυριτίες, περίπου $2,65 \text{ g/cm}^3$. Τα σωματίδια χαλαζία έχουν φυλλοειδές σχήμα και μεγέθη από 2 – 19 μm που μπορούν να συνδυαστούν προς μεγαλύτερα συγκροτήματα σωματιδίων (clusters). Ο χαλαζίας έχει πολλές βιομηχανικές εφαρμογές και επιδεικνύει χαμηλή απορρόφηση ελαίου και νερού, χημική αδράνεια και αντίσταση στην υπεριώδη ακτινοβολία [17,27].



Εικόνα 2.3 SEM μικρογραφία χαλαζία

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 Ορισμός των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών

Η ενίσχυση των πολυμερών με μία δεύτερη οργανική ή ανόργανη φάση για τη δημιουργία ενός σύνθετου υλικού είναι κοινή μέθοδος παραγωγής των σύγχρονων πλαστικών. Ως γνωστόν υπάρχουν τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών (fibrous composites), τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων (particulate composites) και τα στρωματικά σύνθετα υλικά (laminar composites). Στη δεύτερη κατηγορία μπορούν να ενταχθούν τα πλαστικά που φέρουν πληρωτικά μέσα για τη μείωση του κόστους και τη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων τους, τα οποία συνήθως είναι μικροσκοπικών διαστάσεων (>1 μm), οπότε το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο ξεχωριστές φάσεις [6]. Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά, PNCs (Polymer Nanocomposites) αντιπροσωπεύουν μία εναλλακτική πρόταση σε σχέση με τα συμβατικά σύνθετα πολυμερικής μήτρας. Τα PNCs μπορούν να οριστούν ως ο συνδυασμός μίας πολυμερικής μήτρας με σωματίδια που έχουν τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις τους στην κλίμακα 1 – 100 νανομέτρων, nm (1 nm = 10⁻⁹ m).

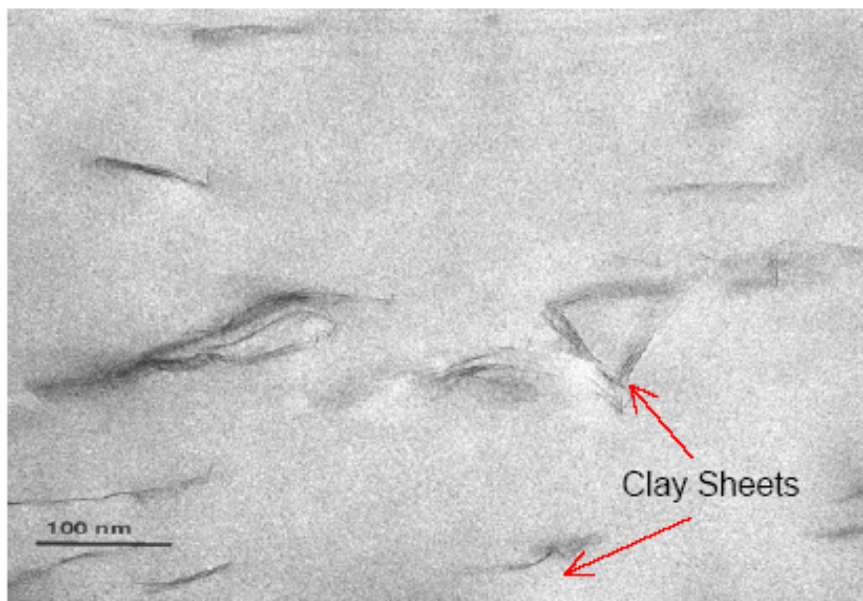
Τα πολυμερή νανοσύνθετα υλικά είναι μια νέα κατηγορία σύνθετων υλικών, η οποία παρουσιάζει μία τεράστια βελτίωση στη μείωση της ακαμψίας, στην ανοχή και στις θερμικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα πολυμερή υλικά ή με τα τυπικά σύνθετα υλικά. Η πιο αξιοσημείωτη προσπάθεια τα τελευταία 20 χρόνια έχει να επιδείξει το διπλασιασμό του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό χωρίς να μειώνεται η αντοχή σε κρούση, νανοσύνθετων από νάιλον που περιέχουν 2%κο αργίλων (clays) ή αλλιώς ένυδρων φυλλοπυριτικών αλάτων του αργιλίου (layered silicates). Επιπλέον το σημείο θερμικής κάμψης του νανοσύνθετου αυξήθηκε πάνω από 100 °C επεκτείνοντας τη χρήση του περιβάλλοντα υψηλότερων θερμοκρασιών (π.χ. κινητήρας αυτοκινήτου) [8]. Εκτός από τις βελτιωμένες ιδιότητες, τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν εύκολα να μορφοποιηθούν με τις συνήθειες διεργασίες απλοποιώντας έτσι την κατασκευή τους. Λαμβάνοντας υπ' όψη το γεγονός ότι η αύξηση στην στιβαρότητα και τις αντοχές επιτυγχάνεται με πολύ χαμηλότερες ποσότητες ανόργανων σωματιδίων υψηλής πυκνότητας, τα νανοσύνθετα υλικά είναι ελαφρύτερα σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερικά σύνθετα [24].

Αυτές οι πολύ καλές ιδιότητες είναι αποτέλεσμα από το γεγονός ότι τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά έχουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα όγκου, αφού ένα από τα συστατικά έχει διαστάσεις οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 1 – 100 nm. Εφ' όσον οι περισσότερες από τις χημικές και φυσικές αλληλεπιδράσεις επηρεάζονται από τις επιφάνειες, οι ιδιότητες ενός νανουλικού μπορούν ουσιαστικά να είναι διαφορετικές από αυτές ενός τυπικού σύνθετου υλικού, με την ίδια σύνθεση [24].

Παράμετροι όπως ο λόγος μήκους/διαμέτρου του πληρωτικού μέσου (filler), οι μηχανικές ιδιότητες του πληρωτικού υλικού, η ποιότητα της προσκόλλησης του υλικού της πολυμερικής μήτρας και του εγκλείσματος (πληρωτικού μέσου) μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το βαθμό ενίσχυσης του υλικού. Απλές αργίλικές στρώσεις (φύλλα) αποδεικνύονται ένα ιδανικό μέσο ενίσχυσης εξ' αιτίας της υψηλής τιμής του λόγου μήκους/διαμέτρου και της νανομετρικής πυκνότητας του εγκλείσματος, η οποία είναι του ίδιου μεγέθους με τη δομή της πολυμερικής αλυσίδας [24].

Αν και έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξη PNCs με διαφορετικές πολυμερικές μήτρες και ανόργανα νανοσωματίδια, οι μηχανισμοί διασύνδεσης δομής και ιδιοτήτων δεν είναι πλήρως κατανοητοί.

Τα νανοσωματίδια έχουν τουλάχιστον μία χαρακτηριστική διάσταση σε μέγεθος μερικών νανομέτρων και μπορούν να κυμανθούν από απολύτως ισότροπα βελονοειδούς μορφής σε μεγάλης ανιστροπίας φυλλοειδούς μορφής στοιχεία. Η ομοιόμορφη διασπορά αυτών των νανομεγέθους σωματιδίων ή νανοστοιχείων μπορεί να οδηγήσει σε πάρα πολύ μεγάλες διεπιφάνειες μεταξύ των συστατικών. Εκτός των πολύ μεγάλων διεπιφανειών, η απόσταση των νανοστοιχείων μπορεί να πλησιάσει τις μοριακές διαστάσεις σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των νανοσωματιδίων. Έτσι σε ένα σύστημα που περιέχει φυλλάκια πάχους 1 nm, η απόσταση μεταξύ των φυλλαρίων, που θεωρούνται δίσκοι διαμέτρου 1 μm , πλησιάζει τα 10 nm σε μόνο 7%κο συγκέντρωση τους [30].



Εικόνα 3.1 TEM μικρογραφία πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού με ένυδρου φυλλοπυριτικού άλατος του αργιλίου (layered silicate)

Αυτή η μεγάλη εσωτερική διεπιφανειακή περιοχή και οι νανοαποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι τα στοιχεία εκείνα που διαφοροποιούν τα πολυμερικά νανοσύνθετα από τα παραδοσιακά σύνθετα και τα πλαστικά που φέρουν πληρωτικά μέσα. Η κυριαρχία των διεπιφανειακών περιοχών ως συνέπεια των νανοδιαστάσεων των φάσεων υποδηλώνει γιατί η συμπεριφορά των PNCs δεν μπορεί να εξηγηθεί με όρους απλής κλίμακας όπως με τα παραδοσιακά πολυμερικά σύνθετα.

Υπάρχουν τρία κύρια μέρη σε κάθε σύνθετο: η μήτρα, η ίνα και η διεπιφανειακή περιοχή. Η διεπιφάνεια είναι υπεύθυνη για την «επικοινωνία» της μήτρας με το μέσο ενίσχυσης και έχει διαφορετικές ιδιότητες από την υπόλοιπη μήτρα λόγω της γειννίας με την επιφάνεια της ίνας. Παρατηρείται ότι στο νανοσύνθετο η διεπιφανειακή περιοχή εκτείνεται σε απόσταση (χ) μεγαλύτερης της γυροσκοπικής ακτίνας R_g του πολυμερούς, που παίρνει τιμές από 5 – 20 nm και είναι η κύρια παράμετρος συσχέτισης των στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων του (ακτίνα περιστροφής της αλυσίδας-κινητικότητα μακρομορίων-χάλαρωση-θερμικές μεταπτώσεις).

3.2 Εμπορικοί τύποι PCNs

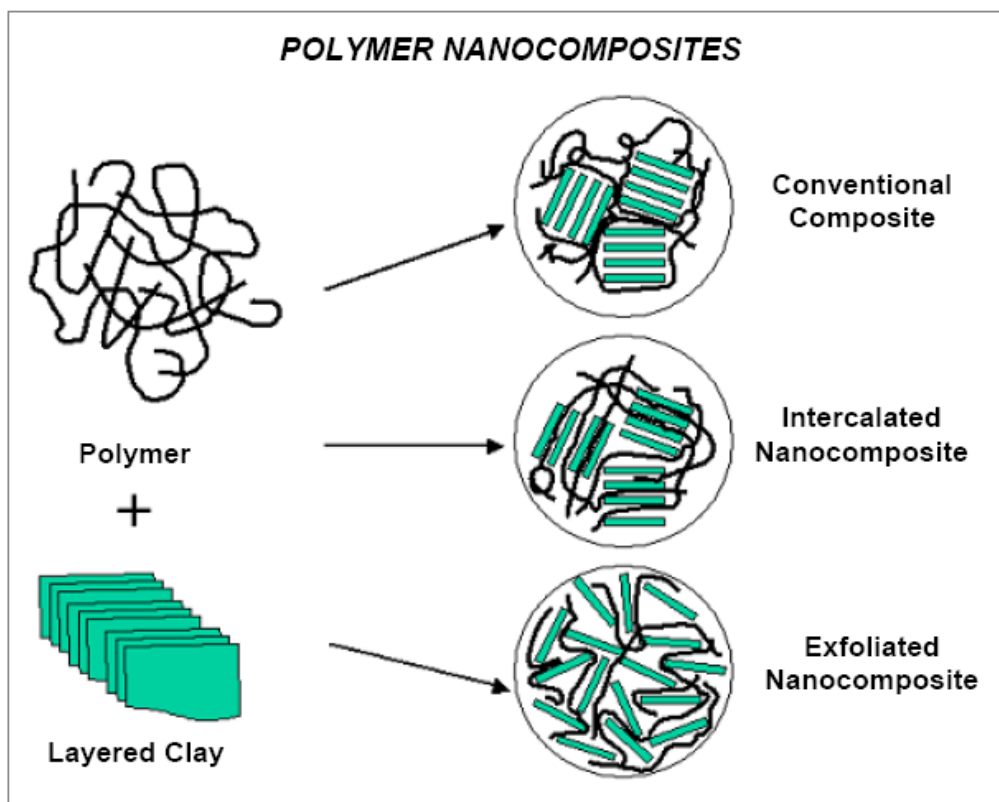
Η αγορά των πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης και οι παράγοντες εκείνοι που θα καθορίσουν την εμπορική εξάπλωση των υλικών αυτών είναι: α) οι μέθοδοι για την αποτελεσματική διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα σε μοριακό επίπεδο, β) οι μέθοδοι και η χημική επεξεργασία για την αποτελεσματική σύνδεση των νανοσωματιδίων με τα πολυμερή

και γ) η παραγωγή PNCs που προσφέρουν ένα σύνολο ξεχωριστών ιδιοτήτων και κόστους για συγκεκριμένες εφαρμογές. Τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν να ανταγωνιστούν εμπορικά τα παραδοσιακά υλικά παρουσιάζοντας τα εξής πλεονεκτήματα [29,30]:

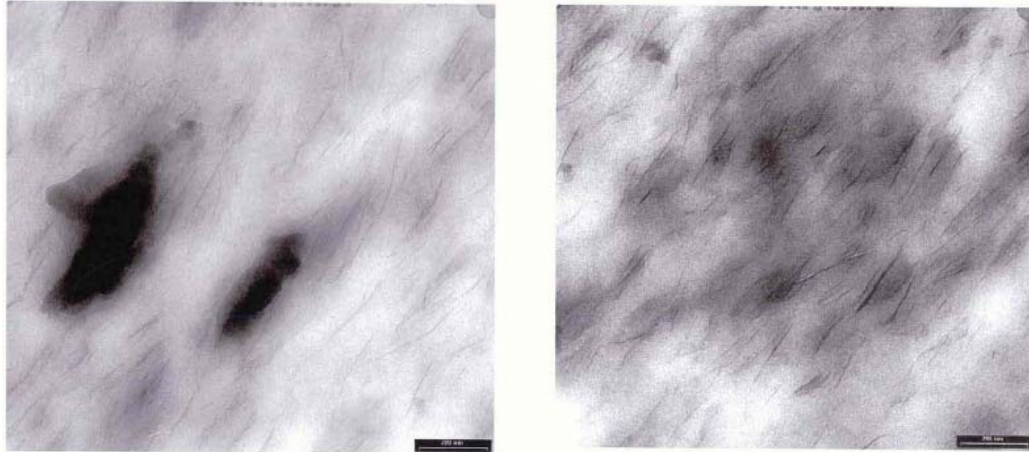
- Αποτελεσματική ενίσχυση με ελάχιστες απώλειες ολκιμότητας και αντοχής σε κρούση
- Θερμική αντοχή
- Αντίσταση στην ανάφλεξη
- Βελτιωμένη αδιαπερατότητα στο οξυγόνο, στο CO₂ και τους υδρατμούς
- Αυξημένη αντίσταση στην τριβή
- Μειωμένη συρρίκνωση και παραμένουσες τάσεις
- Τροποποιημένες ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές και οπτικές ιδιότητες

Οι εμπορικοί τύποι νανοσύνθετων υλικών που διατίθενται στην αγορά είναι από πολυμερή που ενισχύονται με νανοσωματίδια αργίλων και νανοσωληνές άνθρακα (carbon nanotubes).

Υπάρχουν δύο τύποι νανοσύνθετων από φυλλάρια αργίλων εξαρτώμενοι από την οργάνωσή τους στην πολυμερική μήτρα: αυτοί στα οποία τα φυλλοπυριτικά νανοσωματίδια έχουν μερικώς διαχωριστεί μεταξύ τους (intercalates) και αυτοί στα οποία ο διαχωρισμός των πλακιδίων είναι πλήρης (exfoliates) [9]. Τα μερικώς διαχωρισμένα νανοστοιχεία λαμβάνονται όταν το πολυμερές παρεμβάλλεται ανάμεσά τους αυξάνοντας τη μεταξύ τους απόσταση μέχρι κάποιο σημείο αφού ακόμα υφίστανται ελκτικές δυνάμεις (van der Waals) που τα συγκρατούν σε επιμέρους δεσμίδες. Τα πλήρως διαχωρισμένα νανοσωματίδια λαμβάνονται όταν το κενό μεταξύ τους αυξηθεί σε τέτοιο σημείο όπου δεν υπάρχουν ελκτικές δυνάμεις για να προκαλέσουν ομοιόμορφες αποστάσεις και περισσότερο κανονικές δομές.



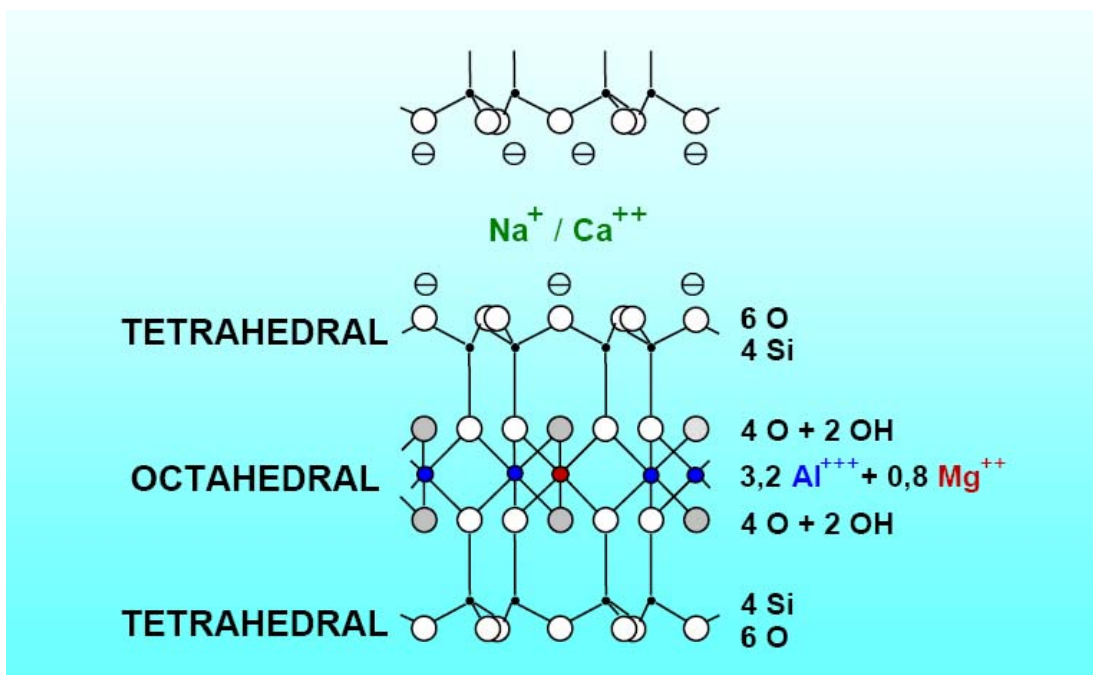
Σχήμα 3.1 Τρόποι διευθέτησης των αργηλικών νανοπλακιδίων στην πολυμερική μήτρα



Εικόνα 3.2 TEM μικρογραφία που περιγράφει τα φυλλοπυριτικά νανοσωματίδια να διαχωρίζονται πλήρως σε πολυμερικό νανοςύνθετο υλικό από φυλλάκια αργίλων σε περιεκτικότητα 5%

Στα πραγματικά διαχωρισμένα νανοσωματίδια, τα αργιλικά φυλλάκια διασπείρονται τυχαία μέσα στο σύνθετο. Το ποσοστό του διαχωρισμού των πλακιδίων καθορίζεται από θερμοδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών, των κατιόντων που υπάρχουν μεταξύ τους και της πολυμερικής μήτρας. Η βελτίωση των ιδιοτήτων του νανοςύνθετου υλικού είναι ανάλογη του βαθμού διαχωρισμού των νανοσωματιδίων, έτσι πάντα επιδιώκεται ο κατά το δυνατόν πλήρης διαχωρισμός τους [9].

Το περισσότερο χρησιμοποιούμενο αργιλικό ορυκτό είναι ο μοντμοριλλονίτης. Τα πλακίδια του αποτελούνται από οκταεδρικές στρώσεις αλουμίνας τοποθετημένες ανάμεσα σε τετραεδρικές στρώσεις πυριτίας [8,9].

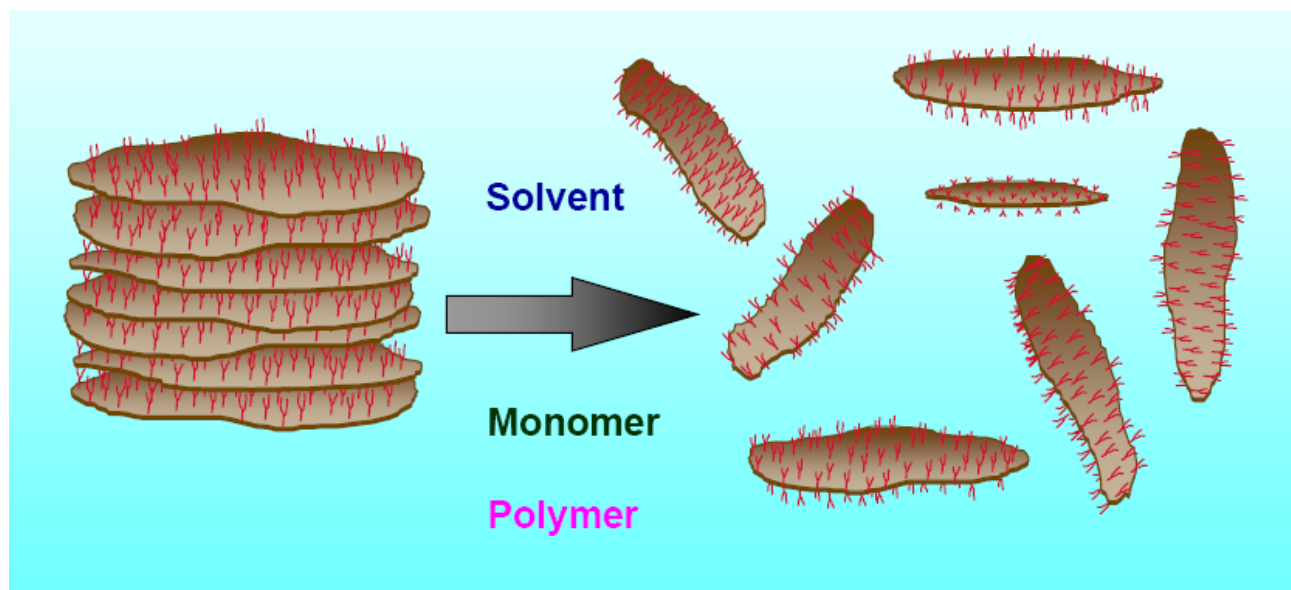


Σχήμα 3.2 Δομή μοντμοριλλονίτη

Η στρώση της αλουμίνας μπορεί να έχει μερική αντικατάσταση των κατιόντων αργιλίου (Al^{3-}) από κατιόντα μαγνησίου (Mg^{+2}) που προσδίδουν αρνητικό φορτίο στα φυλλάρια. Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται από τα ένυδρα ανόργανα κατιόντα (Na^{+}) που βρίσκονται ανάμεσα στα αργιλοπυριτικά φυλλάρια. Το μέγεθος της απόστασης μεταξύ των διαδοχικών φυλλαρίων εξαρτάται από το είδος του κατιόντος και το βαθμό ενυδάτωσης [30].

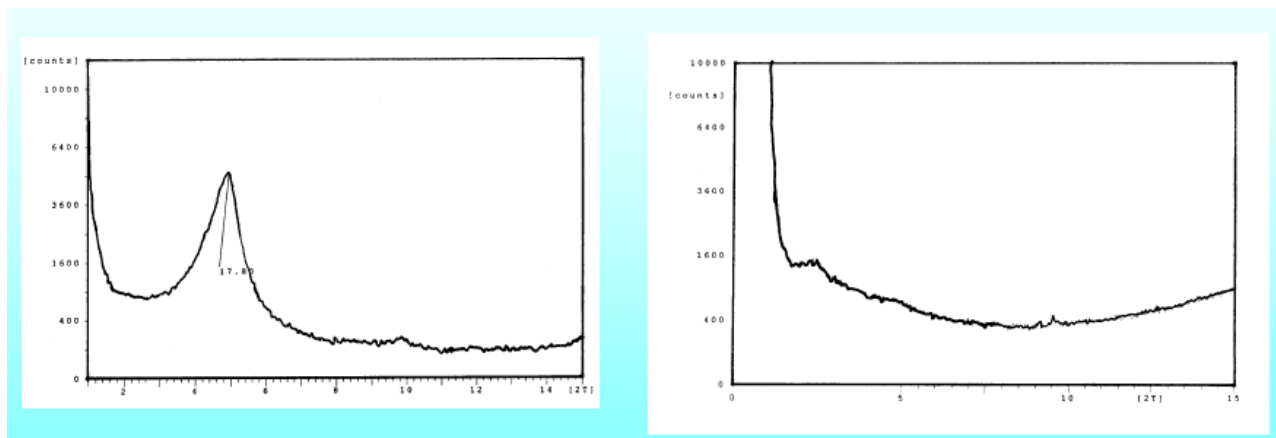
Η χημική επεξεργασία των υδρόφιλων αργίλων είναι απαραίτητη για τη συμβατότητά της με τα περισσότερα πολυμερή που είναι υδρόφοβα. Εξαιρέσεις αποτελούν το πολυαιθυλενικό οξείδιο (PEO) και η πολυβινυλοπυρολιδόνη (PVP) που έχουν αρκετή πολικότητα για να διαχωρίσουν τις μη τροποποιημένες αργίλους. Τα φυλλάρια των αργίλων μπορούν να εμφανίσουν οργανόφιλη συμπεριφορά εναλλάσσοντας το ανόργανο κατιόν με ένα οργανικό. Η ιοντοεναλλαγή αυτή επιφέρει αλλαγή στο ύψος του κενού μεταξύ των πλακιδίων και εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου του οργανικού κατιόντος και το ποσό φορτίου που παραμένει στις πυριτικές στρώσεις. Συνήθως η αλλαγή γίνεται με αμινοξέα, με οργανικά άλατα αμμωνίου και φωσφονίου [30].

Τα νανοσύνθετα μπορούν να παραχθούν με τρεις βασικούς τρόπους: α) με ανάμιξη της οργανοτροποποιημένης αργίλου με το μονομερές και το ακόλουθο στάδιο του πολυμερισμού, β) με την ανάμιξη της αργίλου με το πολυμερές σε κατάσταση τήγματος και γ) με την ανάμιξη της αργίλου με διαλυμένο πολυμερές και τη μετέπειτα απομάκρυνση του διαλύτη. Το μονομερές ή το πολυμερές, μπορεί να παρεμβληθεί στο κενό μεταξύ των νανοσωματιδίων και να προκαλέσει περαιτέρω διαχωρισμό [30]. Αν μάλιστα το πολυμερές και η οργανοτροποποιημένη αργίλος αναπτύσσουν καλή συνάφεια μεταξύ τους, μπορεί να επιτευχθεί ο πλήρης διαχωρισμός των νανοστοιχείων. Εκτός απ' αυτές τις κύριες μεθόδους παραγωγής νανοσύνθετων υλικών, έχουν αναπτυχθεί και άλλες περισσότερο εξειδικευμένες όπως η τεχνική sol-gel, ο συ-βουλκανισμός στην περίπτωση ελαστομερών κα.

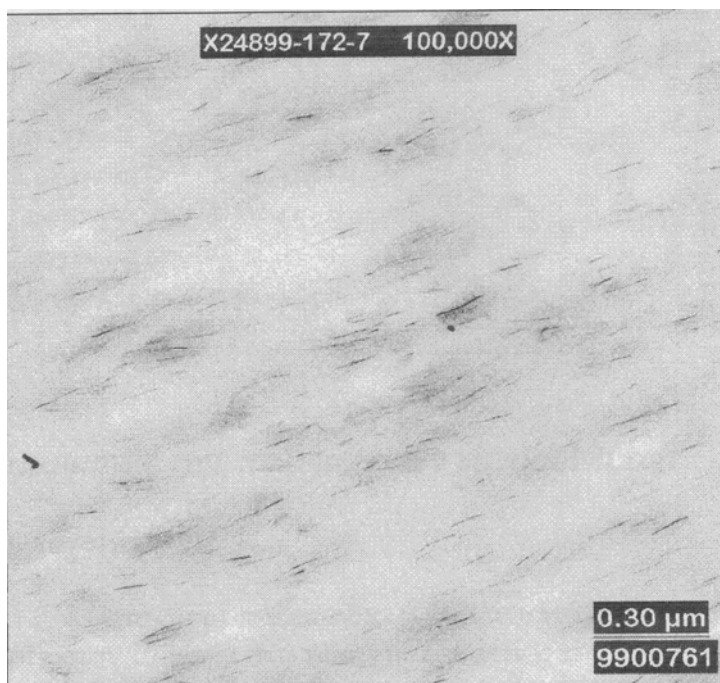


Σχήμα 3.3 Διασπορά και διαχωρισμός των οργανοτροποποιημένων αργιλικών νανοπλακιδίων (μοντμοριλλονίτης)

Συνήθως τα νανοσύνθετα που προκύπτουν από τον *in situ* πολυμερισμό επιτυγχάνουν καλύτερο βαθμό διαχωρισμού και διασποράς των νανοσωματιδίων και άρα ελαφρά καλύτερες ιδιότητες από τα αντίστοιχα που παράγονται με την ανάμιξη στο τήγμα του πολυμερούς. Ο βαθμός διαχωρισμού των νανοσωματιδίων μπορεί να ελεγχθεί από ένα πείραμα XRD όπου τα πλήρως διαχωρισμένα νανοπλακίδια απέχουν το ένα από το άλλο τουλάχιστον 7 nm και δεν εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές περίθλασης των ακτίνων X [9]. Επίσης και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διερχόμενης δέσμης, TEM, μπορεί να διαπιστωθεί η αποτελεσματική διασπορά των διαχωρισμένων νανοστοιχείων [12].

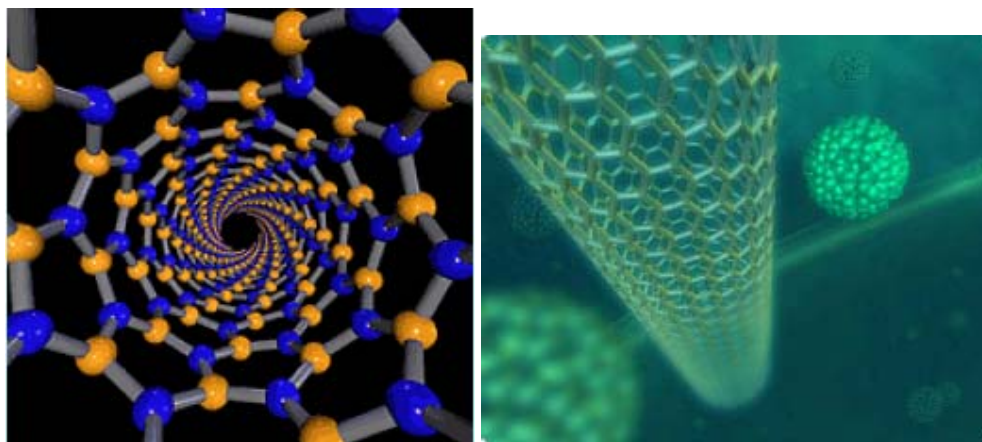


Σχήμα 3.4 Διαγράμματα XRD απλών νανοσωματιδίων και πλήρως διαχωρισμένων νανοπλακιδίων



Εικόνα 3.3 Μικρογραφία TEM νανοσύνθετου από μοντμοριλλονίτη σε μήτρα από νάιλον

Όσον αφορά τα σύνθετα από νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να έχουν μονο- ή πολυστρωματική δομή από γραφίτη στο τοίχωμα τους, με τους πρώτους να έχουν εξωτερική διάμετρο από 1 με 2 nm, ενώ οι δεύτεροι από 8 – 12 nm [9,13]. Μπορούν να έχουν μήκη από 10 μm μέχρι 100 μm, διαμορφώνοντας ένα λόγο μήκους/διαμέτρου με τιμή τουλάχιστον 1000:1. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν 50 φορές μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό από τον ανοξειδωτο χάλυβα και 5 φορές τη θερμική αγωγιμότητα του χαλκού. Όταν ενσωματωθούν σε μία πολυμερική μήτρα έχουν τη δυνατότητα να αυξήσουν τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα σε πολύ μεγαλύτερη τάξη μεγέθους σε σχέση με τα παραδοσιακά πληρωτικά μέσα όπως οι σκόνες μετάλλων. Οι εμπορικές εφαρμογές των νανοσωλήνων αρχικά ήταν περιορισμένες λόγω της υψηλής τιμής τους. Από τα τέλη της προηγούμενης δεκαετίας σχεδόν έχουμε άμεση χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα για διάφορες εφαρμογές σε αυτοκίνητα όπως προστασία από τον στατικό ηλεκτρισμό στο σύστημα του καυσίμου, σε ηλεκτροστατικές βαφές μιγμάτων για πλαστικά τμήματα αυτοκινήτων κα [30].



Εικόνα 3.4 Δομές νανωσωλήνων άνθρακα

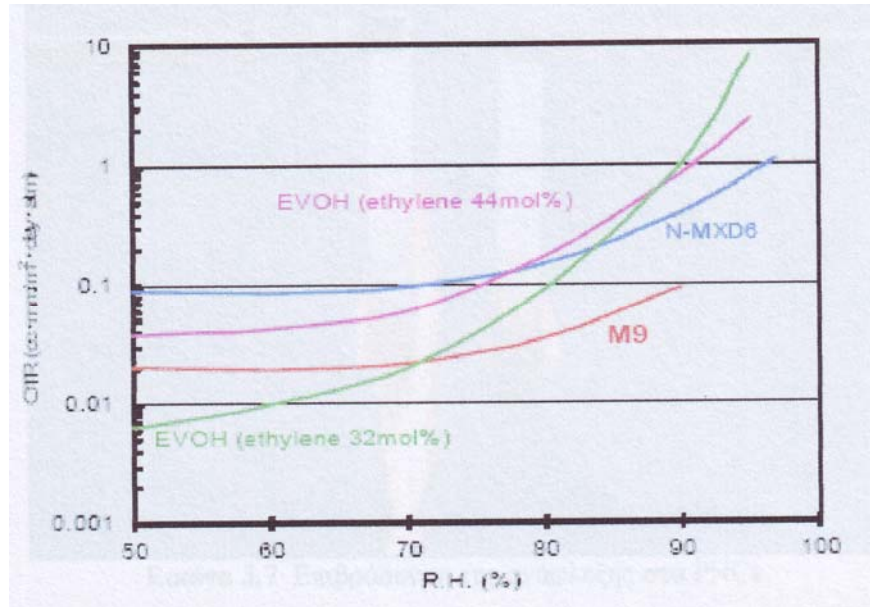
3.3 Παραδείγματα βελτιωμένων ιδιοτήτων από PNCs

Τα νανωσωματίδια αργλικής βάσης ενισχύουν τα κοινά θερμοπλαστικά όπως PP, TPO, PET, PE, PS και νάιλον.

ΡΗΤΙΝΗ	ΜΦΙ (g/10min)	ΠΛΗΡΩΣΗ (%κβ)	ΑΝΤΟΧΗ ΕΦΕΛΚ. (MPa)	ΠΑΡΑΜΟΡ. ΘΡΑΥΣ. (%)	ΜΕΤΡΟ ΑΚΑΜΨ. (MPa)	ΚΡΟΥΣΗ IZOD (ft.lb/in)	ΗΔΤ (°C)
Ομοπολ. PP	4	0	32	280	1150	0,7	86
		6	38	20	2040	0,7	115
Ομοπολ. PP	35	0	35,2	105	1590	0,4	113
		6	39,9	11	2310	0,4	121
Συμπολ. PP	6,5	0	26,3	420	840	0,7	71
		6	30,3	93	1350	1,0	81
HDPE	4	0	23,8	460	680	3,0	71
		6	26,5	200	1170	1,1	77
TPO	12	0	19,5	320	780	9,8	71
		6	21,8	42	1230	9,8	85

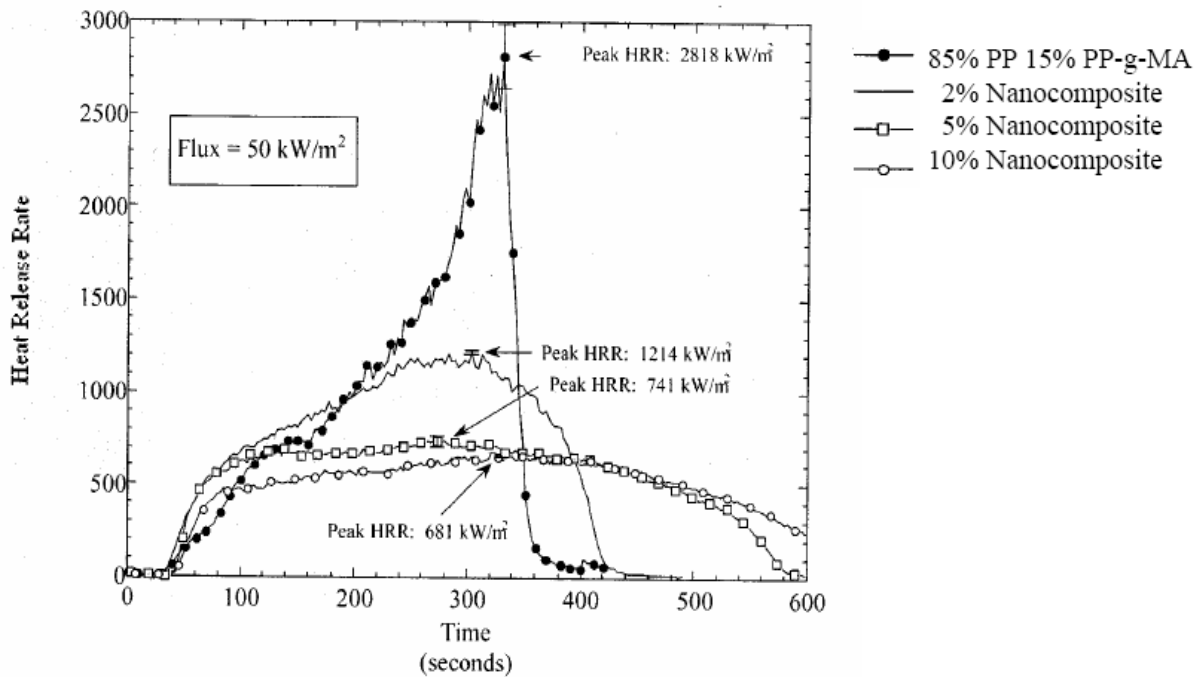
Πίνακας 3.1 Μηχανικές ιδιότητες πολυoleφικών νανωσύνθετων από αργίλους

Στο νάιλον – 6 η προσθήκη 5 %κβ πλήρως διαχωρισμένων νανωσωματιδίων μοντμοριλλονίτη επιφέρει την εξής βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων[12]: 40 % αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό, 68 % αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, 60 % αύξηση της αντοχής σε κάμψη, 126 % στο μέτρο ακαμψίας, η θερμοκρασία θερμικής κάμψης αυξάνεται από τους 65 στους 152 °C, ενώ η αντοχή στην κρούση μειώνεται μόλις 10 %. Όσον αφορά την αδιαπερατότητα, δίδεται το παράδειγμα του νανωσύνθετου από νάιλον MXD6 με την εμπορική ονομασία M9. Η προσθήκη νανωσωματιδίων αργίλου μειώνει τη διαπερατότητα του νάιλον εκφραζόμενη σε ρυθμούς μεταφοράς ως εξής: για το οξυγόνο από 0,09 σε 0,02 cc* mm/m² *day*atm (23 °C, 60 % υγρασία) και για τους υδρατμούς από 1,36 σε 0,58 g*mm/m² *atm (40 °C, 90 % υγρασία).



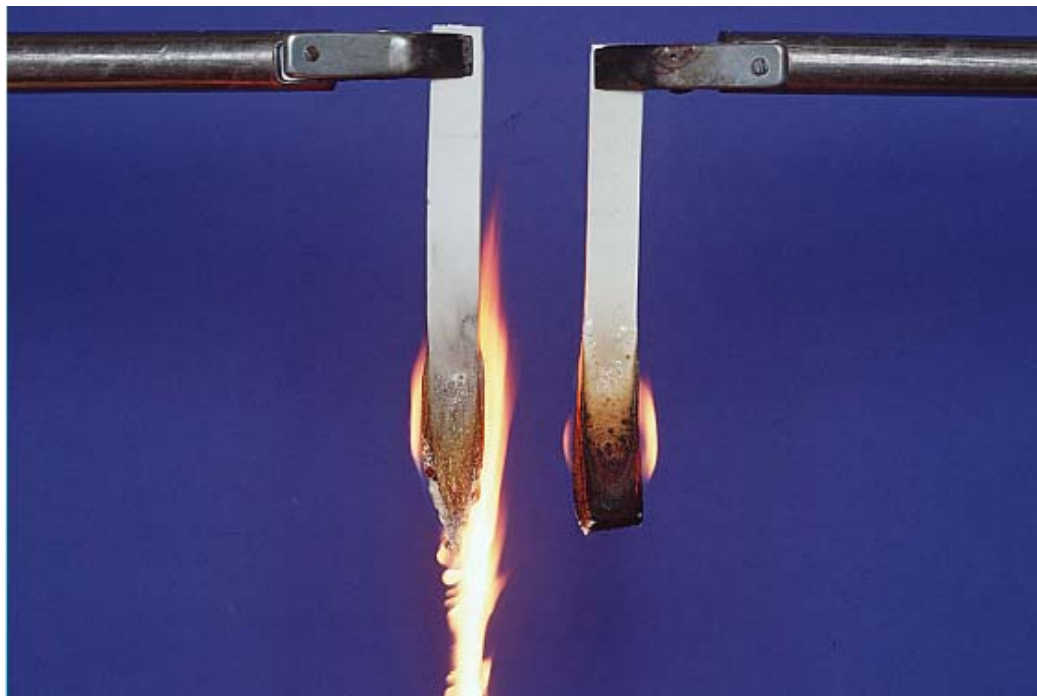
Σχήμα 3.5 Ρυθμός μεταφοράς οξυγόνου – σχετική υγρασία για διάφορα φιλμ από νανοσύνθετο υλικό (23 °C)

Έχει αναφερθεί ότι τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά επιδεικνύουν αυξημένη αντίσταση στην ανάφλεξη εξ' αιτίας του πιθανού σχηματισμού εξανθρακώματος. Στις εφαρμογές επιβράδυνσης της ανάφλεξης αυτό λειτουργεί ως μονωτής του υποστρώματος της ρητίνης από τη φλεγόμενη διεπιφάνεια εξασθενώντας τη φλόγα αφού μειώνεται η ποσότητα του καυσίμου που διατίθεται για την καύση. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση των κορυφών ρυθμού απελευθέρωσης θερμότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6[11,12] για PNCs από PP.



Σχήμα 3.6 Διάγραμμα καύσης για PPgMA/νανοσύνθετων από μοντιμοριλλονίτη

Για ροή θερμότητας 35 kW/m^2 , παρατηρείται μείωση 70 – 80 % στο ρυθμό απελευθέρωσης θερμότητας για τα νανοσύνθετα με συγκεντρώσεις μοντιμοριλλονίτη 2 και 4 %κβ σε μήτρα από πολυπροπυλένιο. Στην εικόνα 3.5 [8] φαίνεται η χαρακτηριστική αντίσταση στην ανάφλεξη νανοσύνθετου από EVA και 5 %κβ αργίλου.



Εικόνα 3.5 Επιβράδυνση της ανάφλεξης στα PNCs

3.4 Εμπορικές εφαρμογές και στοιχεία αγοράς των PNCs

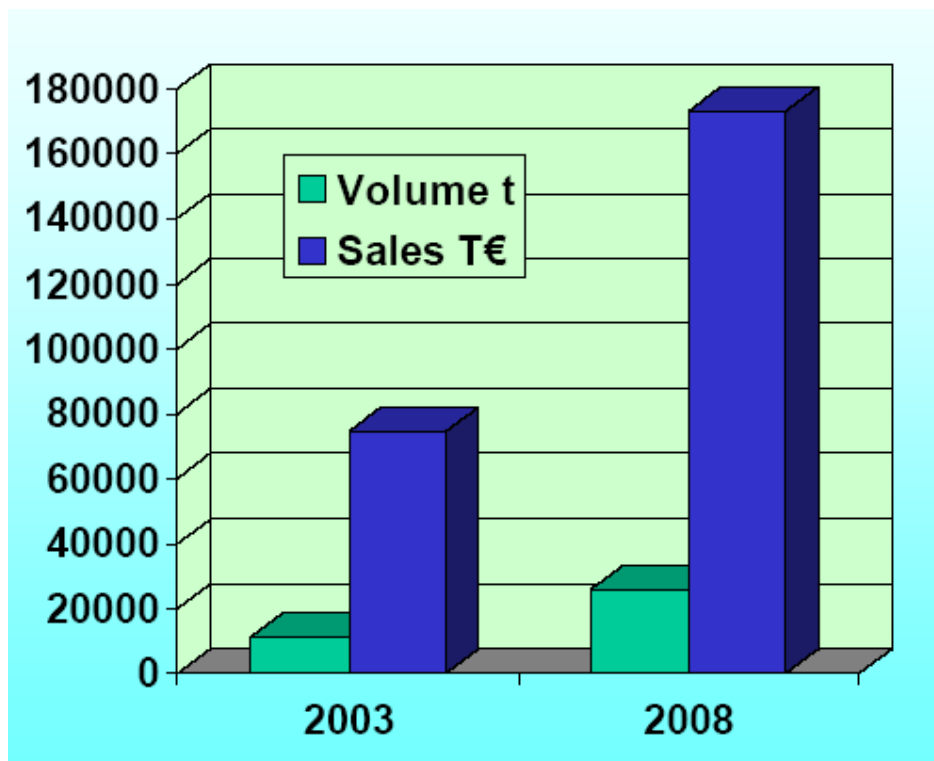
Το πρώτο εμπορικό PNC ήταν από πολυαμίδιο 6 που αναπτύχθηκε στο κέντρο έρευνας και ανάπτυξης της Toyota στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1980. Οι ιδιότητες αυτού του νανοσύνθετου που περιείχε μόλις 2 – 3 %κβ τροποποιημένη άργιλο, βρέθηκαν αρκετά βελτιωμένες, κυρίως η στιβαρότητα και η θερμική αντοχή. Η τελευταία μετρημένη με το σημείο θερμικής κάμψης επέτρεψε τη χρησιμοποίηση του υλικού σε μέρη γύρω από τη μηχανή του αυτοκινήτου, όπως το κάλυμμα του μιάνα χρονισμού, το 1991.

Το σημείο θερμικής κάμψης (heat deflection temperature, HDT) είναι η ιδιότητα των πολυμερών που εκφράζει τη θερμοκρασία υπό την οποία το πολυμερές καταπονούμενο με ένα συγκεκριμένο φορτίο υφίσταται μία δεδομένη παραμόρφωση. Υψηλές HDT έχουν σαν αποτέλεσμα την αυξημένη αντοχή του υλικού σε ερπυσμό. Το υλικό αυτό εφαρμόστηκε στο κάλυμμα των πετρελαιοκίνητων οχημάτων, επιτυγχάνοντας εξοικονόμηση βάρους μέχρι και 20 % [30].

Αυτές ήταν οι πρώτες εφαρμογές των νανοσύνθετων στην αυτοκινητοβιομηχανία, όμως δε γνώρισαν μεγάλη εμπορική εξάπλωση λόγω του σχετικά υψηλότερου κόστους τους. Άλλες εφαρμογές στα αυτοκίνητα ήταν το σκαλοπάτι για τους επιβάτες από θερμοπλαστική ολεφίνη [14]. Το προϊόν αυτό από μήτρα PP και νανοάργιλο (2,5 %κβ) ήταν 7 % ελαφρύτερο από τον προκάτοχό του με τάλκη, είχε βελτιωμένες αντοχές και καλύτερη εμφάνιση. Από το ίδιο υλικό κατασκευάστηκαν και τα πλευρικά προστατευτικά στις πόρτες του αυτοκινήτου. Επίσης χρησιμοποιούνται PNCs στους προφυλακτήρες των αυτοκινήτων και στη ράχη των καθισμάτων τους [10,14].

Η ιδιότητα που συγκεντρώνει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στη συσκευασία τροφίμων και ποτών είναι η αδιαπερατότητα των υλικών συσκευασίας στους εξωτερικούς ατμοσφαιρικούς παράγοντες και στα εσωτερικά υγρά ή αέρια συστατικά που περιέχονται στο συσκευαζόμενο προϊόν. Στη συσκευασία χρησιμοποιούνται πολυστρωματικά πλαστικά φιλμ. Έχει διαπιστωθεί ότι η φυλλοειδής μορφή των πλήρως διαχωρισμένων αργλικών νανοσωμάτων επιφέρει μεγάλη μείωση της διαπερατότητας αέριων και υγρών ουσιών στο σύνθετο υλικό. Έτσι πλέον και τα νανوسύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας μπορούν να αποτελέσουν υλικά συσκευασίας ακόμα και για προϊόντα όπου απαιτείται υψηλή αδιαπερατότητα, ελαττώνοντας το βάρος και το κόστος [15].

Για το 2006 εκτιμάται ότι η παγκόσμια αγορά πολυμερικών νανوسύνθετων υλικών ανήλθε στους 20 kt με αντίστοιχη αξία 125 εκ. EUROS και για τα επόμενα χρόνια αναμένεται ετήσια αύξηση από 18 – 25 %. Στο σχήμα 3.7 [8] φαίνονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη αγοράς PNCs για την πενταετία 2003 – 2008.



Σχήμα 3.7 Ποσότητα και αξία της αγοράς νανوسύνθετων υλικών για την πενταετία 2003 – 2008

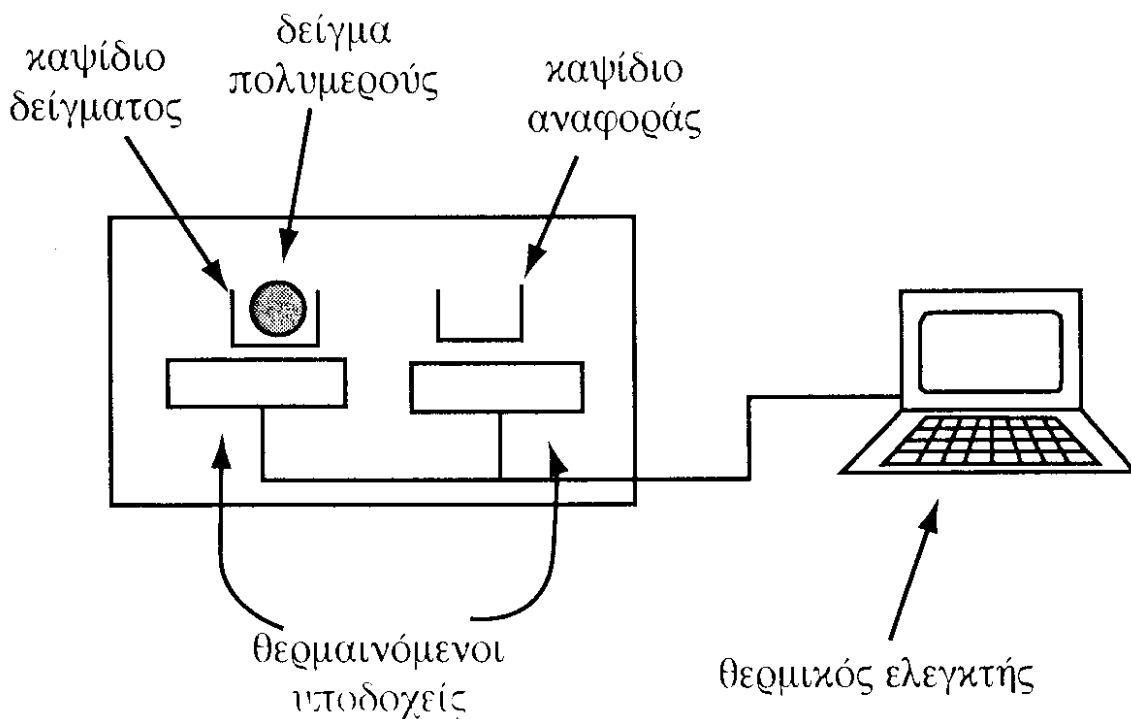
Πειραματικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΡΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

4.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης (thermal analysis, TA) μελετάται η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και πιο συγκεκριμένα η μελέτη αυτή εξειδικεύεται στη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες και εντυπωσιακές αλλαγές με τη θερμοκρασία όπως συμβαίνει για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης. Εν προκειμένω, στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) μετράται το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο και ως εκ τούτου η ειδική θερμότητά του. Ο όρος DSC χρησιμοποιείται υπό δύο έννοιες: μία γενικότερη για να χαρακτηρίσει τεχνικές και διατάξεις που παρέχουν πληροφορίες θερμιδομετρικού χαρακτήρα και μία ειδικότερη που αναφέρεται σε τεχνικές και διατάξεις που μετρούν άμεσα διαφορές θερμότητας μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και του εξεταζόμενου δοκιμίου αξιοποιώντας την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος. Ο όρος θα χρησιμοποιηθεί στην ακόλουθη περιγραφή με τη δεύτερη στενότερη έννοια για τη διάκριση από τις διατάξεις DSC που μετρούν έμμεσα ποσά θερμότητας με θερμιδομετρική βαθμονόμηση των διαφορών θερμοκρασίας [3,18].

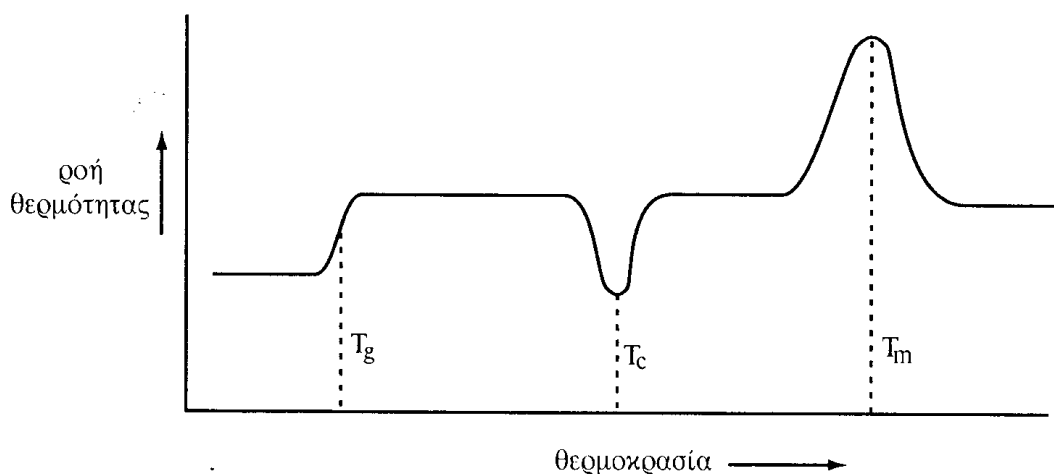


Σχήμα 4.1 Απλοποιημένη διάταξη DSC

Στο σχήμα 4.1 [3] φαίνεται μία διάταξη DSC. Η αρχή λειτουργία της DSC είναι η εξής: Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή του αζώτου και ο θερμοκός ελεγκτής (ο υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης, τυπικά, 10 βαθμούς ανά λεπτό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμοκός ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράμε ακριβώς το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας q/t απαιτεί ο αριστερός υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που παίρνουμε από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας q/t ως προς τη θερμοκρασία [3].

Στο σύστημα DSC που βασίζεται στην αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, η διαφορά θερμοκρασίας ΔT χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μία μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δύο θερμοκρασίες (κάνοντας τη διαφορά ΔT μικρότερη από ένα όριο, συνήθως της τάξης του 0,01 K) αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ είναι λοιπόν το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου ή του χρόνου και αντιστοιχεί άμεσα στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο στη διεργασία που μελετάται. Η αρχή της αντιστάθμισης ισχύος έχει ως συνέπεια μεγάλη ευαισθησία της διάταξης (τάξης 1 – 10 μg) και αμελητέα μικρή σταθερά χρόνου (μερικά s), λόγω της μικρής μονάδας θέρμανσης που χρησιμοποιείται.

Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας μίας διάταξης DSC βασισμένης στην αντιστάθμιση ισχύος είναι συνήθως μεταξύ 110 K (ψύξη με υγρό άζωτο) και 1000 K. Για τη βαθμονόμηση θερμοκρασίας και ενθαλπίας χρησιμοποιούνται καλώς χαρακτηρισμένα δοκίμια αναφοράς από ίνδιο, κασσίτερο, μόλυβδο, αλουμίνιο, ζιρκόνιο και άργυρο. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι μεταξύ 0,3 και 320 K/min, όπου ρυθμοί μεγαλύτεροι των 50 – 60 K/min δεν είναι αξιόπιστοι λόγω της σημαντικής διαφοράς που αναμένεται τότε μεταξύ της φαινόμενης και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου. Συνηθίζεται η ταχεία ψύξη με το μέγιστο δυνατό ρυθμό για να διατηρηθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν ένα υλικό σε υψηλή θερμοκρασία και να μελετηθούν στην συνέχεια με τη διαδικασία της θέρμανσης στη διάταξη DSC. Οι διατάξεις DSC προσφέρονται ακόμα για ισόθερμες μετρήσεις, όπου αξιοποιείται η διαδικασία της ανόπτησης (annealing) διαδικασία ταχείας ψύξης και μετρήσεις ειδικής θερμότητας.



Σχήμα 4.2 Η συνολική καμπύλη DSC ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς

Στο σχήμα 4.2 [3] δείχνει το διάγραμμα που λαμβάνεται από μία διάταξη DSC αντιστάθμισης ισχύος για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές ώστε να γίνει σαφέστερη η αρχή λειτουργίας της διάταξης. Έχει επιλεγεί με σύμβαση τα ενδόθερμα φαινόμενα να παρουσιάζονται με κορυφές ή βήματα προς τα πάνω. Στην περιοχή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο για να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή του υλικού αναφοράς. Η διαφορά μεταξύ των δύο οριζόντιων γραμμών μετά και πριν την υαλώδη μετάβαση είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της ειδικής θερμότητας (υπό σταθερή πίεση, όπως αντιστοιχεί στις συνθήκες του πειράματος) στην ελαστική και στην υαλώδη φάση ΔC_p .

Στην περιοχή της ψυχρής κρυστάλλωσης εκλύεται θερμότητα από το δοκίμιο και για το λόγο αυτό η ροή θερμότητας προς το δοκίμιο είναι στην περιοχή αυτή μικρότερη προς το υλικό αναφοράς. Με ολοκλήρωση της διαφοράς παρεχόμενης ισχύος στο χρόνο λαμβάνεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης, που εδώ προκύπτει από την επιφάνεια κάτω από την κορυφή κρυστάλλωσης με μετασχηματισμό του οριζόντιου άξονα θερμοκρασίας σε άξονα χρόνου. Το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της μετάβασης αυτής είναι ότι παρατηρείται κατά τη θέρμανση του δοκιμίου, ενώ η συνήθης κρυστάλλωση αναφέρεται στην ψύξη ενός τήγματος ή υγρού. Κατά τη ψυχρή κρυστάλλωση ένα ποσοστό του άμορφου ελαστικού πολυμερούς, που έχει υποστεί την αλλαγή φάσης υαλώδους-ελαστική κρυσταλλώνεται. Στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας, που είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο, απαιτείται μεγαλύτερη παροχή ισχύος στο δοκίμιο σε σύγκριση με το υλικό αναφοράς και η επιφάνεια κάτω από την κορυφή τήξης δίνει την ενθαλπία τήξης. Η κορυφή τήξης αναφέρεται τόσο στο ποσοστό του πολυμερούς που είχε κρυσταλλωθεί σε μία προηγούμενη διαδικασία ψύξης, όσο και στο ποσοστό που υπέστη ψυχρή κρυστάλλωση.

Με τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξης είναι δυνατός ο προσδιορισμός της κρυσταλλικότητας X_c του πολυμερούς (το κατά βάρος ποσοστό της κρυσταλλικής φάσης) από τη σχέση:

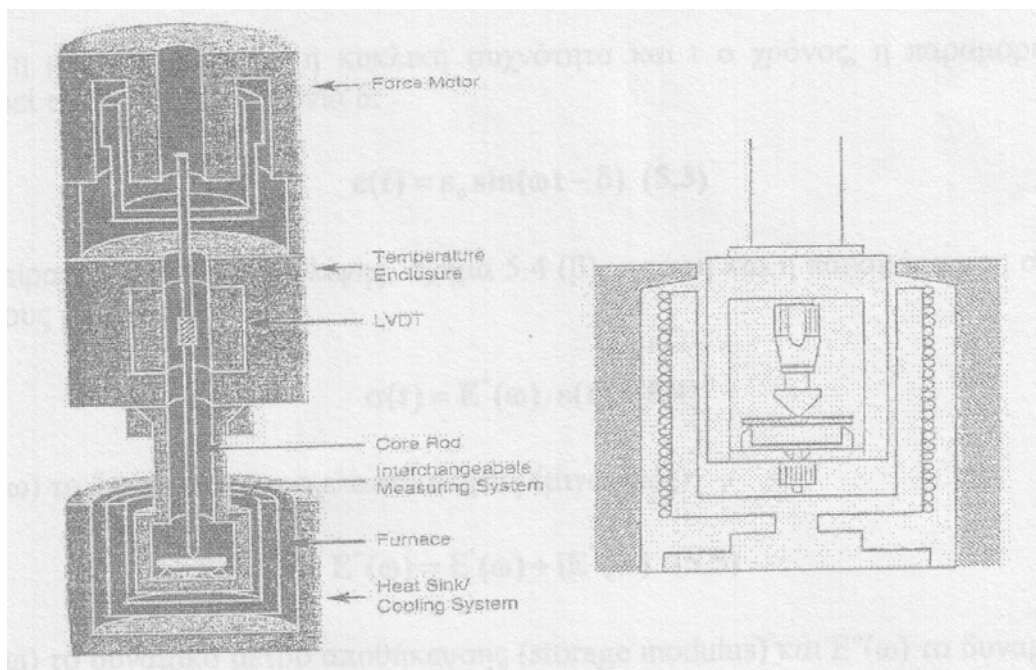
$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}}$$

όπου ΔH η ενθαλπία τήξης και ΔH_{100} η ενθαλπία τήξης ενός 100 % κρυσταλλικού δοκιμίου από το ίδιο υλικό [18]. Οι κυριότερες εναλλακτικές τεχνικές για τη μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι η περίθλαση των ακτίνων X, η φασματοσκοπία υπεράυθρου και οι ογκομετρικοί μέθοδοι [18, 19].

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης εξαρτώνται συχνά από τη θερμική προϊστορία του δοκιμίου, ιδιαίτερα σε πολυμερή, και συχνά μελετώνται συναρτήσει τη προϊστορίας αυτής (π.χ. θερμική κατεργασία, ανόπτηση). Όταν επιδιώκεται το «σβήσιμο» της θερμικής προϊστορίας και η μελέτη του παρθενοτικού δοκιμίου ακολουθείται η εξής διαδικασία. Θερμαίνεται το δοκίμιο από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι 30 – 50 K πάνω από τη θερμοκρασία τήξης με 10 K/min, διατηρείται σ' αυτή τη θερμοκρασία για περίπου 10 min και στη συνέχεια ψύχεται με 10 K/min μέχρι 50 K κάτω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Για τη μέτρηση που γίνεται έπειτα, η θερμική προϊστορία είναι αυτή που επιβλήθηκε, δηλαδή μία πρότυπη [18].

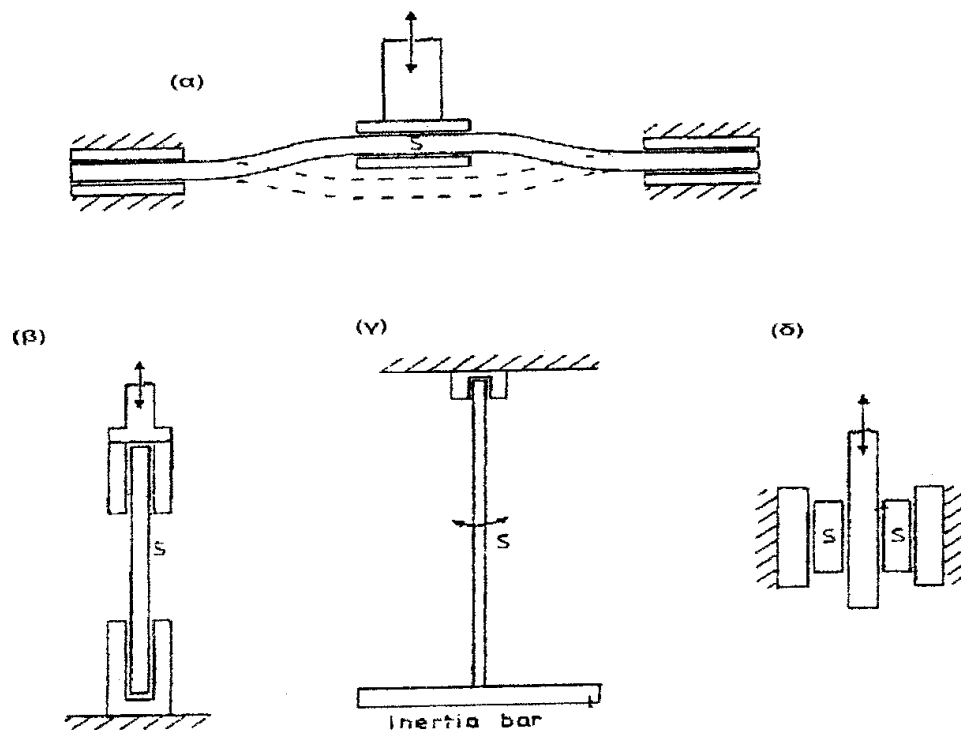
4.2 Δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA)

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



Σχήμα 4.3 Διάταξη DMA και θάλαμος δοκιμίου που υφίσταται κάμψη τριών σημείων

Το στοιχείο LVDT είναι ένας γραμμικός μεταβλητός διαφορικός μετασχηματιστής (linear variable differential transformer) που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της φόρτισης και την καταγραφή των δεδομένων.



Σχήμα 4.4 Δυνατότητες φόρτισης σε μετρήσεις DMA

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζονται τέσσερις συνήθεις τρόποι δόνησης που εφαρμόζονται σε πειράματα DMA: α) κάμψη με αναστροφή (reversed bending) ή διπλή προεξοχή (dual cantilever), β) μονοαξονική τάση με αναστροφή (reversed uniaxial tension), γ) στρέψη (torsion) και δ) διάτμηση (shear). Οι παραμορφώσεις πρέπει να παραμένουν μικρές (< 0,5 %) για να αποφεύγονται μη γραμμικά φαινόμενα. Αν η μεταβολή της τάσης με το χρόνο είναι (όπως συνήθως επιλέγεται) ημιτονοειδής,

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

όπου σ_0 η μέγιστη τάση, ω η κυκλική συχνότητα και t ο χρόνος, η παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ καθυστερεί της τάσης κατά γωνία δ :

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

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

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

όπου $E^*(\omega)$ το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (μγαδικός):

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

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

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

δηλαδή η εφαπτομένη απωλειών, $\tan \delta$, είναι το πηλίκο της ενέργειας που καταναλώνεται ανά περίοδο προς την ενέργεια που αποθηκεύεται. Αντίστοιχες σχέσεις ισχύουν για το δυναμικό μέτρο διάτμησης $G(\omega)$ που μετράται με τις διατάξεις του σχήματος 4.4 (γ) και (δ). Αν π.χ. χρησιμοποιείται ένα εκκρεμές στρέψης, όπου το εξεξεζόμενο υλικό αποτελεί τη ράβδο του εκκρεμούς, τότε θα ισχύει:

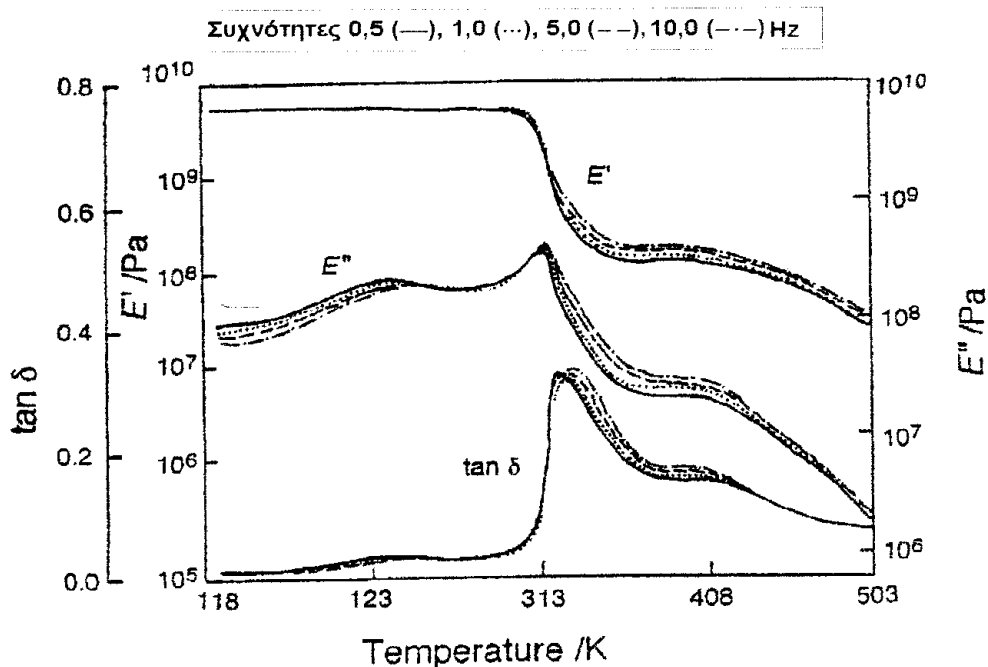
$$G'(\omega) = \frac{2IM\omega^2}{\pi^4} \text{ και } G''(\omega) = \frac{2IM}{\pi^4} \omega^2 \frac{\Lambda}{\pi}$$

όπου l το μήκος της ράβδου – δοκιμίου, M η ροπή αδράνειας της οριζόντιας ράβδου αδράνειας, r η ακτίνα του δοκιμίου και Λ ο λογαριθμικός συντελεστής απόσβεσης:

$$\Lambda = \frac{1}{k} \ln\left(\frac{A_n}{A_n + k}\right)$$

όπου k ο αριθμός των ταλαντώσεων και A_n το πλάτος της ταλάντωσης με αριθμό n . Η κυκλική συχνότητα ω της ταλάντωσης μπορεί να μεταβληθεί σε μικρή σχετικά περιοχή, 0,01 – 50 Hz, με μεταβολή της ροπής αδράνειας M της ράβδου αδράνειας. Σε μία διάταξη εξαναγκασμένης ταλάντωσης τύπου εφελκυσμού-θλί-

-ψης τα όρια μεταβολής της συχνότητας είναι κάπως ευρύτερα. Επειδή η συχνότητα της μέτρησης μπορεί να μεταβάλλεται, η τεχνική DMA χαρακτηρίζεται συχνά ως φασματοσκοπική (φασματοσκοπία δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, DMA spectroscopy). Η θερμοκρασία μεταβάλλεται γενικά στην περιοχή 100 K (υγρό άζωτο) έως 1300 K.



Σχήμα 4.5 Διάγραμμα DMA σε πολυβινυλική αλκοόλη για διάφορες συχνότητες

Το σχήμα 4.5 παρουσιάζει ένα παράδειγμα μετρήσεων DMA: E' , E'' και $\tan \delta$ σε ένα πολυμερές, την πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) στην περιοχή θερμοκρασιών 100 – 500 K για διάφορες συχνότητες. Η διαδικασία που ακολουθείται σε τέτοιες μετρήσεις είναι να σαρώνεται η θερμοκρασία σε σταθερή συχνότητα και να επαναλαμβάνεται η μέτρηση σε διάφορες συχνότητες. Η πιο εντυπωσιακή μεταβολή παρατηρείται στην περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στους 320 K περίπου: το μέτρο αποθήκευσης E' μειώνεται σημαντικά, κατά 2 – 3 τάξεις μεγέθους στην ελαστική σε σύγκριση με την υαλώδη φάση, ενώ τα E'' και $\tan \delta$ εμφανίζουν κορυφές στην περιοχή της μετάβασης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (υαλώδης φάση) οι καμπύλες του μέτρου και του συντελεστή απωλειών παρουσιάζουν κορυφές που οφείλονται σε δευτερεύοντες, τοπικούς μηχανισμούς χαλάρωσης (περίπου στους 130 K), οι οποίοι δεν μπορούν να ανιχνευθούν με τεχνικές DTA και DSC διότι δεν αντιστοιχούν σε αλλαγές φάσης [18].

4.3 Δοκιμή εφελκυσμού

Οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον για δύο λόγους:

- Η κατασκευή εξαρτημάτων από πολυμερές υλικό προϋποθέτει εφαρμογή τεχνικών διαμόρφωσης, στηρίζεται δηλαδή στην πλαστική παραμόρφωσή του.
- Κατά τη λειτουργία τους τα πολυμερή υφίστανται μηχανικές καταπονήσεις που μπορούν να οδηγή-

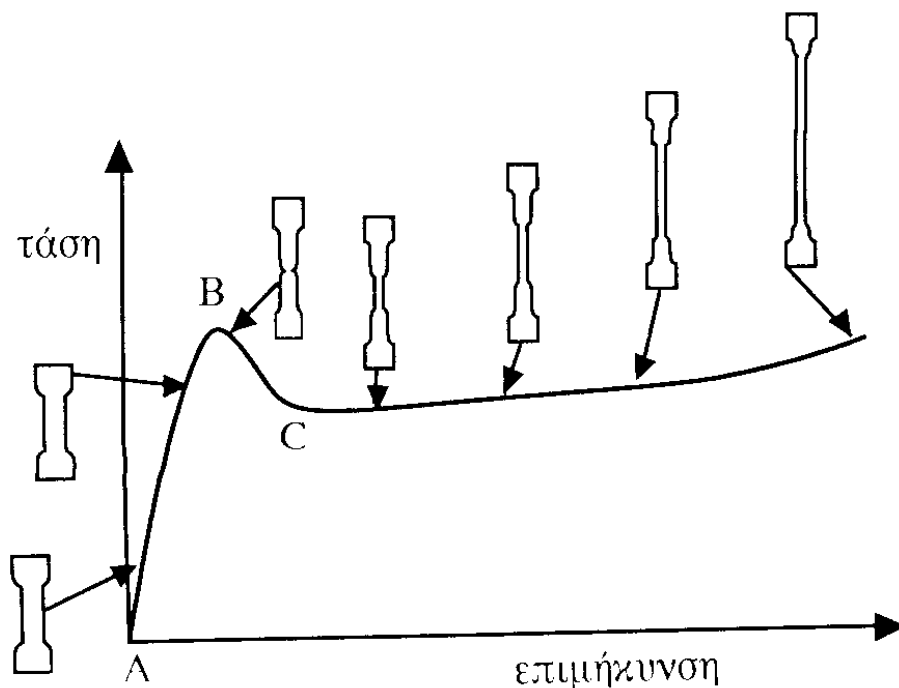
-σουν στην αστοχία τους.

Η εκτίμηση της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών στηρίζεται στη μελέτη της στιβαρότητάς τους (stiffness), την αντίστασή τους σε ελαστικές παραμορφώσεις, και στη μελέτη της αντοχής τους (strength), της αντίστασής τους σε θραύση μετά από πλαστική παραμόρφωση. Για τον προσδιορισμό των ορίων αντοχής, ανάλογα με τις απαιτήσεις για τον τρόπο φόρτισης, έχει καθοριστεί ένα τύπος πειραματικών δοκιμών. Οι συνηθέστερες δοκιμές αντοχής πολυμερών αναφέρονται σε εφελκυσμό, κάμψη, κρούση και κόπωση [19,28].

Η δοκιμή του απλού μονοαξονικού εφελκυσμού είναι ίσως η σπουδαιότερη της πειραματικής αντοχής υλικών όσον αφορά τον όγκο των παρεχόμενων πληροφοριών σχετικά με το ελεγχόμενο υλικό. Με τη δοκιμή αυτή κατασκευάζεται το διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων και προσδιορίζονται πολλές μηχανικές ιδιότητες όπως το μέτρο ελαστικότητας και τα διάφορα τασικά όρια του πολυμερικού υλικού. Στη δοκιμή αυτή δοκίμια κατασκευασμένα από το υλικό που πρόκειται να ελεγχθεί, τοποθετούνται σε ειδικές μηχανές εφελκυσμού και καταπονούνται με αξονικό φορτίο μέχρι το διαχωρισμό τους σε δύο μέρη, με σταθερό ρυθμό εκτάσεως. Μετρώνται και καταγράφονται συνεχώς τόσο οι τιμές του επιβαλλόμενου φορτίου όσο και αντίστοιχες επιμηκύνσεις κάποιου προεπιλεγμένου αρχικού μήκους επί του δοκιμίου, με τη βοήθεια ειδικών οργάνων (επιμηκυνσιόμετρων). Στη συνέχεια με κατάλληλη επεξεργασία των πρωτογενών αυτών στοιχείων σχεδιάζεται το διάγραμμα τάσεων – παραμορφώσεων (σ-ε) όπως αυτό που φαίνεται στο σχήμα 4.6 [3], χαρακτηριστικό των θερμοπλαστικών πολυμερών. Τα μεγέθη του διαγράμματος υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\sigma = \frac{P}{S_0} \text{ και } \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$$

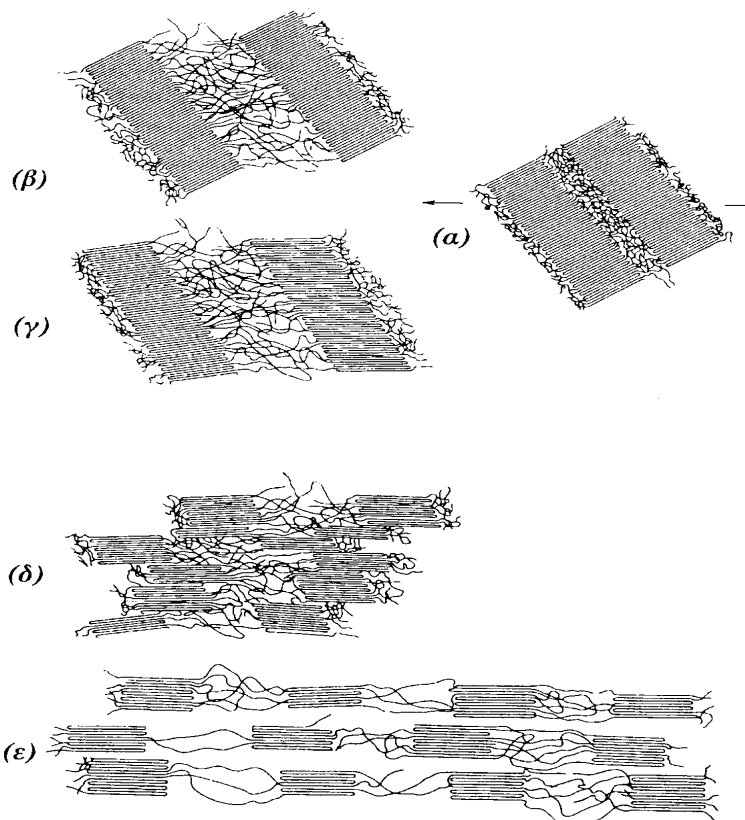
όπου σ η τάση, P το επιβαλλόμενο φορτίο, S_0 η αρχική διατομή, ε η παραμόρφωση (ανηγμένη επιμήκυνση), ΔL η επιμήκυνση και L_0 το αρχικό μήκος του δοκιμίου.



Σχήμα 4.6 Τυπική καμπύλη φορτίου-επιμήκυνσης ενός πολυμερούς υποκειμένου σε ψυχρή έλαση

Λόγω της ιξωδοελαστικής φύσης των πολυμερών η παραμόρφωση δεν εξαρτάται μόνο από την επιβαλλόμενη τάση όπως θα συνέβαινε στην περίπτωση ενός ελαστικού στερεού (μέταλλα), αλλά και από το χρόνο της επιβολής. Αυτό έχει ως συνέπεια ποσοτικές διαφορές στις τιμές των τάσεων-παραμορφώσεων για διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Οι αυξημένοι ρυθμοί παραμόρφωσης προκαλούν τις ίδιες αλλαγές στην καμπύλη εφελκυσμού με τη μείωση της θερμοκρασίας, ψαθυροποιούν το υλικό. Όσον αφορά στις περιοχές κατά τη μηχανική καταπόνηση σε εφελκυσμό ενός θερμοπλαστικού όπως του σχήματος 4.6 με τις αντίστοιχες μακροσκοπικές παραμορφώσεις του δοκιμίου, μπορούν να διακριθούν στις εξής:

- Στην περιοχή της γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς (Α) για μικρά φορτία, όπου ισχύει ο νόμος του Hooke, $\sigma = E \cdot \epsilon$, όπου E το μέτρο ελαστικότητας που μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση σ' αυτό το τμήμα της καμπύλης. Το μέτρο ελαστικότητας ως γνωστόν είναι μία ένδειξη της στιβαρότητας του υλικού.
- Στην περιοχή της μη γραμμικής ελαστικής συμπεριφοράς για μεγαλύτερα φορτία.
- Στην περιοχή της διαρροής (Β), όπου εμφανίζεται ένα μέγιστο στην καμπύλη που ονομάζεται τάση ή σημείο διαρροής (yield stress), πέρα της οποίας ξεκινά η πλαστική παραμόρφωση και ένα τμήμα του δοκιμίου αρχίζει να γίνεται λεπτότερο προς σχηματισμό λαιμού (necking).
- Στην περιοχή της πλαστικής παραμόρφωσης (C) όπου αυτή πραγματοποιείται υπό μικρότερη τάση (σχεδόν σταθερή) τη λεγόμενη τάση τανυσμού ή έλξης (draw stress). Το δοκίμιο εδώ υφίσταται λόγω του τανυσμού έναν προσανατολισμό σκλήρυνσης όπου τα μακρομόρια εκτείνονται τοπικά κατά τη διεύθυνση εφελκυσμού. Τότε ο λαιμός σταθεροποιείται, δηλαδή δεν ελαττώνεται περαιτέρω η διατομή του, και προχωρεί κατά μήκος του δοκιμίου.
- Στην περιοχή πριν από τη θραύση, όπου λόγω της ενδοτράχυνσης απαιτείται αύξηση της τάσης. Η τάση στην οποία γίνεται η θραύση του δοκιμίου αναφέρεται ως η αντοχή του στον εφελκυσμό (tensile strength) και καταγράφεται και η τελική παραμόρφωση στο σημείο θραύσης (%) [1,28].



Σχήμα 4.7 Στάδια της πλαστικής παραμόρφωσης ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς

Στο σχήμα 4.7 φαίνεται ο μηχανισμός της πλαστικής παραμόρφωσης με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κρυσταλλικών φυλλωδών δομών και των παρεμβαλλόμενων άμορφων περιοχών στην εφαρμογή εφελκυστικού φορτίου. Τα στάδια πραγματοποίησης της διαδικασίας αυτής είναι τα εξής:

- Δύο γειτονικές φυλλώδεις δομές με αναδιπλωμένες αλυσίδες και η άμορφη περιοχή μεταξύ τους πριν την παραμόρφωση (α).
- Κατά τη διάρκεια του αρχικού σταδίου της παραμόρφωσης, οι αλυσίδες της άμορφης περιοχής γλιστρούν η μία δίπλα στην άλλη και ευθυγραμμίζονται κατά μήκος της διεύθυνσης φόρτισης (β).
- Η συνεχιζόμενη παραμόρφωση στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται με τη στροφή των φυλλωδών δομών έτσι ώστε οι αναδιπλώσεις των αλυσίδων να ευθυγραμμίζονται και αυτές στη διεύθυνση φόρτισης (γ).
- Τα τμήματα των κρυσταλλικών περιοχών αποχωρίζονται από τις φυλλώδεις δομές και παραμένουν συνδεδεμένα μεταξύ τους με τα συνδετικά μακρομόρια (δ).
- Στο τελικό στάδιο τα κρυσταλλικά τμήματα και οι συνδετικές αλυσίδες προσανατολίζονται κατά μήκος της κατεύθυνσης εφελκυσμού [25].

4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Στο σχήμα 4.8 φαίνεται ένα σχηματικό διάγραμμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM (Scanning Electron Microscopy). Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων λειτουργεί σε κενό ($<10^{-3}$ Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων που λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 – 30 kV, δημιουργεί δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διερχόμενη μέσω μίας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα από την επιφάνεια του δοκιμίου ηλεκτρόνια συλλέγονται και ενισχύονται έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

Το είδος της εκπεμπόμενης από την επιφάνεια του δοκιμίου ακτινοβολίας εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού και μπορεί να είναι:

Ηλεκτρόνια Auger

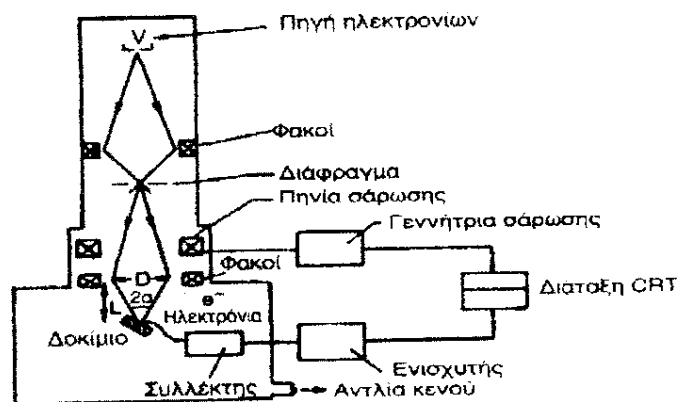
Είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των υποστοιβάδων των επιφανειακών ατόμων (σε βάθος έως 1 nm). Το φάσμα που προκύπτει είναι κατάλληλο για στοιχειακές χημικές αναλύσεις της επιφάνειας του υλικού.

Δευτερογενή ηλεκτρόνια

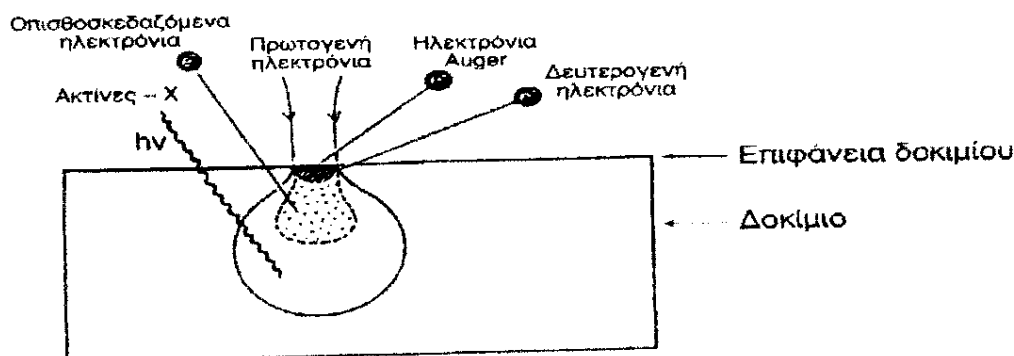
Είναι τα ηλεκτρόνια, τα οποία προέρχονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 10 nm). Έχουν ενέργεια 50 eV και προέρχονται από την αμέσως επόμενη βαθμίδα της επιφάνειας. Η ένταση του σήματος εξαρτάται από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό και τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Οι πληροφορίες που συλλέγονται από τη δέσμη των δευτερογενών ηλεκτρονίων αφορούν κυρίως την τοπογραφία της επιφάνειας.

Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Είναι τα ηλεκτρόνια που προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις μεταξύ των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων των επιφανειακών στρωμάτων (βάθους έως 100 nm). Η ενέργεια τους κυμαίνεται από 5 – 50 keV και η ένταση του παραγόμενου σήματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό (**Z**) των στοιχείων της επιφάνειας και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό, ενώ η αντίθεση που δημιουργείται είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν που επιτυγχάνεται με τη χρήση των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Οι πληροφορίες που συλλέγονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, αφορούν τη χημική σύσταση, την κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της αναλυόμενης επιφάνειας.



(α)



(β)

Σχήμα 4.8 α) Διάγραμμα του SEM, β) Αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων-ύλης

Ακτίνες-X

Οι ακτίνες X παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου μέχρι βάθους 1 nm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων της επιφάνειας. Η ανάλυση των εκπεμπόμενων ακτίνων X οδηγεί σε χημική ανάλυση της επιφάνειας, γνωστή και ως μικροανάλυση ακτίνων X, η οποία γίνεται συνήθως παράλληλα με την παρατήρηση στο SEM.

Το βάθος πεδίου και η διακριτική ικανότητα-μεγέθυνση του SEM, είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μεγέθη του οπτικού-μεταλλογραφικού μικροσκοπίου. Έτσι, σε μία μεγέθυνση X200, το αντίστοιχο βάθος πεδίου του SEM είναι 100 μm, ενώ του οπτικού 0,7 μm. Μεγεθύνσεις της τάξης X10000-30000 είναι στις δυνατότητες ενός συνηθισμένου SEM και συνήθως αυτές που χρησιμοποιούνται στις περισσότερες εφαρμογές κυμαίνονται από X1000-5000. Λόγω του μεγάλου βάθους πεδίου, η προετοιμασία των δοκιμίων προς εξέταση στο SEM είναι η ελάχιστη δυνατή. Δοκίμια ύστερα από θραύση, κοπή ή λείανση και χημική προσβολή είναι δυνατόν να παρατηρηθούν στο SEM. Η λείανση ακολουθείται συχνά από έντονη χημική προσβολή για την αύξηση του ανάγλυφου της επιφάνειας και κατά συνέπεια και της έντασης του σήματος που προέρχεται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Μη αγώγιμα υλικά όπως τα πολυμερή επικαλύπτονται με λεπτά επιστρώματα Au, Cu ή γραφίτη για την επίτευξη αγωγιμότητας στην επιφάνεια.

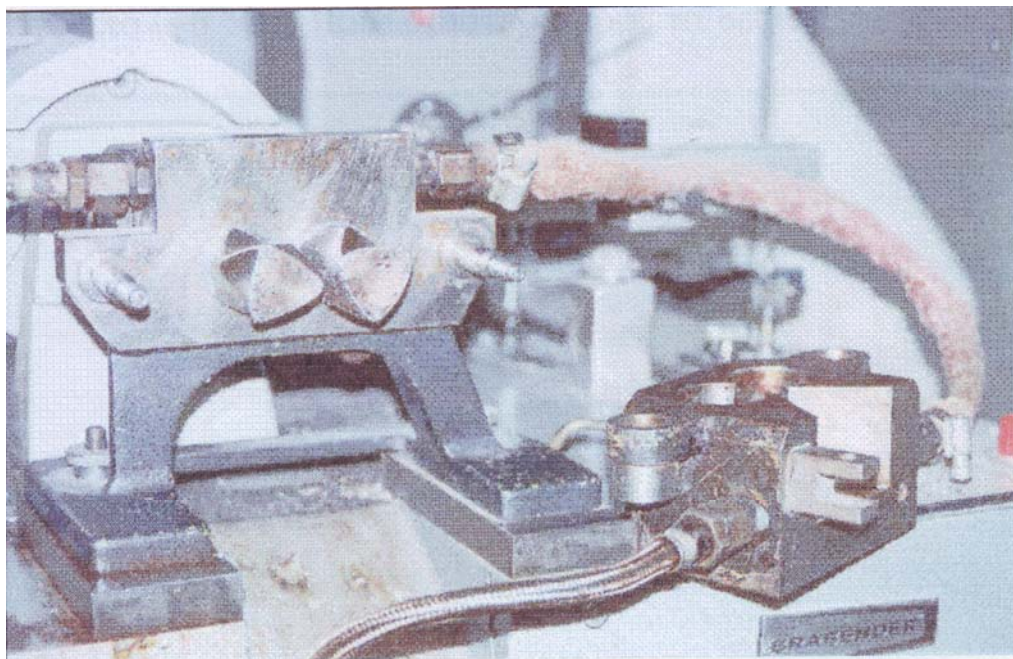
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

5.1 Προετοιμασία δοκιμίων του σύνθετου υλικού

Ο πειραματικός σχεδιασμός προβλέπει τη μελέτη νανοσύνθετων υλικών από μία συγκεκριμένη μήτρα και έναν τύπο μέσου ενίσχυσης. Το πολυμερικό υλικό της μήτρας είναι το πολυστυρένιο (PS), με την εμπορική ονομασία **Styron 637**, το οποίο προμηθεύτηκε από την Dow Chemicals.

Το μέσο ενίσχυσης είναι άμορφη πυρογενής πυριτία με την εμπορική ονομασία **Aerosil R972**, προϊόν της εταιρίας Degussa Chemicals. Πρόκειται για υδρόφοβη πυριτία που έχει προκύψει από υδρόφιλη πυρογενή πυριτία αφού τροποποιήθηκε χημικά με διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο, DDS (dimethyldichlorosilane). Έχει ειδική επιφάνεια BET $130 \text{ m}^2/\text{g}$ και η μέση διάμετρος των πρωτογενών σωματιδίων πυριτίας είναι 16 nm.



Εικόνα 5.1 Εσωτερικός αναμκτήρας Brabender για την ανάμιξη των υλικών

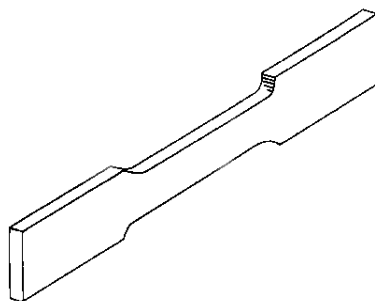
Πρόκειται να παρασκευαστούν σύνθετα υλικά με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις για τη μήτρα του πολυστυρενίου: 4, 8, 10 %κβ. Μελετάται επίσης και η μήτρα ξεχωριστά. Η ανάμιξη της πυριτίας με το πολυστυρένιο πραγματοποιείται σε εσωτερικό αναμκτήρα τύπου Brabender, ο οποίος φαίνεται στην εικόνα 5.1. Η θερμοκρασία ανάμιξης είναι $170 \text{ }^\circ\text{C}$, η δε ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών 40 rpm. Η σκόνη πυριτίας τροφοδοτείται στο τήγμα του πολυμερούς αργά για την επίτευξη όσο το δυνατόν καλύτερης διασποράς των σωματιδίων και αποφυγή συσσωμάτωσής τους.

Αφού ολοκληρωθεί και η προσθήκη της πυριτίας, ακολουθεί επιπλέον χρόνος ανάμιξης 2 min και το τήγμα μεταφέρεται σε καλούπι πάχους 2 mm. Έπειτα το καλούπι τοποθετείται σε θερμοπρέσα τύπου Dake, η οποία φαίνεται στην εικόνα 5.2, και το υλικό συμπιέζεται στους 130 °C υπό φορτίο 15 tn. Όλοι οι τύποι του υλικού θερμάνθηκαν στους 90 °C για δύο ώρες για να «σβηστεί» κάθε είδους προϊστορίας του υλικού.



Εικόνα 5.2 Θερμοπρέσα για τη μόρφωση με συμπίεση των υλικών

Αφού εφαρμοστεί το φορτίο, το καλούπι με το τήγμα αφήνεται να ψυχθεί μέχρι τους 65 – 70 °C και το σύνθετο υλικό που λαμβάνεται μετά τη μορφοποίηση με συμπίεση έχει τη μορφή ενός φύλλου πάχους 3 mm περίπου. Το φύλλο αυτό διαμορφώνεται στη συνέχεια στη μορφή του σχήματος 5.1, με ελεύθερο μήκος 20 mm και πλάτος 3.9 mm.

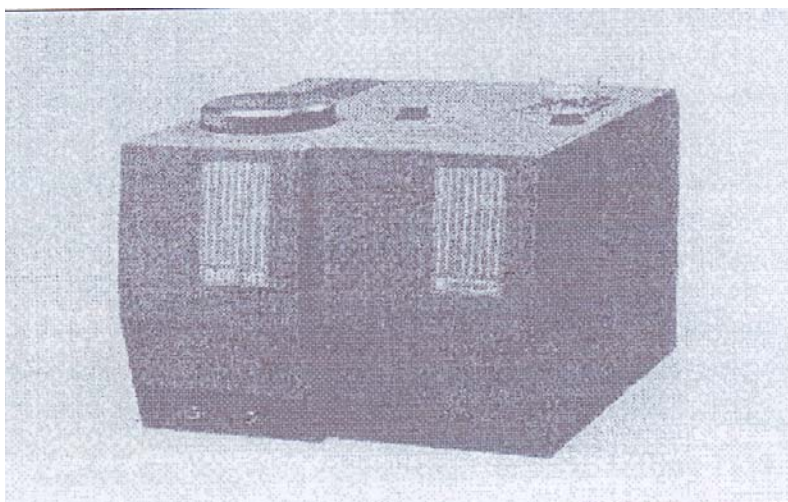


Σχήμα 5.1 Δοκίμιο ενός πολυμερικού (σύνθετου) υλικού που μορφοποιήθηκε με συμπίεση

5.2 Διαδικασία ενόργανων μετρήσεων

Μετρήσεις DSC

Οι θερμιδομετρικές μετρήσεις διεξάγονται σε ένα διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης της εταιρίας Setaram, μοντέλο DSC 141 με ψυκτικό σύστημα από υγρό άζωτο, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.4. Το όργανο έχει βαθμονομηθεί με πρότυπο από ίνδιο και όλα τα δείγματα, ποσότητας περίπου 25 mg, ακολουθούν την ίδια θερμική επεξεργασία. Όλα τα υλικά θερμαίνονται με σταθερό ρυθμό 5 °C/min μέχρι τη θερμοκρασία των 150 °C και το θερμογράφημα που προκύπτει καταγράφεται. Συγκεκριμένες θερμικές τιμές C_p μετρώνται, χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο λογισμικό, συνδεδεμένο με τη διάταξη που αναφέραμε παραπάνω. Η ξαφνική αλλαγή ΔC_p του C_p , εμφανιζόμενη στη περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, T_g , μπορεί τότε να εκτιμηθεί. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μετράται στο σημείο του διαγράμματος ροής θερμότητας – θερμοκρασίας όπου το βήμα στη διαφορά του ρυθμού θερμότητας είναι το μισό της τελικής τιμής του (σημείο καμπής), ενώ η θερμοκρασία τήξης, T_m , λαμβάνεται η τιμή που αντιστοιχεί στην κορυφή της ενδόθερμης τήξης.



Εικόνα 5.4 Διαφορικό θερμιδόμετρο σάρωσης τύπου Setaram DSC 141

Μετρήσεις DMA

Τα πειράματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης διεξάγονται στη διάταξη που φαίνεται στην εικόνα 5.5, στο μοντέλο της Perkin – Elmer DMA 7e. Ο τρόπος παραμόρφωσης που εφαρμόζεται είναι το σύστημα κάμψης τριών σημείων σε δοκίμια διαστάσεων πάχους 2 mm, μήκους 20 mm και πλάτους 4 mm. Το θερμοκρασιακό εύρος είναι μέχρι τη θερμοκρασία 110 °C. Η εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία συμπεριφορά μελετάται με την καταγραφή των αλλαγών στη δύναμη και στη διαφορά φάσης, κρατώντας το πλάτος της ταλάντωσης σταθερό. Έχουμε τρεις διαφορετικές συχνότητες, με αντίστοιχες τιμές 0,1, 1 και 10 Hertz για τις μετρήσεις και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν 5 °C/min. Με αυτή τη διαδικασία είναι δυνατή η λήψη των διαγραμμάτων του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 5.5 Διάταξη δυναμικής μηχανικής ανάλυσης Perkin-Elmer DMA 7e

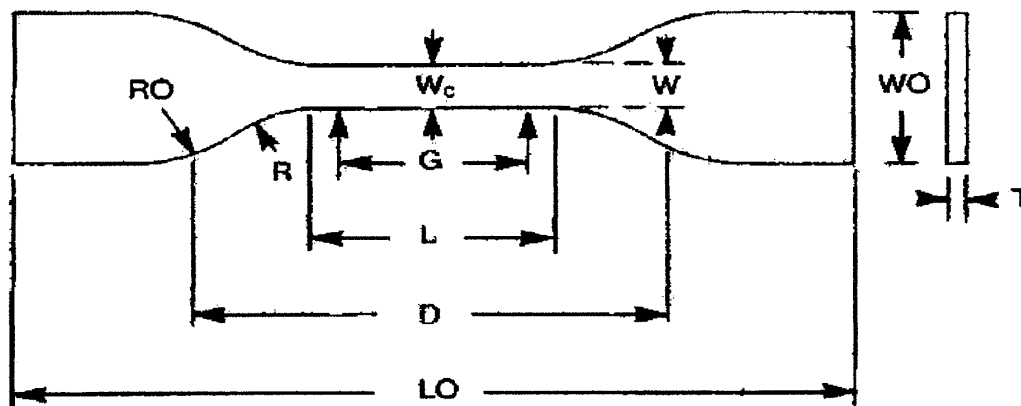
Δοκιμή εφελκυσμού

Οι δοκιμές για τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων διεξάγονται στη μηχανή εφελκυσμού, στις θερμοκρασίες 80 °C και 100 °C, της Instron μοντέλο 1121, που φαίνεται στην εικόνα 5.6.



Εικόνα 5.6 Μηχανή εφελκυσμού, μοντέλο Instron 1121

Τα δοκίμια που εφελκύνονται έχουν τη μορφή του σχήματος 5.2, με χαρακτηριστικές διαστάσεις: πλάτος στενού τμήματος $W = 2,8 \text{ mm}$, ολικό μήκος $LO = 30 \text{ mm}$, πλάτος στις άκρες $WO = 8 \text{ mm}$, το αρχικό μήκος μέτρησης της δοκιμής $G = 20 \text{ mm}$ και πάχος $T = 1,3 \text{ mm}$. Τα δοκίμια κόβονται από τα αρχικά φύλλα σε ειδική συσκευή διαμόρφωσης δοκιμίων εφελκυσμού.



Σχήμα 5.2 Μορφή δοκιμίου εφελκυσμού

Ο ρυθμός επιμήκυνσης των δοκιμίων καθορίζεται στα $0,5 \text{ mm/min}$, αντιστοιχώντας σε αποτελεσματικό ρυθμό παραμόρφωσης $2,77 * 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Τα πειράματα, τα οποία έγιναν σε υψηλές θερμοκρασίες, εκτελέστηκαν σε θάλαμο υψηλής θερμοκρασίας σειράς 3119 – 406 της Instron. Αφού λοιπόν τα δοκίμια προσαρμοστούν στις αρπάγες της μηχανής, εφελκύνονται μέχρι την τελική θραύση τους, λαμβάνοντας τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσεων – παραμορφώσεων.

Επίσης έγιναν μετρήσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπου η παραμόρφωση μπορούσε να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια για κάθε οριοθετημένη περιοχή κατά μήκος του λαιμού του δοκιμίου (ο λαιμός κάθε δοκιμίου γι' αυτές τις μετρήσεις χωρίστηκε σε ίσα διαστήματα απόστασης 2 mm , τα οποία οριοθετήθηκαν με μικρές γραμμές από χαρτί). Η πειραματική αυτή διαδικασία βασίζεται σε μία μέθοδο μη- επαφής με το δοκίμιο, χρησιμοποιώντας μηκυσιόμετρο με laser [24]. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει τη μέτρηση της επιμήκυνσης παραμόρφωσης πάνω στο μήκος του λαιμού του δοκιμίου. Για τις μετρήσεις αξονικής επιμήκυνσης, τα δοκίμια βάφτηκαν με μαύρο spray και τοποθετήθηκαν, όπως αναφέραμε και πιο πάνω, άσπρες γραμμές στο λαιμό του δοκιμίου. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατός ο υπολογισμός της επι της εκατό (%) παραμόρφωσης σε κάθε επι μέρους ζώνη. Επειδή η παραμόρφωση δεν κατανέμεται ομοιόμορφα, μπορούμε να εντοπίσουμε τη ζώνη με τη μέγιστη τροπή. Με αναφορά αυτή τη ζώνη, δημιουργήθηκαν οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης αυτής της επιμήκυνσης, για τη διαδικασία αυτή με τη μέγιστη παραμόρφωση.

Έλεγχος στο SEM

Η παρατήρηση των ειδικών επιφανειών των παραγόμενων υλικών γίνεται σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της εταιρίας Leitz, μοντέλο AMR 1600T, το οποίο φαίνεται στην εικόνα 5.7, εφοδιασμένο με διάταξη μικροανάλυσης ακτίνων X με τη μέθοδο της διασποράς ενέργειας, EDS. Η πηγή της δέσμης ηλεκτρονίων λειτουργεί με μία εναλλασσόμενη τάση στα 20 kV . Επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για το σχηματισμό της εικόνας, αυτά πρέπει να απομακρύνονται συνεχώς από την επιφάνεια του δοκιμίου, αλλιώς δημιουργούνται φθορισμοί που καθιστούν την εικόνα δυσδιάκριτη.

Αυτό προϋποθέτει ότι το δοκίμιο είναι στο σύνολό του αγωγίμο ή τουλάχιστον η επιφάνειά του, και ότι έχει προβλεφθεί γέφυρα του δοκιμίου προς τη γείωση για τη συνεχή απομάκρυνση των ηλεκτρονίων. Στην εξεταζόμενη περίπτωση πρέπει τα πολυμερικά υλικά να επικαλυφθούν με ένα στρώμα αγωγίμου υλικού όπως ο γραφίτης.

Για την επανθράκωση των δοκιμίων χρησιμοποιείται συσκευή με εξάχνωση άνθρακα σε κενό. Μέσα σε κενό δημιουργείται ηλεκτρική εκκένωση τόξου μεταξύ δύο ηλεκτροδίων γραφίτη, οπότε εξαχνώνεται μία ποσότητα άνθρακα, που αποτίθεται σε κάθε ελεύθερη επιφάνεια μέσα στο κενό, επομένως και στην επιφάνεια του δοκιμίου που τοποθετείται απέναντι από το σημείο εκκένωσης.

Για εξέταση στο SEM επιλέγονται δοκίμια από το πολυστυρένιο με αντίστοιχες συγκεντρώσεις του εγκλίματος, δηλαδή της πυριτίας, 4, 8 και 10 %κβ.

Οι φωτογραφίες SEM ελήφθησαν στο τμήμα φυσικής του Εθνικού Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

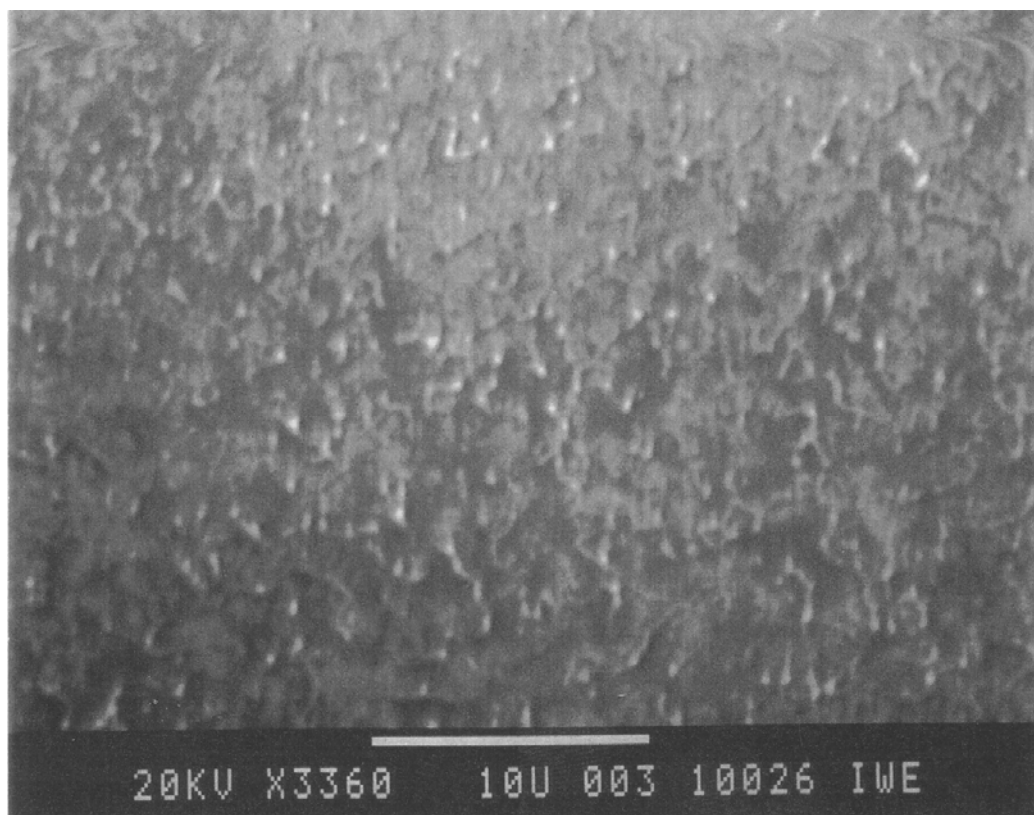


Εικόνα 5.7 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης τύπου Leitz AMR 1600T

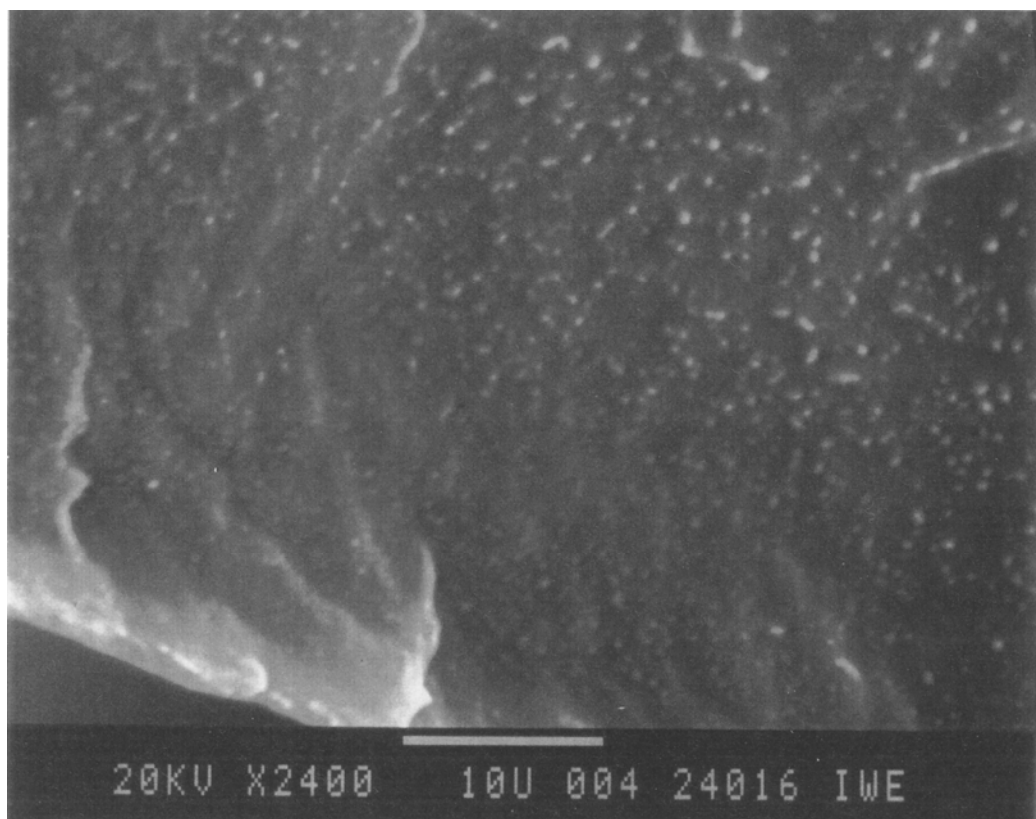
Αποτελέσματα-Συμπεράσματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο**ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ****6.1 Μικρογραφίες SEM**

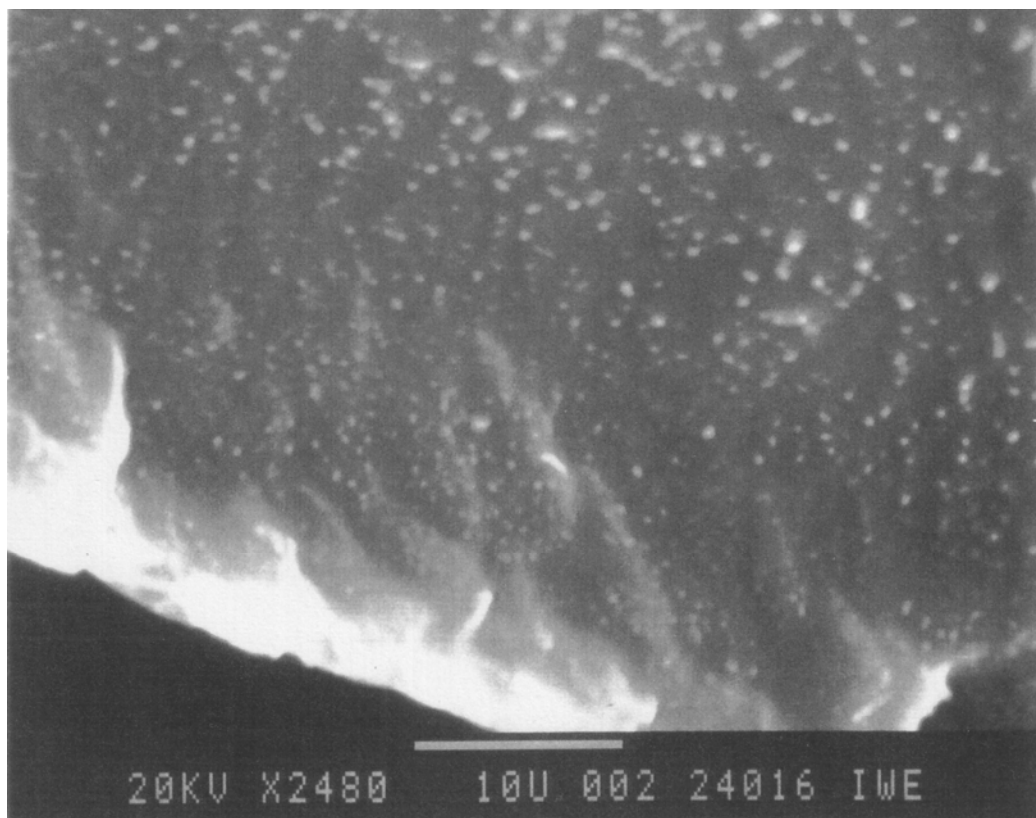
Πριν η επιφάνεια των δοκιμίων εξεταστεί στο SEM, λαμβάνονται ενδεικτικά κάποιες μικρογραφίες στο οπτικό μικροσκόπιο για τον προσδιορισμό της ποιότητας γραφίτη που επιστρώθηκε στα δοκίμια. Στη συνέχεια, στο SEM επιχειρήθηκε η λήψη εικόνων με μεγεθύνσεις **X3360**, **X2400** και **X2448** αντίστοιχα για τα υλικά PS-4%, PS-8% και PS-10%, ώστε να γίνει η μελέτη της ομοιογενούς διασποράς των νανοσωματιδίων και των διαστάσεων των συσσωματωμάτων τους. Με την μικροανάλυση ακτίνων X της διάταξης EDS αποδείχθηκε η παρουσία του Si στην πολυμερική μήτρα. Εξ' αιτίας των ευκρινών εικόνων, τις οποίες λάβαμε σ' όλες τις μεγεθύνσεις που χρησιμοποιήσαμε, επιβεβαιώνουμε την καλή ποιότητα επικάλυψης γραφίτη στα δοκίμια που χρησιμοποιήσαμε κατά τη διαδικασία του SEM. Στις εικόνες 6.1 – 6.3 φαίνεται, στις μεγεθύνσεις που αναφέραμε πιο πάνω, η επιφάνεια των δοκιμίων από πολυστυρένιο με συγκεντρώσεις πυριτίας 4, 8 και 10 %κβ αντίστοιχα.



Εικόνα 6.1 Μικρογραφία SEM επιφάνειας PS/SiO₂, 4 %κβ (X3360)



Εικόνα 6.2 Μικρογραφία SEM επιφάνειας PS/SiO₂, 8 %κβ (X2400)



Εικόνα 6.3 Μικρογραφία SEM επιφάνειας PS/SiO₂, 10 %κβ (X2480)

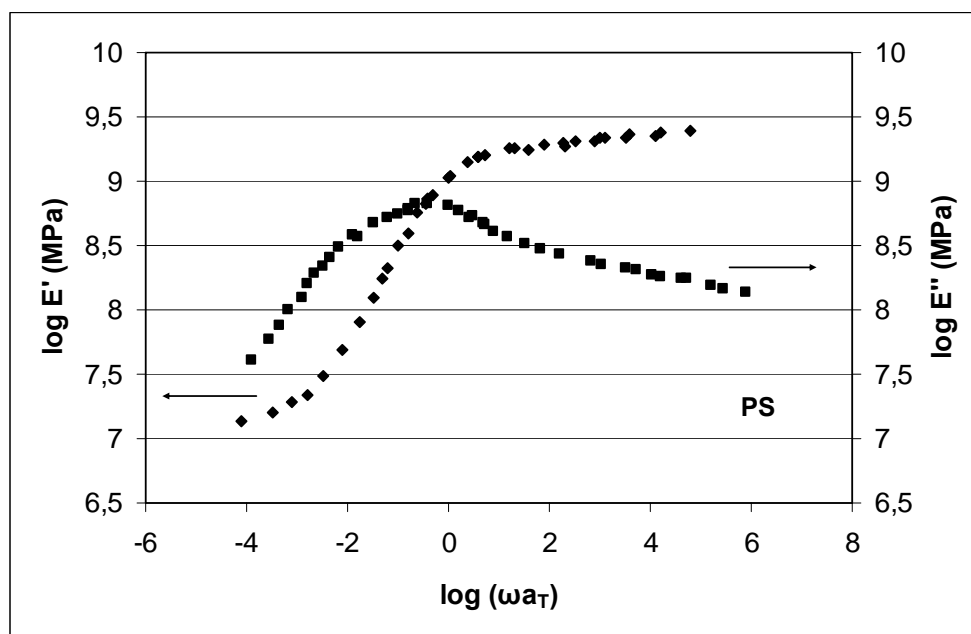
Από αυτές τις μικρογραφίες παρατηρείται ότι όλα τα δοκίμια περιέχουν συσσωματώματα, το μέγεθος των οποίων ποικίλει στη φάση διαχωρισμού. Για ποσοστό πυριτίας 4 %κβ στο σύνθετο υλικό υπάρχουν συσσωματώματα με διαστάσεις της τάξεως των 300 nm (0,3 μm). Ακόμη, παρατηρήθηκαν και συσσωματώματα της τάξεως των 150 nm (0,15 μm), καθώς επίσης και κάποια συσσωματώματα με μεγαλύτερο μέγεθος από τα δύο προηγούμενα που αναφέραμε. Για ποσοστό πυριτίας 8 %κβ υπάρχουν στο υλικό συσσωματώματα με μέσο μέγεθος γύρω στα 500 nm (0,5 μm). Για ποσοστό πυριτίας 10 %κβ, ο αριθμός των συσσωματωμάτων αυξήθηκε, τα οποία παρουσιάζονται με μέσο μέγεθος να είναι της τάξεως του 1,5 μm [24].

Αυτές οι παρατηρήσεις συμφωνούν με το γεγονός ότι τα πρωτογενή νανοσωματίδια της άμορφης πυρογενούς πυριτίας είναι γενικά στη μορφή συσσωματωμάτων και είναι κάπως δύσκολο να διαχωριστούν στις αρχικές τους διαστάσεις. Αυτό συμβαίνει εξ' αιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασης μεταξύ των νανοσωματιδίων, της διαδικασίας ανάμιξης του τήγματος, η οποία χρησιμοποιήθηκε, και του σχετικά υψηλού ιξώδους της πολυμερικής μήτρας, δηλαδή του πολυστυρενίου (PS) [24].

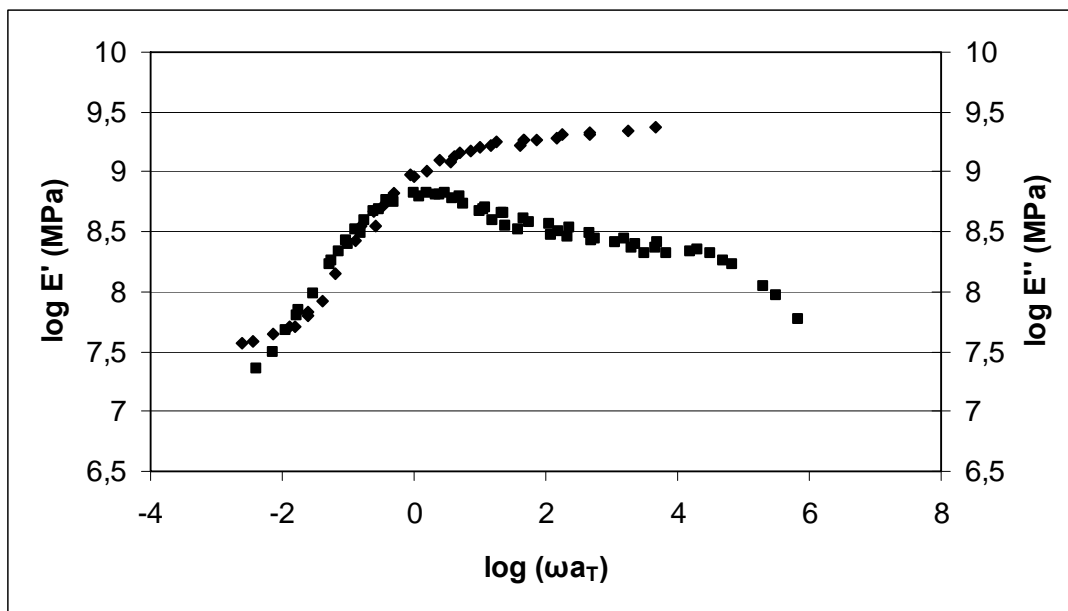
Όμως, γενικά στην ανάπτυξη νανοςύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με τη μέθοδο της ανάμιξης τήγματος έχουν γίνει πολλές προσπάθειες για τον επιτυχή πλήρη διαχωρισμό των συσσωματωμάτων στα αρχικά νανοσωματίδια είτε σφαιρικών είτε φυλλοειδών σχημάτων. Οι προσπάθειες αυτές επικεντρώνονται τόσο στην εξέλιξη των συστημάτων ανάμιξης (εκβολείς) όσο και στην προσθήκη διαφόρων ενώσεων που θα έχουν το ρόλο συμβατοποιητή μεταξύ των δύο αναμειγνυόμενων φάσεων. Ακόμα ένας τρόπος είναι και η χημική επεξεργασία της επιφάνειας των σωματιδίων του εγκλείσματος. Ο λόγος που γίνονται αυτές οι έρευνες είναι ότι μέχρι τώρα η ανάμιξη τήγματος είναι εκείνη η μέθοδος με το χαμηλότερο κόστος εφαρμογής και επίσης δεν είναι εύκολη η εφαρμογή των άλλων μεθόδων στα πολυμερή ευρείας χρήσης, όπως είναι το πολυστυρένιο (PS). Για τον εντοπισμό των διεσπαρμένων σωματιδίων πυριτίας σε μικρότερη κλίμακα μεγέθους απαιτείται ηλεκτρονική μικροσκοπία τύπου TEM.

6.2 Αποτελέσματα DMA

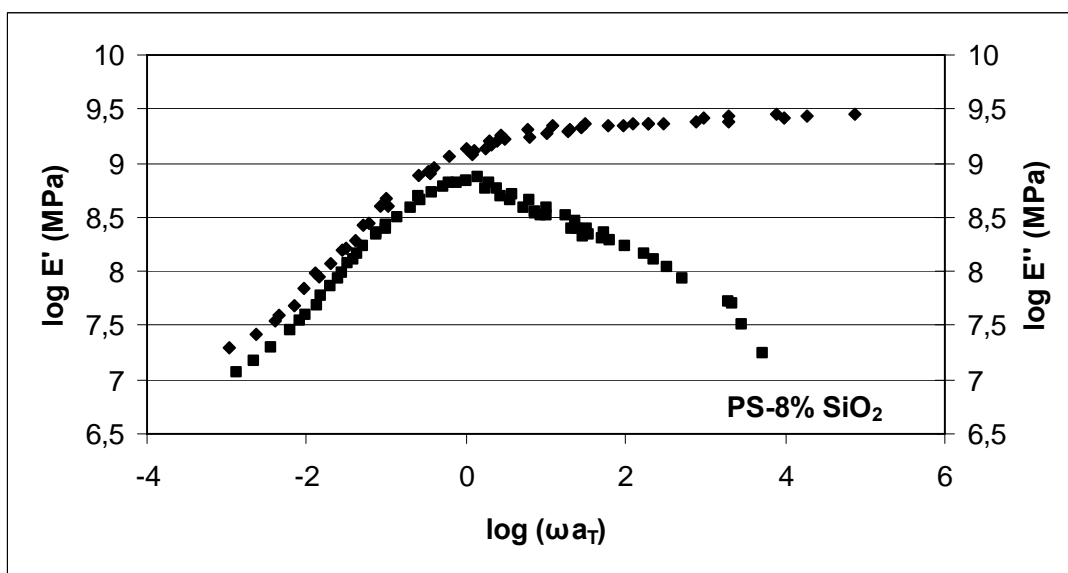
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης φαίνονται στα σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3 αντίστοιχα για τα υλικά PS, PS-4 %κβ και PS-8 % που παρασκευάστηκαν, για τη συσχέτιση του μέτρου αποθήκευσης E' και του μέτρου απωλειών E'' με την ανηγμένη συχνότητα ωa_T , όπου a_T είναι ο γνωστός μας συντελεστής μετατόπισης για την θερμοκρασία T .



Σχήμα 6.1 Διάγραμμα μέτρου αποθήκευσης και απωλειών – ανηγμένης συχνότητας απλού PS



Σχήμα 6.2 Διάγραμμα μέτρου αποθήκευσης και απωλειών – ανηγμένης συχνότητας του PS/SiO₂, 4 %κβ



Σχήμα 6.3 Διάγραμμα μέτρου αποθήκευσης και απωλειών – ανηγμένης συχνότητας του PS/SiO₂, 8 %κβ

Τα DMA αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη πρόβλεψη χρήσιμων πληροφοριών για τη δομή και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των υλικών, ειδικά όταν αυτά τα αποτελέσματα εκτείνονται σε μία ευρεία περιοχή συχνοτήτων. Για το σκοπό αυτό, μία κύρια ή μητρική καμπύλη για το μέτρο αποθήκευσης και απωλειών, E' και E'' αντίστοιχα, υπολογίστηκε και σχεδιάστηκε για όλα τα εξεταζόμενα υλικά, εφαρμόζοντας την αρχή ισοδυναμίας ή υπέρθεσης χρόνου – θερμοκρασίας. Βάσει αυτής της αρχής, στα ιξωδοελαστικά υλικά ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι «ισοδύναμα», στο βαθμό που πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μία θερμοκρασία μπορούν να συμπεσουν με δεδομένα σε άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών.

Η διαδικασία συνίσταται στη μετατόπιση καμπυλών χαλάρωσης τάσης διαφόρων θερμοκρασιών κατά μήκος του άξονα $\log t$ (t ο χρόνος), μέχρις ότου τμήματα των καμπυλών συμπέσουν έτσι ώστε να σχηματισθεί μία μοναδική συνεχής καμπύλη, η οποία είναι η κύρια ή μητρική καμπύλη (master curve) [3].

Πριν από τη μετατόπιση, οι πειραματικές καμπύλες χαλάρωσης τάσης ($E_r(t)$) διορθώνονται ως προς την θερμοκρασία και την πυκνότητα, επιλέγοντας μία θερμοκρασία αναφοράς T_0 και την αντίστοιχη της

πυκνότητα ρ_0 . Άρα θα έχουμε $E_r(t)_{\text{διορθωμένο}} = \left(\frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \right) E_r(t)_{\text{πειραματικό}}$ [3]. Έτσι οι διορθωμένες καμπύλες

μετατοπίζονται σε σχέση με τη θερμοκρασία αναφοράς που έχουμε επιλέξει κατά ένα διάστημα $\log t - \log t_0 = \log a_T$, όπου a_T ο συντελεστής μετατόπισης (shift factor), και ορίζεται ως ο λόγος των χρόνων χαλάρωσης στη θερμοκρασία T προς τους αντίστοιχους χρόνους χαλάρωσης στη θερμοκρασία αναφοράς T_0 . Έτσι ο παραπάνω λόγος έγινε ο λόγος των μέγιστων χρόνων χαλάρωσης στις αντίστοιχες θερμοκρασίες. Άρα έχουμε την εξής σχέση [3]:

$$a_T = \frac{\tau_1(T)}{\tau_1(T_0)} = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \left(\frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \right) \cong \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)}$$

Σαν θερμοκρασία αναφοράς μπορεί να επιλεγεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g .

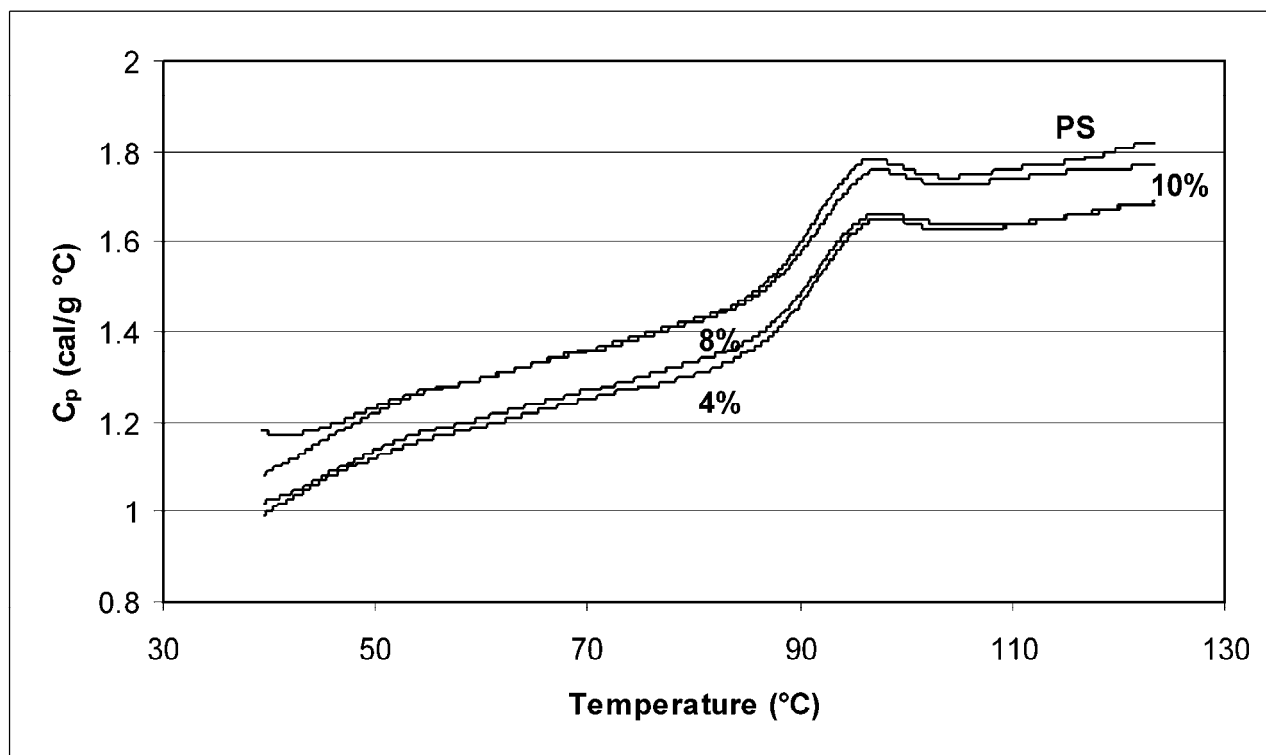
Έτσι, η αρχή ισοδυναμίας ή της υπέρθεσης χρόνου – θερμοκρασίας ισχύει φυσικά και στην περίπτωση των δυναμικών μηχανικών μετρήσεων. Η τακτική, λοιπόν, που ακολουθείται για τον προσδιορισμό των μεγεθών αυτών είναι ο προσδιορισμός τους για μια ορισμένη περιοχή συχνοτήτων αλλά σε διάφορες θερμοκρασίες. Αντί για τη συχνότητα, προτιμάται στα διαγράμματα αυτά η χρήση της ανηγμένης συχνότητας, ωa_T . Ο άξονας των ανηγμένων συχνοτήτων μπορεί να αντικατασταθεί ισοδύναμα με έναν άξονα θερμοκρασιών [3]. Άρα δεν υπάρχει πρόβλημα στην επιλογή του μεγέθους, του οποίου οι τιμές θα τοποθετηθούν στον άξονα χ του διαγράμματος. Έμεις εδώ έχουμε επιλέξει την ανηγμένη συχνότητα από τη θερμοκρασία.

Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα, σε όλα τα δοκίμια δημιουργείται μία ικανοποιητική μορφή κύριας ή μητρικής καμπύλης, με πολύ χαμηλή διακύμανση δεδομένων, κάτι το οποίο αποτελεί ισχυρή απόδειξη της εφαρμογής της αρχής ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας. Η περιοχή μετάβασης του E' παρουσιάζει μία πολύ ελαφριά μετακίνηση σε υψηλότερες συχνότητες καθώς η περιεκτικότητα της πυριτίας αυξάνεται. Στο απλό πολυστυρένιο PS, το επίπεδο των υψηλών συχνοτήτων ακολουθείται από μία περιοχή μετάβασης, η οποία είναι ιξωδοελαστική. Στις χαμηλές συχνότητες, η τελική περιοχή χαρακτηρίστηκε από μία ελαφριά αλλαγή στην κλίση της καμπύλης, η οποία παρατηρήθηκε στο διάγραμμα. Σε αυτές τις περιοχές, το E'' είναι υψηλότερο από το E' και υπάρχει μία συγκεκριμένη συχνότητα στην οποία τα E' και E'' τέμνονται. Για τα PS/SiO₂ - 4 %κβ και PS/SiO₂ - 8 %κβ δοκίμια, το επίπεδο υψηλών συχνοτήτων ελαφρώς αυξήθηκε, δηλώνοντας το αποτέλεσμα της ενίσχυσης με το πληρωτικό μέσο (πυριτία), αλλά περισσότερο ουσιώδεις αλλαγές παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες συχνότητες. Το PS/SiO₂ - 10 %κβ βρέθηκε να παρουσιάζει μία αντιστρεπτή συμπεριφορά. Στο σχήμα 7.2 εμφανίζονται δύο τέμνουσες συχνότητες, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως 0,33 και 0,01 για το PS/SiO₂ - 4 %κβ, οι οποίες επιδεικνύουν τρεις περιοχές συχνοτήτων: την περιοχή υψηλών συχνοτήτων, η οποία συσχετίζεται με το υαλώδες επίπεδο, τη περιοχή μεσαίων συχνοτήτων, όπου οι τιμές του E'' είναι κοντά με τις τιμές του E' , και η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, όπου αποκτήθηκε το δευτερεύον επίπεδο συχνοτήτων που χαρακτηρίζουν τις δευτερεύουσες μεταπτώσεις αντίστοιχα. Η ύπαρξη της αλλαγής κλίσης της καμπύλης σχετίζεται με τη σχέση των πολυμερικών αλυσίδων και τα νανοσωματίδια της πυριτίας, προφανώς εξ' αιτίας του πλέγματος δομής των σωστά διαχωρισμένων σωματιδίων. Μία ανάλογη σχέση ανάμεσα στα G' και G'' αποδίδεται στην αύξηση του βαθμού διαχωρισμού και γι' αυτό μπορεί να παρουσιαστεί μία συμπεριφορά όμοια με εκείνη ενός στερεού [21]. Στη περίπτωση των νανოსύνθετων υλικών πολυστυρενίου με ενίσχυση αργίλων είναι ένα παράδειγμα «πλέγματος διαφυγής».

Σε υψηλές περιεκτικότητες πυριτίας, όπως στο PS/SiO₂ - 8 %κβ που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.3, παρατηρείται ότι το E' είναι πάντα υψηλότερο από το E'', δείχνοντας ότι εξ' αιτίας της αυξημένης παρουσίας του πληρωτικού μέσου, η συμπεριφορά στερεού είναι κυρίαρχη. Παρ' όλα αυτά, το επίπεδο χαμηλών συχνοτήτων είναι πολύ μικρό όταν συγκρίνεται με αυτό του PS/SiO₂ - 4 %κβ. Αυτό το συμπέρασμα μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη περισσότερων και μεγαλύτερων συσσωματωμάτων σ' αυτή τη περιεκτικότητα εγκλείσματος, η οποία δεν μπορεί να λειτουργήσει ως ένα φυσικό πλέγμα και συνεπώς μηχανικά αποτελεσματικό. Τα νανοσύνθετα υλικά του πολυστυρενίου δεν δείχνουν την ύπαρξη τελικής περιοχής ροής, όπως το απλό πολυστυρένιο [20]. Αντίθετα παρουσιάζουν ένα δευτερεύον επίπεδο μεταβάσεων, το οποίο σχετίζεται με την πυκνότητα και την αντοχή του πλέγματος δομής, σχηματιζόμενο από δυνάμεις van Der Waals ή υδρογονικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα σωματίδια του πληρωτικού υλικού (πυριτία). Επίσης αναφέρεται ότι όταν οι αλυσίδες του πολυστυρενίου ενισχυθούν με τη πυριτία, η ελαστική συμπεριφορά στις χαμηλές συχνότητες ελαττώνεται, παρουσιάζοντας ένα επίπεδο χαμηλότερης κλίσης. Αυτό σημαίνει ότι οι χωρικές απωθήσεις μεταξύ των σωματιδίων της πυριτίας επηρεάζονται από την ενίσχυση των αλυσίδων του πολυστυρενίου στην επιφάνεια της πυριτίας [20].

6.3 Αποτελέσματα DSC

Το διάγραμμα που προέκυψε από την θερμική ανάλυση DSC, φαίνεται στο σχήμα 6.4 για όλα τα εξεταζόμενα υλικά PS, PS/SiO₂ - 4 %κβ, PS/SiO₂ - 8 %κβ, PS/SiO₂ - 10 %κβ.



Σχήμα 6.4 Διάγραμμα DSC νανοσύνθετων από PS/SiO₂

Τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), σε σχέση με τις τιμές των T_g (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης) και ΔC_p συνοψίζονται στον πίνακα 6.1.

<i>a/a</i>	Τύπος Δοκιμίου	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$)
1	PS	90.31	0.282
2	PS-4%	90.92	0.294
3	PS-8%	90.92	0.276
4	PS-10%	90.70	0.275

Πίνακας 6.1 Αποτελέσματα DSC για νανοσύνθετα από PS/SiO₂

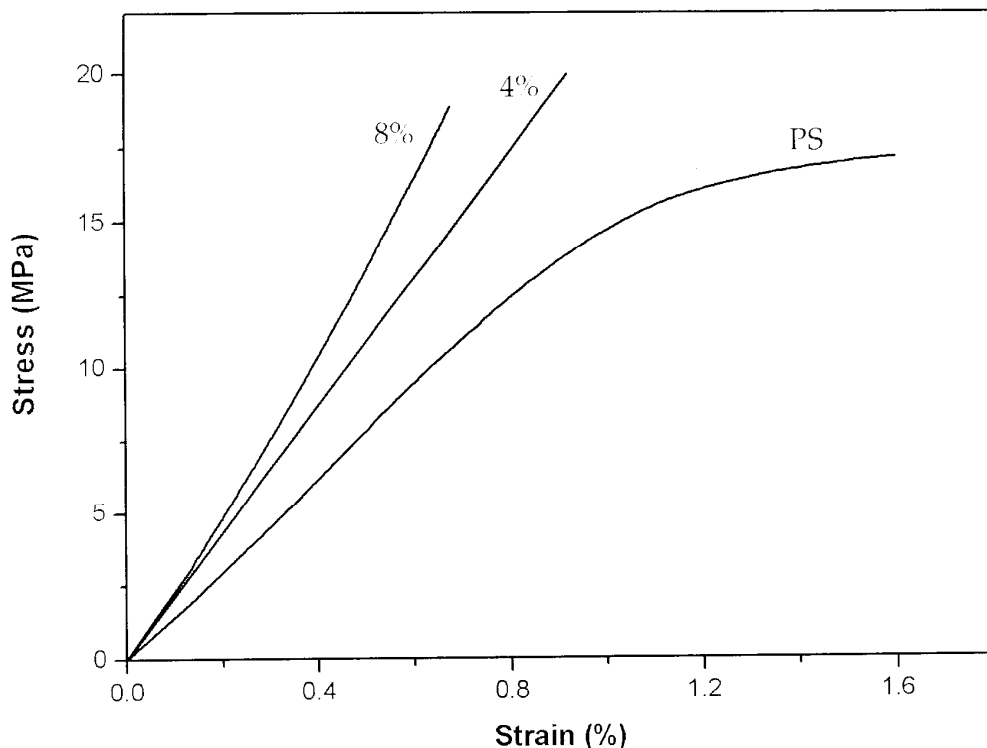
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , δεν επηρεάζεται από τα νανοσωματίδια της πυριτίας. Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση C_p είναι μία θεμελιώδης φυσική ιδιότητα ενός πολυμερούς και συσχετίζεται με τη μοριακή δομή και τη μορφολογία του πολυμερούς. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μία ζώνη αλλαγής της κλίσης στη καμπύλη C_p . Η κλίση αυτή είναι μία ένδειξη της μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστοελαστική κατάσταση. Επιπλέον, η αλλαγή του C_p , ΔC_p , στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συνδέεται άμεσα με τη δομή του πολυμερούς και περιγράφει τις διάφορες τιμές της θερμικής ενέργειας για την υαλώδη και ελαστοελαστική κατάσταση, οι οποίες απαιτούνται για να κρατηθεί ο ρυθμός θέρμανσης του δοκιμίου σταθερός. Η θερμική ενέργεια απορροφάται από το δοκίμιο και αυξάνει τη μακρομοριακή ευκινησία. Όταν τα πλάτη των στοιχειωδών ταλαντώσεων πλησιάζουν μία μέγιστη τιμή, η οποία αντιστοιχεί σε φαινόμενο συντονισμού, προσεγγίζεται η υαλώδης μετάβαση και η ειδική θερμοκρασία C_p παίρνει μία μέγιστη τιμή. Μετά τη περιοχή μετάβασης, το προηγούμενο αποτέλεσμα εξαφανίζεται και η C_p διατηρεί μία κάπως σταθερή τιμή.

Από το πίνακα 6.1 και το σχήμα 6.4, όπου οι τιμές του C_p σχεδιάστηκαν σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, οι οποίες δείχνουν ότι το ΔC_p παρουσιάζει μέγιστο στη περίπτωση του PS/SiO₂ - 4%κβ και μετά αρχίζει να μειώνεται. Αυτή η μη – μονοτονική συμπεριφορά του ΔC_p είναι μία άλλη ένδειξη του διαφορετικού τύπου διαχωρισμού της πυριτίας μέσα στη πολυμερική μήτρα του πολυστυρενίου, συγκρινόμενο και με τα άλλα εξεταζόμενα σύνθετα υλικά.

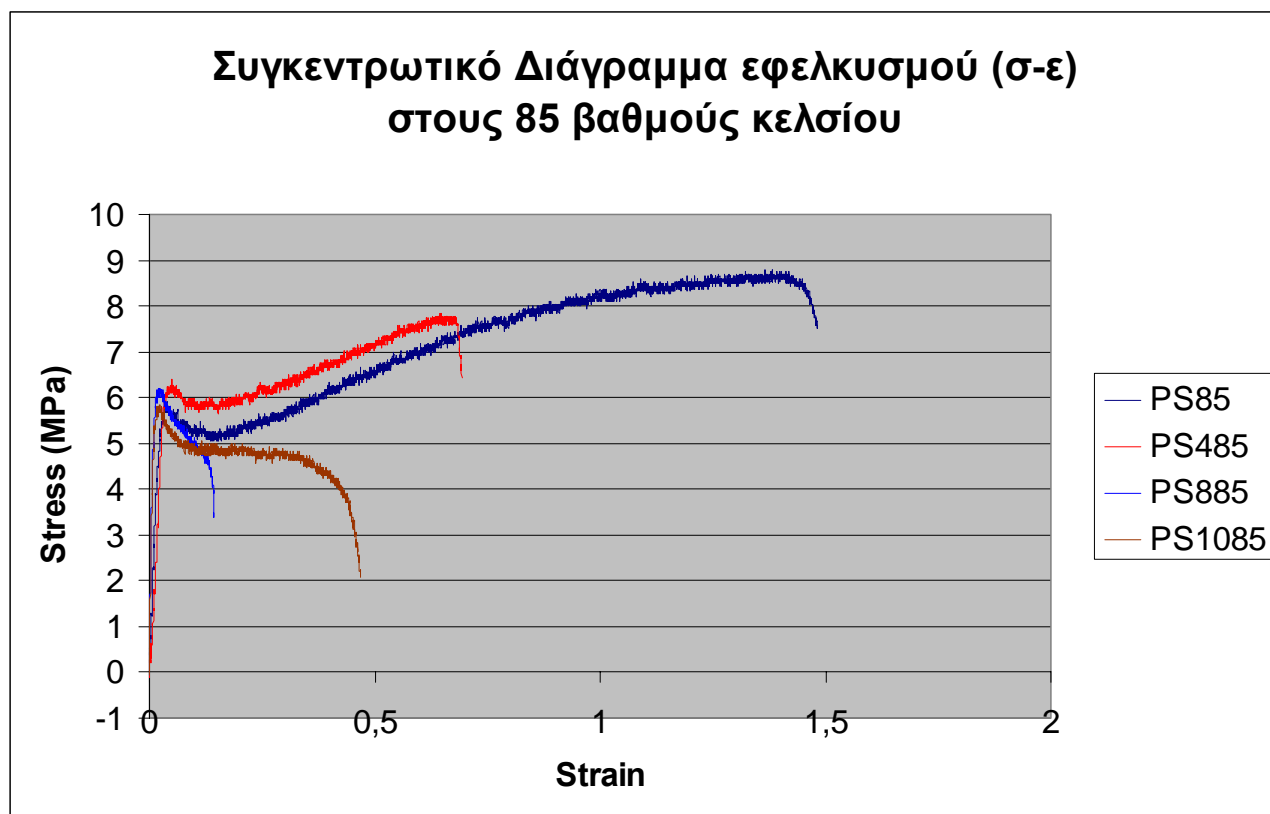
6.4 Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού

Από τις δοκιμές εφελκυσμού των δοκιμών προέκυψαν τα διαγράμματα συμβατικών τάσεων – παραμορφώσεων (σ - ϵ) που φαίνονται στα σχήματα 6.5, 6.6 και 6.8 για τα PS/SiO₂.

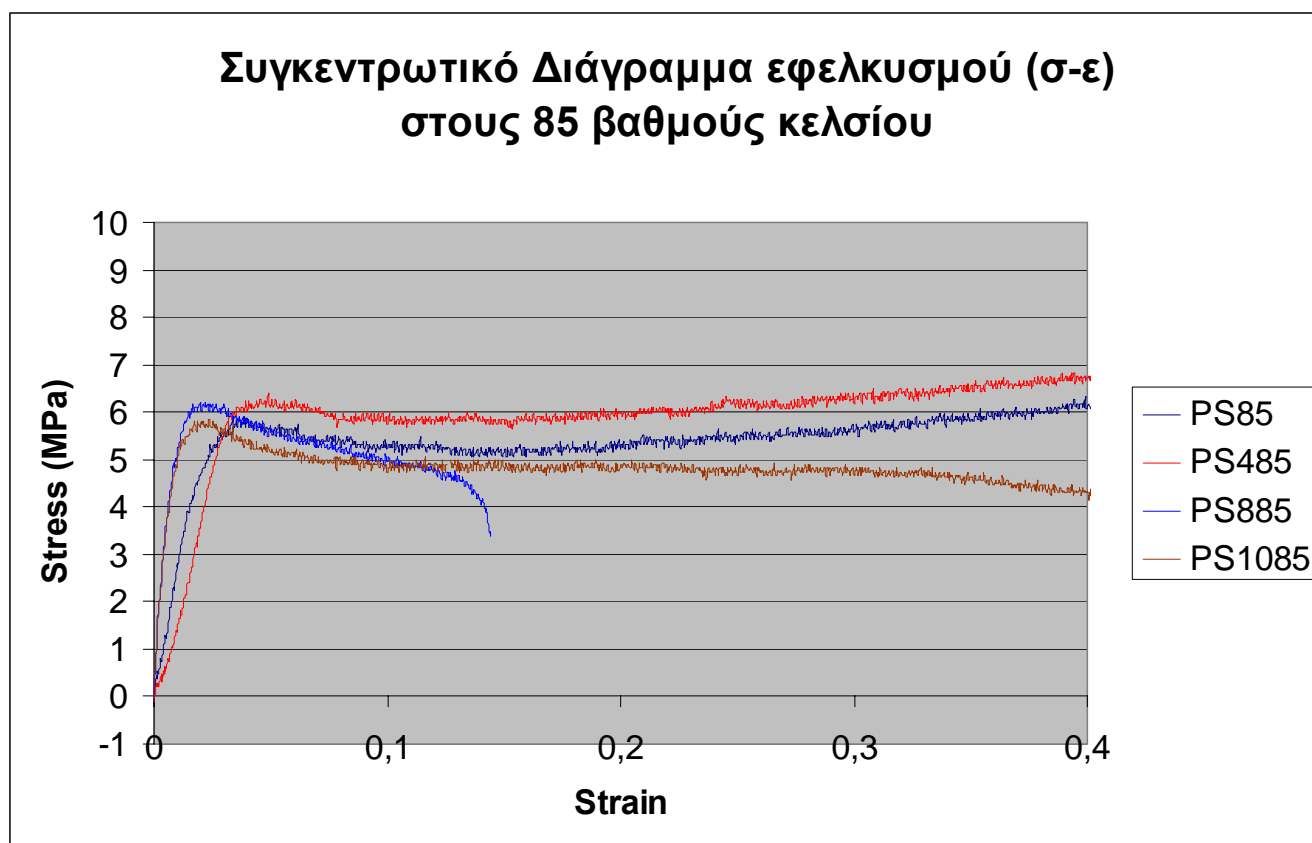
Τα πειράματα εφελκυσμού έγιναν στους 20 $^{\circ}\text{C}$, 85 $^{\circ}\text{C}$, η οποία είναι μία θερμοκρασία κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , και στους 100 $^{\circ}\text{C}$ που είναι θερμοκρασία μεγαλύτερη της T_g . Δεν ήταν πιθανό να εξετάσουμε σε θερμοκρασία υψηλότερη των 100 $^{\circ}\text{C}$, εξ' αιτίας της ρέουσας συμπεριφοράς που παρουσιάζεται από τα υλικά σ' αυτή τη περιοχή θερμοκρασιών. Σε διάφορες θερμοκρασίες έχουμε λίγο διαφορετικό αποτέλεσμα. Στο σχήμα 6.5 φαίνεται ότι όταν η συμπεριφορά του υλικού στο πείραμα μετριέται στην υαλώδη περιοχή, μία ψαθυρή συμπεριφορά παρουσιάζεται και για το απλό πολυστυρένιο (PS) και για τα νανοσύνθετα PS/SiO₂. Οι ελαστικές ιδιότητες των υλικών σε όλες τις θερμοκρασίες φαίνονται στο πίνακα 6.2. Όλοι οι τύποι των νανοσύνθετων υλικών δείχνουν μία υψηλότερη αντοχή στον εφελκυσμό και μία χαμηλότερη επιμήκυνση θραύσης σε σχέση με το απλό PS, το οποίο θραύεται σε μία παραμόρφωση του 1,6%. Στον πίνακα 6.2 εμφανίζεται μια εντυπωσιακή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας E και μια σχετική αύξηση της τάσης διαρροής για το υλικό με 4%κβ πυριτία.



Σχήμα 6.5 Καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων δοκιμίων από PS/SiO₂ στους 20 °C



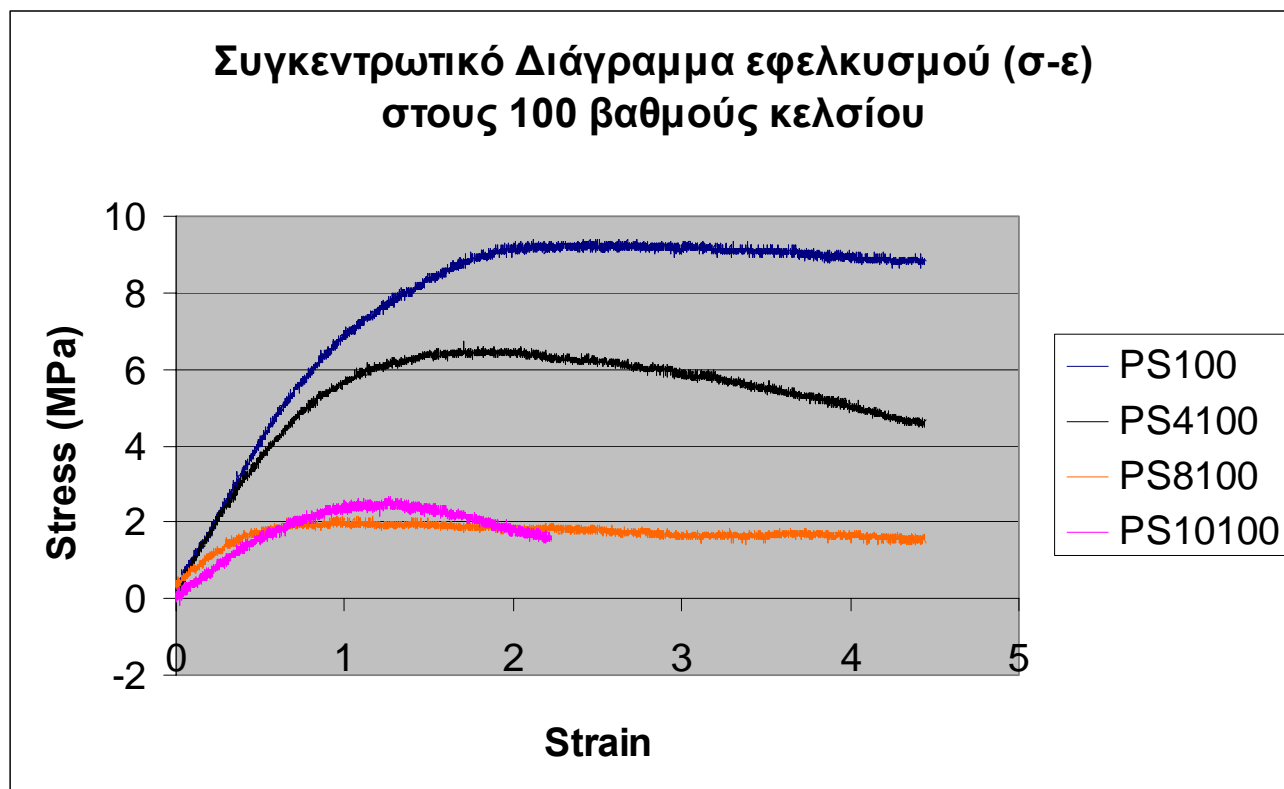
Σχήμα 6.6 Καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων δοκιμίων από PS/SiO₂ στους 85 °C



Σχήμα 6.7 Καμπύλες (σ-ε) δοκιμίων από PS/SiO₂ για χαμηλές τιμές παραμορφώσεων

α/α	Τύπος Δοκιμίου	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)	Τάση Διαρροής (MPa)	Παραμόρφωση Θραύσης
1	T=20 °C			
	PS	1644.7	17	0.016
	PS-4%	2257.3	20	0.0086
2	T=85 °C			
	PS	288	5.9	1.47
	PS-4%	360	6.4	0.7
	PS-8%	650	6.2	0.43
3	T=100 °C			
	PS	6.85	7.5	-
	PS-4%	8.16	6.4	-
	PS-8%	5.7	2.0	-
	PS-10%	3.51	2.5	-

Πίνακας 6.2 Μηχανικές ιδιότητες σε εφελκυσμό των νανοσύνθετων από PS/SiO₂



Σχήμα 6.8 Καμπύλες τάσεων – παραμορφώσεων δοκιμίων από PS/SiO₂ στους 100 °C

Έχει αποδειχθεί από τη μελέτη της μοριακής δυναμικής ότι η ευκινησία των νανοσωματιδίων του εγκλείσματος μέσα στο πολυμερές μπορεί να είναι αποφασιστικός παράγοντας για να εισαχθούν νέοι ενεργειακοί-ιξωδοελαστικοί μηχανισμοί, οι οποίοι οδηγούν στην αυξανόμενη δυσθραυστότητα του νανოსύνθετου υλικού, ενώ η ευκινησία της πολυμερικής μήτρας είναι μία απαίτηση για αυτόν το μηχανισμό ώστε να είναι αποτελεσματικός. Στην υαλώδη κατάσταση, εξ' αιτίας της περιορισμένης μοριακής ευκινησίας, κανένας μηχανισμός δεν μπορεί να ενεργοποιηθεί.

Στους 85 °C, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.6, η συμπεριφορά του υλικού είναι εντελώς διαφορετική. Το απλό PS, όπως και τα νανοςύνθετα PS, παρουσιάζουν μία απότομη τάση διαρροής (yield stress) ακολουθούμενη από μία περιοχή μαλάκωσης λόγω επιμήκυνσης και μία ακόλουθη περιοχή σκλήρυνσης λόγω επιμήκυνσης, όπου η πραγματική τάση αυξάνει και πάλι με την επιμήκυνση.

Αναφορικά με τη τάση διαρροής και το μέτρο Young, η ίδια τάση φαίνεται να παρουσιάζεται γι' αυτά και στη θερμοκρασία δωματίου, π.χ. τα νανοσωματίδια αυξάνουν τη μηχανική ανταπόκριση της μήτρας πολυστυρενίου (PS). Σε υψηλές θερμοκρασίες, κοντά στο σημείο υαλώδους μετάβασης T_g , η πολυμερική αλυσίδα, καθώς η σωματιδιακή ευκινησία αυξάνεται, η αλληλεπίδραση πολυμερούς-σωματιδίου αυξάνεται κι αυτή. Σ' αυτή τη περίπτωση, η συνοριακή περιοχή μεγενθύνεται και γίνεται περισσότερο σημαντική για τη μακροσκοπική συμπεριφορά του υλικού.

Ειδικά στη περίπτωση της περιεκτικότητας 8 %κβ, η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι περισσότερο έντονη και η επιμήκυνση θραύσης είναι υψηλότερη, γεγονός το οποίο είναι μία ισχυρή ένδειξη ότι ο παραπάνω αναφερόμενος μηχανισμός επιταχύνεται σ' αυτή τη περίπτωση. Αυτό το αποτέλεσμα φαίνεται να αντιστρέφεται για περιεκτικότητα 10 %κβ, όπου οι μηχανικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών αρχίζουν να χειροτερεύουν, προφανώς εξ' αιτίας των αποτελεσμάτων της συσσωμάτωσης των σωματιδίων πυριτίας.

Στους 100 °C, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6.8, τα υλικά εμφανίζονται να έχουν μία ιξωδοελαστική συμπεριφορά, παρουσιάζοντας μία μέγιστη τάση διαρροής ακολουθούμενη από μία ελαφριά μείωση πάνω από τις υψηλές τιμές της παραμόρφωσης.

Οι διαστάσεις της μηχανής εφελκυσμού, που χρησιμοποιήσαμε για το πείραμα, μέσα στο φούρνο δεν επέτρεψε στα υλικά να φθάσουν στην επιμήκυνση θραύσης. Αναφορικά με τις ιδιότητες εφελκυσμού, η ίδια τάση παρατηρείται και στους 100 °C όπως και στους 85 °C.

6.5 Εφαρμογή μοντέλου μικρομηχανικής

Στο σχήμα 6.6 τα κύρια χαρακτηριστικά στοιχεία της διαρροής, της περιοχής πτώσης τάσης και σκλήρυνσης λόγω επιμήκυνσης (strain softening, strain hardening) παρουσιάζονται από το απλό PS και το PS/SiO₂ - 4 %κβ. Το PS/SiO₂ - 8 %κβ θραύεται μετά τη διαρροή και το strain softening, γι' αυτό δεν εμφανίζει κράτυνση. Η ίδια τάση παρατηρείται και στο PS/SiO₂ - 10 %κβ. Για όλα αυτά τα αποτελέσματα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το strain softening είναι περισσότερο έντονο για τα νανοσύνθετα παρά για την απλή μήτρα πολυστυρενίου. Το σύνολο της περιοχής αυτής σχετίζεται με μία εξέλιξη της δομής, με άλλα λόγια με την εξέλιξη του ελεύθερου όγκου V_f . Η ιδέα του ελεύθερου όγκου μπορεί να γενικεύεται, ώστε να περιλαμβάνει εντοπισμένες περιοχές οπών, ατελειών και μοριακών τμημάτων, οι οποίες σε συνεργασία μεταξύ τους διευθετούν τη διαδικασία να εμφανιστεί η πλαστικότητα του υλικού. Η εξέλιξη αυτών των περιοχών με την παραμόρφωση έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση της διαρροής και του strain softening των πολυμερών.

Με την υπόθεση ότι κατά τη διάρκεια παραμόρφωσης, η παραμόρφωση συσσωρεύεται σ' αυτές τις ειδικές περιοχές, οι οποίες τυχαία μοιράζονται μέσα στο παραμορφώσιμο υλικό, η πλήρης εφαρμοσμένη παραμόρφωση θα διανέμεται, συνεπώς, ανομοιογενώς γύρω απ' αυτές τις περιοχές. Όταν η κατανομημένη ελαστική ενέργεια γύρω από κάθε περιοχή προσεγγίζει μία κρίσιμη τιμή, μία μη-αντιστρεπτή μετάβαση λαμβάνει χώρα, εμφανίζοντας τη παρουσία της πλαστικής παραμόρφωσης. Εάν κάθε μία από αυτές τις μεταβάσεις προχωρήσει με έναν συγκεκριμένο ρυθμό, τότε η μακροσκοπική πλαστική παραμόρφωση θα συμβεί με έναν ρυθμό ανάλογο με τον αριθμό των ταυτόχρονα εμφανιζόμενων, εντοπισμένων μετασχηματισμών.

Η συνάρτηση του ρυθμού της πλαστικής παραμόρφωσης Γ_p ακολουθεί μία Γκαουσιανή κατανομή, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\Gamma_p = \frac{2\dot{a}}{s\sqrt{2\pi}} \int_0^a \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{a_i - \hat{\mu}}{s}\right)^2\right] da_i \quad (1)$$

όπου \dot{a} είναι ο επιβαλλόμενος ρυθμός παραμόρφωσης, $\hat{\mu}$ η μέση τιμή της κατανομής, s η τυπική απόκλιση, a ο λόγος επιμήκυνσης.

Για τη μη-αξονική παραμόρφωση, η χρονική εξέλιξη του λόγου επιμήκυνσης \dot{a}_m της ιξωδοελαστικής παραμόρφωσης δίνεται από τη σχέση [23]:

$$\frac{\dot{a}_m}{a_m} = f(a_m) \left[\frac{\dot{a}}{a} - \frac{\Gamma_p}{18} g(a_m) \right] \quad (2)$$

όπου $f(a_m)$, $g(a_m)$ είναι ειδικές συναρτήσεις του ελαστικού λόγου επιμήκυνσης a_m , \dot{a} είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης που επιβάλλεται, a ο λόγος επιμήκυνσης και $a_m(0) = 1$.

Στη περίπτωση της μη-αξονικής τάσης, η τάση δίνεται από τη σχέση [24]:

$$\mathbf{T}_{11} = \mu J_m^{-1} \left(\frac{a_m^3 - 1}{a_m} \right) \quad (3)$$

όπου το μ είναι το μέτρο διάτμησης, J_m είναι μία εξίσωση με τη μορφή [24]:

$$J_m = 1 + \frac{\mu}{3K} \left(\frac{a_m^3 - 1}{a_m} \right) \quad (4)$$

όπου a_m είναι ο ελαστικός λόγος επιμήκυνσης και K το μέτρο διόγκωσης.

Για περαιτέρω μοντελοποίηση της σκλήρυνσης του υλικού λόγω επιμήκυνσης, θα χρησιμοποιηθεί ένας τανυστής τάσεων, ο οποίος προσδιορίζει την αντίσταση παραμόρφωσης όπου το υλικό πρέπει να ξεπεράσει, εξ' αιτίας της μοριακής ευθυγράμμισης, η οποία συμβαίνει μετά τη διαρροή και την τασική υπέρβαση. Αυτή η μοριακή ευθυγράμμιση έχει ως αποτέλεσμα μία αλλαγή περιγραμμικής εντροπίας του συστήματος. Η τάση \mathbf{B} που θέλουμε δίνεται από τη σχέση [24]:

$$\mathbf{B} = C_R \frac{\sqrt{N}}{3} \left[\lambda_i L^{-1} \frac{\lambda_i}{\sqrt{N}} - \left(\frac{1}{3} \right) \sum_{j=1}^3 \lambda_j L^{-1} \frac{\lambda_j}{\sqrt{N}} \right] \quad (5)$$

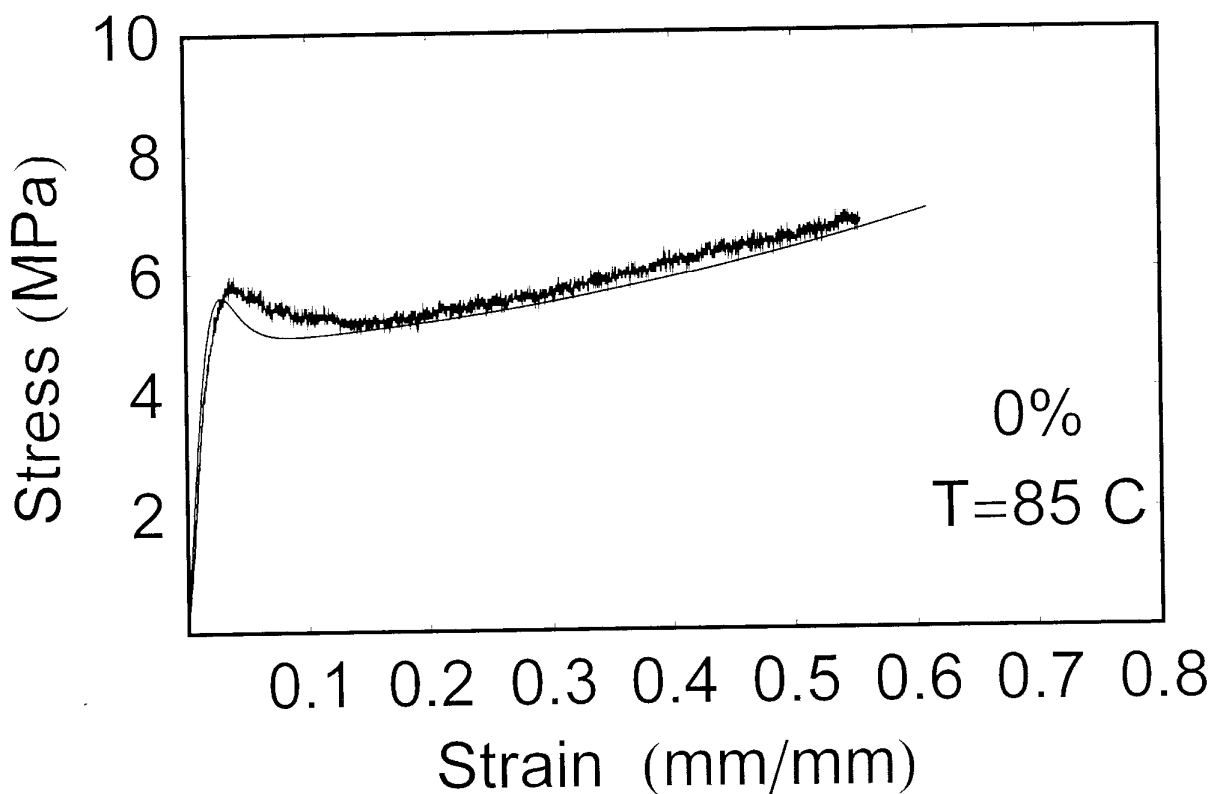
όπου λ_i είναι ο πλαστικός λόγος επιμήκυνσης, λ_j ο λόγος επιμήκυνσης σε άλλη αρχική κατεύθυνση, η οποία προσδιορίζεται από την υπόθεση της ισόογκης παραμόρφωσης κατά τη διάρκεια της διαρροής, C_R το μέτρο ελαστοελαστικότητας και L^{-1} η αντίθετη προσέγγιση Langevin. Το N είναι ο αριθμός των άκαμπτων δεσμών της αλυσίδας μεταξύ των φυσικών μοριακών περιπλοκών της.

Το πρώτο στοιχείο του τανυστή \mathbf{B} είναι ένας προσθετικός όρος στη βασική εξίσωση (3).

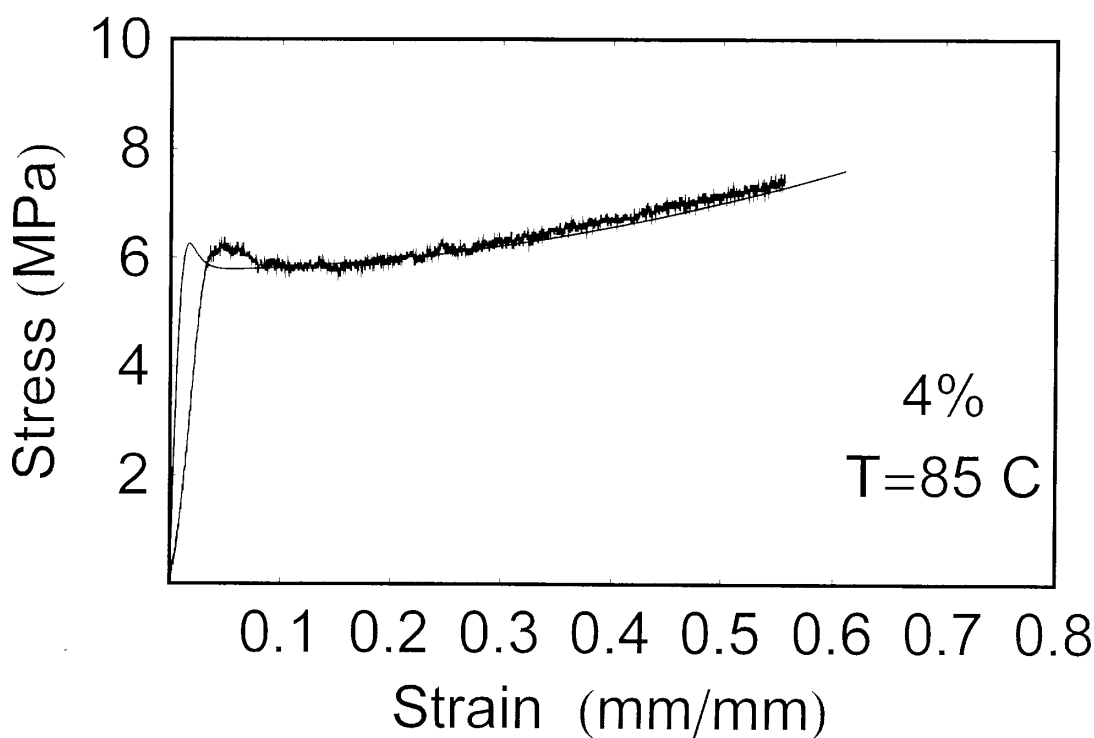
Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (1)-(5), και κάνοντας αριθμητικά την ολοκλήρωση της εξίσωσης (2), η συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης μοντελοποιήθηκε. Μ' αυτό το τρόπο, δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα σύγκρισης των μοντελοποιημένων καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης με τις πειραματικές καμπύλες που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα που πήραμε (σχήματα 6.9, 6.10 και 6.11).

Το μέτρο διάτμησης μ (shear modulus) εκτιμήθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα τάσης-παραμόρφωσης, παίρνοντας το ως το τρίτο μέτρο ελαστικότητας (Πίνακας 6.2). Οι παράμετροι C_R και N βρέθηκαν να είναι ίσα με 1,7 MPa και 12 αντίστοιχα. Για την περίπτωση του PS/SiO₂ - 8 %κβ, το C_R είναι ίσο με μηδέν, αφού δεν παρουσιάζεται σκλήρυνση λόγω επιμήκυνσης σε αυτό το υλικό.

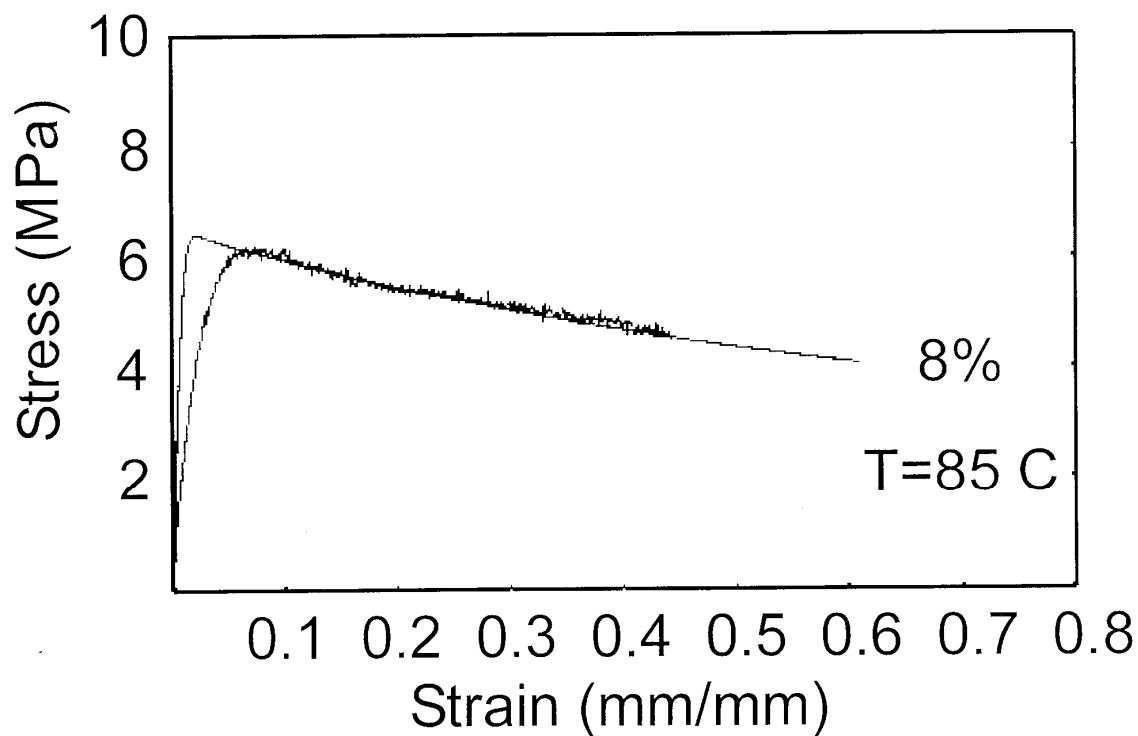
Οι παράμετροι μ , s , οι οποίοι σχετίζονται με το ρυθμό της πλαστικής παραμόρφωσης και εκφράζονται από την εξίσωση (1), ορίζουν τη διαμόρφωση και τη μέγιστη τιμή, την οποία παίρνει το μέγεθος Γ_p . Οι τιμές των παραμέτρων αυτών προσφέρουν λεπτομέρειες για τη καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης και κυρίως για τη πτώση τάσης λόγω επιμήκυνσης (strain softening). Η παράμετρος μ ήταν ίση με 0,005 για το PS και ίση με 0,0035 για τα νανοσύνθετα. Η παράμετρος s ήταν ίση με 0,018 για το απλό πολυστυρένιο, 0,0081 για το PS/SiO₂ - 4 %κβ και 0,007 για το PS/SiO₂ - 8 %κβ.



Σχήμα 6.9 Διαγραμματική συσχέτιση πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης τάσεων-παραμορφώσεων για το PS



Σχήμα 6.10 Διαγραμματική συσχέτιση πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης τάσεων-παραμορφώσεων για το PS/SiO₂ - 4%κβ



Σχήμα 6.11 Διαγραμματική συσχέτιση πειραματικής και θεωρητικής καμπύλης τάσεων-παραμορφώσεων για το PS/SiO₂ - 8 %κβ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

7.1 Σύνοψη συμπερασμάτων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τεχνικές χαρακτηρισμού των υλικών και τη μελέτη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς τους απέδωσαν σε μεγάλο βαθμό τη συσχέτιση μεταξύ του τρόπου παραγωγής, της δομής και των τελικών ιδιοτήτων τους. Οι ιδιότητες που προσδιορίστηκαν εξαρτώνται από τις αντίστοιχες των αρχικών υλικών, από τον τρόπο ανάμιξης και μορφοποίησης και την αλληλεπίδραση της πολυμερικής μήτρας με τα σωματίδια του μέσου ενίσχυσης. Λαμβάνοντας υπ' όψη τα παραπάνω και εξετάζοντας τις πειραματικές μεθόδους συνολικά είναι δυνατόν να εξαχθούν οι ακόλουθες παρατηρήσεις:

- Από την εξέταση των επιφανειών των δοκιμίων των σύνθετων υλικών στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διαφάνηκε η συσσωμάτωση των πρωτογενών σωματιδίων της πυρογενούς πυριτίας σε μικροσκοπικές διαστάσεις. Τα μεγέθη των συσσωματωμάτων αυτών είναι ανάλογα του ποσοστού πλήρωσης και κυμαίνονται από 300 nm μέχρι και σε μέσο μέγεθος της τάξεως του 1,5 μm.
- Η βέλτιστη περιεκτικότητα πυριτίας βρέθηκε να είναι η 4 %κβ. Οι περιεκτικότητες πυριτίας πάνω από 8 %κβ ήταν επιζήμιες για τις μακροσκοπικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών.
- Η θερμική ανάλυση με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης έδειξε ότι δεν υπήρξε μετακίνηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g μεταξύ των διαφόρων τύπων του υλικού, αλλά η διαφορά της ειδικής θερμοκρασίας ΔC_p στην περιοχή μετάβασης, βρέθηκε να αυξάνεται με την περιεκτικότητα της πυριτίας πάνω από το 4 %κβ, ενώ αυτή η τάση αντιστρέφεται μετά.
- Η δυναμική μηχανική ανάλυση απέδειξε ότι η σχετική θέση των κύριων(ή μητρικών) καμπυλών των E' και E'' για τα νανοσύνθετα του πολυστυρενίου, σε μία λογαριθμική κλίμακα συχνοτήτων, προβλέπει μία επιπλέον ένδειξη του καλύτερου διαχωρισμού των σωματιδίων της πυριτίας στη περίπτωση του PS/SiO₂ - 4 %κβ.
- Οι δοκιμές εφελκυσμού οδήγησαν στον υπολογισμό βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων του πολυστυρενίου, ενώ η θερμοκρασιακή αλλαγή βρέθηκε να μετακινεί τη συμπεριφορά του υλικού (είτε απλό PS, είτε νανοσύνθετο PS με τις τρεις περιεκτικότητες πυριτίας που εξετάσαμε) από ψαθυρή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε ιξωδοελαστική συμπεριφορά στους 85 °C.

- Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού μοντελοποιήθηκε με ένα μικρομηχανικό μοντέλο για το ρυθμό της πλαστικής παραμόρφωσης, συνδιασμένο με μία κινηματική διατύπωση, η οποία διαχωρίζει την ελαστική παραμόρφωση από την ιξωδοπλαστική. Εκτιμήθηκαν οι παράμετροι του μοντέλου, οι οποίες έχουν μία μοριακή σημασία, και η εξάρτησή τους από την περιεκτικότητα της πυριτίας οδήγησε σε αποτελέσματα, τα οποία βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά, τα οποία αποκτήθηκαν από τις εφαρμοσμένες πειραματικές τεχνικές.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ιωάννης Χ. Σιμιτζής, *Πολυμερή*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
2. Ανδρέας Γ. Ανδρεόπουλος, *Επεξεργασία Πολυμερών και Σχεδιασμός Προϊόντων*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1995
3. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, 2^η έκδοση, εκδ. Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000
4. Kenneth G. Budinski, Michael K. Budinski, *Engineering Materials: Properties and Selection*, Eighth Edition, PEARSON, Prentice Hall
5. www.flexopack.gr/html/products.asp?id=24
6. www.cmaiglobal.com/news/
7. www.cabot-corp.com
8. *New Generation of Nanocomposites for Thermoplastic Polymers*, www.sud-chemie.com/scmcms/web/binary.jsp?nodeId=5470&binaryId=5255&preview=&disposition=inline&lang=en
9. www.imi.cnrc-nrc.gc.ca/English/PDF/Factsheets/pnc_tech.pdf
10. www.nanoclay.com
11. www.nanocor.com/tech_sheets.asp
12. www.nanocor.com/tech_papers/Nanocomposite2001.pdf
13. www.udel.edu/PR/UDaily/2004/nanotubes092603.html
14. www.principiaconsulting.com/publishing/PDF/brochure_Nanocomposites.pdf
15. *Nanotechnology in Packaging*, www.packagingdigest.com/articles/20650/7.php
16. www.nanocompositetech.com/commercial-nanocomposites-nanoclays.htm
17. Π. Πίσσης, Κ. Ράπτης, *Κεραμικά-Διηλεκτρικά*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
18. Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, *Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2002
19. Μανώλη Μ. Καμπούρη, Κωνσταντίνου Δ. Παπασπυρίδη, *Τεχνολογία Πολυμερών (Δομή-Ιδιότητες Πολυμερών)*, εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
20. C. Bartholome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Cassagnau, P. Chaumont, L. David, N. Zydowicz, *Viscoelastic properties and morphological characterization of silica/polystyrene nanocomposites synthesized by nitroxide-mediated polymerization*, *Polymer* 2005, 46:9965-9973.
21. J. Zhao, A. B. Morgan, J. D. Harris, *Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*, *Polymer* 2005, 46:8641
22. E. Kontou, M. Niaounakis, *Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO₂ nanocomposites*, *Polymer* 2006, 46:1267-1280
23. G. Spathis, E. Kontou, *J Appl Pol Sci* 2001, 79:2534
24. E. Kontou, G. Anthoulis, *The effect of Silica Nanoparticles on Viscoelastic Properties and Toughness of Polystyrene Nanocomposites*, *Polymer* 2006

25. William D. Callister, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, 5^η έκδοση, εκδ. Τζιόλα, 2004
26. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, John Wiley and Sons, 1997
27. George Wypch, *Handbook of Fillers*, 2nd edition, ChemTec Publications, Toronto 2000
28. Δημήτρης Ι. Παντελής, *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά*, εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 1996
29. www.thecis.ca/new/working%20papers/Plastic%20Market%20Opportunity%20Study%20Final.pdf
30. Ramanan Krishnamoorti, Richard A. Vaia, *Polymer Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Modeling*, American Chemical Society, 2002