



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Οικονόμου Μαρία

**«Διηλεκτρικές ιδιότητες πυρανθεκτικού
πολυπροπυλενίου (PP) με πρόσθετα
επιβράδυνσης της καύσης και προστασίας από την
υπεριώδη (UV) ακτινοβολία»**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Κυρίτσης Απόστολος, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2024

ΠΡΟΛΟΓΟΣ / ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, στο πλαίσιο του προγράμματος FUV-PP “Πυρανθεκτικοί και Σταθεροί σε Ηλιακή Ακτινοβολία Σωλήνες Προστασίας Καλωδίων Τύπου HFLS με βάση το PP”. Στόχο του συγκεκριμένου προγράμματος αποτελεί η ανάπτυξη πυρανθεκτικού πολυπροπυλενίου (PP) με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα και αντοχή στη γήρανση.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Απόστολο Κυρίτση, για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω αυτήν τη διπλωματική εργασία, καθώς και για την άψογη συνεργασία καθ’ όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Πολιτίδη για την πολύτιμη βοήθεια και το χρόνο που μου αφιέρωσε, καθ’ όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, των πειραματικών μετρήσεων και επεξεργασίας αυτών και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου, που με στηρίζουν σε κάθε μου προσπάθεια και που με τον τρόπο τους βοήθησαν στην ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τελευταία αλλά εξίσου σημαντική ευχαριστία στην κα. Εύη Κοντού – Δρούγκα και στον κ. Αλέξανδρο Γεωργακίλα, που πλαισίωσαν την τριμελή επιτροπή, για το χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση και παρουσίαση της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ / ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	8

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ	10
1.1 Τι είναι τα πολυμερή;	10
1.2 Μικροδομή των πολυμερών	10
1.3 Κατάταξη των πολυμερών	11
1.4 Μεταπτώσεις πολυμερών	14
1.4.1 Τήξη κρυστάλλων	15
1.4.2 Υαλώδης μετάπτωση	15
1.4.3 Δυναμική της «Υαλώδους Μετάπτωσης».....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ	18
2.1 Τι είναι το πολυπροπυλένιο;	18
2.2 Ιδιότητες του πολυπροπυλενίου	18
2.2.1 Πυκνότητα.....	18
2.2.2 Οπτικές Ιδιότητες	19
2.2.3 Θερμικές Ιδιότητες	19
2.2.4 Ηλεκτρικές Ιδιότητες	21
2.3 Τύποι πολυπροπυλενίου και τα χαρακτηριστικά τους	22
2.3.1 Με βάση την τακτικότητα ή στερεοϊσομέρεια.....	22
2.3.2 Με βάση την οργάνωση της κύριας αλυσίδας.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ	25
3.1 Τι είναι τα διηλεκτρικά υλικά;	25
3.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών	25
3.2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα	27
3.3 Στατικό ηλεκτρικό πεδίο στην ύλη	27
3.4 Διηλεκτρικά υλικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο	28
3.5 Χρόνος χαλάρωσης/αποκατάστασης	30
3.5.1 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Μοντέλο Debye)	30
3.5.2 Μοντέλο αποκατάστασης Havriliak-Negami.....	32
3.5.3 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.....	33
3.6 Μηχανισμοί αποκατάστασης	34
3.6.1 Μηχανισμός-α.....	35
3.6.2 Δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	36
4.1 Μηχανισμός καύσης των πολυμερών	36

4.1.1 Μηχανισμός καύσης αέριας φάσης	38
4.1.2 Μηχανισμός καύσης συμπτυκνωμένης (στερεάς) φάσης.....	38
4.2 Μηχανισμοί επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών.....	39
4.3 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης (Flame Retardants, FRs).....	40
4.3.1 Συστήματα Στερεής Φάσης.....	41
4.3.2 Συστήματα Αέριας Φάσης	44

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΜΕΓΑΛΟΥ ΕΥΡΟΥΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ (BDS)	47
--	-----------

5.1 Αρχή Λειτουργίας	48
5.2 Πειραματική διάταξη BDS	49
5.2.1 Πειραματική διαδικασία.....	50
5.3 Διαδικασία ανάλυσης των μετρήσεων	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ	55
--	-----------

6.1 Συστάσεις των σύνθετων πολυπροπυλενίου	56
6.2 Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν.....	57
6.2.1 Οι επιβραδυντές καύσης (Flame Retardants)	57
6.2.2 Οι σταθεροποιητές UV/θερμότητας (UV/Heat stabilizers).....	58
6.3 Διαδικασία γήρανσης.....	58
6.3.1 Θερμική γήρανση	58
6.3.2 Γήρανση με ακτινοβολία	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ	60
--	-----------

7.1 Καθαρό πολυπροπυλένιο (PP_Neat).....	60
7.2 Σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης (FRs)	60
7.2.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRs με χαμηλό ποσοστό πρόσθετων	60
7.2.2 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRs με υψηλό ποσοστό πρόσθετων	62
7.2.3 Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης των FRs.....	64
7.2.4 Συγκριτική μελέτη των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης (FRs)...	66
7.3 Σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας (FRUV)	69
7.3.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRUV δοκιμών.....	69
7.3.2 Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης των FRUV δοκιμών.....	71
7.3.3 Συγκριτική μελέτη των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και των αντίστοιχων FRs	72
7.4 Σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης (FRUVIM).....	73
7.4.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRUVIM δοκιμών	73
7.4.2 Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης των FRUVIM δοκιμών	74
7.4.3 Συγκριτική μελέτη των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης και των αντίστοιχων FRs και FRUV δοκιμών	75
7.5 Συγκριτική μελέτη για κάθε σύνθετο πολυπροπυλενίου με τις αντίστοιχες συνδυαστικές συστάσεις.....	77
7.5.1 Σύγκριση των συστάσεων FR3/FRUV3/FRUV3IM.....	77

7.5.2 Σύγκριση των συστάσεων FR22/FRUV22/FRUV22IM	77
7.5.3 Σύγκριση των συστάσεων FR29/FRUV29	78
7.5.4 Σύγκριση των συστάσεων FR34/FRUV34.....	79
7.6 Διηλεκτρικές ιδιότητες τελικών συστάσεων μετά από θερμική και UV γήρανση	81
7.6.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το PP_yellow.....	82
7.6.2 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το FRUV3IM.....	83
7.6.3 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το FRUV29	85
7.6.4 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το FR34.....	88
7.6.5 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από UV γήρανση για το FRUV3IM.....	90
7.6.6 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από UV γήρανση για το FRUV29	91
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	93
Επίδραση των πρόσθετων στη διηλεκτρική συμπεριφορά του PP	93
Επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στα διάφορα συστήματα PP.....	96
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	97

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η εύρεση των κατάλληλων συστάσεων σύνθετων πολυπροπυλενίου (PP) για την κατασκευή σωλήνων προστασίας ηλεκτρολογικών καλωδίων σε εξωτερικούς χώρους.

Απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η συμμόρφωση με τους κανονισμούς της ΕΕ που απαιτούν τον συνδυασμό ιδιοτήτων για την επίτευξη επιβράδυνσης φλόγας (EN61386-1), ελαχιστοποιημένης πυκνότητας καπνού (EN61034-2) και τοξικότητας καπνού (EN60754-2) και όσο το δυνατόν χαμηλότερης περιεκτικότητας σε αλογόνο (EN50642), αυξάνοντας έτσι την ανάγκη για ενώσεις χωρίς αλογόνο και χαμηλής εκπομπής καπνού (Halogen Free and Low Smoke, HFLS). Επί του παρόντος, το κυρίαρχο υλικό για την κατασκευή τέτοιων σωλήνων είναι το PVC, το οποίο αν και παρουσιάζει καλή συμπεριφορά επιβράδυνσης φλόγας, κατά την καύση απελευθερώνει πυκνό καπνό που περιέχει τοξικά και επικίνδυνα αέρια, δημιουργώντας έτσι ζητήματα ασφάλειας για τη δημόσια υγεία.

Μία πιο βιώσιμη εναλλακτική λύση αποτελεί το πολυπροπυλένιο (PP), αλλά καθώς πρόκειται για ένα εξαιρετικά εύφλεκτο υλικό, είναι απαραίτητη η τροποποίησή του με μη αλογονούχους πρόσθετους επιβραδυντές καύσης (Flame Retardants, FRs), προκειμένου να συμμορφωθεί με τα προαναφερθέντα πρότυπα. Επιπλέον, δεδομένου ότι πρόκειται για εξωτερικές ηλεκτρικές εγκαταστάσεις, απαιτείται η περαιτέρω τροποποίηση με πρόσθετους σταθεροποιητές της υπεριώδους ακτινοβολίας και της θερμότητας (UV/ heat stabilizers), ώστε να αυξηθεί η απόδοση του κύκλου ζωής αυτών των υλικών. Τελευταίο, αλλά εξίσου σημαντικό, οι σωλήνες παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, ιδιαίτερα την κρούση και τη συμπίεση, έτσι ώστε να διευκολύνεται αποτελεσματικά η προστασία των περιεχομένων καλωδίων. Θα πρέπει, δηλαδή, να ελέγχεται πως τα πρόσθετα δεν επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος, ενώ για την εξασφάλιση αυτού γίνεται και επιπλέον προσθήκη ενισχυτικών κρούσης (Impact Modifiers).

Συνεπώς, για τη δημιουργία των σωλήνων αυτών είναι απαραίτητη η εξασφάλιση τεσσάρων βασικών ιδιοτήτων, η επιβράδυνση φλόγας, η μηχανική απόδοση, μη αλογονούχα πρόσθετα και η σταθεροποίηση UV/θερμότητας. Η ερευνητική πρόκληση που προκύπτει λοιπόν είναι να συνδυαστούν εμπορικά πρόσθετα μη αλογονούχων επιβραδυντών καύσης με επιπλέον προσθήκη σταθεροποιητών UV/θερμότητας, χωρίς κανένα ανταγωνιστικό αποτέλεσμα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ώστε να μην επηρεαστούν σημαντικά οι μηχανικές ιδιότητες.

Στη συγκεκριμένη εργασία, η διηλεκτρική μελέτη επικεντρώνεται στις συστάσεις πολυπροπυλενίου στις οποίες για την επιβράδυνση της καύσης χρησιμοποιήθηκαν τα πρόσθετα: *Exolit AP422 (APP)*, *PPM Triazine HF*, *PPM Triazine 765-6875*, *Flamestab NOR116* και *Phoslite B114A*, δημιουργώντας έτσι την πρώτη ομάδα των FR δοκιμίων με τις συστάσεις FR1, FR2, FR3, FR4, FR6, FR8, FR10 και FR22. Να σημειωθεί πως το πρόσθετο *Flamestab NOR116* λειτουργεί και ως σταθεροποιητής UV/θερμότητας. Ωστόσο στη συνέχεια, με σκοπό τη βελτίωση μειονεκτημάτων που παρουσίασαν ορισμένες συστάσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι επιβραδυντές καύσης: *Aflammit PCO900*, *Phoslite B713A* και *B85AX*, δίνοντας μας δύο νέες συστάσεις τις FR29 και FR34. Στη συνέχεια, στις πιο υποσχόμενες συστάσεις FR3, FR22, FR29 και FR34 γίνεται επιπλέον προσθήκη 3.5% της χρωστικής PP11944 και στην FR3 προστέθηκε επιπλέον 0,25% HALS (Hindered Amine Light

Stabilizers), η Hostavin NOW XP. Προέκυψαν έτσι οι τελικές χρωματισμένες συνδυαστικές συστάσεις FRUV3, FRUV22, FRUV29 και FRUV34. Οι FRUV3 και FRUV22 επέδειξαν μειωμένη αντοχή στην κρούση σε σχέση με το PP αναφοράς και για αυτό το λόγο ενσωματώθηκε σε αυτές επιπλέον 2% του ενισχυτικού κρούσης Vistamaxx 6102 FL, δίνοντας τις FRUV3IM και FRUV22IM.

Τέλος, οι ενώσεις υποβλήθηκαν περαιτέρω σε διαδικασίες επιταχυνόμενης γήρανσης, τόσο με θερμότητα όσο και σε υπεριώδη ακτινοβολία, ώστε να διαπιστωθεί εάν διατηρούνται η επιβράδυνση της καύσης και οι μηχανικές ιδιότητές τους. Συγκεκριμένα, τα υλικά τα οποία επιλέχθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής γήρανσης στη διηλεκτρική τους συμπεριφορά είναι οι συστάσεις PP yellow (χρωματισμένο PP), FRUV3IM, FRUV29 και FR34 και υποβλήθηκαν σε θερμική γήρανση 80 ημερών στους 110°C με 3-4 ενδιάμεσες δειγματοληψίες (10, 20, 40, 60 ημέρες). Για τη μελέτη της επίδρασης της γήρανσης με υπεριώδη ακτινοβολία στη διηλεκτρική συμπεριφορά επιλέχθηκαν οι συστάσεις FRUV3IM και FRUV29 για χρόνους γήρανσης 0, 1000 και 2000 ωρών.

ABSTRACT

The initial objective of this thesis is the development of suitable polypropylene (PP) - based compositions for use in the manufacture of outdoor electrical cable protection tubes.

A prerequisite is compliance with EU regulations requiring the combination of properties for achieving flame retardancy (EN61386-1), minimized smoke density (EN61034-2) and smoke toxicity (EN60754-2) and as low as possible halogen content (EN50642), thus increasing the need for Halogen Free and Low Smoke (HFLS) compounds. Currently, the dominant material for the manufacture of such pipes is PVC, which though exhibits fair flame-retardant behavior, when burned releases thick smoke containing toxic and hazardous gases, thus creating safety issues for public health.

A more viable alternative is polypropylene (PP), but as it is a highly flammable material, it is necessary to modify it with non-halogenated additional flame retardants (FRs) in order to comply with the aforementioned standards. Furthermore, since these are external electrical installations, further modification with additional UV/heat stabilizers is required to increase the life cycle performance of these materials. Last but not least, tubes exhibit increased demands in terms of mechanical properties, especially impact and compression, so as to effectively facilitate the protection of the contained cables. In other words, it should be checked that the additives do not significantly affect the mechanical properties of the final product, while to ensure this Impact Modifiers are added.

Therefore, in order to create these tubes, it is necessary to ensure four basic properties, namely flame retardancy, mechanical performance, halogen free additives and UV/heat stabilization. The research challenge that arises is to combine commercial halogen free flame retardants additives with UV functionalities, without any antagonistic effect and at relatively low concentrations, so as to not affect significantly the mechanical properties.

In this work, the dielectric study focuses on the polypropylene compounds in which the flame retardants used are: *Exolit AP422 (APP)*, *PPM Triazine HF*, *PPM Triazine 765-6875*, *Flamestab NOR116* and *Phoslite B114A*, thus creating the first group of FR samples with the recommendations FR1, FR2, FR3, FR4, FR6, FR8, FR10 and FR22. It should be noted that the additive *Flamestab NOR116* also acts as a UV/heat stabilizer. However, subsequently, in order to improve certain disadvantages, the flame retardants Aflammit PCO900, Phoslite B713A, and B85AX were used, giving us two new compositions, FR29 and FR34. Then, in the most promising compositions FR3, FR22, FR29 and FR34 an additional 3.5% of the dyestuff PP11944 was added, and in FR3, an additional 0.25% HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), Hostavin NOW XP, was added. Thus, the final colored composite compositions FRUV3, FRUV22, FRUV29, and FRUV34 were obtained. FRUV3 and FRUV22 showed reduced impact resistance compared to the reference PP and for this reason an additional 2% of impact modifier, Vistamaxx 6102FL, was incorporated into them, resulting in FRUV3IM and FRUV22IM.

Finally, the compounds were further subjected to accelerated aging processes, both with heat and UV radiation, to determine whether their flame retardancy and mechanical properties are maintained. Specifically, the materials chosen to study the effect of thermal aging on their dielectric behavior are the compositions PP yellow (colored PP), FRUV3IM, FRUV29 and

FR34, which were subjected to 80 days of thermal aging at 110°C with 3-4 intermediate samplings (10, 20, 40, 60 days). To study the effect of UV aging on the dielectric behavior, the compositions FRUV3IM and FRUV29 were chosen for aging times of 0, 1000 and 2000 hours.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1 Τι είναι τα πολυμερή;

Τα *πολυμερή* (= πολλά μέρη) είναι χημικές ενώσεις απλών μορίων που σχηματίζουν μακρομόρια και έχουν τη χαρακτηριστική μορφή μακρών αλυσίδων. Τα μόρια τα οποία χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του πολυμερούς, οι δομικές τους μονάδες, ονομάζονται *μονομερή*. Το πλήθος των μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα ονομάζεται *βαθμός πολυμερισμού* και σχετίζεται με το μήκος της μοριακής αλυσίδας και το μοριακό βάρος του πολυμερούς.

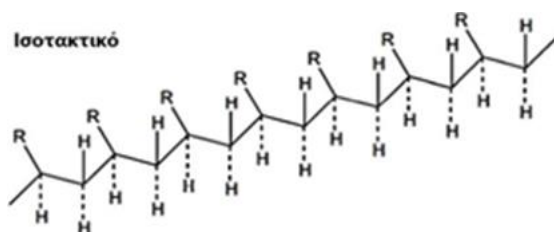
Στα μακρομόρια αυτά, τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η διαδικασία της σύνθεσης ενός πολυμερούς ονομάζεται *πολυμερισμός*. Η αντίδραση του πολυμερισμού διακρίνεται στον σταδιακό πολυμερισμό και στον αλυσωτό πολυμερισμό. Ο *σταδιακός πολυμερισμός* συντελείται με αντίδραση μεταξύ δύο χαρακτηριστικών ομάδων και σχηματισμό μίας νέας χαρακτηριστικής δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στο μονομερές ή στα μονομερή. Ο *αλυσωτός πολυμερισμός* προαπαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου, το οποίο μπορεί να είναι μία ελεύθερη ρίζα, ένα κατιόν ή ένα ανιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με τη διάδοση του δραστικού κέντρου καθώς προστίθενται διαδοχικά τεράστιος αριθμός μονομερών προς σχηματισμό ενός υψιπολυμερούς[1].

1.2 Μικροδομή των πολυμερών

Η γεωμετρική δομή των πολυμερών περιγράφεται από την *διαμόρφωση* και την *διάπλαση* της αλυσίδας[2].

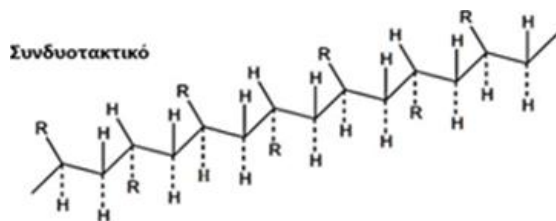
Με τον όρο *διαμόρφωση* αναφερόμαστε στη τάξη που επιβάλλεται στο σύστημα μέσω χημικών δεσμών. Η διαμόρφωση του πολυμερούς δεν μπορεί να μεταβληθεί, εκτός εάν αντιδράσει χημικά, αφού για να αλλάξει πρέπει να έχουμε ρήξη κάποιων χημικών δεσμών.

Σε ένα πολυμερές με επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα (CH_2CHR) - υπάρχει η δυνατότητα «κανονικής» διευθέτησης των ογκωδών υποκαταστατών R κατά μήκος της αλυσού (στερεοκανονικά πολυμερή). Η τακτικότητα της αλυσίδας έχει να κάνει με τη διάταξη των υποκαταστατών R και έτσι διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις διαμόρφωσης:



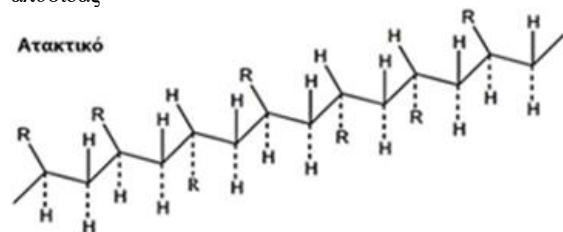
Εικόνα 1.1: Ισοτακτική διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας

Ισοτακτική: όλοι οι υποκαταστάτες R βρίσκονται επάνω (ή κάτω) από το επίπεδο του σκελετού της αλυσού (ημικρυσταλλική δομή και ελικοειδείς).



Εικόνα 1.2: Συνδυοτακτική διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας

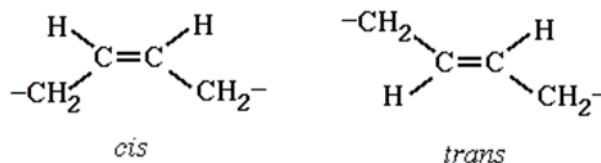
Συνδυοτακτική: οι υποκαταστάτες R εναλλάσσονται κανονικά επάνω και κάτω από το επίπεδο του σκελετού (κρυσταλλική δομή).



Εικόνα 1.3: Ατακτική διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας

Ατακτική: οι υποκαταστάτες R εναλλάσσονται άτακτα επάνω και κάτω από το επίπεδο του σκελετού (άμορφα πολυμερή).

Πολυμερή με διπλούς δεσμούς στη βασική αλυσίδα παρουσιάζουν διαφορετικές δομές. Στην περίπτωση αυτή, τα είδη των διαμορφώσεων είναι η *cis* και η *trans*. Στη *cis* διαμόρφωση οι υποκαταστάτες ομάδες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού ανθράκων, ενώ στη *trans* διαμόρφωση οι ενώσεις υδρογονανθράκων είναι σε αντίθετες πλευρές.



Εικόνα 1.4: Οι διαμορφώσεις *cis* και *trans* της πολυμερικής αλυσίδας

Η **διάπλαση** είναι η τάξη που επιβάλλεται από τη περιστροφή των μορίων γύρω από τους απλούς δεσμούς. Όταν τα άτομα είναι συνδεδεμένα μέσω απλού δεσμού, τότε η περιστροφή γύρω από αυτόν είναι δυνατή μεταβάλλοντας τη γωνία στρέψης. Αυτό δεν μπορεί να συμβεί στον διπλό δεσμό. Αν υπάρχουν άλλα άτομα ή ενώσεις συνδεδεμένα στα άτομα σε διαφορετικές γωνίες στρέψης, τότε αυτές καθιστούν τις διαφορετικές διαπλάσεις. Διαφορετικές διαπλάσεις αντιπροσωπεύουν μεταβαλλόμενες αποστάσεις μεταξύ των μορίων, αλλά και μεταξύ των περιστρεφόμενων ομάδων γύρω από τον απλό δεσμό. Οι αποστάσεις αυτές αποτελούν το μέτρο αλληλεπίδρασης, επομένως οι ποικίλες διαπλάσεις οδηγούν σε διάφορες δυναμικές ενέργειες των μορίων.

1.3 Κατάταξη των πολυμερών

Με βάση την **αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας** διακρίνονται σε [1]:



Εικόνα 1.5: Τα είδη των πολυμερών με βάση την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας.

Με βάση το **είδος πολυμερισμού**[1]:

Κατά τον πολυμερισμό, συμβαίνει τα μονομερή μόρια να χάνουν κάποια άτομα τους. Έτσι, η δομική μονάδα ενός πολυμερούς μπορεί να διαφέρει από το αρχικό του μονομερές. Το πολυμερές στην περίπτωση αυτή ονομάζεται *πολυμερές συμπύκνωσης*. Αντίθετα, στην περίπτωση που η δομική μονάδα έχει τα ίδια άτομα με το αρχικό μονομερές, το πολυμερές ονομάζεται *πολυμερές προσθήκης*.

Με βάση την **οργάνωση της κύριας αλυσίδας**[1][3]:

Ομοπολυμερή που αποτελούνται από μόνο ένα είδος μονομερούς και είναι του τύπου:



Συμπολυμερή που αποτελούνται συνήθως από δύο είδη μονομερών Α και Β και ανάλογα με την διαδοχή των Α και Β διακρίνουμε πέντε σημαντικούς τύπους:

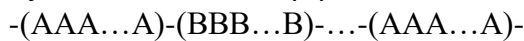
- *Στατιστικά συμπολυμερή* σχηματίζονται όταν οι δομικές μονάδες ενσωματώνονται στη μακροάλυσο κατά έναν εντελώς τυχαίο τρόπο και είναι η συνηθέστερη δομή συμπολυμερούς.



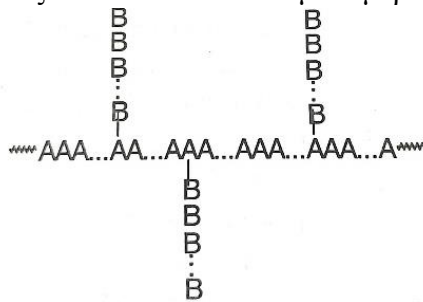
- *Εναλλασσόμενα συμπολυμερή* λαμβάνονται όταν ίσος αριθμός των δύο μονομερών ενσωματώνονται στη μακροάλυσο με έναν κανονικά εναλλασσόμενο τρόπο.



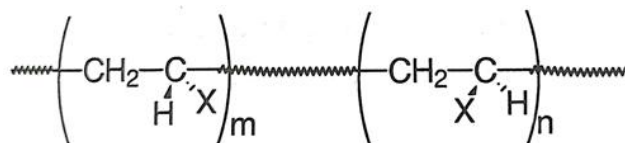
- *Συσταδικά συμπολυμερή (block copolymers)* προκύπτουν όταν τα μονομερή εισέρχονται στη μακροάλυσο ως συστάδες των μονομερών Α και Β, δηλαδή, από εναλλασσόμενες ομοπολυμερείς αλύσους αυτών. Συνήθως οι συστάδες είναι δύο ή τρεις, οπότε τα συμπολυμερή ονομάζονται *δισυσταδικά* ή *τρिसυσταδικά* αντίστοιχα.



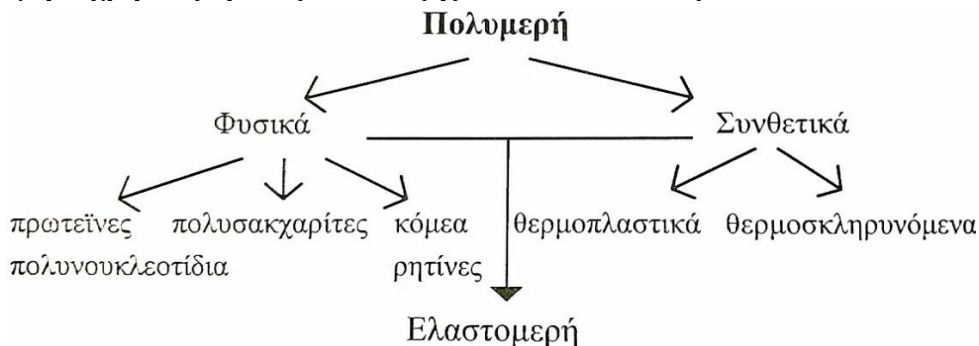
- *Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή* είναι συσταδικά ή αδρομερή συμπολυμερή με τη διαφορά ότι οι συστάδες του ενός μονομερούς διευθετούνται ως *διακλαδώσεις* κατά μήκος της ομοπολυμερούς αλύσου του άλλου μονομερούς.



- *Στερεοσυσταδικά συμπολυμερή* είναι μία ειδική κατηγορία συσταδικών συμπολυμερών, τα οποία σχηματίζονται από ένα μονομερές και η διαφορά της κάθε συστάδας είναι η τακτικότητά τους.



Ένας ακόμη εύχρηστος τρόπος κατάταξης είναι ο ακόλουθος:



Εικόνα 1.6: Κατηγοριοποίηση των φυσικών και συνθετικών πολυμερών.[1]

Τα φυσικά πολυμερή έχουν, κατά κανόνα, περισσότερο πολύπλοκες δομές από τα συνθετικά και είναι αυτά που συναντώνται στην φύση. Μερικά παραδείγματα είναι το μαλλί, το μετάξι, το φυσικό καουτσούκ, οι πρωτεΐνες, το άμυλο, το DNA όπως και η κυτταρίνη, η οποία είναι το κύριο συστατικό του ξύλου και του χαρτιού. Τα συνθετικά πολυμερή είναι μόρια των οποίων τα μονομερή δεν υπάρχουν στην φύση, όπως PVC, Nylon 6 και 6.6, Teflon, κ.λ.π. Ενώ υπάρχουν και τα ημισυνθετικά πολυμερή, τα οποία προκύπτουν από τον χημικό μετασχηματισμό των φυσικών πολυμερών (εβονίτης, νιτροκυτταρίνη, rayon, cellofan, κ.λ.π.) και επομένως χρειάζονται ένα επιπλέον βήμα επεξεργασίας σε σχέση με την πρώτη ύλη από την οποία προέρχονται[1].

Τα ελαστομερή μπορεί να είναι τόσο φυσικά όσο και συνθετικά και έτσι κατατάσσονται ως κοινή υποομάδα. Πρόκειται συνήθως για γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Κατά την φόρτιση τους μπορούν να υποστούν μεγάλες παραμορφώσεις και να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα μετά την άρση του φορτίου (ιδιότητα υπερελαστικότητας).

Κυριότερα Ελαστομερή	Χρήση
Φυσικό ελαστικό (NR)	Αποσβεστήρες, γόμες
Πολυβουταδιένιο (BR)	Αυτοκινητοβιομηχανία
Πολυχλωροπρένιο (CR)	Κατασκευή σφραγίδων
Σιλικόνες	Μονώσεις, στεγανοποίηση

Πίνακας 1.1: Ελαστομερή Πολυμερή

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια. Γίνονται μαλακά και εύκαμπτα όταν θερμανθούν πάνω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία, λόγω χαλάρωσης των μοριακών δεσμών. Ψύχοντάς τα γίνονται και πάλι σκληρά και δύσκαμπτα, ενώ με μία επερχόμενη θέρμανση γίνονται και πάλι μαλακά. Μπορούν, δηλαδή, να μορφοποιηθούν κάθε φορά που θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία. Τα θερμοπλαστικά είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες.

Κυριότερα Θερμοπλαστικά	Χρήση
Πολυαιθυλένιο (PE)	Σωλήνες, φιάλες, μονώσεις
Πολυπροπυλένιο (PP)	Συσκευασίες, σωλήνες
Πολυστυρένιο (PS)	Συσκευασίες
Χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC)	Πλαίσια παραθύρων, δίσκοι γραμμοφώνων
Πολυμεθυλομεθακρυλικό (PMMA)	Διαφανή φύλλα, παράθυρα αεροσκαφών
Πολυαμίδιο (PA)	Διακόπτες, τάπητες, δικτυωτά ελαστικά

Πίνακας 1.2: Θερμοπλαστικά Πολυμερή

Αντίθετα, τα *θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή* γίνονται μονίμως σκληρά κατά τη θέρμανσή τους πάνω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία. Μορφοποιούνται, δηλαδή, αποκλειστικά κατά την πρώτη τους θέρμανση με μη αντιστρεπτό τρόπο. Πρόκειται για δισδιάστατα ή τρισδιάστατα δίκτυα, αποτελούμενα από μικρά, σχετικά, μακρομόρια που προέρχονται από την επανάληψη του μονομερούς μερικές εκατοντάδες φορές και συνήθως είναι άμορφα[3].

Κυριότερα Θερμοσκληρυνόμενα	Χρήση
Εποξυδική ρητίνη (EP)	Μήτρα συνθέτων, κόλλες
Πολυεστέρας (UP)	Κόλλες, ρούχα
Πολυουρεθανές (PUR)	Μονώσεις, δομικό υλικό
Φαινόλες (PF)	Ηλεκτρολογικές εφαρμογές, δάπεδα αντοχής

Πίνακας 1.3: Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή

Τέλος, με βάση την **κρυσταλλικότητα**[1,3]:

Τα πολυμερή που έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ονομάζονται *κρυσταλλικά πολυμερή*. Τα πολυμερή που δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ονομάζονται *άμορφα πολυμερή*. Όταν σε ένα πολυμερές συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, αυτό ονομάζεται *ημικρυσταλλικό*. Ως άμορφες χαρακτηρίζονται οι περιοχές εκείνες όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες διευθετούνται στο χώρο σε τυχαίες μεταξύ τους θέσεις, ενώ αντίθετα ως κρυσταλλικές χαρακτηρίζονται οι περιοχές με τις αλυσίδες σε διάταξη περιοδικά επαναλαμβανόμενη. Οι κρυσταλλικές περιοχές ενός πολυμερούς καλούνται *κρυσταλλίτες*.

Τα *κρυσταλλικά πολυμερή* εμφανίζουν μία θερμοκρασία τήξης και μία θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Είναι, γενικά, πιο άκαμπτα από τα άμορφα ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Η αντοχή των ημικρυσταλλικών πολυμερών αυξάνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η διαφάνεια στα πολυμερή έχει άμεση σχέση με την κρυσταλλικότητα. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης, τόσο πιο λίγο φως περνάει από το πολυμερές και επομένως τόσο πιο αδιαφανές είναι το υλικό.

Τα *άμορφα πολυμερή* γενικά παρουσιάζουν διαφάνεια. Δεν εμφανίζουν σημείο τήξης, εμφανίζουν όμως την υαλώδη μετάβαση. Η άμορφη κατάσταση των πολυμερών χαρακτηρίζεται από τυχαία κατανομή των μακρομορίων στο χώρο, στην οποία βρίσκονται όλα τα σώματα άνω της θερμοκρασίας τήξης τους. Την άμορφη κατάσταση παίρνουν επίσης και πολυμερή λόγω ασυμμετρίας του μορίου των, ή λόγω απουσίας θερμικής ενεργείας που απαιτείται για τη διευθέτηση των αλύσεων σε κρυστάλλους.

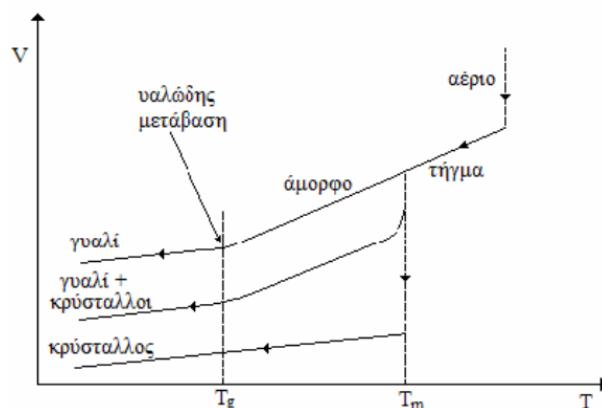
Στην πραγματικότητα, αυτό που καθορίζει το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, αν, δηλαδή, θα είναι κρυσταλλικό ημικρυσταλλικό ή άμορφο, είναι ο ρυθμός με τον οποίο αυτό ψύχεται. Με αργή ψύξη, το πολυμερές θα σχηματίσει περιοδική δομή και τότε στη θερμοκρασία τήξης παρατηρείται αλλαγή φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό. Αντίθετα, με γρήγορη ψύξη, το πολυμερές δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί και παραμένει σε άμορφη κατάσταση. Στα ημικρυσταλλικά παρατηρείται μερική κρυστάλλωση στο σημείο τήξης.

1.4 Μεταπτώσεις πολυμερών

Σχεδόν όλες οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται από τις μεταπτώσεις που συμβαίνουν στην φυσική τους κατάσταση, όπως η τήξη κρυστάλλων, οι κρυσταλλικές

μεταπτώσεις πρώτης τάξης και οι υαλώδεις μεταπτώσεις, καθώς και από τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν.

Ένα τελείως άμορφο πολυμερές παρουσιάζει μόνο υαλώδη μετάπτωση, ένα κρυσταλλικό παρουσιάζει μόνο κρυστάλλωση και τήξη, ενώ ένα ημικρυσταλλικό θα παρουσιάζει τόσο υαλώδη μετάπτωση όσο κρυστάλλωση και τήξη. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η τήξη και η υαλώδης μετάπτωση σε ένα πολυμερές προσδιορίζονται από τη γραφική παράσταση του ειδικού όγκου (το αντίστροφο της πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 1.7: Διάγραμμα ειδικού όγκου συναρτήσει θερμοκρασίας για την περίπτωση άμορφου, κρυσταλλικού και ημικρυσταλλικού δείγματος.

Για το κρυσταλλικό υλικό υπάρχει μια ασυνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου στη θερμοκρασία τήξης. Για το άμορφο υλικό η καμπύλη είναι συνεχής, αλλά υφίσταται μια μικρή μείωση της κλίσης στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή η συμπεριφορά είναι ενδιάμεση. Στην πλειονότητά τους τα πολυμερή είναι μερικά κρυσταλλικά και μερικά άμορφα, έτσι η μεσαία καμπύλη είναι αυτή που αντιστοιχεί στην τυπική περίπτωση ενός μερικά κρυσταλλικού πολυμερούς, το οποίο εμφανίζει τόσο θερμοκρασία τήξης όσο και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [1].

1.4.1 Τήξη κρυστάλλων

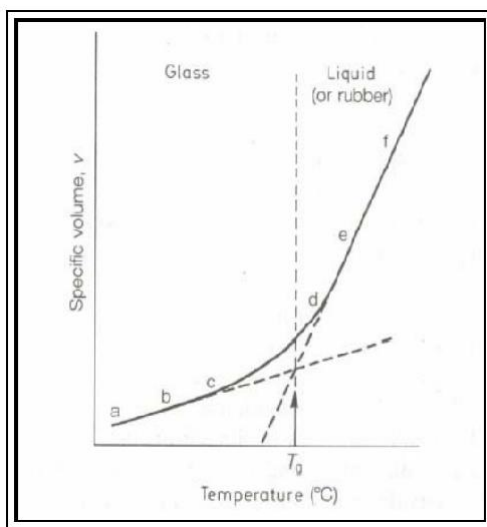
Θερμοκρασία τήξης είναι η θερμοκρασία κατά την οποία ένα στερεό πολυμερές με τακτική δομή μοριακών αλυσίδων μετατρέπεται σε παχύρρευστο υγρό με τυχαία δομή. Αν και στα κρυσταλλικά πολυμερή αποδίδεται ένα σημείο τήξης T_m , στην πραγματικότητα πρόκειται για μία περιοχή τήξης, η οποία είναι διαφορετική από την περιοχή κρυστάλλωσης του πολυμερούς, σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των μικρών μορίων, όπου το σημείο τήξης είναι ταυτόσημο με το σημείο πήξης ή κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία τήξης επηρεάζεται από την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, καθώς, όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσής του, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για το διαχωρισμό των μορίων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η T_m [1].

1.4.2 Υαλώδης μετάπτωση

Η υαλώδης μετάπτωση των πολυμερών συμβαίνει καθώς, με την απότομη ελάττωση της θερμοκρασίας, οι κινήσεις τμημάτων των μοριακών αλυσίδων μπορούν να γίνουν τόσο αργές

ώστε πρακτικά να μπορούν να θεωρηθούν ως «παγωμένες». Συγκεκριμένα, ένα άμορφο στερεό θεωρείται υάλος κάτω από μία θερμοκρασία, T_g , όταν σε αυτή τη θερμοκρασία τα μόριά του παρουσιάζουν χαρακτηριστικούς «χρόνους ηρέμησης» της τάξης των 100s. Αυτή η θερμοκρασία είναι χαρακτηριστική για κάθε άμορφο σύστημα και ονομάζεται θερμοκρασία υάλου (T_g). Έτσι, λοιπόν, οι διακυμάνσεις ή κινήσεις μορίων με τόσο μεγάλους χρόνους μπορούν να θεωρηθούν «παγωμένες» σε θερμοκρασίες μικρότερες από το T_g [4].

Ως χρόνο ηρέμησης μιας μοριακής κίνησης ορίζουμε το χρόνο που χρειάζεται ένα μόριο, στο οποίο έχει εφαρμοστεί μία στιγμιαία διαταραχή (π.χ. ένα ηλεκτρικό πεδίο), για να σταματήσει η κίνηση του μορίου που προκλήθηκε από αυτή [4].



Εικόνα 1.8: Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει του ειδικού όγκου.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , είναι [2]:

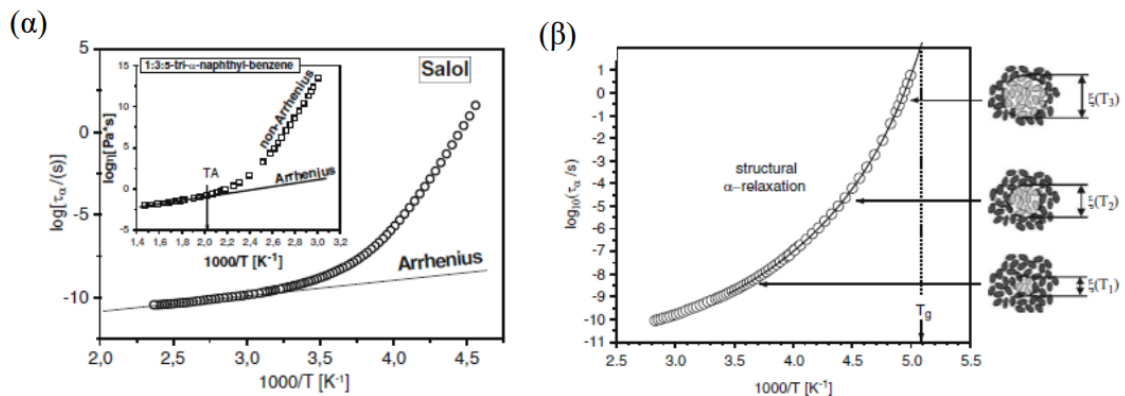
- *βαθμός κρυστάλλωσης*: αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης προκαλεί αύξηση της T_g .
- *μήκος μοριακής αλυσίδας*: πολυμερή με μοριακές αλυσίδες μικρού μήκους έχουν χαμηλότερη T_g , καθώς χρειάζεται λιγότερη θερμική ενέργεια για τη μεταβολή της μορφολογίας μιας αλυσίδας, μιας και η ποσότητα πολυμερούς είναι μικρότερη.
- *ευκαμψία της κύριας αλυσίδας*: πολυμερή με εύκαμπτο σκελετό έχουν χαμηλότερη T_g , καθώς απαιτείται μικρότερη ποσότητα θερμικής ενέργειας για την πρόκληση μορφολογικών αλλαγών στην αλυσίδα.
- *πλάγιες ομάδες*: η προσθήκη έστω και μικρής ομάδας στη βασική αλυσίδα καθυστερεί και δυσκολεύει την κίνηση της μοριακής αλυσίδας. Απαιτείται, λοιπόν, μεγαλύτερη ποσότητα θερμικής ενέργειας και άρα η T_g αυξάνεται.
- *διακλαδώσεις*: για τον ίδιο λόγο με παραπάνω, η T_g αυξάνεται και όταν από την κεντρική μοριακή αλυσίδα δημιουργούνται πολλές διακλαδώσεις
- *cross-linking*: η ένωση κεντρικών μοριακών αλυσίδων μέσω δεσμών θα οδηγήσει επίσης σε αύξηση της T_g .

1.4.3 Δυναμική της «Υαλώδους Μετάπτωσης»

Η μοριακή ερμηνεία της μεταβάσεως υάλου μπορεί να περιγράψει ποιοτικά με τον παρακάτω συλλογισμό. Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, κοντά στο απόλυτο μηδέν, τα άτομα

της πολυμερικής αλυσίδας εκτελούν δονήσεις μικρού πλάτους εκατέρωθεν καθορισμένων θέσεων ισορροπίας. Έτσι, κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα, είναι δηλαδή σκληρά και άκαμπτα. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας, το πλάτος των δονήσεων και η συνεργατικότητα τους αυξάνει, δηλαδή η κίνηση ενός ατόμου (ή ομάδας) διευκολύνει την κίνηση του γειτονικού ατόμου (ή ομάδας). Φτάνοντας στη χαρακτηριστική θερμοκρασία T_g , τμήματα αλύσου μήκους 10-20 ατόμων κινούνται πλέον με τρόπο συνεργατικό και όχι ανεξάρτητο. Στην θερμοκρασία αυτή, το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά προσδίδοντας έναν χαρακτήρα δερματώδους υλικού. Άνω της T_g , τμήματα της αλυσίδας εκτελούν συνεργατικές κινήσεις μεταφοράς, περιστροφής και διαχύσεως, αυξάνει ο ελαστικός χαρακτήρας του υλικού και το πολυμερές γίνεται ιξωδοελαστικό. Σε αρκετά ψηλές θερμοκρασίες έχουμε τήξη (στα ημικρυσταλλικά πολυμερή) και το πολυμερές μετατρέπεται σε ιξώδες υγρό [3]. Βλέπουμε λοιπόν, πως η γενικότερη θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερών εμπίπτει ανάμεσα στη συμπεριφορά των ελαστικών στερεών και των ιξωδών ρευστών, είναι δηλαδή *ιξωδοελαστικά υλικά*.

Ο ρυθμός με τον οποίο ψύχουμε ένα πολυμερές είναι αυτός που καθορίζει το χρόνο που διατίθεται στα μόριά του για να καταλάβουν θέσεις στο χώρο οι οποίες οδηγούν σε μία θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας του μέσου. Σαν αποτέλεσμα, προσεγγίζοντας την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης έχουμε το πάγωμα κινήσεων των μορίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου (T_g). Οι μοριακές κινήσεις ενός οποιουδήποτε συστήματος μπορούν να περιγραφούν μέσω των χρόνων ηρέμησής τους [4]. Η εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης των μοριακών κινήσεων από τη θερμοκρασία μπορεί να μας δώσει μια περιγραφή της δυναμικής του συστήματος (Arrhenius Relaxation Map), την οποία θα δούμε αναλυτικότερα στο κεφάλαιο 3.

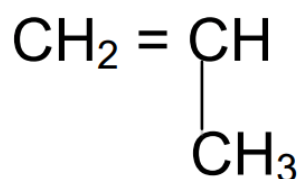


Εικόνα 1.9: (α) Διάγραμμα χρόνων ηρέμησης - αντίστροφης θερμοκρασίας (Διάγραμμα Arrhenius),
 (β) Συσχέτιση του μηχανισμού χαλάρωσης της δομής με το μήκος της συνεργατικότητας, ξ . [4]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟ

2.1 Τι είναι το πολυπροπυλένιο;

Το πολυπροπυλένιο (Polypropylene – PP) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές. Παρασκευάζεται χρησιμοποιώντας ως μονομερές το προπυλένιο (C₃H₆), το οποίο είναι ένα αέριο παραπροϊόν της διύλισης πετρελαίου. Η παραγωγή του γίνεται με πολυμερισμό και χρήση διαφόρων καταλυτών. Πρόκειται για τη δεύτερη σε σπουδαιότητα πολυολεφίνη μετά το πολυαιθυλένιο, λόγω της μεγάλης εμπορικής του αξίας και της ευρείας βιομηχανικής του αξιοποίησης παγκοσμίως.



Εικόνα 2.1: Μονομερές πολυπροπυλενίου.

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, όπως κλωστοϋφαντουργία (π.χ. σχοινιά, ενδύματα, χαλιά), σωλήνες θέρμανσης, επαναχρησιμοποιούμενα δοχεία διάφορων τύπων, κοινά πλαστικά περιτυλίγματα, εργαστηριακό εξοπλισμό, μεγάφωνα, εξαρτήματα αυτοκινήτων και γενικότερα σε διάφορα πλαστικά μέρη προϊόντων ευρείας κατανάλωσης.

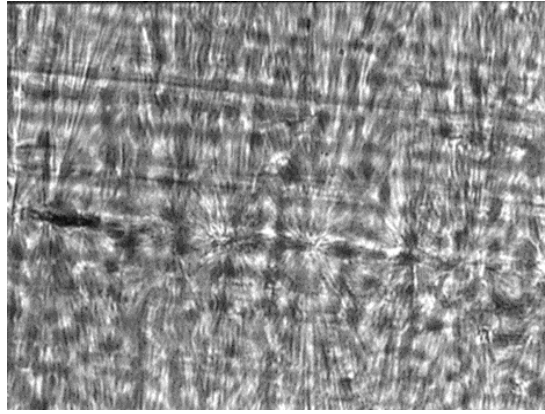


Εικόνα 2.2: Παραδείγματα εφαρμογών πολυπροπυλενίου.

2.2 Ιδιότητες του πολυπροπυλενίου

2.2.1 Πυκνότητα

Η τυπική πυκνότητα του πολυπροπυλενίου είναι 0.9 g/cm³ και είναι ελαφρύτερο σε σύγκριση με τα υπόλοιπα θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται ευρέως. Η πυκνότητα του PP αλλάζει ελάχιστα σε ολόκληρο το εύρος των ομοπολυμερών και συμπολυμερών, ωστόσο, η πυκνότητα των συμπολυμερών είναι σχετικά χαμηλότερη από αυτή των ομοπολυμερών [5].



Εικόνα 2.3: Μικρογραφία πολυπροπυλενίου.

2.2.2 Οπτικές Ιδιότητες

Οι κόκκοι του πολυπροπυλενίου είναι λευκοί και ημιδιαφανείς. Ωστόσο, η τελική εμφάνιση του υλικού μπορεί να είναι πολύ διαφοροποιημένη και να κυμαίνεται από αδιαφανές, σε ελαφρώς χρωματισμένο, γυαλιστερό ή διάφανο φιλμ. Βέργες κατασκευασμένες από το φυσικό χρώμα ομοπολυμερούς είναι ημιδιαφανείς, ανάλογα με το πάχος, την επεξεργασία και τα χαρακτηριστικά του υλικού [5].



Εικόνα 2.4: Κόκκοι πολυπροπυλενίου.

2.2.3 Θερμικές Ιδιότητες

Τα πλαστικά είναι εξαιρετικά ευαίσθητα στις αλλαγές της θερμοκρασίας [5]. Οι θερμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς καθορίζουν αν θα χρησιμοποιηθεί το υλικό σε εφαρμογές χαμηλής ή υψηλής θερμοκρασίας. Τυπικές εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας είναι σε μέρη ψυγείων και σε συσκευασίες φαγητού προορισμένες για συντήρηση σε ψύξη. Εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας είναι η αποστείρωση, κυρίως με ατμό, οι συσκευασίες για φούρνο μικροκυμάτων, κάποια μέρη πλυντηρίων και πλυντηρίων πιάτων.

Σημείο μαλάκυνσης: Η θερμοκρασία μαλάκυνσης αναφέρεται σε υλικά που δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο τήξης όπως είναι τα πλαστικά. Το σημείο μαλάκυνσης του πολυπροπυλενίου βρίσκεται μεταξύ των 90-95 °C.

Θερμοκρασία Θραύσης: Σε χαμηλές θερμοκρασίες όλα τα πλαστικά τείνουν να γίνονται άκαμπτα και συνεπώς πιο εύθραυστα. Οι τιμές θερμοκρασίας θραύσης διαφορετικών τάξεων πολυπροπυλενίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Ποιότητα Πολυπροπυλενίου	Θερμοκρασία Θραύσης °C
Ομοπολυμερές	5 με 15 °C
Συμπολυμερές	-10 με 15 °C
Σύνθετο συμπολυμερές	-40 με 10 °C

Πίνακας 2.1: Θερμοκρασία θραύσης διαφορετικών ειδών πολυπροπυλενίου. [5]

Χάρη στη συγκριτικά υψηλότερη θερμοκρασία θραύσης του πολυπροπυλενίου η χρήση του σε περιβάλλον χαμηλής θερμοκρασίας θα πρέπει να διεξάγεται προσεκτικά, συγκρινόμενη με τα υπόλοιπα διαθέσιμα θερμοπλαστικά.

Ειδική Θερμότητα: Ειδική θερμότητα είναι μία θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία τήξης. Ωστόσο, μια σημαντική αύξηση στην ειδική θερμότητα παρατηρείται κοντά στο σημείο τήξης λόγω της μερικής κρυσταλλικής φύσης του πολυμερούς. Η ειδική θερμότητα του PP στους 23°C είναι 1.68 J/g °C, ενώ στους 100°C είναι 2.10 J/g °C.

Θερμική Αγωγιμότητα: Το πολυπροπυλένιο, όπως και άλλα πλαστικά, έχει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα μέταλλα και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές μόνωσης. Το αφρώδες πολυπροπυλένιο έχει χαμηλότερη αγωγιμότητα από το μη αφρώδες, ωστόσο, η χρήση του ως πρωταρχικό μονωτικό υλικό είναι μάλλον περιορισμένη, λόγω υψηλού κόστους. Η θερμική αγωγιμότητα του PP στους 20 °C είναι 0.22 W/m K.

Θερμική Διαστολή: Ο συντελεστής θερμικής διαστολής ορίζεται ως η κλασματική μεταβολή του μήκους ή του όγκου ενός υλικού για μοναδιαία αλλαγή της θερμοκρασίας. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής στα πλαστικά είναι σημαντικά μεγαλύτερος από αυτόν των μετάλλων σε βαθμό περίπου 6-10 φορές. Εξαιτίας της θερμικής διαστολής το πολυπροπυλένιο παρουσιάζει σημαντική μεταβολή όγκου κατά την τήξη.

Θερμοκρασιακό εύρος (°C)	Συντελεστής γραμμικής διαφορικής διαστολής (1/°C)
20–60 °C	10*10 ⁻⁵
60-100 °C	15*10 ⁻⁵
100-140 °C	21*10 ⁻⁵

Πίνακας 2.2: Συντελεστής γραμμικής διαφορικής διαστολής σε διάφορες θερμοκρασίες. [5]

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και θερμοκρασία τήξης : Οι μηχανικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου εξαρτώνται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία τα μακρομόρια είναι ακίνητα. Καθώς το πολυμερές θερμαίνεται ορισμένες μακρομοριακές περιοχές γίνονται όλο και περισσότερο ευκίνητες. Στη θερμοκρασία μετάπτωσης το υλικό αλλάζει από υαλώδη σκληρή κατάσταση σε πιο μαλακή κατάσταση επειδή ορισμένα μοριακά τμήματα γίνονται περισσότερο ευκίνητα. Ένα πολυμερές σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συμπεριφέρεται σαν ένα μαλακό όλκιμο υλικό ενώ κάτω από αυτή τη θερμοκρασία το υλικό είναι σκληρό και υαλώδες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υπολογίζεται χρησιμοποιώντας Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimeter).

Το πολυπροπυλένιο έχει τις εξής θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης [5]:

- Δεύτερης τάξης θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περίπου στους -10°C , (προβλέπεται). Η πραγματική τιμή μπορεί να παρατηρηθεί ανάμεσα στους 0 και 20°C , ανάλογα με το ρυθμό/συχνότητα της θέρμανσης.
- Κρυσταλλικό σημείο τήξης ανάμεσα στους 160°C , και 170°C , ανάλογα με το βαθμό και το ρυθμό ή τη συχνότητα θέρμανσης.
- Θερμοκρασία ανακρυστάλλωσης σε αργή ψύξη ανάμεσα στους 115°C , και 135°C .

2.2.4 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το πολυπροπυλένιο είναι ηλεκτρικός μονωτής. Οι τυπικές ηλεκτρικές ιδιότητες του ορίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος [5]. Γενικά, το πολυπροπυλένιο δείχνει εξαιρετικά υψηλή ειδική αντίσταση, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και αμελητέο συντελεστή ισχύος. Ωστόσο, ορισμένα πρόσθετα μπορεί να έχουν δυσμενή επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Περαιτέρω χαμηλές τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς μπορούν να επιτευχθούν χρησιμοποιώντας πολυπροπυλένιο σε διαφορετική μορφή.

Ιδιότητα	PP	LDPE	HDPE
Αντίσταση ($\Omega \text{ cm}$)	10^{17}	10^{16}	10^{17}
Διηλεκτρική αντοχή (MV/m)	28	27	22
Διηλεκτρική σταθερά σε 1kHz	2.28	2.3	2.3
Συντελεστής διάχυσης σε 1kHz	0.0001	0.0003	0.0005

Πίνακας 2.3: Ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με άλλα πολυμερή. [5]

Τυπικές ηλεκτρικές εφαρμογές του πολυπροπυλενίου είναι σε μόνωση ηλεκτρικών καλωδίων, και κυρίως σε τηλεφωνικές συνδέσεις. Άλλες λειτουργικές απαιτήσεις για αυτή την εφαρμογή είναι υψηλή αντοχή σε κρούση σε χαμηλή θερμοκρασία και θερμική σταθερότητα κατά την επαφή με χαλκό. Επιπλέον, με την όλο και αυξανόμενη χρήση των οπτικών ινών, η ηλεκτρική εφαρμογή του PP είναι περιορισμένη.

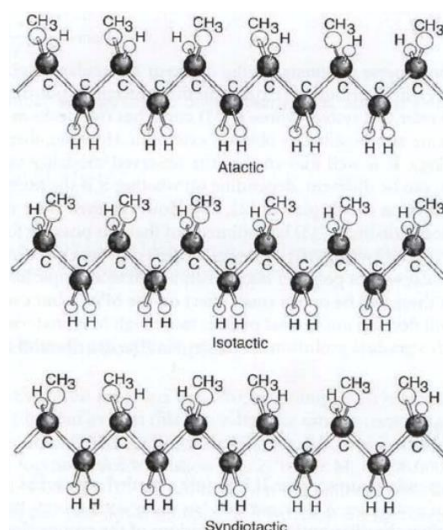
Γενικά, το πολυπροπυλένιο είναι ένα ημικρυσταλλικό στερεό με καλές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Είναι σχετικά σκληρό, έχει υψηλό σημείο τήξης, χαμηλή πυκνότητα, σχετικά καλή αντοχή στην κρούση και αντοχή σε διάφορους χημικούς διαλύτες, οξέα και βάσεις. Επίσης, είναι σχετικά οικονομικό. Από την άλλη πλευρά, το πολυπροπυλένιο εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη συρρίκνωση λόγω υγρασίας, αυξημένη θερμική διαστολή και χαμηλότερη αντοχή στην κρούση σε σύγκριση με άλλα υλικά. Δεν παρουσιάζει ικανοποιητική συμπεριφορά στην οξειδωση παρουσία ορισμένων μετάλλων, όπως ο χαλκός, και καταπονείται ιδιαίτερα κατά τον ερπυσμό υπό ένα διαρκές φορτίο, σε σύγκριση με άλλα πλαστικά συσκευασίας. Άλλα μειονεκτήματα του πολυπροπυλενίου είναι ότι είναι δύσκολο στη διάλυση και στη συγκόλλησή του, είναι εύφλεκτο και έχει χαμηλή αντίσταση στην ακτινοβολία. Παρ' όλα αυτά, τα περισσότερα μειονεκτήματα μπορούν να παρακαμφθούν με σωστή επεξεργασία-μορφοποίηση και προσθήκη πρόσθετων. Το πολυπροπυλένιο δεν είναι επιβλαβές για την υγεία, όμως μπορεί να αποδώσει πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) στον περιβάλλοντα αέρα κατά την επεξεργασία του σε υψηλή θερμοκρασία [5][6].

2.3 Τύποι πολυπροπυλενίου και τα χαρακτηριστικά τους

2.3.1 Με βάση την τακτικότητα ή στερεοϊσομέρεια

Ο όρος «τακτικότητα» ή «στερεοϊσομέρεια», όπως έχει αναφερθεί, εκφράζει την διάταξη ενός υποκαταστάτη ως προς το επίπεδο που ορίζει η πολυμερική αλυσίδα, δηλαδή την κατανομή των ατόμων των μορίων κατά μήκος αυτής. Η εξέταση των ποιοτικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων ενός πολυμερούς γίνεται πάντα με γνώμονα την τακτικότητά του, αφού επηρεάζει τόσο την κρυσταλλικότητά του, όσο και τις θερμικές και μηχανικές του ιδιότητες.

Έτσι, με βάση την τακτικότητα του πολυμερούς διακρίνουμε τρεις τύπους πολυπροπυλενίου, το ισοτακτικό PP (i-PP), το ατακτικό (a-PP) και το συνδυοτακτικό (s-PP) [6][7].



Εικόνα 2.5: Διαφορετικές τακτικότητες πολυπροπυλενίου.

Ισοτακτικό (isotactic ή iso-PP): το σύνολο των μέθυλο-ομάδων βρίσκονται στην ίδια πλευρά της πολυμερικής αλυσίδας και λόγω αυτής της αυστηρά καθορισμένης κατανομής τους εμφανίζονται υψηλοί βαθμοί κρυσταλλικότητας. Λόγω του υψηλού βαθμού κρυστάλλωσης, το iso-PP έχει αρκετά καλές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή ακαμψία, αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλό σημείο τήξης και χαμηλή πυκνότητα. Όπως είναι φυσικό όμως, οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών, δηλαδή από την κρυσταλλικότητα του υλικού, ενώ επηρεάζονται εξίσου από παραμέτρους, όπως το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας, την αρχιτεκτονική του μακρομορίου, αλλά και την ενσωμάτωση σε αυτό ή μη, τυχόν συμμονομερών, ακαθαρσιών ή άλλων προσμίξεων. Πρόκειται, βέβαια, για τον δημοφιλέστερο τύπο πολυπροπυλενίου, με την μεγαλύτερη εμπορική σημασία.

Συνδυοτακτικό (syndiotactic ή s-PP): οι μέθυλο-ομάδες βρίσκονται σε περιοδικά εναλλασσόμενες πλευρές της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερο βαθμό κρυσταλλικότητας σε σχέση με το iso-PP και χαμηλότερη ακαμψία, αλλά παράλληλα μεγαλύτερη αντοχή σε κρούση. Όσον αφορά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, το s-PP εμφανίζει χαμηλότερο σημείο τήξης (~128°C) συγκριτικά με το iso-PP και μικρότερο θερμοκρασιακό

εύρος φυσικοχημικής σταθερότητας. Βέβαια, διακρίνεται από καλές οπτικές ιδιότητες, όπως υψηλή διαύγεια και διαφάνεια. Τα φιλμ συνδυοτακτικού πολυπροπυλενίου συγκεκριμένα, παρουσιάζουν επιπρόσθετα, μια ομοιόμορφη και λεία επιφάνεια, με μαλακή υφή και οπτική λάμψη-γυαλάδα. Γενικά, όμως, αυτός ο τύπος πολυπροπυλενίου εμφανίζεται με πολύ μικρότερη εμπορική σημασία για τη σύγχρονη αγορά και η αξιοποίησή του περιορίζεται σε πιο εξειδικευμένα προϊόντα.

Ατακτικό (atactic ή a-PP): έχει όλες τις πλευρικές μέθυλο-ομάδες ακανόνιστα συνδεδεμένες με την κύρια πολυμερική αλυσίδα. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων προκύπτει ως παραπροϊόν της παραγωγής του αντίστοιχου iso-PP. Η έλλειψη τάξης στη δομή του, το καθιστά στερεοχημικά άμορφο υλικό με υποβαθμισμένες ιδιότητες και ως επί το πλείστο, μη επιθυμητά ποιοτικά χαρακτηριστικά. Συνήθως διακρίνεται από μαλακή έως και κολλώδη υφή, υψηλή διαύγεια και σχετικά καλή αντοχή στην κρούση. Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν κατάλληλο για εναλλακτικές χρήσεις, όπως συγκολλητικό ή/και στεγανοποιητικό μέσο διαφόρων υλικών και συσκευασιών.

Ο τρόπος με τον οποίο θα κατανεμηθούν οι πλευρικές μέθυλο-ομάδες στην πολυμερική αλυσίδα εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη και τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κατά την αντίδραση του πολυμερισμού, επομένως είναι πλήρως ελεγχόμενος.

2.3.2 Με βάση την οργάνωση της κύριας αλυσίδας

Το πολυπροπυλένιο μπορεί να διαχωριστεί όχι μόνο ως προς τη δομή του (κρυσταλλική ή μη) και τη στερεοϊσομερείά του αλλά και ως προς τα μονομερή που το απαρτίζουν. Έτσι έχουμε το ομοπολυμερές HPP, το συμπολυμερές RCP και το συμπολυμερές ICP [7][8]. Σαν συμπολυμερές χρησιμοποιείται συνήθως το αιθυλένιο.

Ομοπολυμερές πολυπροπυλένιο HPP: αποτελείται αποκλειστικά από μονομερή πολυπροπυλενίου και είναι αυτό που χρησιμοποιείται περισσότερο.

Τυχαίο συμπολυμερές (Random copolymer ή RCP): Πρόκειται για ένα συμπολυμερές προπυλενίου με αιθυλένιο, σε περιεκτικότητα μεταξύ 1-8%. Ακόμα και σε αυτό το χαμηλό ποσοστό, το αιθυλένιο επιφέρει σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Συγκεκριμένα, το εν λόγω πολυμερές εμφανίζει ελαφρά βελτιωμένες ιδιότητες κρούσης, μεγαλύτερη διαύγεια και μειωμένη θολότητα, χαμηλότερο σημείο τήξης και μεγαλύτερη ευκαμψία σε σχέση με το καθαρό πολυπροπυλένιο.

Συμπολυμερές υψηλής αντοχής σε κρούση /ετεροφασικό (Impact/Heterophasic copolymer ή ICP/HECO): Πρόκειται για μίγμα ομοπολυμερούς (HPP) με τυχαίο συμπολυμερές (RCP) πολυπροπυλενίου με περιεκτικότητα μεταξύ 5-25%. Στην προκειμένη περίπτωση, όσον αφορά το RCP, το αιθυλένιο εμφανίζεται με αυξημένη περιεκτικότητα, γύρω στο 45-65%. Συνεπώς, το τελικό προϊόν είναι αρκετά ελαστικό και χαρακτηρίζεται ως καουτσούκ (rubber phase). Ποιοτικά χαρακτηριστικά που το διακρίνουν είναι η ενισχυμένη αντοχή στην κρούση σε χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλό σημείο τήξης (αντίστοιχο του καθαρού ομοπολυμερούς PP), αλλά χαμηλή θερμοκρασία σύντηξης (fusion temperature), λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε μη-κρυσταλλικά τμήματα στην πολυμερική αλυσίδα.

Ιδιότητα	HPP	RCP	ICP
<i>Τυπικό συμμοномерές</i>	x	Αιθυλένιο	RCP (Αιθυλένιο)
<i>Περιεκτικότητα συμμοномерούς %</i>	0	1-8	5-25
<i>Πυκνότητα [g/cm³]</i>	0.90-0.91	0.90-0.91	0.90-0.91
<i>Σημείο ναλώδους μετάπτωσης</i>	-5 °C	-20 °C	-35 °C
<i>Σημείο τήξης</i>	~160 °C	~145 °C	~160 °C
<i>Σκληρότητα (d)</i>	70-83	70-80	45-55
<i>Αντοχή στον εφελκυσμό [MPa]</i>	35-40	20-35	11-28
<i>Μέτρο ελαστικότητας [MPa]</i>	1200-2000	1000-1500	500-1200
<i>Οπτικός χαρακτηρισμός</i>	Διαφάνεια έως διαύγεια	Διαυγές	Διαυγές
<i>Διαύγεια φιλμ μεμβράνης</i>	Κακή	Καλή	x
<i>Διηλεκτρική σταθερά</i>	2.3	2.3	2.3
<i>Οξειδωτική σταθερότητα</i>	Χαμηλή, άμεση οξείδωση	Χαμηλή, άμεση οξείδωση	Χαμηλή, άμεση οξείδωση
<i>Αντοχή στην UV ακτινοβολία</i>	Υψηλή (χρήση προσθέτων)	Υψηλή (χρήση προσθέτων)	Υψηλή (χρήση προσθέτων)

Πίνακας 2.3: Χαρακτηριστικά εμπορικών τύπων πολυπροπυλενίου. [7]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

3.1 Τι είναι τα διηλεκτρικά υλικά;

Διηλεκτρικό ή μονωτής είναι ένα υλικό που στο εσωτερικό του δεν υπάρχουν ελεύθεροι ηλεκτρικοί φορείς, δηλαδή τα ηλεκτρόνια των ατόμων του είναι δέσμια γύρω από τους πυρήνες τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το διηλεκτρικό υλικό να μη παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, να μην επιτρέπει δηλαδή τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος εντός του. Επιτρέπει, όμως, στο ηλεκτρικό πεδίο να περάσει μέσα από αυτό.

Όταν το διηλεκτρικό υλικό τοποθετηθεί μέσα σ' ένα αρκετά ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, ασκούνται στα εξωτερικά δέσμια ηλεκτρόνια των ατόμων του ηλεκτρικές δυνάμεις. Έτσι, είναι δυνατόν να προκληθεί βίαιη απόσπασή τους από τα άτομα, οπότε τα ηλεκτρόνια αυτά γίνονται ελεύθερα μέσα στο διηλεκτρικό υλικό. Με τον τρόπο αυτό, το υλικό αποκτά ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή μετατρέπεται σε αγωγό, αφού πλέον στο εσωτερικό του υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια. Εναλλακτικά, τα φορτία μπορεί να είναι δέσμια, επιτρέποντας μόνο μικρές σχετικές μεταξύ τους κινήσεις, με αποτέλεσμα την ανομοιομορφία της πυκνότητας φορτίου και τη δημιουργία πόλωσης.

Ένας τρόπος να εφαρμόσει κανείς ένα ελεγχόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό είναι να το τοποθετήσει ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή[9]. Τότε η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνει κατά συντελεστή ϵ_s , που καλείται σχετική διηλεκτρική σταθερά και ορίζεται από τη σχέση:

$$\epsilon = \epsilon_s * \epsilon_0, \quad (3.1)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού ίση με $8.85 \cdot 10^{-12}$ C/Nm. Αν ο κενός πυκνωτής είχε χωρητικότητα C_0 , η χωρητικότητα του πυκνωτή με το διηλεκτρικό να παρεμβάλλεται των οπλισμών του γίνεται:

$$C = \epsilon_s * C_0 \quad (3.2)$$

και η σχετική διηλεκτρική σταθερά μπορεί να οριστεί ως:

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_0}. \quad (3.3)$$

Ο πιο απλός και χρήσιμος πυκνωτής είναι αυτός των παράλληλων πλακών, που όταν γίνει πλήρωση του με διηλεκτρικό έχει χωρητικότητα:

$$C = \epsilon_s \epsilon_0 \frac{A}{d}, \quad (3.4)$$

με A το εμβαδό επιφάνειας των οπλισμών και d την μεταξύ τους απόσταση.

3.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

Τοποθετώντας ένα υλικό μεταξύ των οπλισμών και εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, τα θετικά φορτία των διπόλων ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη, αναπτύσσοντας πόλωση. Υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί, είτε χαλάρωσης είτε συντονισμού, που συμβάλλουν στην πόλωση του υλικού,

καθένας από τους οποίους εντοπίζεται γύρω από μια χαρακτηριστική συχνότητα, αντιστρόφως ανάλογη του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης. Οι πιο συνηθισμένοι μηχανισμοί είναι [9][10]:

- **Μόνιμα δίπολα:**

- Διπολική ή πόλωση προσανατολισμού (P_0): λόγω ανισοκατανομής φορτίου στο μόριο υπάρχουν μόνιμα δίπολα κατανεμημένα στατιστικά στο χώρο, με άθροισμα μόνιμων διπολικών ροπών μηδέν σε «ηρεμία». Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, τα δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν προς τη διεύθυνσή του, εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις. Ο προσανατολισμός τους περιορίζεται από τον θερμικό θόρυβο και η ευθυγράμμισή τους με το πεδίο αυξάνει με την αύξηση της έντασης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και όσο μειώνεται η θερμοκρασία. Η πόλωση προσανατολισμού είναι η πλέον σημαντική συνεισφορά στην πόλωση των μορίων. Ο χρόνος χαλάρωσής τους καθορίζεται από το ιξώδες και χαρακτηρίζεται από χρόνους μεγαλύτερους των 10^{-12} s.

- **Επαγόμενα δίπολα:** Δημιουργούνται από το ηλεκτρικό πεδίο και υπάρχουν όσο εφαρμόζεται. Τα επαγόμενα δίπολα δίνουν δύο είδη πόλωσης:

- Ηλεκτρονιακή πόλωση (P_e): το ηλεκτρικό πεδίο παραμορφώνει το άτομο σπάζοντας τη σφαιρική συμμετρία και το κέντρο του ηλεκτρονιακού νέφους μετατοπίζεται ως προς τον πυρήνα των ατόμων σχηματίζοντας δίπολα. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα, που είναι οι παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα των ατόμων. Η παραπάνω διαδικασία χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο αποκατάστασης $\sim 10^{-15}$ s.

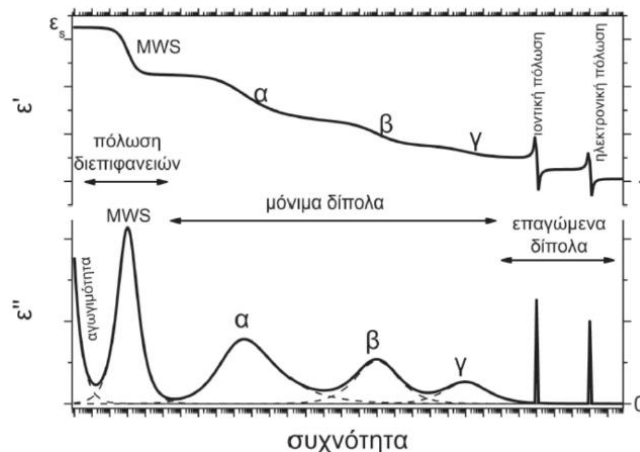
- Ατομική ή ιοντική πόλωση (P_a): παρατηρείται σε υλικά που έχουν ιοντικούς δεσμούς, όταν γειτονικά θετικά και αρνητικά φορτία ταλαντώνονται παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και το μήκος των δεσμών αλλάζει. Όταν τοποθετήσουμε, εντός ηλεκτρικού πεδίου, ένα μόριο του οποίου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς δεσμούς, θα παρατηρήσουμε μία σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Ο χρόνος αποκατάστασης της διαδικασίας αυτής είναι $\sim 10^{-14}$ - 10^{-12} s.

- **Φορτία χώρου-διεπιφανειών:** Πρόκειται για τους ελεύθερους φορείς φορτίου που αφήνονται να κινηθούν ελεύθερα στο υλικό υπό την επίδραση πεδίου, αλλά η πορεία τους ανακόπτεται από διάφορες διεπιφάνειες διαφορετικής αγωγιμότητας. Η παγίδευσή τους εκεί δημιουργεί κατανομές φορτίου γύρω από αυτές τις περιοχές και σχηματίζονται μεγάλα και ισχυρά δίπολα. Ανάλογα με το είδος του εμποδίου που συναντάται έχουμε:

- Πόλωση ηλεκτροδίων: οι φορείς παγιδεύονται στα μεταλλικά ηλεκτρόδια (δηλαδή στους οπλισμούς του πυκνωτή) και είναι πηγή προβλημάτων. Τα ελεύθερα αυτά φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού, με κατεύθυνση προς τα ηλεκτρόδια. Αυτά, δρουν ως ολικά ή μερικά φράγματα, δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Φαίνεται να υπάρχει μια πολύπλοκη εξάρτηση από τη συχνότητα, τη θερμοκρασία, το υλικό των ηλεκτροδίων και την απόστασή τους (απόσταση παράλληλων οπλισμών, d , του πυκνωτή). Οι χρόνοι αποκατάστασης της διαδικασίας αυτής είναι μεγαλύτεροι των 10^{-3} s.

- Μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars: τα ηλεκτρόνια προσκρούουν και παγιδεύονται σε διεπιφάνειες εντός του υλικού, που δημιουργούνται από την ανομοιογένεια του ίδιου του υλικού, λόγω διαφοράς στην αγωγιμότητα των διαφόρων φάσεων του. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων μπορεί να είναι ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή απλά διαχωριστικές επιφάνειες δύο φάσεων. Κατά τον περιορισμό των φορτίων σε τέτοιες περιοχές διαμορφώνονται φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού, που με τη σειρά τους συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης ενδοεπιφάνειας. Ο χρόνος αποκατάστασης κυμαίνεται μεταξύ 10^{-12} κα 10^3 s. Η παρατήρηση του μηχανισμού αυτού στην καμπύλη ηλεκτρικής αγωγιμότητας δίνει πληροφορίες για τη μορφολογία του υλικού.

Το πρόβλημα είναι ότι αυτά τα δύο είδη πόλωσης εμφανίζονται ανταγωνιστικά σε γειτονικές περιοχές συχνοτήτων, με αποτέλεσμα να αλληλεπικαλύπτονται, δυσκολεύοντας την παρατήρησή τους.



Εικόνα 3.1: Ποιοτική αναπαράσταση της συνολικής διηλεκτρικής απόκρισης στο πεδίο συχνότητας.

3.2.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που συνεισφέρουν στη διηλεκτρική συνάρτηση, οφείλονται στη μετατόπιση ηλεκτρικού φορτίου παρουσία του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Συγκεκριμένα, η μακροσκοπική κίνηση των ελεύθερων φορτίων κατά μήκος ενός υλικού συνεισφέρει στην αγωγιμότητα συνεχούς, σ_{DC} . Μικρή συνεισφορά στην αγωγιμότητα δίνουν και τα ημιελεύθερα φορτία σε στατικές ή ημιστατικές συνθήκες. Οι δέσμιοι φορείς, λόγω του προσανατολισμού τους με το πεδίο, δημιουργούν την αγωγιμότητα εναλλασσόμενου, $\sigma(\omega)$, που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων[9].

3.3 Στατικό ηλεκτρικό πεδίο στην ύλη

Όπως έχουμε αναφέρει, όταν ένα υλικό τοποθετηθεί μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα διπολικά μόρια μιας περιοχής του προσανατολίζονται, ώστε οι ηλεκτρικές τους ροπές να γίνουν ομόρροπες προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου της περιοχής αυτής. Έτσι, κάθε περιοχή του διηλεκτρικού υλικού αποκτά ηλεκτρική ροπή. Η διπολική ροπή, \vec{P} , ενός ζεύγους αντίθετων

φορτίων, q , που απέχουν απόσταση \vec{d} , ορίζεται ως το διάνυσμα με αρχή το κέντρο του αρνητικού φορτίου και πέρας το κέντρο του θετικού φορτίου:

$$\vec{P} = q * \vec{d}. \quad (3.5)$$

Η ολική διπολική ροπή σε ένα υλικό ορίζεται ως το άθροισμα των διπολικών ροπών των μορίων του:

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i. \quad (3.6)$$

Εν γένει η πόλωση ενός διηλεκτρικού παρουσιάζει εξάρτηση από τη διεύθυνση μέσα στο υλικό. Υπάρχει όμως μια κατηγορία διηλεκτρικών υλικών στα οποία η πόλωση είναι ανάλογη του συνολικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, \vec{E} , και δίνεται από τη γενική έκφραση:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_s \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E}, \quad (3.7)$$

όπου χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα, ϵ_s η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού (καθαρός αριθμός για ισότροπα υλικά, τανιστής για ανισότροπα) και το πεδίο εντός του υλικού που ισούται με:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}', \quad (3.8)$$

δηλαδή με το άθροισμα του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου \vec{E}_0 και του οφειλούμενου στην πόλωση του υλικού \vec{E}' .

Για τη διηλεκτρική μετατόπιση \vec{D} , ισχύουν:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_s \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} = \epsilon \vec{E}, \quad (3.9)$$

όπου $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_s)$ η ηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού. [9]

3.4 Διηλεκτρικά υλικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Το στατικό πεδίο προκαλεί μόνιμη πόλωση στο υλικό, ενώ το εναλλασσόμενο, καθώς μεταβάλλεται με το χρόνο, αναγκάζει την πόλωση να το ακολουθεί, όχι όμως ακαριαία. Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετούμε την απόκριση ενός υλικού, όταν αυτό εκτεθεί σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ανάλογα με τη συχνότητα αλλαγής του πεδίου και το χρόνο αποκατάστασης ενός μηχανισμού πόλωσης, αυτός μπορεί να ακολουθήσει ή να καθυστερεί έναντι του πεδίου. Η συνολική πόλωση όμως του υλικού σίγουρα δε μπορεί να το ακολουθήσει. Λέμε, λοιπόν, ότι η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, γεγονός που συνδέεται με απώλειες ενέργειας [10].

Στην περίπτωση αυτή το ηλεκτρικό πεδίο έχει μορφή:

$$E^*(t) = E_0 e^{i\omega t}.$$

Αντίστοιχα με τις εξισώσεις στατικού πεδίου, γράφουμε [9]:

$$D^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) E^*(t) = D_0 e^{i\omega t - \delta} \Rightarrow \epsilon^*(\omega) = \frac{D_0 e^{i\omega t - \delta}}{\epsilon_0 E^*(t)} = \frac{D_0 e^{i\omega t - \delta}}{\epsilon_0 E_0 e^{i\omega t}} = \frac{D_0 e^{-\delta}}{\epsilon_0 E_0} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{i\delta}. \quad (3.10)$$

Το $\varepsilon^*(\omega)$ είναι η ενεργός τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς και ισούται με το μιγαδικό άθροισμα [10]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (3.11)$$

όπου το $\varepsilon'(\omega)$ σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό και αυξάνει με την ποσότητα των προσανατολισμένων ιόντων. Το $\varepsilon'(\omega)$ λαμβάνει δύο χαρακτηριστικές τιμές, ε_s και ε_∞ , για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η ε_s καλείται *στατιστική διηλεκτρική σταθερά* (ή χαμηλών συχνοτήτων) και η ε_∞ *διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων*.

Το φανταστικό μέρος, $\varepsilon''(\omega)$, σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό, στην οποία συνεισφέρει και η d_c - αγωγιμότητα. Μεγιστοποιείται σε περιοχές όπου η συχνότητα του πεδίου είναι συγκρίσιμη με τις χαρακτηριστικές συχνότητες των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης που προαναφέρθηκαν.

Σημ.: Τα ε' και ε'' δεν είναι ενέργειες!!

Μπορούμε να ορίσουμε το μέγεθος $\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$ ως *εφαπτομένη απωλειών* και το δ μέσω της σχέσης:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.12)$$

Η φυσική σημασία της εφαπτομένης απωλειών μπορεί να αποδοθεί ως ο λόγος των απωλειών ενέργειας προς την ενέργεια που αποθηκεύεται ανά κύκλο φόρτισης. Προφανώς, όσο μικρότερη είναι η τιμή του $\tan\delta$ ή του ε'' , τόσο περισσότερο το διηλεκτρικό υλικό πλησιάζει τις συνθήκες ενός τέλει μονωτή.

Η τιμή της μέσης, χρονικά, ηλεκτρικής ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα είναι [10]:

$$Q = \tan \delta \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'' E_0^2 \omega}{2} \quad (3.13)$$

Η *αγωγιμότητα*, σε αντιστοιχία με τη διηλεκτρική συνάρτηση, γράφεται με το μιγαδικό άθροισμα [9]:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.14)$$

Ισχύει επίσης:

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (3.15)$$

Εξισώνοντας προκύπτουν οι σχέσεις:

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) = (2\pi f)\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (3.16)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) = (2\pi f)\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (3.17)$$

Για την εύρεση της διηλεκτρικής συνάρτησης, μελετάται ο τρόπος με τον οποίο το σύστημα αντιδρά στην εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου. Για μικρά εφαρμοζόμενα πεδία η μεταβολή του συστήματος, από την κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη, είναι γραμμική. Η διαδικασία της διηλεκτρικής αποκατάστασης περιγράφεται από τις εξής συναρτήσεις [10]:

- Τη συνάρτηση απόκρισης, $f(t)$, η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απότομη εφαρμογή του ηλεκτρικού παλμού απειροστής διάρκειας.
- Τη συνάρτηση αποκατάστασης, $\Phi(t)$, η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου.
- Τη διηλεκτρική επιδεκτικότητα, $\chi^*(\omega)$, που συσχετίζεται με την πόλωση που εμφανίζεται στο υλικό με την εφαρμογή αρμονικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Ισχύουν οι σχέσεις:

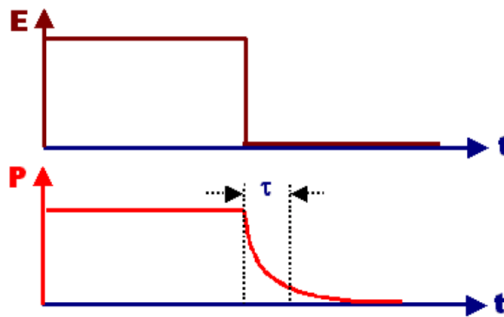
$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^*(\omega) \vec{E}(\omega), \quad (3.18)$$

$$f(t) = -\frac{d\Phi}{dt}, \quad (3.19)$$

$$\chi^*(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} f(t) dt. \quad (3.20)$$

3.5 Χρόνος χαλάρωσης/αποκατάστασης

Με την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου, τα δίπολα (μόνιμα και επαγόμενα) τείνουν να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση (αρχή διατήρησης ελάχιστης ενέργειας). Ο χρόνος που απαιτεί αυτή η διαδικασία καλείται *χρόνος αποκατάστασης* (τ) και είναι διαφορετικός για κάθε είδος διπόλου. Πρόκειται για μια εκθετική πτώση στην πόλωση του υλικού που ακολουθεί την απομάκρυνση του πεδίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα [9].



Εικόνα 3.2: Χρόνος αποκατάστασης.

3.5.1 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Μοντέλο Debye)

Η σύνδεση των πειραματικώς παρατηρήσιμων μεγεθών ϵ' , ϵ'' και τ με την απόκριση των μορίων στην εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται μέσω διαφόρων φαινομενολογικών μοντέλων. Ας θεωρήσουμε τις εξής παραδοχές [10]:

1. Το προς μελέτη υλικό μας είναι ομογενές και ισότροπο, δηλαδή τα μεγέθη ϵ και χ είναι βαθμωτά.
2. Το διηλεκτρικό είναι γραμμικό, όπου ισχύει η αρχή της υπέρθεσης.
3. Υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός αποκατάστασης, άρα και ένας χρόνος αποκατάστασης. Για να συμβαίνει αυτό στο υλικό πρέπει να υπάρχουν μόνο ενός είδους δίπολα, που βρίσκονται όλα στο ίδιο περιβάλλον και δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους.

Τότε σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, Debye, ο ρυθμός με τον οποίο φθάνει η πόλωση του διηλεκτρικού στην τιμή ισορροπίας, μετά την αφαίρεση του εξωτερικού πεδίου μπορεί να γίνει μέσω της διαφορικής εξίσωσης [4]:

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \vec{P}(t), \quad (3.21)$$

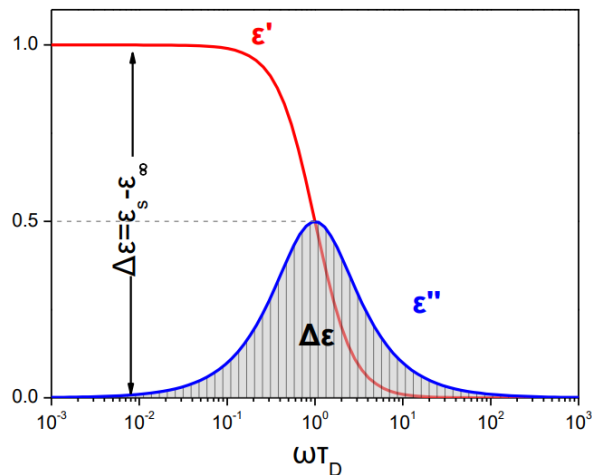
όπου η σταθερά αναλογίας μας επιτρέπει να εισάγουμε έναν χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης τ_D , που είναι ουσιαστικά ο χρόνος που απαιτείται ώστε να μειωθεί η πόλωση του διηλεκτρικού στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας, έπειτα από την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Το αρνητικό πρόσημο υποδεικνύει τη συνεχή ελάττωση της επαγόμενης πόλωσης. Έπειτα από θεωρητικούς υπολογισμούς και ενώ ισχύουν οι παραπάνω παραδοχές, προκύπτει ότι η διηλεκτρική σταθερά έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \quad (3.22)$$

Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye [4]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \quad (3.23)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau_D^2} \omega\tau_D. \quad (3.24)$$



Εικόνα 3.3: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, για ένα μηχανισμό Debye.

Παραπάνω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ε' και ε'' συναρτήσει του λογαρίθμου της γωνιακής συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή της διηλεκτρικής αποκατάστασης ενός διπολικού μηχανισμού.

Για έναν μηχανισμό Debye παρατηρούμε τα εξής [4][10]:

- Στην περιοχή των συχνοτήτων, ο μηχανισμός Debye παρουσιάζει την πιο στενή κατανομή χρόνων χαλάρωσης, η οποία είναι συμμετρική γύρω από την τιμή $f_{max} = 1/\tau_{max} = 1/\tau_D$ και παρουσιάζει FWHM ίσο με 1.14 δεκάδες.
- Η συχνότητα στην οποία οι απώλειες είναι μέγιστες συμπίπτει με τη συχνότητα στην οποία η αποθήκευση είναι ίση με τις απώλειες.
- Η τιμή των διηλεκτρικών απωλειών γίνεται μέγιστη στη συχνότητα $\omega_{max} = 1/\tau_D$, όπου:

$$\varepsilon''(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}, \quad (3.25)$$

$$\varepsilon'(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}. \quad (3.26)$$

Οπότε, από την τιμή του μεγίστου μπορούμε κάθε φορά να υπολογίζουμε το χρόνο αποκατάστασης κάθε μηχανισμού.

Το σκαλοπάτι στη μεταβολή του ε' οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της ω_{max} , τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε μεγαλύτερες της ω_{max} δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση.

Στην πραγματικότητα δεν ακολουθούν όλα τα υλικά τις εξισώσεις Debye, παρά μόνο για μικρά μόρια και για $T \gg T_g$ (ή $T \gg T^*$ της θεωρίας Mode-Coupling). Αυτό συμβαίνει διότι συνήθως δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης. Τα περισσότερα υγρά και στερεά, όπως τα πολυμερή, έχουν πιο πολύπλοκες διαδικασίες πόλωσης και αποπόλωσης. Σε αυτή την περίπτωση, οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες, ενώ οι κορυφές της ε'' πιο πλατιές [10]. Μερικοί τέτοιοι, πιο εξελιγμένοι, μηχανισμοί αποκατάστασης φαίνονται παρακάτω:

Debye	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau}$
Kohlrausch-Williams-Watts	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [1 - \exp[-(t/\tau)^\beta]]$
Cole-Cole	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^a}$
Cole-Davidson	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\gamma}$
Havriliak-Negami	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^a]^\gamma}$

Εικόνα 3.4: Περιγραφή της διηλεκτρικής συνάρτησης για διάφορους μηχανισμούς αποκατάστασης. [4]

3.5.2 Μοντέλο αποκατάστασης Havriliak-Negami

Η σχέση χαλάρωσης Havriliak-Negami αποτελεί μία γενίκευση των μοντέλων Debye, Cole-Cole και Davidson-Cole, αφού για $\gamma=1$ προκύπτει η εξίσωση Cole-Cole, για $a=0$ η εξίσωση Cole-Davidson, για $(a=0, \gamma=1)$, η Debye. Οι παράμετροι a και γ καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye.

Οι σχέσεις που ισχύουν για το μοντέλο αποκατάστασης Havriliak-Negami είναι οι εξής:

- Διηλεκτρική συνάρτηση:
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^a]^\gamma} \quad (3.27)$$

- Χρόνος μέγιστων απωλειών (τ_{max}):
$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)})}{\sin(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)})} \right]^{1/a} \quad (3.28)$$

- Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon'_{HN} = \frac{\Delta\varepsilon \cos \theta}{\left[1+2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)+(\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{1/2}} \quad (3.29)$$

- Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon''_{HN} = \frac{\Delta\varepsilon \sin \theta}{\left[1+2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)+(\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{1/2}} \quad (3.30)$$

- Παράγωγος του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{der} &= -\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{d\varepsilon'}{d \ln \omega} \Rightarrow \\ \varepsilon''_{der} &= -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta\varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha \left[\cos\left(\theta-\frac{\alpha\pi}{2}\right)+\cos(\theta)(\omega\tau)^\alpha\right]}{\left[1+2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)+(\omega\tau)^{2\alpha}\right]^{(1+\gamma)/2}}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

όπου $\omega = 2\pi f$.

Η παράγωγος αυτή χρησιμοποιείται αντί του φανταστικού μέρους ε'' σε φάσματα υψηλών θερμοκρασιών, όταν κάποιοι αργοί μηχανισμοί επικαλύπτονται από την ιοντική αγωγιμότητα.

Στις παραπάνω σχέσεις, $\Delta\varepsilon$ είναι η διηλεκτρική ισχύς του υπό εξέταση μηχανισμού, τ_{HN} είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της συνάρτησης, ενώ οι παράμετροι α και γ έχουν εύρος τιμών $0 \leq \alpha \leq 1$ και $0 \leq \gamma \leq 1$ και τέλος

$$\theta = \gamma \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1+(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right]. \quad (3.32)$$

3.5.3 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Μια σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το χρόνο αποκατάστασης των διπόλων είναι η θερμοκρασία. Για την ακρίβεια, με την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων μειώνεται. Αυτό συμβαίνει διότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας αυξάνεται ταυτόχρονα και η κινητική ενέργεια των διπόλων. Τα δίπολα κινούνται ταχύτερα, ο προσανατολισμός τους με το ηλεκτρικό πεδίο γίνεται πιο γρήγορα και έτσι ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται πιο σύντομος.

Οι πιο συνήθεις μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης συναρτήσεως της θερμοκρασίας περιγράφονται από τις παρακάτω εκφράσεις [9][10]:

- ❖ Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (3.33)$$

όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, k η σταθερά Boltzmann και τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_a και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας.

Δηλαδή, η εξίσωση Arrhenius υποδηλώνει ότι τα δίπολα για να κινηθούν πρέπει να ξεπεράσουν την ενέργεια E_a , ενώ η κίνηση τους δεν είναι συνεργασιακή, δηλαδή αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο και όχι μεταξύ τους.

❖ Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH):

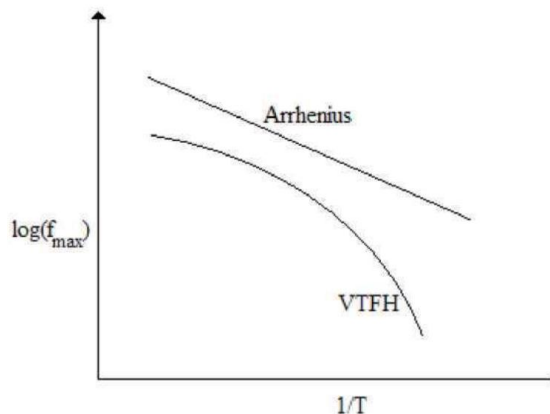
$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{B}{T-T_0}}, \quad (3.34)$$

όπου B μια φαινομενολογική παράμετρος και T_0 η θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται άπειρος. Και οι δύο παράμετροι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, όπως και ο τ_0 .

Η εξίσωση VTFH περιγράφει μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει κατά την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά.

Ένας τρόπος παρουσίασης πειραματικών αποτελεσμάτων, για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, είναι το διάγραμμα Arrhenius. Σ' αυτό ο οριζόντιος άξονας περιέχει μια κλίμακα αντίστροφη της θερμοκρασίας, $1/T$, και στον κάθετο άξονα τον λογάριθμο της συχνότητας μεγιστοποίησης του μηχανισμού χαλάρωσης $\log(f_{\max})$. Η συχνότητα f_{\max} είναι η αντίστροφη του χρόνου χαλάρωσης, δηλαδή, $f_{\max} = \frac{1}{2\pi\tau}$.

Οι δύο συναρτήσεις έχουν τη μορφή του ακολούθου σχήματος:



Εικόνα 3.5: Διάγραμμα Arrhenius.

Κατασκευάζοντας κανείς ένα τέτοιο διάγραμμα, μπορεί να χαρακτηρίσει την κίνηση των διπόλων ως συνεργασιακή ή μη συνεργασιακή βασισμένος στη μορφή της καμπύλης: ο μη συνεργασιακός (Arrhenius) είναι ευθεία γραμμή, ενώ ο συνεργασιακός μηχανισμός (VTFH) είναι καμπύλη.

3.6 Μηχανισμοί αποκατάστασης

Ένα πολυμερές που υποβάλλεται σε εξωτερικές διεγέρσεις, επιτυγχάνει να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας μέσω μοριακών κινήσεων. Για την περιγραφή αυτής της διαδικασίας χρειαζόμαστε τη συνάρτηση αποκατάστασης $f(t)$, η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση και συνεισφορά όλων των μοριακών κινήσεων που συνυπάρχουν, καθώς και από τους αντίστοιχους χρόνους αποκατάστασης [10].

3.6.1 Μηχανισμός-α

Στα πολυμερή υλικά η κύρια διαδικασία που προσπαθούμε να μελετήσουμε και να ερμηνεύσουμε είναι η υαλώδης μετάβαση. Δηλαδή, μας ενδιαφέρει να γνωρίζουμε με ποιες μοριακές κινήσεις σχετίζεται, καθώς επίσης και σε ποιες κινήσεις αντιστοιχεί ο χρόνος αποκατάστασης τ .

Ο μηχανισμός ηρέμησης της δομής ενός άμορφου συστήματος ονομάζεται *μηχανισμός-α* ή *κύριος μηχανισμός*. Οι μοριακές κινήσεις που αντιστοιχούν στην υαλώδη μετάβαση είναι συνεργασιακές κινήσεις, κατά τις οποίες ένα πλήθος μορίων ή τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας κινείται ταυτόχρονα και το «πάγωμα» αυτών καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος στην κατάσταση υάλου. Η χωρική κλίμακα των κινήσεων αυτών είναι της τάξης του ενός έως μερικών νανομέτρων. Ο α -μηχανισμός εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g . Στο διάγραμμα χρόνων ηρέμησης, ο α -μηχανισμός δεν ακολουθεί μία ευθεία γραμμή (εξάρτηση Arrhenius), αλλά παρουσιάζει μία πιο ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, σύμφωνα με τη συνάρτηση VFTH.

3.6.2 Δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης

Εκτός του κύριου μηχανισμού- α , υπάρχουν και δευτερεύοντες μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης, οι οποίοι προκαλούνται από τις τοπικές κινήσεις μικρής κλίμακας (2-5 Å) των πολυμερικών αλυσίδων, όπως περιστροφές των πλευρικών ομάδων και κινήσεις τμημάτων της κύριας αλυσίδας.

Οι δευτερεύοντες αυτοί μηχανισμοί εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Οι χρόνοι αποκατάστασης που σχετίζονται με τις μεταβολές των δίπολων μεταξύ γειτονικών καταστάσεων περιγράφονται από τον νόμο Arrhenius, όπου η ενέργεια παρουσιάζει ελάχιστο καθώς και οι τοπικές κινήσεις πραγματοποιούνται σε περιβάλλον που μεταβάλλεται πιο αργά.

Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης (β , γ , δ), στο πεδίο των συχνοτήτων καταγράφονται ως συμμετρικές κορυφές μεγάλου εύρους. Το εύρος αυτό περιγράφεται μέσω της ύπαρξης κατανομών, τόσο στην ενέργεια ενεργοποίησης όσο και στον προεκθετικό παράγοντα της εξίσωσης Arrhenius. Το εύρος ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και γενικώς, για τα περισσότερα άμορφα πολυμερή με δίπολα στενά συνδεδεμένα με την κύρια αλυσίδα, όσον αφορά το διηλεκτρικό μέτρο, ισχύει $\Delta\epsilon_\beta \ll \Delta\epsilon_\alpha$. Το $\Delta\epsilon_\beta$ γενικώς αυξάνει με τη θερμοκρασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

Όπως έχει αναφερθεί το πολυπροπυλένιο αποτελεί ένα πολυμερές με καλές φυσικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες και για τον λόγο αυτόν το συναντάμε σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Παρ' όλα αυτά όμως, λόγω της δομής του, που αποτελείται από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα. Το πολυπροπυλένιο αποτελεί ένα ιδιαίτερα εύφλεκτο υλικό και καθίσταται έτσι υπεύθυνο για την έναρξη, αλλά και την εξάπλωση πυρκαγιών. Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού γίνεται με την προσθήκη των λεγόμενων *επιβραδυντών καύσης* (Flame Retardants, FRs) στο πολυπροπυλένιο. Σκοπός των FRs είναι το υλικό να γίνεται λιγότερο εύφλεκτο, καθώς επίσης και να περιορίζεται η διάδοση της φλόγας με ταυτόχρονη ελάττωση της παραγωγής καπνού και τοξικών αερίων. Στη συνέχεια παρουσιάζονται συνοπτικά οι μηχανισμοί με τους οποίους αυτοί λειτουργούν.

4.1 Μηχανισμός καύσης των πολυμερών

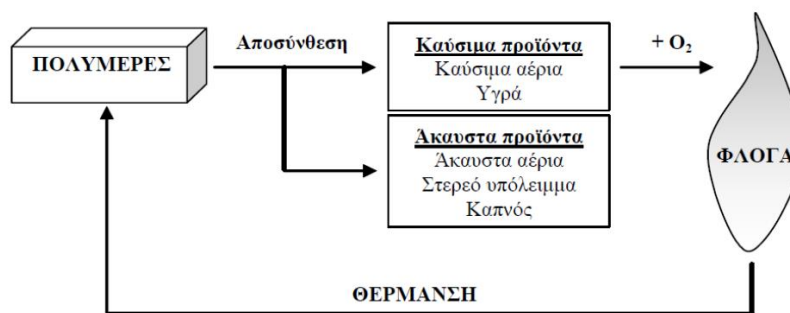
Η καύση των πολυμερών ξεκινάει όταν αυτά εκτεθούν σε έντονη θερμότητα. Τότε γίνεται σχάση των δεσμών του μακρομορίου και το πολυμερές αποσυντίθεται προς το σχηματισμό καύσιμων και άκαυστων αερίων, υγρών, αιωρούμενων σωματιδίων (αιθάλη) και ενός στερεού ανθρακούχου υπολείμματος (απανθράκωμα). Τα καύσιμα αέρια (όπως και τα υγρά μετά από την εξάτμισή τους) αναμειγνύονται με το οξυγόνο, O₂, του αέρα, δημιουργώντας ένα εύφλεκτο μείγμα.

Η ανάφλεξη του αερίου αυτού μείγματος μπορεί να προκληθεί με δύο τρόπους [11]:

- Με *αυτανάφλεξη*: γίνεται αυθόρμητα όταν η θερμοκρασία είναι τόσο υψηλή που ξεπερνά την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης της καύσης. Τότε απελευθερώνεται θερμότητα και το μείγμα αυταναφλέγεται.
- Από *εξωτερική πηγή θερμότητας* (π.χ. σπινθήρα, φλόγα): η ανάφλεξη γίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (σημείο ανάφλεξης).

Ακολουθεί το στάδιο της καύσης, κατά το οποίο απελευθερώνεται θερμότητα, μέρος της οποίας προκαλεί την περαιτέρω αποικοδόμηση του υποστρώματος. Αν η θερμότητα αυτή είναι αρκετή για την παραγωγή ικανοποιητικής ποσότητας εύφλεκτων αερίων, γίνεται εφικτή η εξακολούθηση της καύσης χωρίς τη συμβολή της εξωτερικής πηγής. Με αυτό τον τρόπο, η φλόγα, ξεκινώντας από την επιφάνεια του υλικού, όπου υπάρχει άφθονο οξυγόνο, εισβάλλει βαθμιαία στο εσωτερικό του, επιφέροντας τελικά την πλήρη απανθράκωσή του. Για να αναπτυχθεί, λοιπόν, μία αυτοσυντηρούμενη φωτιά, θα πρέπει να ικανοποιείται το λεγόμενο «τρίγωνο της καύσης», το οποίο απαιτεί τη συνεισφορά τριών στοιχείων [11]:

1. *Καύσιμο*: εύφλεκτα πτητικά συστατικά, που προέρχονται από τη θερμική αποικοδόμηση ενός πλούσιου σε άνθρακα υποστρώματος.
2. *Θερμότητα*: προσφερόμενη από μια εξωτερική πηγή ή από την εξώθερμη οξειδωτική αποικοδόμηση του καυσίμου.
3. *Οξυγόνο*: συνήθως από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

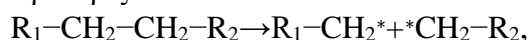


Εικόνα 4.1: Η πορεία της καύσης των πολυμερών

Σε υψηλές θερμοκρασίες και συνθήκες απουσίας οξυγόνου, O_2 , το πολυμερές υποβάλλεται στη διαδικασία της *πυρόλυσης*, κατά την οποία λαμβάνει χώρα αποπολυμερισμός του υλικού [11][12]. Δεδομένου ότι σε συνθήκες πυρκαγιάς οι θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα υψηλές, άνω των $400^\circ C$, η πυρόλυση πραγματοποιείται πολύ ταχύτερα απ' ό τι η διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού. Μάλιστα, επικρατεί η άποψη ότι η υποβάθμιση του πολυμερούς οφείλεται αποκλειστικά στην επίδραση της θερμότητας. Το φαινόμενο αυτό διευκολύνεται από την παρουσία ατόμων οξυγόνου στην αλυσίδα, υπολειμμάτων καταλύτη ή υπολειμμάτων παλαιότερης οξείδωσης, καθώς και από χημικούς παράγοντες, όπως οι ασθενείς δεσμοί της αλυσίδας.

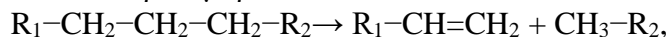
Στην περίπτωση της πυρόλυσης, σχάση ενός μακρομορίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους:

- Με σχηματισμό ελεύθερων ριζών:



διαδικασία η οποία μετά την έναρξη της εξελίσσεται αλυσιδωτά και μπορεί να συμβεί σε συνθήκες οξείδωσης ή όχι.

- Με σχηματισμό δύο σταθερών μορίων:



ένα εκ των οποίων εμφανίζει ένα ακόρεστο δεσμό λόγω μετανάστευσης ενός ατόμου υδρογόνου.

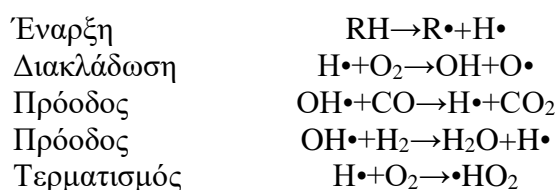
Ένα πολυμερές, σε μικρή έκθεσή του στη θερμότητα, μπορεί να αρχίσει να λιώνει πριν να ξεκινήσει η αποικοδόμησή του. Αρχίζει να λιώνει, δηλαδή, πριν την ανάφλεξή του με αποτέλεσμα να στάζει απομακρύνοντας τη φλόγα από την επιφάνειά του. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα πλεονεκτικό για την επιβράδυνση της καύσης του χωρίς τον σχηματισμό υπολείμματος απανθρακώματος. Από την άλλη πλευρά, σε μεγάλη έκθεση στη θερμότητα, η ανάφλεξη του πολυμερούς μπορεί να συμβεί πριν αυτό να αρχίσει να λιώνει. Η επιφάνεια του δεν προλαβαίνει να θερμανθεί μέχρι ένα συγκεκριμένο βάθος ώστε να ρεύσει το λιωμένο υλικό και έτσι η ανάφλεξη είναι πιο εύκολη.

Καταλήγοντας, έχουμε πως το σβήσιμο της φωτιάς στο πολυμερές εξαρτάται από τον μηχανισμό με τον οποίο γίνεται η θερμική αποικοδόμησή του. Η ανάφλεξή του σχετίζεται κυρίως με την θερμοκρασία της αποικοδόμησης, ενώ η σταθερότητα της καύσης εξαρτάται από την τάση του υλικού να σχηματίζει *απανθράκωμα* (αποτελεί φυσικό εμπόδιο στη ροή θερμότητας από τη φλόγα στην επιφάνεια του πολυμερούς, καθώς και εμπόδιο στη διάχυση αερίου στη φλόγα).

4.1.1 Μηχανισμός καύσης αέριας φάσης

Κατά την πυρόλυση παράγονται ενώσεις, οι οποίες αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και παράγουν δεσμούς H_2-O_2 , που διαδίδουν την καύση με αντιδράσεις διακλάδωσης. Συγκεκριμένα, σε υψηλή θερμοκρασία και περιβάλλον πλούσιο σε οξυγόνο μπορεί να προκληθεί η ανάπτυξη διακλαδώσεων ή διασταυρώσεων μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, μέσω αντιδράσεων συνδυασμού των ριζών, αν και η σχάση των δεσμών είναι αυτή που συνήθως επικρατεί. Από το «ψαλίδισμα» αυτό των πολυμερικών αλυσίδων προκύπτουν δραστικές ρίζες υδρογόνου ($H\bullet$), οι οποίες αντιδρούν με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο ($H\bullet+O_2\rightarrow OH+O\bullet$), δημιουργώντας ρίζες υδροξυλίου ($OH\bullet$). Η παραγωγή των δραστικών αυτών ριζών είναι μεγάλης σημασίας για την αυτοσυντήρηση της καύσης, καθώς η αντίδραση τους με μονοξείδιο του άνθρακα ($OH\bullet+CO\rightarrow H\bullet+CO_2$) είναι έντονα εξώθερμη. Προκειμένου, λοιπόν, να περιοριστεί ή/και να σταματήσει η καύση είναι απαραίτητο να περιοριστεί η διακλάδωση αλυσίδων των παραπάνω αντιδράσεων [12].

Παρακάτω, αναλύεται ο γενικός μηχανισμός σχηματισμού των δραστικών ριζών κατά τη θερμο-οξειδωτική υποβάθμιση των πολυμερών.



Τέτοιες οξειδωτικές αντιδράσεις συμβαίνουν στην αέρια φάση, κοντά στην επιφάνεια του υλικού, μεταξύ των αερίων της αποσύνθεσης και του οξυγόνου, παράγοντας ελεύθερες ρίζες οι οποίες αναφλέγονται.

Στον μηχανισμό καύσης αέριας φάσης, με την αύξηση του επιβραδυντή καύσης μειώνεται η θερμότητα που απελευθερώνεται. Έτσι η θερμότητα που επιστρέφει στην επιφάνεια του πολυμερούς είναι μικρότερη με αποτέλεσμα η πυρόλυση να επιβραδύνεται ή να τερματίζεται. Τα επιβραδυντικά καύσης που χρησιμοποιούνται στην αέρια φάση είναι συνήθως αλογόνα, τα οποία είναι πτητικά και φτάνουν στη φλόγα σε αέρια μορφή.

4.1.2 Μηχανισμός καύσης συμπακνωμένης (στερεάς) φάσης

Στον μηχανισμό καύσης συμπακνωμένης φάσης η επιβράδυνση της καύσης γίνεται με δημιουργία απανθράκωματος, ενώ εδώ χρησιμοποιούνται επιβραδυντικά που περιέχουν φώσφορο. Το απανθράκωμα μπορεί να δημιουργηθεί με τρεις τρόπους: (1) με χημική αντίδραση μεταξύ του επιβραδυντή και του πολυμερούς, (2) με φυσική κατακράτηση του πολυμερούς στη συμπακνωμένη φάση και (3) με κατάλυση και οξειδωτική αφυδρανογόνοση. Το επιβραδυντικό φλόγας μετατρέπεται με θερμική αποσύνθεση σε φωσφορικό οξύ. Αυτό, στη συμπακνωμένη φάση, εξάγει νερό από το υπόστρωμα πυρόλυσης, προκαλώντας έτσι την απανθράκωση. Τα μη πτητικά φωσφορικά οξέα που σχηματίζονται αναστέλλουν τις αντιδράσεις πυρόλυσης, παρέχοντας στο στρώμα άνθρακα μια υαλώδη επικάλυψη. Αυτό το προστατευτικό στρώμα άνθρακα είναι ανθεκτικό ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες, προστατεύοντας το στρώμα πολυμερούς κάτω από το οξυγόνο και την ακτινοβολούμενη θερμότητα. Η έντονη απανθράκωση προάγεται από ενώσεις όπως η φωσφίνη, που έχουν σχηματιστεί επιπλέον του

φωσφορικού οξέος στη ζώνη πυρόλυσης. Οι φωσφίνες μειώνουν το σχηματισμό CO και CO₂ προς όφελος του άνθρακα [12].

4.2 Μηχανισμοί επιβράδυνσης καύσης των πολυμερών

Οι επιβραδυντές καύσης χρησιμοποιούνται ως πρόσθετες ουσίες στα πολυμερή, ώστε να παρεμποδίσουν την ανάφλεξη αυτών αλλά και τη διάδοση της φλόγας σε αυτά. Σκοπός λοιπόν των επιβραδυντών καύσης είναι να μειώσουν την θερμότητα που παρέχεται στο πολυμερές κάτω από το κρίσιμο σημείο για την σταθερότητα της φλόγας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μειώνοντας τον ρυθμό των χημικών ή φυσικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα ή περισσότερα από τα στάδια της καύσης. Τον αποκλεισμό, δηλαδή, των τριών απαραίτητων συστατικών της φωτιάς (καύσιμο, θερμότητα, οξυγόνο).



Εικόνα 4.2: Μέθοδοι επιβράδυνσης της καύσης των πολυμερών

Οι επιβραδυντές καύσης με βάση τη διαδικασία ενσωμάτωσής τους μπορούν να διακριθούν σε [11]:

- *δραστικού τύπου* (reactive type): εισάγονται στην πολυμερική αλυσίδα κατά τη σύνθεση των πολυμερών ή σε επόμενη φάση μέσω χημικής αντίδρασης.
- *προσθετικού τύπου* (additive type): αναμειγνύονται με τα πολυμερή και δεν αντιδρούν με αυτά παρά μόνο ενδεχομένως στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά την έναρξη πυρκαγιάς (συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες).

Επιπλέον, αναλόγως τη φύσης τους, οι επιβραδυντές καύσης μπορούν να παρεμποδίζουν την καύση των πολυμερών είτε με φυσικές είτε/και με χημικές δράσεις.

Οι *φυσικές δράσεις* είναι οι ακόλουθες [11]:

1. *Δημιουργία προστατευτικής επικάλυψης*: το υλικό μονώνεται ενάντια στη θερμότητα, ενώ επίσης παρεμποδίζεται η διάδοση του οξυγόνου και αερίων που παράγονται κατά την αποδόμηση του πολυμερούς.
2. *Έκλυση άκαυστων αερίων*: γίνεται αραίωση του μείγματος οξυγόνου/καυσίμων αερίων, μειώνοντας την πιθανότητα ανάφλεξης.
3. *Προώθηση ενδόθερμων αντιδράσεων*: απορροφάται θερμότητα κατά τη διάσπαση του επιβραδυντή καύσης και έτσι επιτυγχάνεται ψύξη του πολυμερούς.

Και οι *χημικοί τρόποι δράσης* είναι [11]:

1. *Παρεμπόδιση των οξειδωτικών δράσεων στην αέρια φάση*: δεσμεύονται οι ελεύθερες ρίζες, με συνέπεια την ελάττωση της θερμοκρασίας του συστήματος και τον περιορισμό της αποδόμησης του πολυμερούς.

2. *Επιτάχυνση της αποσύνθεσης του πολυμερούς*: μειώνεται το ιξώδες του τήγματος και ενισχύεται η ικανότητά του να «στάζει» κατά την καύση, άρα η διαφυγή του πολυμερούς (καυσίμου) από το μέτωπο της φλόγας καθίσταται ευκολότερη.
3. *Κατεύθυνση των αντιδράσεων αποδόμησης του πολυμερούς προς τη δημιουργία ανθρακούχου υπολείμματος εις βάρος των καυσίμων αερίων*: σχηματίζεται επίστρωση που προφυλάσσει το υποκείμενο υλικό από τη θερμότητα και το οξυγόνο, δυσκολεύοντας ταυτόχρονα την έξοδο των αερίων αποσύνθεσης.

4.3 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης (Flame Retardants, FRs)

Συμβατικοί FRs είναι οι *αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης* (Halogen FRs, HFRs), κυρίως βρωμιούχες ενώσεις (Brominated FRs, BFRs), οι οποίοι δρουν στην αέρια φάση και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρουσιάζουν όμως σημαντικά μειονεκτήματα, καθώς προκαλούν διάβρωση του μηχανολογικού εξοπλισμού κατά την επεξεργασία πολυμερών, παράγουν τοξικά και πιθανώς καρκινογόνα αέρια κατά την καύση, ενώ η απόρριψή τους προκαλεί ρύπανση του εδάφους και των υδάτων. Εξαιτίας αυτού, κρίθηκε αναγκαία η εύρεση νέων πρόσθετων επιβραδυντών καύσης, με γνώμονα τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και την προστασία του περιβάλλοντος.

Ως προς τα *μη-αλογονούχα* συστήματα επιβράδυνσης καύσης, κυρίαρχο ρόλο παίζουν τα υδροξείδια μετάλλων, τα οποία απορροφούν θερμότητα κατά την καύση και διασπώνται απελευθερώνοντας σημαντική ποσότητα νερού ψύχοντας το καιγόμενο υλικό. Άλλες υποσχόμενες λύσεις για την επίτευξη πυρανθεκτικότητας σε πολυμερή περιλαμβάνουν επιβραδυντές καύσης με βάση το άζωτο (Nitrogen-based FRs, NFRs), παρουσιάζοντας συνέργεια με φωσφορούχες ενώσεις. Καθώς και επιβραδυντές καύσης με βάση τον φώσφορο (Phosphorous-containing FRs, PFRs), οι οποίοι είναι επίσης φιλικόι προς το περιβάλλον. Τυπικές ενώσεις φωσφόρου που χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές καύσης είναι ο κόκκινος φώσφορος, ορυκτές ή οργανικές φωσφορικές ενώσεις και φωσφορικά άλατα με κυρίαρχο το πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP). Γενικά, τα πιο κλασσικά συστήματα επιβραδυντών καύσης βασίζονται κυρίως σε αλογόνα, φώσφορο, πυρίτιο, άζωτο ή ανόργανα πρόσθετα (ένυδρα μέταλλα και νανοσύνθετα) που χρησιμοποιούνται μόνα τους ή με συνεργιστικές ενώσεις.

Τα πρόσθετα αυτά είναι φιλικά προς το περιβάλλον, ωστόσο χρειάζεται να εφαρμοστούν σε ποσοστά άνω του 50% προκειμένου να δράσουν αποτελεσματικά ως μοναδικοί FRs στην πολυμερική μήτρα. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση του κόστους της διεργασίας, καθώς και την σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών, φυσικών και ρεολογικών ιδιοτήτων του υλικού, ενώ δυσχεραίνεται η επεξεργασιμότητά του, ειδικά στην περίπτωση των πολυολεφινών. Συνεπώς, παρά την απαγόρευση της χρήσης τους, οι αλογονούχες ενώσεις ακόμη και σήμερα καταλαμβάνουν παγκοσμίως σημαντικό μερίδιο της αγοράς, γεγονός που οφείλεται στην αποδοτικότητα τους [13].

Οι επιβραδυντές καύσης δρουν κυρίως με δύο μηχανισμούς. Ο πρώτος μηχανισμός αναφέρεται στην στερεή φάση, όπου εξετάζεται η υποπερίπτωση των *διογκούμενων συστημάτων* (Intumescent FRs, IFRs) και ο σχηματισμός απανθρακώματος. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι αυτός της αέριας φάσης ή/και ο συνδυασμός των δύο. Ανάλογα με τον μηχανισμό αλλά και το είδος του επιβραδυντή καύσης, η συγκέντρωση που απαιτείται για να έχει ικανοποιητικά αποτελέσματα διαφέρει σημαντικά. Οι επιβραδυντές καύσης που

λειτουργούν με μηχανισμό διόγκωσης χρειάζονται μεγαλύτερη αναλογία με το πολυμερές, γύρω στο 20-30%, ενώ αυτά με την αέρια φάση 5-10% [14].

4.3.1 Συστήματα Στερεής Φάσης

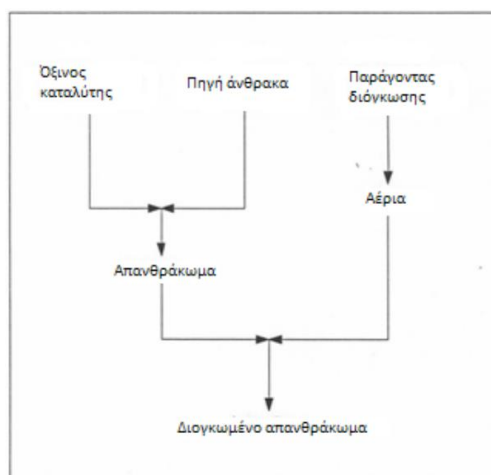
4.3.1.1 Διογκούμενα Συστήματα Επιβράδυνσης Καύσης (IFRs)

Τα διογκούμενα συστήματα επιβράδυνσης καύσης, IFRs, αποτελούνται από μη-αλογονούχες ενώσεις και άρα έχουν χαμηλή τοξικότητα, απουσία διοξινών και χαμηλή πυκνότητα καπνού σε περίπτωση πυρκαγιάς. Κατά τη θέρμανσή τους πέρα από μία κρίσιμη θερμοκρασία, τα IFRs υπόκεινται σε θερμική αποικοδόμηση, σχηματίζοντας ένα θερμικά σταθερό, σε μορφή αφρού, υπόλειμμα. Όταν οι ουσίες αυτές προστεθούν σε πολυμερικό υλικό, το οποίο στη συνέχεια καίγεται, το διογκούμενο απανθράκωμα που θα δημιουργηθεί συσσωρεύεται στην επιφάνεια, προσφέροντας μόνωση στο υποκείμενο υλικό και προστατεύοντάς το από τη φλόγα.

Συγκεκριμένα, το απανθράκωμα δρα ως ένα φυσικό εμπόδιο στη θερμότητα και τη μεταφορά μάζας, μεταξύ της φλόγας και του υλικού που καίγεται. Λόγω της μικρότερης παροχής θερμότητας από τη φλόγα, η θερμοκρασία του πολυμερούς ελαττώνεται, με αποτέλεσμα η διεργασία της πυρόλυσής του να περιορίζεται. Αυτό σημαίνει πως η παραγωγή των καύσιμων πτητικών προϊόντων που τροφοδοτούν τη φλόγα μειώνεται. Η διάχυση του οξυγόνου προς την επιφάνεια του πολυμερούς που καίγεται παρεμποδίζεται, επίσης. Αυτή η σειρά γεγονότων μπορεί να οδηγήσει σε διακοπή της αυτοσυντηρούμενης καύσης, λόγω του ότι ελαττώνονται τα προϊόντα, που τροφοδοτούν τη φλόγα. Επιπλέον, το διογκωμένο απανθράκωμα στην επιφάνεια του υλικού εμποδίζει τη διαρροή των καιόμενων υγρών που παράγονται από την καύση του, αποφεύγοντας, έτσι, τον κίνδυνο εξάπλωσης της φωτιάς [11].

Τα διογκούμενα συστήματα αποτελούνται από ενώσεις ικανές να προσφέρουν απανθρακωμένο υπόλειμμα και ενώσεις με σκοπό τη διόγκωση του, ώστε να αποκτήσει μορφή αφρού. Έτσι, λοιπόν, τα IFR αποτελούνται από τα εξής τρία συστατικά [14]:

1. *όξινος καταλύτης*: ένα ανόργανο οξύ, είτε ελεύθερο, είτε σχηματιζόμενο κατά την θέρμανση με κατάλληλη ένωση. Αποτελεί παράγοντα αφυδάτωσης που προάγει την απανθράκωση. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να είναι οξέα (φωσφορικό, θειικό, βορικό), άλατα αμμωνίου (φωσφορικά, πολυφωσφορικά, θειικά), αμίνη, φωσφορικό αμίδιο (ουρία, γουανιλουρία, μελαμίνη), οργανοφωσφορικές ενώσεις (φωσφορικό τρικρεσύλιο, φωσφορικός αλκυλεστεράς) και πολλά άλλα.
2. *παράγοντας απανθράκωσης ή πηγή άνθρακα*: μία ένωση υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και υδροξύλια, ικανή να παρέχει το προϊόν της απανθράκωσης. Ενώσεις με την ικανότητα αυτή είναι το άμυλο, δεξτρίνη, σορβιτόλη, πενταερυθριτόλη, ρητίνες φαινόλης, ρητίνες φορμαλδεΰδης και άλλες.
3. *παράγοντας διόγκωσης*: μία ένωση που περιέχει άζωτο, τυπικά μία αμίνη ή ένα αμίδιο, που απελευθερώνει άκαυστα αέρια για την εμφύσηση του απανθρακώματος σε αφρώδη δομή. Κάποια παραδείγματα είναι η ουρία, ρητίνες ουρεαφορμαλδεΰδης, μελαμίνη, πολυαμίδια, δικυανδιαμίδιο και άλλα.

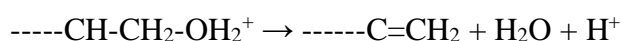
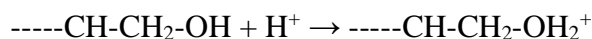


Εικόνα 4.3: Σχηματική απεικόνιση της δράσης ενός IFR συστήματος

Πιο αναλυτικά, ο μηχανισμός δράσης των IFRs λειτουργεί ως εξής [11]:

Ο όξινος καταλύτης, με τη βοήθεια της θερμότητας, ευνοεί την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα και δημιουργεί το στρώμα απανθρακώματος. Κατά τη θέρμανση και τη θερμική αποικοδόμηση του παράγοντα διόγκωσης, απελευθερώνονται αδρανή πτητικά αέρια, τα οποία προκαλούν τη διόγκωση του απανθρακώματος, στην οποία μπορεί να συμμετέχει και η θερμική αφυδάτωση και αποικοδόμηση της πηγής άνθρακα. Έχει επίσης, προταθεί ότι η αζωτούχος ένωση μπορεί να καταλύσει την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα. Τελικά, το μη-εύφλεκτο και πορώδες σχηματιζόμενο απανθράκωμα προσφέρει θωράκιση και μόνωση για το υποκείμενο υλικό από τη φλόγα, το οξυγόνο και τη μεταφορά θερμότητας. Συνεπώς, είναι αποτελεσματική η προστασία του πολυμερούς.

Ο χημικός μηχανισμός της παραγωγής του απανθρακώματος παρουσιάζεται στις παρακάτω αντιδράσεις:



Οι αντιδράσεις αυτές αναπαριστούν την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα με τη βοήθεια του όξινου καταλύτη. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή των -----C=CH₂ στις άκρες της αλυσίδας του, τα οποία συμπυκνώνονται για να σχηματίσουν το πλούσιο σε άνθρακα υπόλειμμα απανθρακώματος.

Πρέπει να σημειωθεί ότι τυχαία επιλογή ένωσης από καθεμία από τις τρεις κατηγορίες συστατικών των IFR, δεν εξασφαλίζει διόγκωση του μείγματος και υπό την επίδραση φλόγας. Οι συντελεστές που ελέγχουν και επηρεάζουν τις χημικές αντιδράσεις που καταλήγουν σε απανθράκωση μπορεί να είναι χημικοί, φυσικοί, θερμικοί ή μορφολογικοί. Μερικοί από αυτούς είναι η χημική δομή και η μορφολογία που έχει το εν λόγω πολυμερές, η θερμοκρασία αποσύνθεσης των πολυμερών και των επιβραδυντών καύσης, η αλληλεπίδραση με άλλα πρόσθετα, συνεργιστικά και πληρωτικά και οι συνθήκες της αντίδρασης, όπως η περιεκτικότητα σε νερό-υγρασία, η διαθεσιμότητα σε οξυγόνο και το pH. Επιπλέον σημαντικό ρόλο παίζει και η διασπορά των προσθέτων, η αντιδραστικότητα του επιβραδυντή καύσης και η κατάσταση οξείδωσης του κύριου στοιχείου στον επιβραδυντή. Επιπλέον συνθήκες που θα πρέπει να πληρούνται είναι οι εξής [11][14]:

- Το ανόργανο οξύ θα πρέπει να είναι διαθέσιμο για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από εκείνη στην οποία προκύπτει η θερμική αποικοδόμηση ή η εξάτμισή της.
- Τα πτητικά αέρια του παράγοντα διόγκωσης, θα πρέπει να προκύπτουν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτές στις οποίες προκύπτει η απανθράκωση της πηγής άνθρακα, αλλά χαμηλότερες από τη θερμοκρασία στην οποία στερεοποιείται το τήγμα του απανθρακώματος, ώστε να λάβει χώρα η διόγκωση.
- Η κατανομή μεγέθους των κελιών του απανθρακώματος είναι επίσης μεγάλης σημασίας, καθώς επηρεάζει την ικανότητα μόνωσης που αυτό παρέχει.
- Όσον αφορά στην ενσωμάτωση του διογκούμενου συστήματος στο πολυμερές, το IFR θα πρέπει να είναι ανθεκτικό στις θερμοκρασίες επεξεργασίας και μορφοποίησης του πλαστικού, χωρίς πρόωμη αποικοδόμηση.
- Το πρόσθετο θα πρέπει να μην έχει σημαντικές επιπτώσεις στις επιθυμητές ιδιότητες του πολυμερούς.

Κατά τη θερμική τους αποικοδόμηση, ορισμένα πολυμερή έχουν την τάση να αφήνουν ένα θερμικά σταθερό υπόλειμμα (απανθράκωμα), ενώ υπάρχουν και πολυμερή που αφήνουν αμελητέα ποσότητα υπολείμματος [11].

Στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές μπορεί να αποτελέσει την πηγή άνθρακα του συστήματος διόγκωσης. Ένα παράδειγμα τέτοιων πολυμερών είναι η κυτταρίνη, που πρόκειται για το πιο διαδεδομένο φυσικό πολυμερές στη Γη. Το μακρομόριο της κυτταρίνης διαθέτει υδροξύλια (για αυτό και αποτελεί πηγή άνθρακα) και τα στάδια της θερμικής της αποικοδόμησης περιλαμβάνουν την αφυδάτωση των υδρογονανθρακικών τμημάτων και τη συμπύκνωση των ακόρεστων δομών, οδηγώντας στη δημιουργία απανθρακώματος. Το απανθράκωμα κυμαίνεται από 6 έως 23% της αρχικής της μάζας. Αν προστεθούν στην κυτταρίνη ένα ανόργανο οξύ και μια αμίνη ή αμίδιο, κατά τη θέρμανση θα προκύψει μείγμα, που θα παρουσιάσει διόγκωση. Για παράδειγμα, η προσθήκη φωσφορικού οξέος αυξάνει την απόδοση της απανθράκωσης.

Στη δεύτερη περίπτωση ανήκουν πολυμερή όπως το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολυστυρένιο (PS), τα οποία συνιστούν το 60% των συνθετικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται σήμερα. Για την ομάδα αυτή πολυμερών, έχουν αναπτυχθεί τα IFRs, τα οποία ενσωματώνονται στη μάζα τους και έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν ένα διογκούμενο απανθράκωμα στην επιφάνεια του υλικού, όταν αυτό καίγεται. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν διογκούμενα συστήματα που περιλαμβάνουν μια ένωση φωσφορικού ή πολυφωσφορικού οξέος (όξινο καταλύτης), πενταερυθριτόλη (πηγή άνθρακα) και τριαζίνη (παράγοντας διόγκωσης). Στην περίπτωση αυτή όμως, μείγματα προσθέτων, μπορεί να είναι λιγότερο αποτελεσματικά, όταν είναι διεσπαρμένα στην κυρίως μάζα του πολυμερούς. Ακόμη, η μεγάλη ποσότητα πτητικών προϊόντων, που παράγεται από τη θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς, μπορεί να έχει αρνητική αλληλεπίδραση με τη διεργασία διόγκωσης του παραγόμενου απανθρακώματος.

Περαιτέρω προσπάθειες έχουν γίνει, ώστε να μειωθεί η πολυπλοκότητα του αντιδρώντος συστήματος, με την ανάπτυξη διογκούμενων συστημάτων δύο αντιδρώντων. Ένα τέτοιο σύστημα είναι μιας ένωσης που περιλαμβάνει το οξύ και μιας ένωσης που περιλαμβάνει άζωτο για διόγκωση, η οποία, όμως, θα αποτελεί και την πηγή άνθρακα. Συνήθως η πηγή οξέος είναι το πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP). Τυπικά παραδείγματα του δεύτερου συστατικού είναι:

προϊόντα συμπύκνωσης φορμαλδεΐδης με υποκαταστάτη ουρία, προϊόντα αντιδράσεων μεταξύ αρωματικών δυσκοκυανικών με πενταερυθριτόλη ή μελαμίνη, πολυμερή, που περιέχουν δακτυλίους πιπεραζίνης στην κύρια αλυσίδα, με υποκαταστάτες s-τριαζίνη, ισοκυανουρικό υδροξυ-αλκύλιο, κλπ.

Το ιδανικό θα ήταν η συνένωση των τριών λειτουργιών του συστήματος σε μία ένωση. Η χρήση ενός μόνο προσθέτου ξεπερνά τη δυσκολία, που παρουσιάζεται όταν δύο ή τρία διαφορετικά συστατικά θα πρέπει να διαχυθούν ομοιόμορφα στην πολυμερική μήτρα, ώστε να γίνει ικανοποιητική διόγκωση σε περίπτωση φωτιάς. Αυτή η προσέγγιση, όμως, μπορεί να μειώσει την αποδοτικότητα της επιβράδυνσης καύσης, η οποία γενικά εξαρτάται και από την αναλογία, στην οποία βρίσκονται τα τρία βασικά συστατικά.

Τα πρώτα διογκούμενα συστήματα αποτελούνταν από πολυφωσφορικό αμμώνιο, πενταερυθριτόλη και μελαμίνη. Το σύστημα αυτό είναι αποτελεσματικό σε μεγάλες περιεκτικότητες (25-30%), γεγονός το οποίο συνεπάγεται μεγάλο κόστος παραγωγής του διογκούμενου πολυμερούς. Επίσης, εξαιτίας του χαμηλού μοριακού βάρους των ουσιών αυτών, είναι πιθανόν κατά την επεξεργασία του υλικού, να μεταφερθούν στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης του συστήματος επιβράδυνσης καύσης. Έτσι, οδηγηθήκαμε στην ανάπτυξη συστημάτων υψηλού μοριακού βάρους, ολιγομερή ή πολυμερή, τα οποία έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά. Μεταξύ αυτών των συστημάτων υψηλού μοριακού βάρους, βρίσκονται και τα παράγωγα τριαζίνης, που λειτουργούν σαν πηγή άνθρακα στα IFRs. Χαρακτηριστικό τους είναι οι σταθεροί δακτύλιοι τριαζίνης, στους οποίους αποδίδεται και η εύκολη παραγωγή απανθρακώματος, κατά την καύση.

Συγκεκριμένα για το πολυπροπυλένιο (PP) έχει παρατηρηθεί ότι δυσστατικά συστήματα APP με ολιγομερή ή πολυμερή πηγή άνθρακα, με ενσωματωμένους δακτυλίους τριαζίνης παρουσιάζουν πολύ καλά αποτελέσματα στην επιβράδυνση καύσης, ενώ ταυτόχρονα μειώνουν αισθητά την ποσότητα και την τοξικότητα του καπνού, που παράγεται από την καύση. Μία εξήγηση, θα μπορούσε να είναι το μεγάλης πυκνότητας απανθράκωμα, που σχηματίζεται από την καύση πάνω στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο, επίσης, εμποδίζει την απελευθέρωση του καπνού. Όπως τονίστηκε και παραπάνω, η αναλογία των δύο συστατικών παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του επιβραδυντή.

4.3.2 Συστήματα Αέριας Φάσης

Τα επιβραδυντικά καύσης αέριας φάσης συνήθως είναι πιο επιβλαβή από τα IFRs, λόγω της τοξικότητας του καπνού και των αερίων που παράγονται, χωρίς αυτό να είναι απόλυτο μιας και αυτό εξαρτάται και από το υλικό που καίγεται και τις συνθήκες της φλόγας.

Ο κύριος μηχανισμός επιβράδυνσης καύσης της αέριας φάσης περιλαμβάνει την αραίωση του αδρανούς αερίου στην απελευθέρωση άκαυστων ατμών κατά την καύση, αραίωση της παροχής οξυγόνου στην φλόγα ή της συγκέντρωσης του καυσίμου κάτω από το όριο ευφλεκτότητας. Έτσι επιδρούν κυρίως τα πρόσθετα υδροξειδίου μετάλλων και ανθρακικών. Υπάρχει και η ριζική αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει την αποσύνθεση του επιβραδυντή καύσης υπό συνθήκες καύσης, έχοντας ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ριζών που δεσμεύουν τις ρίζες $H\bullet$ και $OH\bullet$. Οι δύο ρίζες αυτές διατηρούνται κατά την καύση και είναι βασικές για τον πολλαπλασιασμό της φλόγας. Απομακρύνοντας ή δεσμεύοντας λοιπόν τις συγκεκριμένες

ρίζες καταφέρνουν να τερματίσουν τις εξώθερμες αντιδράσεις του κύκλου καύσης, προστατεύοντας έτσι το πολυμερές [14].

4.3.2.1 Αλκοξαμίνες (HALS)

Οι αλκοξαμίνες ή παρεμποδισμένες αμίνες (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS), αποτελούν επιβραδυντές καύσης που, όμως, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως αδρανείς σταθεροποιητές της UV ακτινοβολίας με χαμηλή βασικότητα. Ο μηχανισμός δράσης των προσθέτων αυτών περιλαμβάνει την επιβράδυνση των αντιδράσεων αποικοδόμησης, κάτι που προσφέρει μακροχρόνια θερμική και φωτεινή σταθερότητα στο υλικό. Η χρήση σταθεροποιητών φωτός παρεμποδισμένης αμίνης δεν ήταν εύκολη, καθώς τείνουν να παρουσιάζουν μειωμένη απόδοση όταν συνδυάζονται με αλογονούχα επιβραδυντικά καύσης. Έτσι ξεκίνησε η ανάπτυξη παραγώγων χαμηλής αλληλεπίδρασης σταθεροποιητών φωτός παρεμποδισμένης αμίνης, όπου η ομάδα NH αντικαταστάθηκε με μία ομάδα NOR, δηλαδή, σταθεροποιητές φωτός με N-αλκοξυ παρεμποδισμένη αμίνη, οι οποίοι αναφέρονται ως NOR-HALS.

Αργότερα, αποδείχθηκε πως η χρήση του HALS για την παροχή σταθερότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας στις πολυολεφίνες έχει διπλό όφελος ως πρόσθετο, καθώς παρέχει επίσης κάποια επιβράδυνση φλόγας σε ίνες και μεμβράνες. Πιστεύεται, πως η ικανότητά τους αυτή να λειτουργούν ως επιβραδυντές καύσης, οφείλεται στον σχηματισμό είτε ριζών αλκυλίου ($R\bullet$) και νιτροξυλίου ($NO\bullet$), είτε αλκοξυλίου ($RO\bullet$) και αμινυλίου ($RN\bullet$) κατά την διάρκεια της θερμόλυσής τους, οι οποίες διακόπτουν και καταστέλλουν τη διαδικασία καύσης των ελευθέρων ριζών που δημιουργούνται όταν η πολυολεφίνη πάρει φωτιά.

Οι πρώτοι που ανακάλυψαν ότι οι αλκοξαμίνες δρουν ως πιθανοί επιβραδυντές καύσης, χωρίς την χρήση άλλου επιβραδυντή, ήταν ερευνητές της εταιρίας Ciba Specialty Chemicals. Το πρώτο εμπορικό προϊόν βασισμένο στις αλκοξαμίνες δημιουργήθηκε από τη Ciba με την ονομασία *Flamestab NOR 116*. Το συγκεκριμένο πρόσθετο μπορεί να προσφέρει επιβράδυνση καύσης σε μικρή συγκέντρωση, 1–5%, με αποτέλεσμα να μην εξασθενούν καθόλου οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του πολυμερούς στο οποίο ενσωματώνεται. Ένα ακόμα θετικό είναι πως έχει καλή αντοχή στην θερμότητα και είναι εύκολο προς επεξεργασία, καθώς δίνει την δυνατότητα επεξεργασίας του με τήξη.

Τα NOR-HALS ως πρόσθετα μπορούν, επίσης, να δράσουν συνεργιστικά με επιβραδυντές καύσης διογκούμενων συστημάτων (IFRs), προσδίδοντας ρίζες στην αέρια φάση και αυξάνοντας τη συνολική απόδοση του συστήματος, οδηγώντας έτσι σε ένα μηχανισμό που εκτός από την στερεά φάση λειτουργεί συνεργιστικά και στην αέρια. Ωστόσο, υπέρμετρη συγκέντρωση NOR συνεπάγεται αυξημένη δημιουργία των ελευθέρων ριζών ($N\bullet$) και ($RO\bullet$), οι οποίες επιταχύνουν τη σχάση του πολυπροπυλενίου με αποτέλεσμα την στάλαξη τήγματος (dripping). Σε αυτή την περίπτωση περιορίζεται η περαιτέρω βελτίωση της επιβραδυντικής απόδοσης του IFR [12].

Πρόσφατα, το *Flamestab NOR 116* έχει χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό με IFR στο πολυπροπυλένιο. Τα αποτελέσματα δείχνουν συνέργεια μεταξύ των δύο επιβραδυντών, καθώς το πολυμερές παρουσιάζει καλύτερη επιβράδυνση της καύσης, όταν και οι δύο αυτές ενώσεις ενσωματώνονται στη μάζα του, παρά όταν χρησιμοποιούνται χωριστά [11].

4.3.2.2 Φωσφινικά πρόσθετα (Phosphinates)

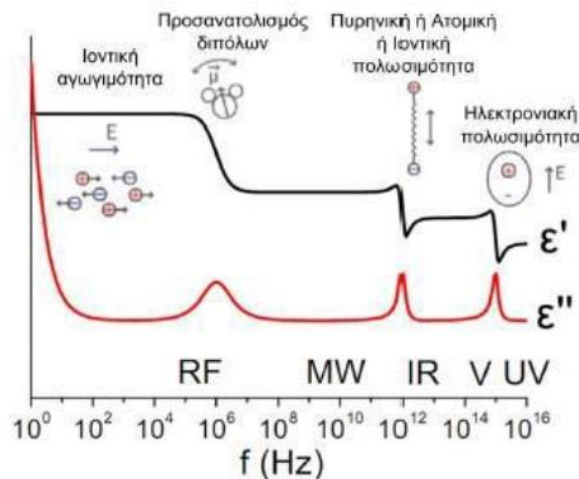
Τα φωσφορικά πρόσθετα, τα οποία θεωρούνται φιλικά προς το περιβάλλον, χρησιμοποιούνται επίσης ως επιβραδυντές καύσης για πολλά πολυμερή. Ωστόσο, η αποδοτικότητα της επιβράδυνσης καύσης διαφέρει ανάλογα με το πολυμερές με το οποίο συνδυάζονται, και γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται με πολυμερή που περιέχουν ετεροάτομα, όπως οξυγόνο και άζωτο. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τα φωσφινικά πρόσθετα (phosphinates) όπως είναι το υποφωσφορώδες αλουμίνιο (aluminum hypophosphite), το οποίο περιέχει συνεργιστικές ενώσεις σταξίματος, συγκεκριμένα το tetramethylenedibenzene και κάποια ένωση βρωμίου, που λειτουργεί με μηχανισμό αέριας φάσης. Η επιβραδυντική καύση των ενώσεων βρωμίου μπορεί να ενισχυθεί με συνδυασμό με συνεργιστικά, όπως αντιμόνιο, κασσίτερο, οξείδια αργιλίου ή σιδήρου, φώσφορο και άζωτο. Ο μηχανισμός δράσης του προσθέτου περιλαμβάνει την αποσύνθεση του υποφωσφορώδες αλουμινίου, παράγοντας φωσφίνη (PH_3) και στη συνέχεια νερό (H_2O), αφήνοντας ως υπόλειμμα πυροφωσφορικό αλουμίνιο ($\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$) [12].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ ΜΕΓΑΛΟΥ ΕΥΡΟΥΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ (BDS)

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου μεγάλου εύρους συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy, BDS) αποτελεί μία τεχνική μέτρησης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων εύπλαστων υλικών, όπως πολυμερή και υγροί κρύσταλλοι, μέσω των μόνιμων ηλεκτρικών διπόλων. Μας δίνει επίσης χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή και τους τοπικούς και συνεργασιακούς μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας στην υγρή και τη στερεή τους κατάσταση.

Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο του συντονισμού και στην απόκριση του υλικού σε ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, $\vec{E}(\omega)$. Στο υλικό μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί, που ο καθένας αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη συχνότητα f (ή χρόνο χαλάρωσης $\tau=1/f$).



Εικόνα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα διηλεκτρικών μηχανισμών ηρέμησης σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων όπως εμφανίζονται στη διηλεκτρική διαπερατότητα (ϵ') και στις διηλεκτρικές απώλειες (ϵ''). [16]

Στην παραπάνω εικόνα βλέπουμε τους μηχανισμούς που μπορούμε να παρατηρήσουμε, πηγαινόντας από τις υψηλές στις χαμηλές συχνότητες. Πιο αναλυτική περιγραφή αυτών γίνεται στο κεφάλαιο 3, επιγραμματικά, όμως, έχουμε τους εξής μηχανισμούς:

- i. *Ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα ($f \sim 10^{15} \text{ Hz}$):* το ηλεκτρικό πεδίο μετατοπίζει το ηλεκτρονιακό νέφος των ατόμων σε σχέση με τον πυρήνα.
- ii. *Πυρηνική/Ιοντική/Ατομική πολωσιμότητα ($f \sim 10^{13} \text{ Hz}$):* παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γειτονικά θετικά και αρνητικά φορτία ταλαντώνονται.
- iii. *Διπολική χαλάρωση ή Πόλωση από προσανατολισμό ($f \sim 10^6 \text{ Hz}$):* οι ενδογενείς διπολικές ροπές ενός υλικού προσανατολίζονται ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.
- iv. *Ιοντική χαλάρωση ($f < 10^4 \text{ Hz}$):* ιοντική αγωγιμότητα ή διεπιφανειακή ή χωρική πολωσιμότητα.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες εκφράζονται εν γένει με την μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση (3.11):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega).$$

Η συνάρτηση αυτή συνδέει το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας ω (το αίτιο της διέγερσης) με την πόλωση που προκαλεί στο υλικό (η απόκριση, το αποτέλεσμα της διέγερσης) και περιγράφει την διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Το πραγματικό μέρος της συνάρτησης, $\varepsilon'(\omega)$, είναι η απόκριση σε φάση με το πεδίο και αποτελεί μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό. Το φανταστικό μέρος, $\varepsilon''(\omega)$, είναι η απόκριση σε διαφορά φάσης 90° με το πεδίο και σχετίζεται με τις διηλεκτρικές απώλειες του υλικού, δηλαδή την ηλεκτρική ενέργεια που χάνεται με τη μορφή θερμότητας.

Ποιοτικά, το ε' αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν ή των φορτίων που μετακινήθηκαν ή των ιόντων που απομακρύνθηκαν, ανάλογα με το ποιοι μηχανισμοί συμμετέχουν στην πόλωση. Από την άλλη, περιμένουμε το ε'' να μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου, οπότε κι έχουμε μέγιστη απορρόφηση ενέργειας λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού και μετατροπή της σε θερμότητα. [16]

5.1 Αρχή Λειτουργίας

Στην τεχνική BDS, το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο κυκλικά μεταλλικά ηλεκτρόδια σχηματίζοντας έναν πυκνωτή. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή είναι πεπερασμένα, ώστε να καθίσταται μετρήσιμα κάποια χρήσιμα μεγέθη, όπως η χωρητικότητα κενού πυκνωτή $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$, όπου A το εμβαδό του κάθε οπλισμού και d η μεταξύ τους απόσταση. Έπειτα ο πυκνωτής τοποθετείται σε μια κυψελίδα, η οποία εξασφαλίζει την καλή επαφή των οπλισμών-ηλεκτροδίων με το κύκλωμα. Αυτή συνδέεται μέσω ομοαξονικών καλωδίων χαμηλού θορύβου με την παροχή ηλεκτρικής τάσης, το ηλεκτρόμετρο και μια αντλία κενού για τη δημιουργία ξηρού περιβάλλοντος. Στην κυψελίδα, επίσης, εφαρμόζονται ως είσοδοι η ροή ατμών υγρού αζώτου για την ρύθμιση του επιθυμητού εύρους θερμοκρασιών.

Η τεχνική DRS μας παρέχει την δυνατότητα να μελετήσουμε την «απόκριση» του εκάστοτε δοκιμίου στην εφαρμογή του πεδίου, η οποία μέσω κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης και επεξεργασίας των πρωτογενών δεδομένων (WinDeta) παρουσιάζει γραφικά στην οθόνη του υπολογιστή την εξάρτηση της επιθυμητής παραμέτρου (διηλεκτρική σταθερά, αγωγιμότητα κλπ.) με την συχνότητα ή με την θερμοκρασία. Η μετρούμενη σύνθετη εμπέδηση $Z^*(\omega)$ αξιολογείται και μετατρέπεται στην σύνθετη διηλεκτρική σταθερά ε^* ή στην σύνθετη αγωγιμότητα σ^* .

Συγκεκριμένα, αφού έχει εξασφαλιστεί η παραπάνω συνδεσμολογία, στον πυκνωτή εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα, υπό μορφή εναλλασσόμενης τάσης $V^*(\omega)$. Η πόλωση που προκαλείται στο υλικό από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να εκφραστεί είτε με τη μορφή σύνθετης αγωγιμότητας, $Y^*(\omega)$, είτε με τη μορφή εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης), $Z^*(\omega)$. Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους ως εξής:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)}, \quad (5.1)$$

όπου $I^*(\omega)$ το ρεύμα που διέρχεται από το κύκλωμα.

Επομένως εφαρμόζοντας τάση $V^*(\omega)$ και μετρώντας το ρεύμα $I^*(\omega)$ που διαρρέει το κύκλωμα (είτε με τον αναλυτή είτε με ένα όργανο Keithley που λειτουργούν ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και ως ηλεκτρώμετρο), προσδιορίζεται αυτόματα το μέγεθος $Z^*(\omega)$ καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

Το ρεύμα $I^*(\omega)$ ($I^*(\omega, t)$) για την ακρίβεια, καθώς όλα τα μεγέθη είναι χρονοεξαρτώμενα, ισούται με τη χρονική παράγωγο του φορτίου που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης, $Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t)$. Δηλαδή:

$$I^*(\omega, t) = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t). \quad (5.2)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της εμπέδησης (5.1) έχω:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \Rightarrow C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)}, \quad (5.3)$$

όπου $C^*(\omega)$ η σύνθετη χωρητικότητα του πυκνωτή, η οποία για ομογενές διηλεκτρικό σύμφωνα με τη σχέση (3.2) είναι επίσης ίση με:

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_0 \Rightarrow \varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0}. \quad (5.4)$$

Και έτσι γνωρίζοντας τη σύνθετη εμπέδηση παίρνουμε την πολύ πιο χρήσιμη εξίσωση της διηλεκτρικής σταθεράς. [15]

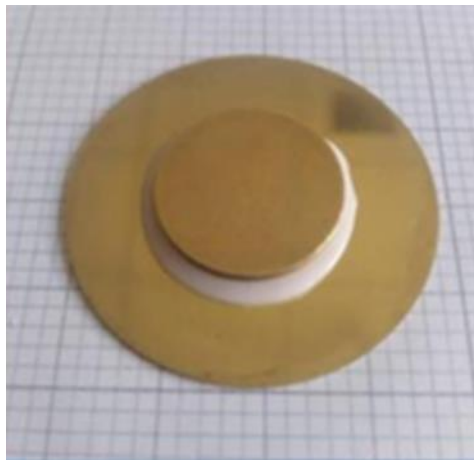
5.2 Πειραματική διάταξη BDS

Στην παρούσα εργασία, η τεχνική BDS εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Η πειραματική διάταξη BDS που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από:

- ✓ Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής παράλληλων πλακών με το προς μελέτη δοκίμιο. Τα ηλεκτρόδια του πυκνωτή έχουν διαμέτρους 20mm (επάνω ηλεκτρόδιο) και 40mm (κάτω ηλεκτρόδιο).



2.

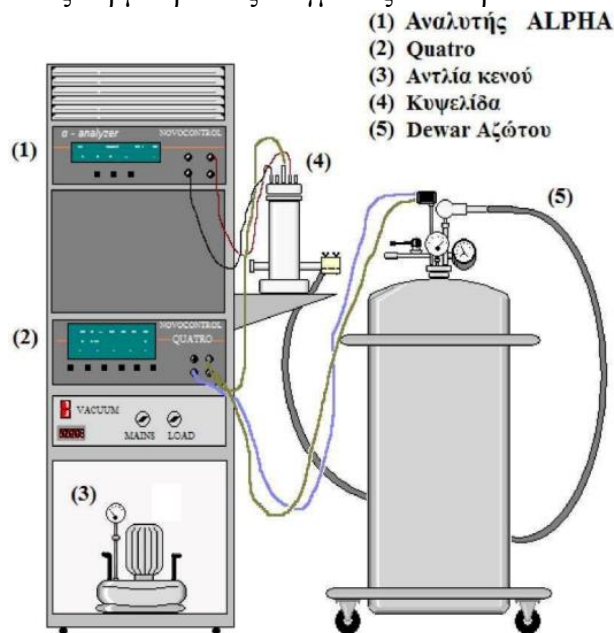


3.

Εικόνα 5.2: Η κυψελίδα μετρήσεων.

Εικόνα 5.3: Το δοκίμιο μεταξύ των παράλληλων πλακών του πυκνωτή. [16]

- ✓ Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το λογισμικό ανάλυσης και επεξεργασίας των πρωτογενών δεδομένων WinDETA.
- ✓ Αναλυτής Alpha Frequency Analyzer της Novocontrol.
Είναι αυτός που εφαρμόζει εναλλασσόμενη τάση στον πυκνωτή, καλύπτοντας φάσμα συχνοτήτων f από 10^{-1} ως 10^6 Hz σε θερμοκρασιακό εύρος από 60°C έως -20°C . Έχει εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από $10\text{ m}\Omega$ - $100\text{ M}\Omega$ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$.
- ✓ Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro Cryosystem, της Novocontrol, το οποίο απαρτίζεται επιμέρους από τα παρακάτω:
 - Κρυοστάτη για τη διατήρηση των χαμηλών θερμοκρασιών.
 - Μονάδα ψύξης-θέρμανσης αερίου.
 - Μονάδα δημιουργίας διαφοράς πίεσης μεταξύ υγρού αζώτου και κυψελίδας, ώστε οι ψυχροί ατμοί αζώτου να διαχυθούν στο σύστημα μέσω μιας καλά μονωμένης γραμμής μεταφοράς.
 - Αντλία κενού συνδεδεμένη στη μονάδα θέρμανσης αερίου και τον κρυοστάτη.
 - Dewar υγρού αζώτου.
 - Γεννήτρια.
 - Quatro system controller που παρακολουθεί τη θερμοκρασία και την πίεση στο dewar και τις θερμοκρασίες δείγματος και αερίου.



Εικόνα 5.4: Πειραματική διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (BDS). [15]

5.2.1 Πειραματική διαδικασία

Στην παρούσα εργασία έγιναν μετρήσεις BDS σε δοκίμια πολυπροπυλενίου (PP) με πρόσθετες ουσίες σε διάφορα ποσοστά, καθώς και σε καθαρό πολυπροπυλένιο (Neat PP), με σκοπό τη σύγκρισή τους και τον προσδιορισμό της επίδρασης των πρόσθετων στη διηλεκτρική απόκριση και τη μοριακή δυναμική του PP.

Αρχικά λειάναμε τα ηλεκτρόδια με τη χρήση γυαλόχαρτων διαφορετικής τραχύτητας, ξεκινώντας από το πιο τραχύ και τελειώνοντας με αυτό με τη μικρότερη τραχύτητα. Με αυτόν τον τρόπο θέλαμε να εξαφανίσουμε κάθε γρατσουνιά, ώστε τα δύο ηλεκτρόδια να είναι

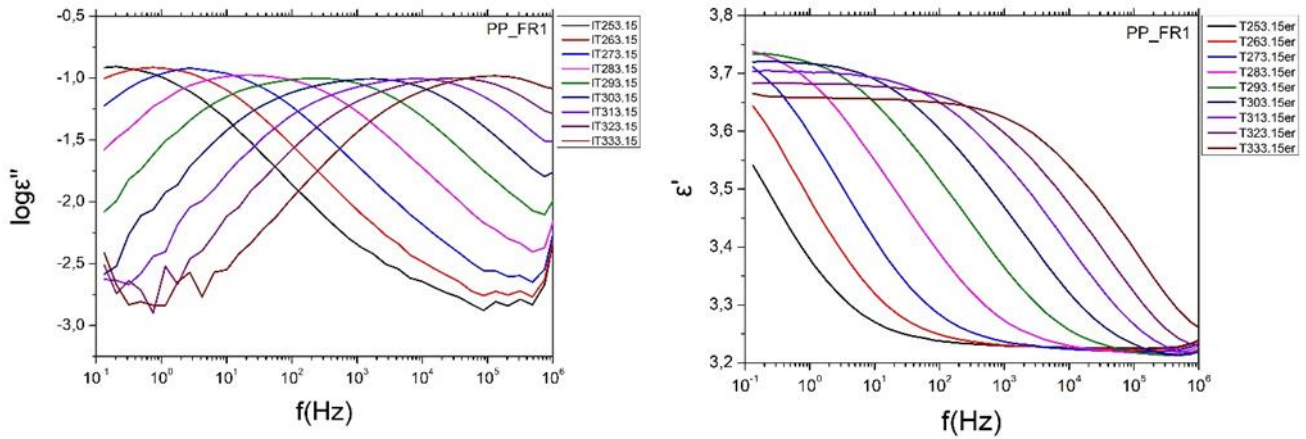
παράλληλα σε όλη τους την επιφάνεια. Στη συνέχεια περάσαμε τα ηλεκτρόδια με μία αλοιφή για τη σκουριά και τα καθαρίσαμε με acetone.

Για την προετοιμασία των δοκιμίων, πήραμε μικρά κομματάκια από το καθένα και τοποθετώντας τα σε μία θερμαινόμενη πλάκα ελέγξαμε τη θερμοκρασία τήξης. Θερμαίνοντας σε $T \sim 200^{\circ}\text{C}$, που είναι η θερμοκρασία τήξης του καθαρού πολυπροπυλενίου, επιβεβαιώσαμε πως είναι η κατάλληλη θερμοκρασία τήξης και για τα δείγματά μας με τα πρόσθετα. Για να τα τοποθετήσουμε ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια ακολουθήσαμε την παρακάτω διαδικασία. Κόψαμε ένα δίσκο από το δείγμα μας λίγο μεγαλύτερο από το πάνω ηλεκτρόδιο, το πιο μικρό, που είναι και η επιφάνεια του πυκνωτή, έτσι ώστε να είμαστε σίγουροι πως θα υπάρχει παντού υλικό ανάμεσα στα ηλεκτρόδια. Τοποθετήσαμε το κάτω ηλεκτρόδιο (το μεγαλύτερο) στη θερμαινόμενη πλάκα και από πάνω το δείγμα μας. Περιμέναμε λίγο να λιώσει βοηθώντας το με ελαφριές πιέσεις, ώστε να γίνει όσο το δυνατόν πιο επίπεδο. Στη συνέχεια τοποθετήσαμε και το πάνω ηλεκτρόδιο (το μικρότερο) και από πάνω ένα κυλινδρικό βαρίδι, για να κολλήσουν όλα μαζί με τα δύο ηλεκτρόδια παράλληλα μεταξύ τους. Στο σημείο αυτό χρειάστηκε κάποια προσοχή, αφού η πάνω επιφάνεια του δείγματός μας δεν είναι τόσο εύκολο να κολλήσει στο ηλεκτρόδιο, μιας και δεν λιώνει στον ίδιο βαθμό με την κάτω, ενώ κρυσταλλώνει σχεδόν αμέσως αφού το αφαιρέσουμε από τη θερμαινόμενη εστία. Για το λόγο αυτό πρέπει να το τοποθετήσουμε στην υποδοχή της ειδικής κυψελίδας όσο το δυνατόν πιο γρήγορα, όπου άμεσα θα κρυσταλλωθεί διατηρώντας το πλάτος του σταθερό σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Οι πυκνωτές παράλληλων πλακών που κατασκευάστηκαν είχαν ομοιόμορφο πάχος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μεγέθους $d=0.7-0.8$ mm.

Η δυνατότητα μέτρησης της διάταξης είναι από 10^{-2}Hz μέχρι 10^7 Hz, παρ' όλα αυτά ορίσαμε ως εύρος συχνοτήτων μέτρησης από 10^{-1} Hz μέχρι 10^6 Hz, ώστε να περιορίσουμε τα σφάλματα. Το θερμοκρασιακό εύρος που ορίσαμε ήταν από -20 έως 60°C με βήμα 10°C . Το κάτω όριο των -20°C το επιλέξαμε καθώς είναι μία θερμοκρασία κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και κάτω από αυτή δεν θα έχω σήμα. Ως πάνω όριο θα μπορούσαμε να επιλέξουμε μία μεγαλύτερη θερμοκρασία, αλλά για τις ανάγκες του συγκεκριμένης εργασίας θα ήταν περιττό, αφού αφορά την έκθεση των υλικών μας σε πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος. Δύο άλλες παράμετροι που ορίσαμε σε αυτό το σημείο είναι το πάχος του δείγματος καθώς και την τάση AC ίση με 1V.

5.3 Διαδικασία ανάλυσης των μετρήσεων

Η ανάλυση των μετρήσεων έγινε με τη χρήση του προγράμματος OriginPro 8.5, με το οποίο δημιουργήσαμε τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 7. Στο πρόγραμμα αυτό εισάγουμε ως δεδομένα τα αποτελέσματα που παίρνουμε από τη διάταξη DRS, τις τιμές δηλαδή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , κάθε δοκιμίου για συχνότητες f από 10^{-1} ως 10^6 Hz και για τιμές θερμοκρασίας από 60°C έως -20°C , ανά 10°C . Από τα δεδομένα αυτά μπορούμε άμεσα να δημιουργήσουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας, f , σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε δοκίμιο, από τα οποία παρατηρούμε τη διηλεκτρική του συμπεριφορά. Παρακάτω βλέπουμε το αντίστοιχο παράδειγμα για το FR1 δοκίμιο.



Εικόνα 5.5: Παράδειγμα διαγραμμάτων διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσεϊ της συχνότητας, f .

Στη συνέχεια γίνεται η ανάλυση των διηλεκτρικών φασμάτων με τη χρήση της συνάρτησης Havriliak-Negami (3.27):

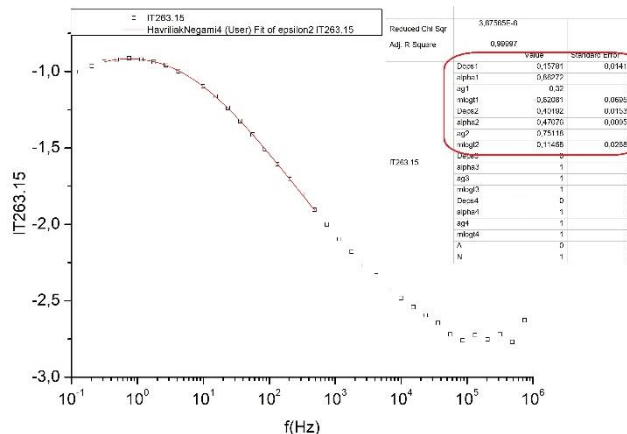
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\gamma},$$

όπου $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ η διηλεκτρική ισχύς του υπό εξέταση μηχανισμού, τ_{HN} ο χαρακτηριστικό χρόνος της συνάρτησης και οι παράμετροι α και γ περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, αντίστοιχα.

Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης υπολογίζονται από τις θέσεις των μέγιστων απωλειών (τ_{max}) του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης μέσω της σχέσης (3.28):

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)})}{\sin(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)})} \right]^{1/\alpha}.$$

Συγκεκριμένα, δημιουργούμε το σημειακό διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσεϊ της συχνότητας, f , που προκύπτει από τα πειραματικά μας δεδομένα, για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά. Σε αυτό το διάγραμμα σημείων προσαρμόζουμε την καμπύλη που προκύπτει από τη συνάρτηση Havriliak-Negami (*Nonlinear Curve Fit*), ώστε να εξάγουμε τις τιμές που ισχύουν σε κάθε περίπτωση για τα μεγέθη $\Delta\epsilon$, τ_{max} και για τις παραμέτρους α και γ , για κάθε μηχανισμό που εμφανίζεται.



Εικόνα 5.6: Παράδειγμα *Nonlinear Curve Fit* της συνάρτησης Havriliak-Negami σε σημειακό διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσεϊ της συχνότητας, f , για συγκεκριμένη θερμοκρασία και ο πίνακας με τις

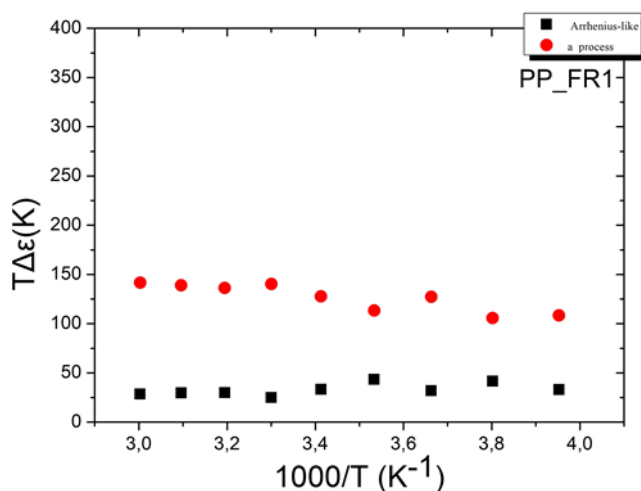
τιμές που προκύπτουν για τα μεγέθη Δε (Deps), τ_{max} (mlogt), α (alpha) και γ (από το ag), για κάθε μηχανισμό που εμφανίζεται.

Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία αυτή για κάθε θερμοκρασία προσέχοντας ώστε οι τιμές που παίρνουμε ως αποτέλεσμα να ευσταθούν με βάση τη θεωρία. Για τις χαμηλότερες κυρίως θερμοκρασίες, όπου το σήμα μας ήταν ασθενές, δεν μπορούσε εύκολα να γίνει fitting και για τον λόγο αυτό σε πολλές περιπτώσεις δεν έχουμε λάβει υπόψη ορισμένες θερμοκρασίες. Στη συνέχεια δημιουργούμε έναν πίνακα με τα αποτελέσματα που έχουμε πάρει από το fitting, όπου έχουμε τις τιμές των Δε (Deps), τ_{max} ($-lt_{max}$), α (alpha) και γ (από το ag) σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε μηχανισμό που εμφανίζεται.

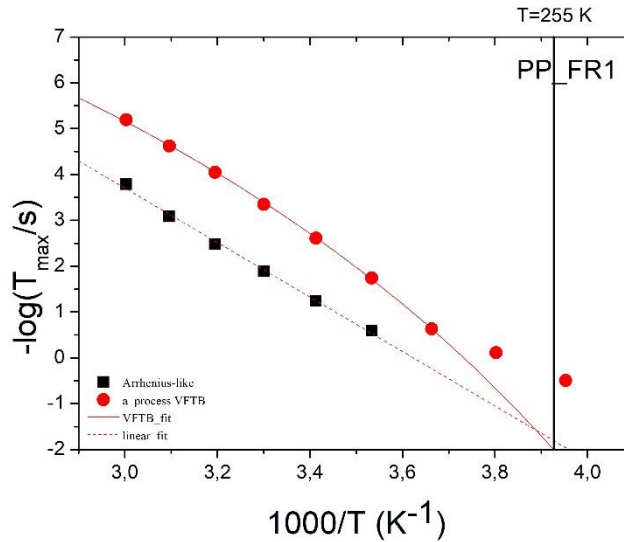
	A(X1)	B(X2)	C(Y2)	D(Y2)	E(Y2)	F(Y2)	G(Y2)	H(Y2)	I(Y2)	J(Y2)	K(Y2)	L(Y2)
Long Name	T	1000/T	Deps1	T*Deps1	alpha1	ag1	-ltmax1	Deps2	T*Deps2	alpha2	ag2	-ltmax2
Units												
Comments												
1	253	3,95257	0,13	32,89	0,86272	0,26951	-1,31716	0,42828	108,35411	0,47613	0,75118	-0,49301
2	263	3,80228	0,15781	41,50429	0,86272	0,32	-0,62081	0,40192	105,70529	0,47076	0,75118	0,11458
3	273	3,663	0,11637	31,76883	0,86272	0,26951	0,1533	0,4661	127,24465	0,4246	0,75118	0,63243
4	283	3,53357	0,15341	43,41371	0,86272	0,32924	0,59076	0,4001	113,22756	0,41699	0,75118	1,7407
5	293	3,41297	0,11302	33,11468	0,86272	0,32	1,24215	0,43599	127,74642	0,40392	0,75118	2,60991
6	303	3,30033	0,0823	24,93613	0,86272	0,32	1,88282	0,46273	140,20675	0,39908	0,75118	3,34632
7	313	3,19489	0,09545	29,87525	0,86272	0,32	2,48052	0,4352	136,21788	0,42577	0,75118	4,04697
8	323	3,09598	0,09188	29,67805	0,86272	0,32	3,08196	0,43029	138,98407	0,44074	0,75118	4,62386
9	333	3,003	0,08584	28,58484	0,86272	0,32	3,78758	0,42553	141,70176	0,46878	0,75118	5,19278
10												

Εικόνα 5.7: Παράδειγμα πίνακα με τις τιμές που προκύπτουν για τα μεγέθη Δε (Deps), τ_{max} ($-lt_{max}$), α (alpha) και γ (από το ag), για κάθε μηχανισμό έπειτα από Nonlinear Curve Fit της συνάρτησης Havriliak-Negami στα σημειακά διαγράμματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας, f .

Από τον πίνακα αυτόν τώρα μπορούμε να εξάγουμε τα διαγράμματα ανάλυσης των μηχανισμών αποκατάστασης. Δηλαδή, τα διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης (Relaxation Maps) και τα διαγράμματα κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (TΔε) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Για τον λόγο αυτόν έχουν δημιουργηθεί και οι στήλες με το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1000/T$), καθώς και της κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (T^*Deps).



Εικόνα 5.8: Παράδειγμα διαγράμματος της κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, TΔε, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.



Εικόνα 5.9: Παράδειγμα διαγράμματος χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map.

Στο παραπάνω διάγραμμα για τον Arrhenius-like μηχανισμό έχει γίνει linear-fit στα σημεία που προέκυψαν, καθώς γνωρίζουμε ότι για τη μη συνεργασιακή κίνηση των μορίων η εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας είναι ευθεία γραμμή. Παρακάτω υπενθυμίζεται η συνάρτηση Arrhenius (3.33):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_a}{kT}},$$

όπου E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, k η σταθερά Boltzmann και τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_a και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας.

Αντίστοιχα, για τον συνεργασιακό μηχανισμό, γνωρίζουμε πως οι χρόνοι χαλάρωσης ακολουθούν τη VTFH εξάρτηση από το αντίστροφο της θερμοκρασίας που έχει τη μορφή καμπύλης. Έτσι, στα σημεία που προκύπτουν για τον μηχανισμό αυτόν εφαρμόζουμε *Nonlinear Curve Fit* για τη συνάρτηση VTFH. Όπως μπορούμε να δούμε και στο παραπάνω παράδειγμα, τα σημεία για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες φαίνεται να αποκλίνουν από την αναμενόμενη εξάρτηση. Για τον λόγο αυτόν, και εδώ, στο fitting απορρίπτουμε τις τιμές που φαίνεται να μην συμφωνούν με τη θεωρία. Επίσης, η VTFH καμπύλη μας δίνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για $\tau=10^{-2}$ s, όπως φαίνεται και στο παράδειγμα. Παρακάτω υπενθυμίζεται η συνάρτηση Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH) (3.34):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}},$$

όπου B μια φαινομενολογική παράμετρος και T_0 η θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται άπειρος. Και οι δύο παράμετροι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, όπως και ο τ_0 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΓΗΡΑΝΣΗΣ

Στην πρώτη ομάδα υλικών που μελετήθηκαν ήταν οι συστάσεις πολυπροπυλενίου FR1, FR2, FR3, FR4, FR6, FR8, FR10 και FR22 με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης. Από αυτές υποσχόμενες αποδείχθηκαν οι FR3, FR10 και FR22 οι οποίες μαζί με το καθαρό PP αποτέλεσαν τα υλικά αναφοράς. Η FR3, όμως, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης πρόσθετων (25%) επέδειξε μειωμένη αντοχή στην κρούση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε εναλλακτικά ο νέος επιβραδυντής καύσης Aflammit PCO900, ο οποίος ανήκει στην κατηγορία των φωσφονικών προσθέτων, και σε συνδυασμό με τον νιτροξυλαιθέρα Flamestab NOR116 επιτυγχάνει πυρανθεκτικότητα σε συγκέντρωση πολύ χαμηλότερη της FR3. Αυτό συμβαίνει γιατί ο μηχανισμός επιβράδυνσης καύσης λαμβάνει χώρα πλέον στην αέρια φάση. Από τις δοκιμαστικές συστάσεις που αναπτύχθηκαν ως πιο υποσχόμενη επιλέχθηκε η FR29 με συνολική συγκέντρωση πρόσθετων 11%. Στην περίπτωση της υποσχόμενης FR10 προέκυψαν δύο βασικά μειονεκτήματα. Η αυξημένη περιεκτικότητα σε βρώμιο (1360 ppm), το οποίο θα έπρεπε να είναι χαμηλότερο των 1000 ppm, έτσι ώστε να συμμορφώνεται με τα πλέον αυστηρότερα πρότυπα αλογόνου (Halogen Free) και η υπέρμετρη αύξηση του MFR (Melt mass-flow rate ~ 4 g/10 min) σε σχέση με το PP αναφοράς με αποτέλεσμα η αντοχή τήγματος (melt strength) να είναι περιοριστική για τη μορφοποίηση σωλήνων. Στις νέες δοκιμαστικές συστάσεις που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά τα νέα πρόσθετα επιβράδυνσης καύσης Phoslite B713A και B85AX, αντί του Phoslite B114A. Το B713A περιέχει χαμηλότερο συνολικό βρώμιο και διαφέρει ως προς τη συνεργιστική ένωση σταζίματος και το B85AX είναι ένα μη αλογονούχο πρόσθετο και βοηθά στο μηχανισμό αυτόσβεσης με την παροχή επιπλέον αερίων PH₃, H₂O. Ως πιο υποσχόμενη σύσταση προέκυψε η FR34, η οποία περιέχει βρώμιο ~980 ppm, ενώ επιδεικνύει MFR πολύ κοντά στο PP αναφοράς. Τέλος, για την περίπτωση της υποσχόμενης FR22 δε χρειάστηκε κάποια τροποποίηση. Τα πρόσθετα που περιέχονται στη σύσταση αυτή είναι κοινά με αυτά της FR3, όμως περιέχεται επιπλέον 1% του προσθέτου Flamestab NOR116. Το συγκεκριμένο πρόσθετο, είναι ένας νιτρόξυ-αιθέρας (NOR-HAS), ο οποίος εκτός από αντιπυρικές ιδιότητες, δύναται να δράσει και ως θερμικός σταθεροποιητής ή/και ως σταθεροποιητής ακτινοβολίας.

Συνεπώς, οι πιο υποσχόμενες συστάσεις που προέκυψαν είναι η FR3, η FR22, η FR29 και η FR34. Στην καθεμία από αυτές ενσωματώθηκε επιπλέον 3.5% της χρωστικής PP11944 και στην FR3 προστέθηκε επιπλέον 0,25% HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), η Hostavin NOW XP. Έτσι, προέκυψαν οι τελικές χρωματισμένες συνδυαστικές συστάσεις FRUV3, FRUV22, FRUV29 και FRUV34. Οι FRUV3 και FRUV22 επέδειξαν μειωμένη αντοχή στην κρούση σε σχέση με το PP αναφοράς και για αυτό το λόγο ενσωματώθηκε σε αυτές επιπλέον 2% του ενισχυτικού κρούσης Vistamaxx 6102 FL, δίνοντας τις FRUV3IM και FRUV22IM. Η ενσωμάτωση του ενισχυτικού κρούσης οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της αντοχής στην κρούση, διατηρώντας παράλληλα την πυρανθεκτικότητα των αρχικών συστάσεων. Οι συστάσεις αυτές αποτελούν τις πλέον υποσχόμενες και σε αυτές θα γίνουν οι δοκιμές επιταχυνόμενης γήρανσης και θα συγκριθούν με τα αντίστοιχα υλικά αναφοράς.

6.1 Συστάσεις των σύνθετων πολυπροπυλενίου

Η πρώτη οικογένεια υλικών με την οποία θα ασχοληθούμε είναι αυτή των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης (Flame Retardants, FRs), μη-αλογονούχων και χαμηλής συγκέντρωσης σε αλογόνα.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	PPM Triazine 765-6875 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Phoslite B114A (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Total (%wt.)
FR1 (1:3)	5	15							20
FR2 (1:4)	4	16							20
FR3 (1:3)	6.25	18.75							25
FR4 (1:4)	5	20							25
FR6			25						25
FR8				5					5
FR10					2				2
FR22 (1:4)	4.75	14.25		1					20
FR29				1		10			11
FR34							3.5	0.5	4

Πίνακας 6.1: Συστάσεις των σύνθετων δοκιμών πολυπροπυλενίου με πρόσθετα επιβραδυντών καύσης, FR δοκίμια.

Η δεύτερη οικογένεια υλικών αφορά σύνθετα πολυπροπυλενίου FRs, τα οποία έχουν εμπλουτιστεί επιπλέον με σταθεροποιητές UV/θερμότητας (UV/Heat stabilizers) και τη χρωστική Dyestuff PP11944.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives						UV/Heat Additives		Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	
FRUV3	6.25	18.75					0.25	3.5	28.75
FRUV22	4.75	14.25	1					3.5	23.5
FRUV29			1	10				3.5	14.5
FRUV34					3.5	0.5		3.5	7.5

Πίνακας 6.2: Συστάσεις των σύνθετων δοκιμών πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας, FRUV δοκίμια.

Τέλος, στις συστάσεις FRUV3 και FRUV22 γίνεται επιπλέον προσθήκη με κατάλληλο ενισχυτικό κρούσης (Impact modifier, IM). Πρόκειται για ένα πρόσθετο που αυξάνει την ευελιξία του πολυμερούς και την αντοχή του σε κρούση.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives			UV/Heat Additives		Impact Modifier	Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	Vistamaxx 6102 FL (%wt.)	
FRUV3IM	6.25	18.75		0.25	3.5	2	30.75
FRUV22IM	4.75	14.25	1		3.5	2	25.5

Πίνακας 6.3: Συστάσεις των σύνθετων δοκιμών πολυπροπυλενίου με πρόσθετα ενισχυσης της κρούσης, FRUVIM δοκίμια.

6.2 Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν

6.2.1 Οι επιβραδυντές καύσης (Flame Retardants)

Οι επιβραδυντές καύσης (Flame Retardants, FRs) που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στο πολυπροπυλένιο PP:

✓ *PPM Triazine HF* (της εταιρίας *MCA*): πρόκειται για ένα μη-αλογονούχο επιβραδυντικό καύσης σε διογκούμενα συστήματα IFRs. Περιέχει κυρίως άνθρακα και άζωτο και είναι ένα πρόσθετο που έχει υψηλή δυνατότητα σχηματισμού απανθρακώματος [17].

✓ *Exolit AP 422* (της εταιρίας *Clariant*): είναι διασταυρωμένο πολυφωσφορικό αμμώνιο (APP). Πρόκειται, επίσης, για ένα μη-αλογονούχο επιβραδυντικό καύσης, το οποίο χρησιμοποιείται στα διογκούμενα συστήματα IFRs, ως όξινος καταλύτης, για την αφυδάτωση της πηγής άνθρακα.

Τα δύο πρόσθετα Exolit AP422 και PPM Triazine HF θα αντιδράσουν ώστε να σχηματίσουν το απανθράκωμα. Το APP ως όξινος καταλύτης θα αφυδατώσει την PPM Triazine HF και θα σχηματιστεί το θερμικά σταθερότερο απανθράκωμα, το οποίο θα αποτελέσει φράγμα για τη διείδυση της φλόγας και του οξυγόνου, οδηγώντας έτσι στον τερματισμό της καύσης [14].

✓ *PPM Triazine 765-6875* (της εταιρίας *MCA*): είναι ένα «έτοιμο προς χρήση» μείγμα πολυφωσφορικού αμμωνίου (APP) με το πολυμερικό μη-αλογονούχο επιβραδυντικό καύσης διογκούμενων συστημάτων PPM-Triazine HF (*MCA*[®]), μεγάλου μοριακού βάρους. Συνιστάται ιδιαίτερα όταν τα τελευταίας τεχνολογίας εμπορικά μείγματα πολυφωσφορικού αμμωνίου με ενώσεις αζώτου μικρού μοριακού βάρους αποτυγχάνουν είτε στην επεξεργασία είτε στην απόδοση [18].

✓ *Phoslite B114A* (της εταιρίας *Italmatch Chemicals*): είναι ένα επιβραδυντικό καύσης με ιδιαίτερα χαμηλή περιεκτικότητα σε αλογόνα (=1360 ppm, θεωρείται ως απαλλαγμένο από αλογόνα σύμφωνα με διάφορα διεθνή πρότυπα), που βρίσκει εφαρμογή σε ρητίνες και ενώσεις πολυολεφινών. Περιέχει κυρίως υποφωσφορώδες αλουμίνιο (aluminum hypophosphite) σε ποσοστό 75-85% [19].

✓ *Aflammit PCO900* (της εταιρίας *Thor*): είναι ένα οργανικό επιβραδυντικό καύσης με βάση το οργανικό φώσφορο, υψηλής απόδοσης. Περιέχει 24% φώσφορο και συνιστάται για ευρεία γκάμα πολυμερών, ιδιαίτερα ινών και λεπτών μεμβρανών. Συνιστάται επίσης για εφαρμογές ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών [14][20].

✓ *Phoslite B85AX* (της εταιρίας *Italmatch Chemicals*): είναι ένα ανόργανο επιβραδυντικό καύσης, μη-αλογονούχο, με βάση το φώσφορο. Είναι σχεδιασμένο για να ταιριάζει με διαφορετικά πρότυπα FR. Είναι κατάλληλο για χρήση σε πολυμερή TPU και ρητίνες πολυπροπυλενίου που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές εξώθησης και έγχυσης. Συνήθως χρησιμοποιείται σε συγκέντρωση από 10% έως 30% σε TPU και από 1% έως 5% σε πολυπροπυλένιο ανάλογα με τον τύπο πολυμερούς τη σύνθεση και το πρότυπο επιβραδυντικού φλόγας που πρέπει να επιτευχθεί [21].

6.2.2 Οι σταθεροποιητές UV/θερμότητας (UV/Heat stabilizers)

Οι σταθεροποιητές UV/θερμότητας (UV/Heat stabilizers) που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στο πολυπροπυλένιο PP:

✓ *Flamestab NOR 116* (της εταιρίας *BASF*): αποτελεί μια μονομερή Ναλκοξυαμίνη, η οποία δρα ως μη-αλογονούχος επιβραδυντής καύσης, αλλά και ως σταθεροποιητής της υπεριώδους και της θερμικής ακτινοβολίας σε πολυολεφίνες και λεπτές μεμβράνες. Ενώ, παρουσιάζει ικανότητα επιβραδυντή καύσης και ως μονάδα, δηλαδή όχι μόνο συνδυαστικά με άλλα FR πρόσθετα, αρκετές φορές χρειάζεται ενίσχυση για την παραλαβή απαραίτητων προτύπων κατά τις δοκιμές των επιβραδυντών. Δεν δρα ανταγωνιστικά με άλλα HALS, όπως κάποιοι επιβραδυντές καύσης και έχει την δυνατότητα να συνδυάζεται με αυτά για την περαιτέρω βελτίωση της σταθερότητας της υπεριώδους ακτινοβολίας του τελικού προϊόντος. Επιπρόσθετα παρουσιάζει εξαιρετική συμβατότητα με τα διάφορα πολυμερή, έχει υψηλή αντοχή στην εκχύλιση, είναι επεξεργάσιμο σε τήξη και δεν υποβαθμίζει ιδιαίτερα τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς με το οποίο συνδέεται [14][22].

✓ *Hostavin NOW XP* (της εταιρίας *Clariant*): είναι ένας μη-αλογονούχος επιβραδυντής καύσης, ο οποίος παρέχει χρωματική και θερμική σταθερότητα στην πολυολεφίνη που ενσωματώνεται, πέρα από προστασία στην υπεριώδη ακτινοβολία. Πρόκειται για ένα αμινοαιθέρα που ανήκει στην κατηγορία των HALS και που είναι συμβατός με τα περισσότερα πλαστικά. Συνιστάται ιδιαίτερα για πολυπροπυλένιο καθώς μπορεί να υποστεί επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Συνήθως το ποσοστό στο οποίο ενσωματώνεται είναι πολύ μικρό, γύρω στα 0.1-0.5% [14].

6.3 Διαδικασία γήρανσης

6.3.1 Θερμική γήρανση

Η διαδικασία της επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης πραγματοποιήθηκε από το ΕΤΠ/ΕΜΠ σε φούρνο κυκλοφορίας αέρα (Memmert ULE600). Τα υλικά τα οποία επιλέχθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής γήρανσης στη διηλεκτρική συμπεριφορά είναι οι συστάσεις PP yellow (χρωματισμένο PP), FRUV3IM, FRUV29 και FR34. Συγκεκριμένα υποβλήθηκαν σε θερμική γήρανση 80 ημερών στους 110°C με 3-4 ενδιάμεσες δειγματοληψίες (10,20,40,60 ημέρες).



Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη επιταχυνόμενης θερμικής γήρανσης. Γήρανση υλικών αναφοράς (αριστερά), γήρανση τελικών υποσχομένων συνδυαστικών συστάσεων FRUV (δεξιά).

6.3.2 Γήρανση με ακτινοβολία

Η διαδικασία της επιταχυνόμενης φωτο-γήρανσης πραγματοποιήθηκε σε θάλαμο γήρανσης (Nüve Climate Chamber TK 120). Ο θάλαμος εξοπλίστηκε με κατάλληλες λάμπες UV-A (5 τεμάχια), διάρκειας 4000 h. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε υπό τις συνθήκες που υπαγορεύει το πρότυπο ISO 4892-3:2016. Πιο συγκεκριμένα, ο θάλαμος προγραμματίστηκε βάσει της μεθόδου A1 του προτύπου, η οποία προβλέπει διαδοχικούς κύκλους 8 h με ταυτόχρονη ακτινοβολία από τις 5 UV-A λάμπες και θερμοκρασία 60 °C, και 4 h στο σκοτάδι με ταυτόχρονη ανάπτυξη υγρασίας (condensation) 85% RH. Τα υλικά τα οποία επιλέχθηκαν για τη μελέτη της επίδρασης της φωτο-γήρανσης στη διηλεκτρική συμπεριφορά είναι οι συστάσεις FRUV3IM και FRUV29 για χρόνους γήρανσης με 0, 1000 και 2000 ώρες.

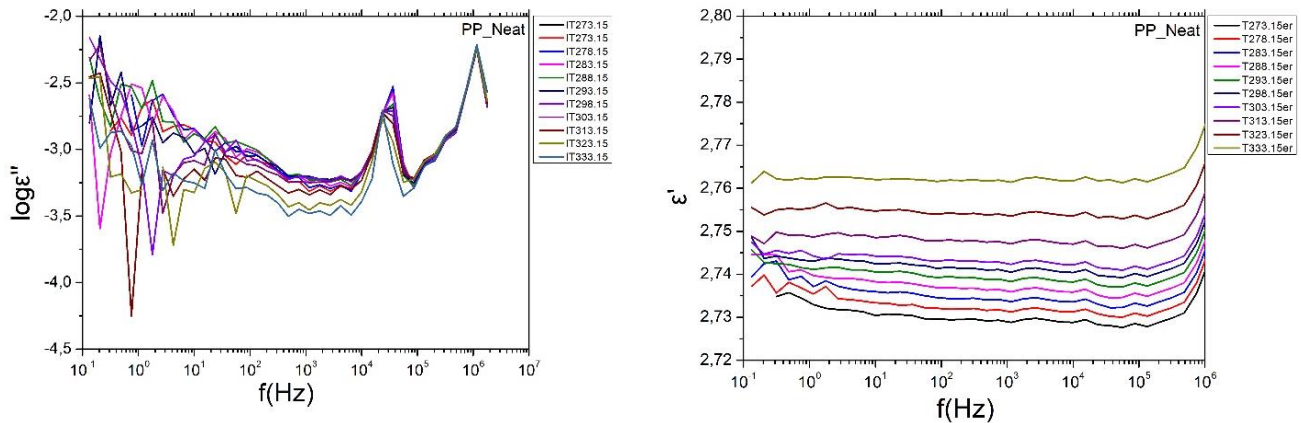


Εικόνα 6.2: Θάλαμος Nüve Climate Chamber TK 120, στον οποίο πραγματοποιήθηκε η φωτο-γήρανση και διάταξη των δοκιμών εντός του θαλάμου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ

7.1 Καθαρό πολυπροπυλένιο (PP_Neat)

Στην (Εικόνα 7.1) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T (-20°C – 60°C) για το καθαρό πολυπροπυλένιο PP_Neat.



Εικόνα 7.1: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το καθαρό πολυπροπυλένιο.

Το καθαρό PP παρουσιάζει πολύ χαμηλές απώλειες ενέργειας, ϵ'' , στα όρια της ικανότητας μέτρησης της τεχνικής ($\sim 10^{-3}$), ενώ δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης. Η τιμή της διηλεκτρικής του διαπερατότητας είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 2,75$, για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών.

7.2 Σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης (FRs)

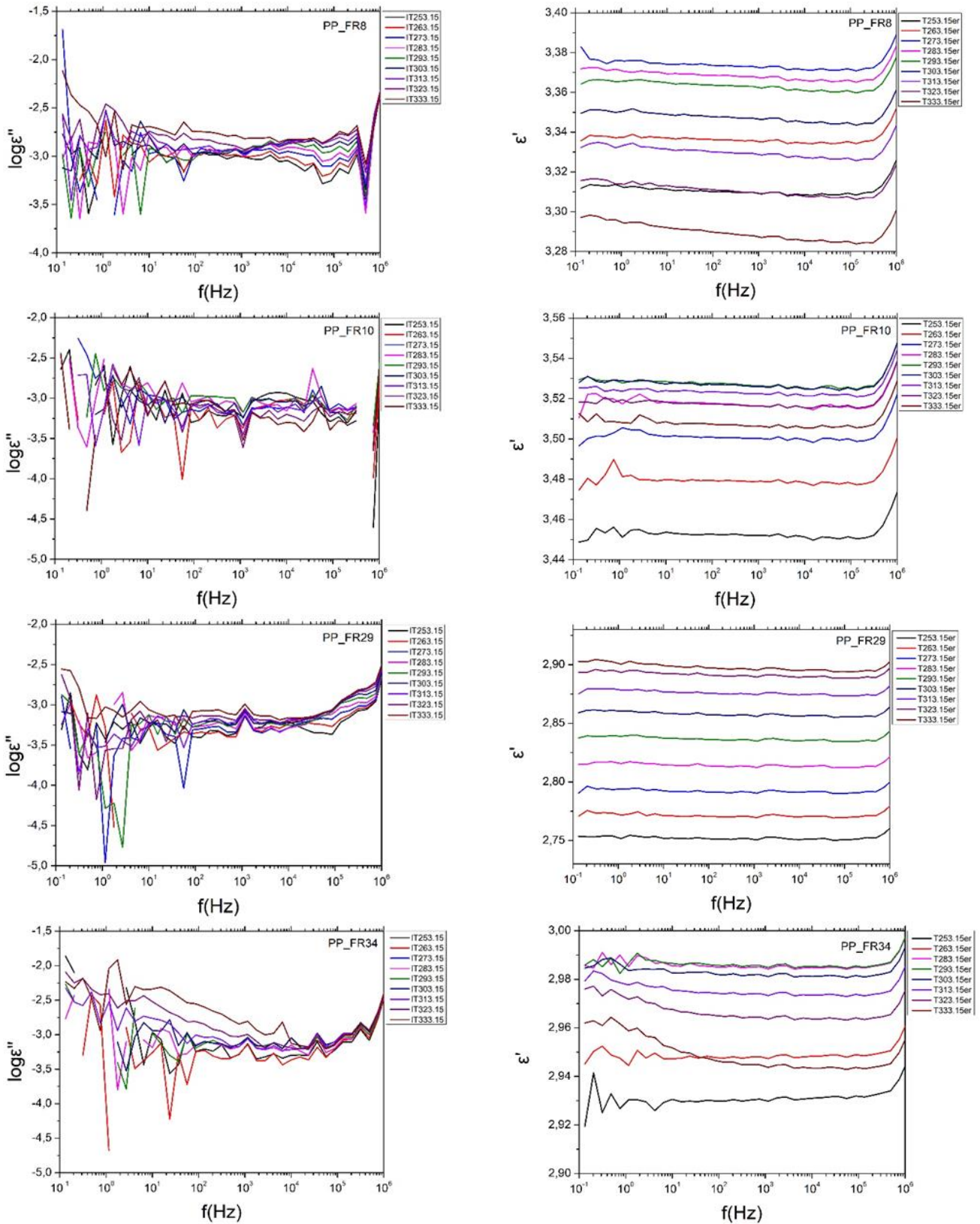
7.2.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRs με χαμηλό ποσοστό πρόσθετων

Στον (πίνακα 7.1) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των FRs δοκιμίων που μελετήθηκαν με χαμηλό ποσοστό πρόσθετων. Τα δοκίμια, δηλαδή, πολυπροπυλενίου με πρόσθετα επιβραδυντών καύσης σε ποσοστά $<20\%$, τα οποία φαίνεται να παρουσιάζουν μία παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά μεταξύ τους.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	Flamestab NOR116 (%wt.)	Phoslite B114A (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Total (%wt.)
FR8	5					5
FR10		2				2
FR29	1		10			11
FR34				3.5	0.5	4

Πίνακας 7.1: Συστάσεις των δοκιμίων πολυπροπυλενίου με χαμηλά ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.

Στην (Εικόνα 7.2) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T (-20°C – 60°C) για τα FR δοκίμια με χαμηλά ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.



Εικόνα 7.2: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με χαμηλά ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.

Η διηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμών με χαμηλά ποσοστά πρόσθετων είναι κοντά σε αυτή του καθαρού PP. Οι απώλειες ενέργειας είναι χαμηλές ($\epsilon'' \sim 10^{-3}$) και εδώ, επίσης, δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης. Ακόμα, και η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , αυτών των υλικών, αν και λίγο μεγαλύτερη, φαίνεται να είναι πολύ κοντά σε αυτή του καθαρού PP.

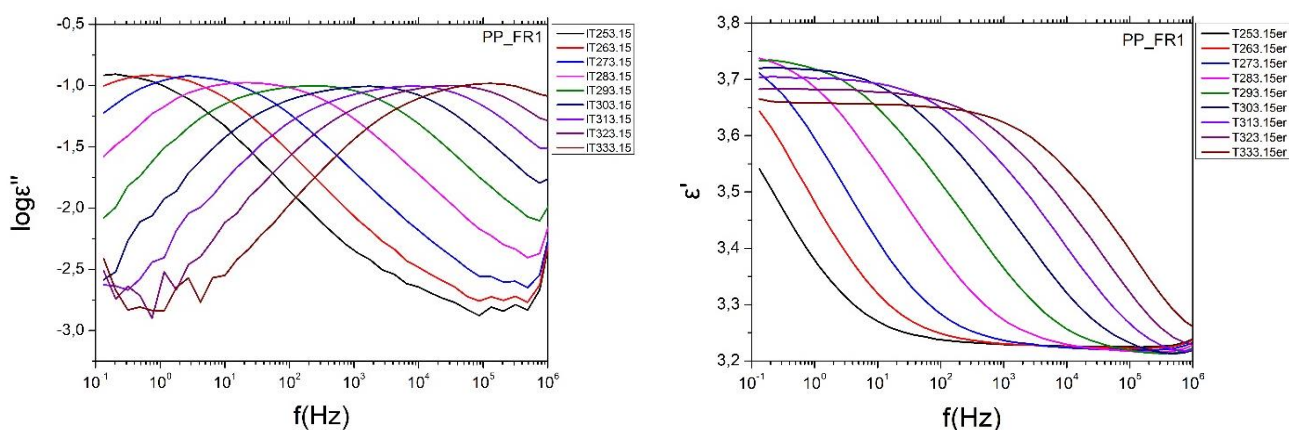
7.2.2 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRs με υψηλό ποσοστό πρόσθετων

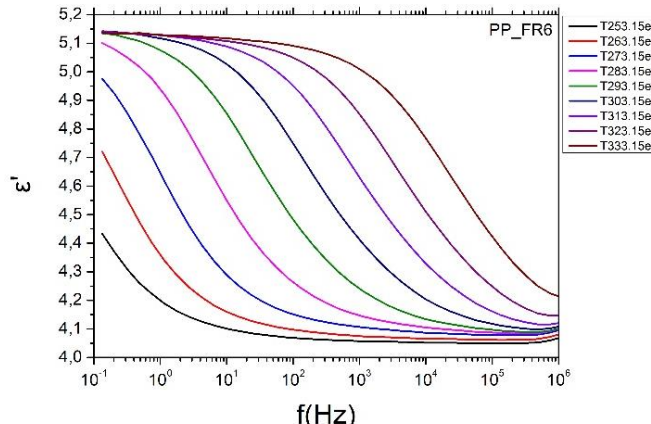
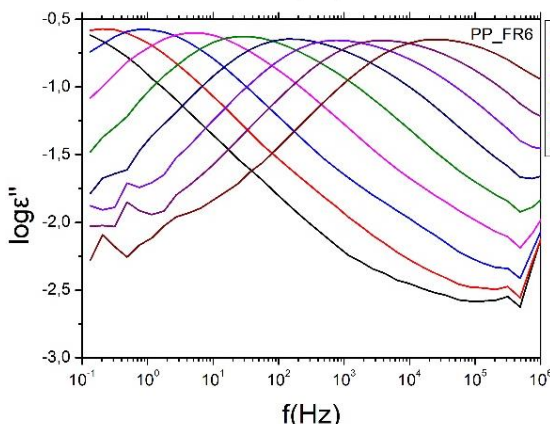
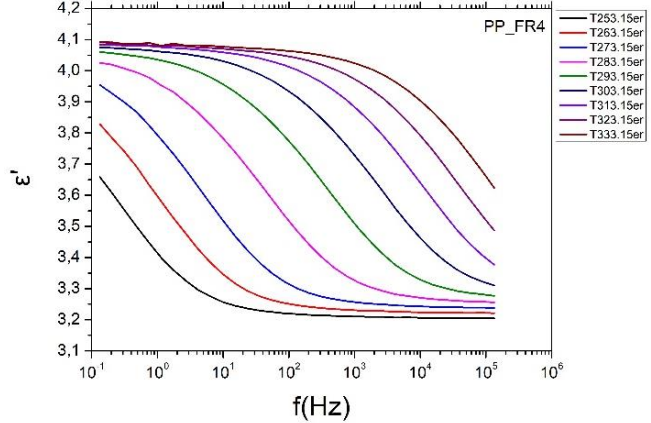
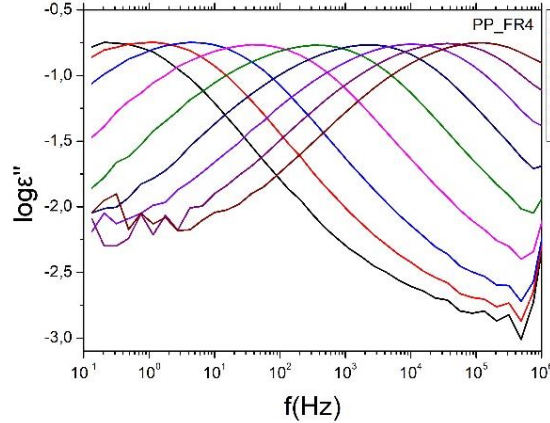
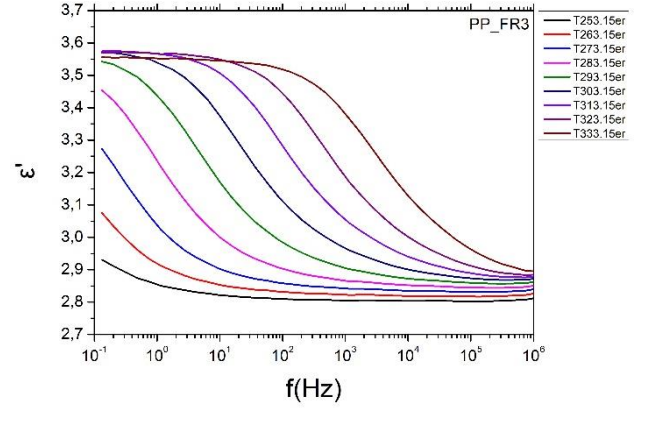
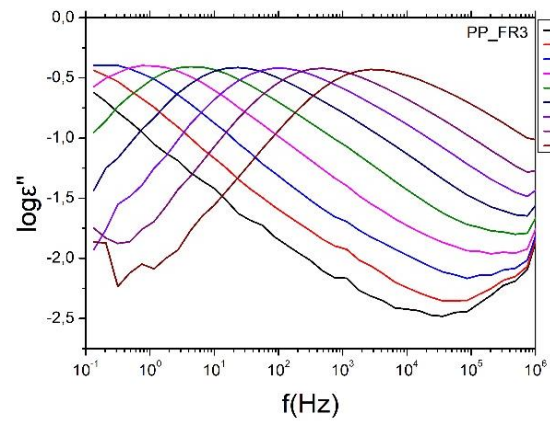
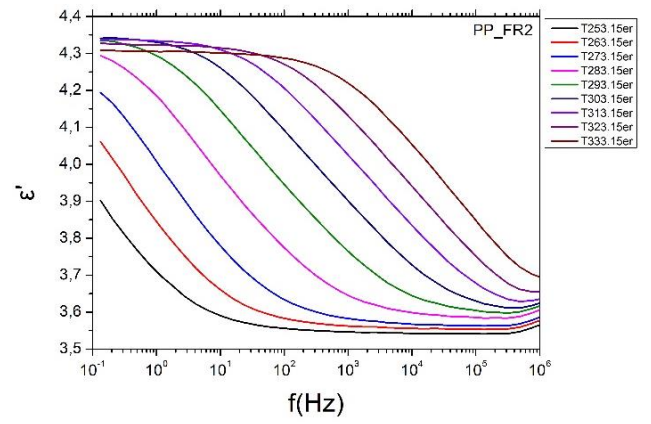
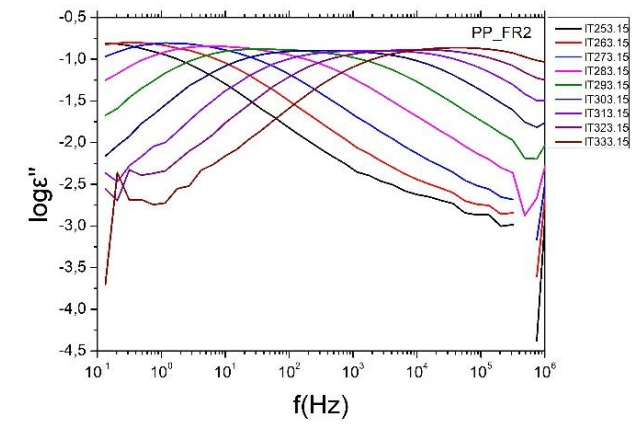
Στον (πίνακα 7.2) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των FRs δοκιμών που μελετήθηκαν με υψηλό ποσοστό πρόσθετων. Τα δοκίμια, δηλαδή, πολυπροπυλενίου με πρόσθετα επιβραδυντών καύσης σε ποσοστά 20 – 25%, τα οποία φαίνεται να παρουσιάζουν μία παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά μεταξύ τους.

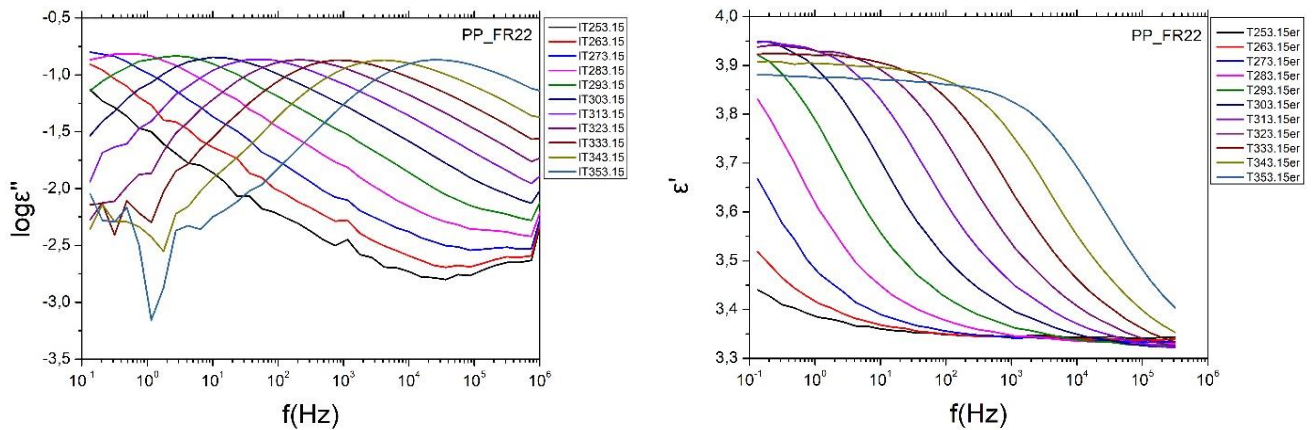
ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	PPM Triazine 765-6875 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Total (%wt.)
FR1 (1:3)	5	15			20
FR2 (1:4)	4	16			20
FR3 (1:3)	6.25	18.75			25
FR4 (1:4)	5	20			25
FR6			25		25
FR22 (1:4)	4.75	14.25		1	20

Πίνακας 7.2: Συστάσεις των δοκιμών πολυπροπυλενίου με υψηλά ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.

Στην (Εικόνα 7.3) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T (-20°C – 60°C) για τα FR δοκίμια με υψηλά ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.





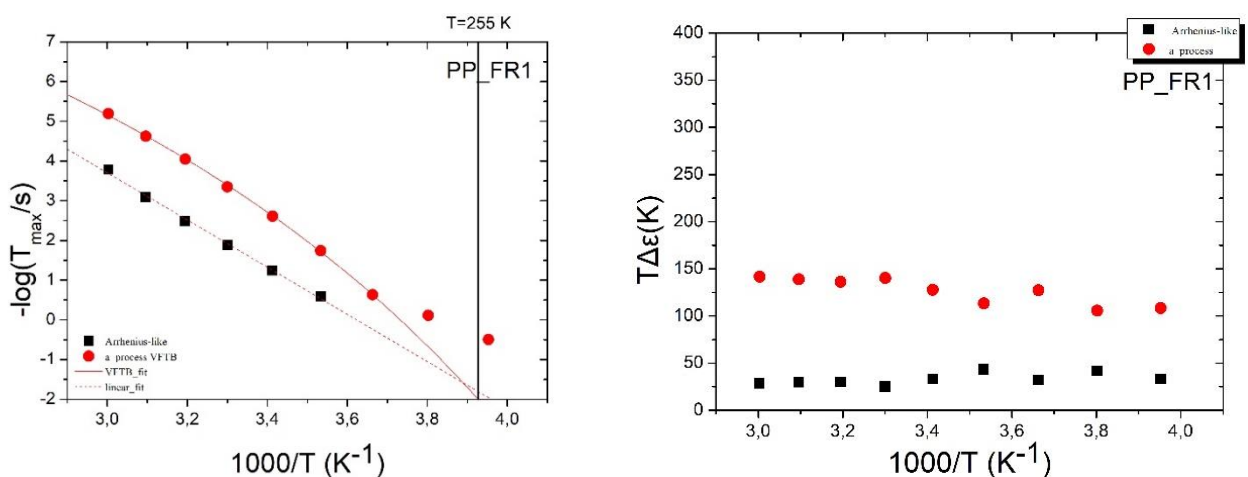


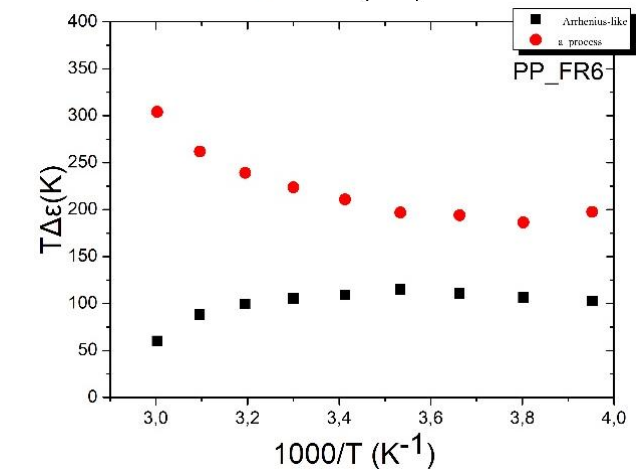
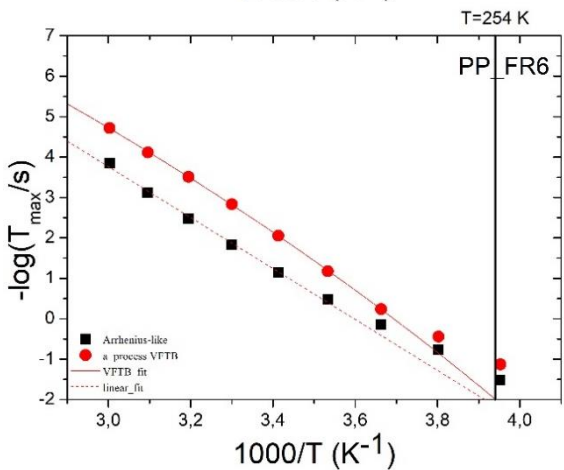
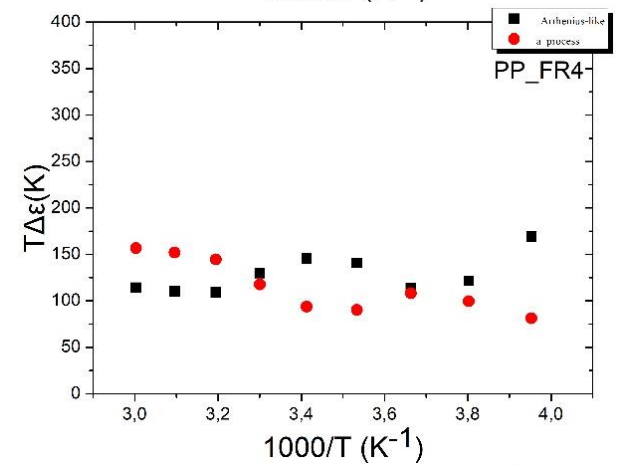
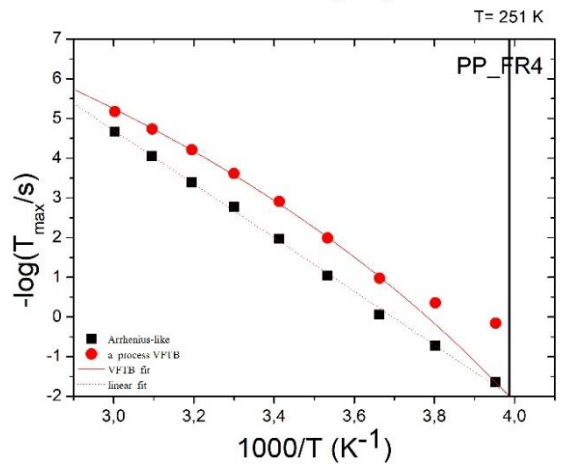
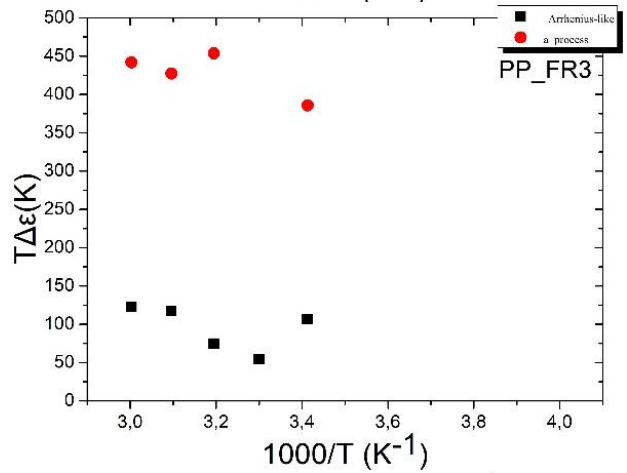
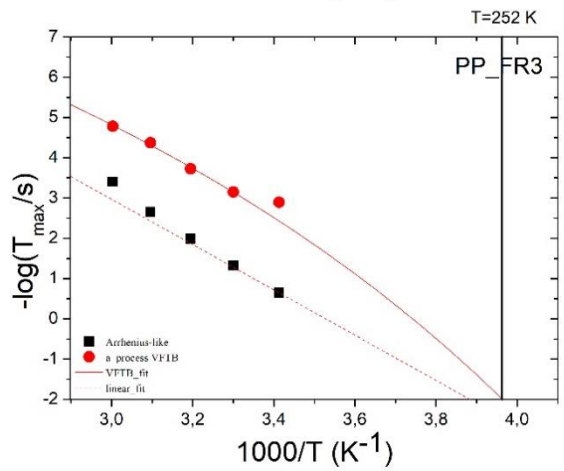
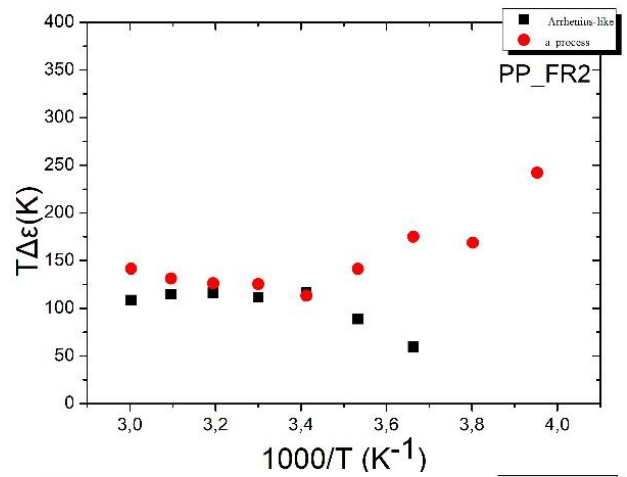
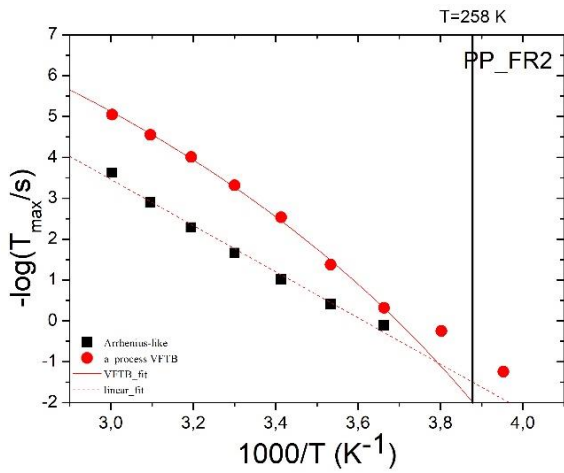
Εικόνα 7.3: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με χαμηλά ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών.

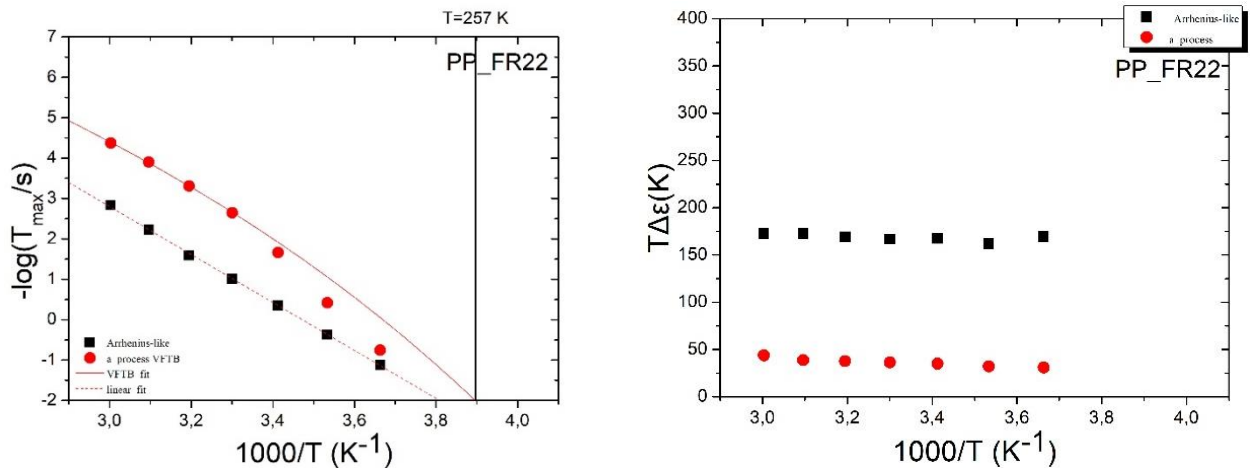
Η παρουσία των πρόσθετων σε υψηλά ποσοστά (20 – 25%) αυξάνει τις διηλεκτρικές απώλειες των δοκιμίων ($\epsilon'' \sim 10^{-1}$), ενώ παρατηρείται η παρουσία μίας έντονης κορυφής, η οποία αντιστοιχεί σε δύο ισχυρούς μηχανισμούς χαλάρωσης. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , είναι αρκετά μεγαλύτερη για τα δοκίμια αυτά και έχει τη χαρακτηριστική μορφή βήματος συναρτήσει της συχνότητας f .

7.2.3 Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης των FRs

Όπως είδαμε παραπάνω, για τα FRs δοκίμια με υψηλά ποσοστά πρόσθετων ουσιών επιβράδυνσης καύσης, στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών μπορούμε να διακρίνουμε την ύπαρξη δύο μηχανισμών αποκατάστασης. Έτσι, στην (Εικόνα 7.4) παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάλυσης των μηχανισμών αποκατάστασης για τα δοκίμια αυτά. Έχουμε, δηλαδή, τα διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης (Relaxation Maps), στα οποία μπορούμε να διακρίνουμε τους δύο μηχανισμούς για το κάθε δοκίμιο, και τα διαγράμματα κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (TΔε) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.







Εικόνα 7.4: Διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, $T\Delta\epsilon$, (δεξιά) συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με ποσοστά 20 – 25% πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.

Στα διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης έχουμε δύο μηχανισμούς χαλάρωσης με διαφορετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, τον α -μηχανισμό με την προβλεπόμενη VFT εξάρτηση από τη θερμοκρασία (συμπαγής γραμμή) και τον αργό μηχανισμό Arrhenius-like (διακεκομμένη ευθεία γραμμή). Από τον α -μηχανισμό, για χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης $\tau \sim 200$ s μπορούμε να βρούμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για κάθε ένα από τα δείγματά μας. Οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, T_g , για κάθε δοκίμιο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Κωδικός Δοκίμιου	Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης T_g (°C)
PP_FR1	-18,5
PP_FR2	-15,3
PP_FR3	-20,8
PP_FR4	-22,3
PP_FR6	-19,3
PP_FR22	-16,5

Πίνακας 7.3: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με ποσοστά 20 – 25% πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.

7.2.4 Συγκριτική μελέτη των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης (FRs)

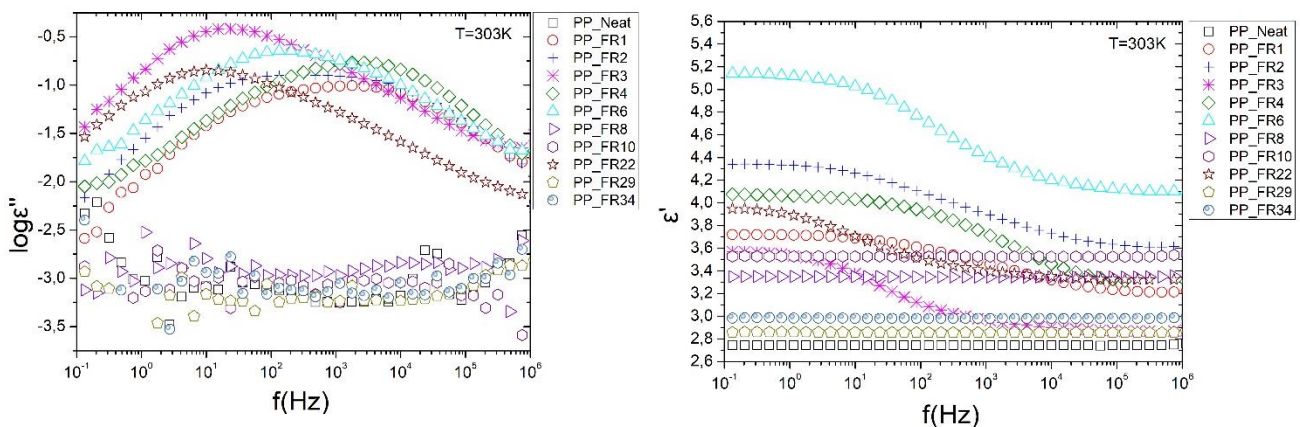
Στον (πίνακα 7.4) υπενθυμίζονται οι συστάσεις όλων των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης σε διάφορα ποσοστά.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	PPM Triazine 765-6875 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Phoslite B114A (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Total (%wt.)
FR1 (1:3)	5	15							20
FR2 (1:4)	4	16							20
FR3 (1:3)	6.25	18.75							25
FR4 (1:4)	5	20							25
FR6			25						25
FR8				5					5

FR10					2				2
FR22 (1:4)	4.75	14.25		1					20
FR29				1		10			11
FR34							3.5	0.5	4

Πίνακας 7.4: Συστάσεις των δοκιμών πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης σε διάφορα ποσοστά.

Αρχικά έχουμε τη συγκριτική μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των FR δοκιμών. Έτσι, στην (Εικόνα 7.5) γίνεται παρουσίαση των φασμάτων διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , και της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε συγκεκριμένη θερμοκρασία $T=30^\circ\text{C}$ για το καθαρό PP και όλα τα FR δείγματα που μελετήθηκαν.



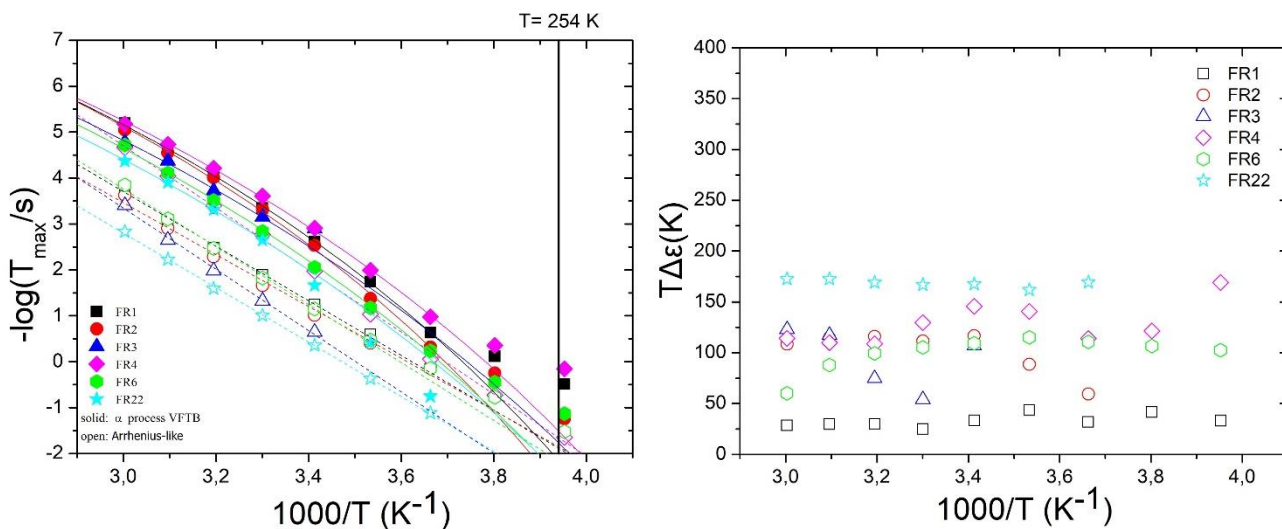
Εικόνα 7.5: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το καθαρό πολυπροπυλένιο και τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης σε διάφορα ποσοστά.

Εδώ μπορούμε να δούμε καλύτερα όλα όσα αναφέραμε παραπάνω. Στα δοκίμια εμπλουτισμένου PP με χαμηλά ποσοστά προσθέτων, FR8, FR10, FR29 και FR34 (<20%), όπως και στο καθαρό PP, οι διηλεκτρικές απώλειες, ϵ'' , είναι μικρότερες και δεν παρατηρούμε κάποιον μηχανισμό χαλάρωσης. Με εξαίρεση ίσως το δείγμα FR8 (5%) που μπορεί να παρατηρηθεί ένας ασθενής μηχανισμός, για $f \sim 10^4$ Hz, που μπορεί να αντιστοιχεί στον α -μηχανισμό. Αντίθετα, ο εμπλουτισμός του PP με μεγαλύτερα ποσοστά πρόσθετων, FR1, FR2, FR3, FR4, FR6 και FR22 (20-25%), οδηγεί σε μεγαλύτερες διηλεκτρικές απώλειες, ενώ είναι χαρακτηριστική η εμφάνιση δύο μηχανισμών χαλάρωσης. Ο μηχανισμός στις υψηλότερες συχνότητες ($f \sim 10^4$ Hz) αντιστοιχεί στον α -μηχανισμό, ο οποίος περιγράφει τις συνεργατικές κινήσεις των μορίων και συνδέεται με θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης. Ο δεύτερος μηχανισμός έχει μέγιστο σε χαμηλότερες συχνότητες ($f \sim 10^2$ Hz), πρόκειται δηλαδή για έναν πιο αργό μηχανισμό. Οφείλεται στην παρουσία των πρόσθετων επιβραδυντικών καύσης που υπάρχουν στο PP, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την απουσία του συγκεκριμένου μηχανισμού τόσο στο φάσμα απωλειών του καθαρού PP, όσο και στα δοκίμια PP με χαμηλά ποσοστά πρόσθετων.

Όσον αφορά τη διηλεκτρική διαπερατότητα, ϵ' , είναι πιο ευδιάκριτο πως η παρουσία των πρόσθετων, ακόμα και σε μικρά ποσοστά, οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές απ' ότι στο καθαρό PP και γενικά τα δοκίμια με μεγαλύτερα ποσοστά πρόσθετων παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές του ϵ' . Στα δοκίμια με ποσοστό πρόσθετων 20-25% βλέπουμε και τη χαρακτηριστική μορφή βήματος, η οποία συμφωνεί με την παρουσία των δύο μηχανισμών χαλάρωσης.

Αξίζει να σημειωθεί πως από τα δείγματα με μεγάλο ποσοστό πρόσθετων το FR6 είναι αυτό που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ενώ το FR3 είναι αυτό με τη μικρότερη τιμή.

Στη συνέχεια έχουμε την ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης για τα FR δοκίμια. Έτσι, στην (Εικόνα 7.6) γίνεται παρουσίαση του διαγράμματος χρόνων χαλάρωσης (Relaxation Map), καθώς και του διαγράμματος της κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (ΤΔε) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τον αργό μηχανισμό Arrhenius, για όλα τα δείγματα εμπλουτισμένου PP με πρόσθετες ουσίες επιβράδυνσης καύσης σε μεγάλο ποσοστό 20-25%.



Εικόνα 7.6: Συγκριτικό διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, ΤΔε, (δεξιά) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για όλα τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με ποσοστά 20 – 25% πρόσθετων επιβραδυντών καύσης.

Στο διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης έχουμε δύο διακριτούς μηχανισμούς χαλάρωσης. Ο αργός μηχανισμός Arrhenius (ευθείες διακεκομμένες γραμμές) είναι αυτός με την πιο ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και εμφανίζει μεγάλη διηλεκτρική ένταση. Ο Arrhenius-like μηχανισμός δεν παρατηρείται σε συστήματα καθαρού PP, επομένως, η εμφάνιση του οφείλεται εξ' ολοκλήρου στην παρουσία των πρόσθετων. Ο α -μηχανισμός (συμπαγείς γραμμές) είναι αυτός με την πιο έντονη εξάρτηση από τη θερμοκρασία (VFT). Η παρουσία των πρόσθετων οδηγεί στην ενίσχυση του χαρακτηριστικού α -μηχανισμού του PP και επομένως στην δυνατότητα εκτίμησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g). Το γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς οι χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες του αμιγώς καθαρού PP δεν μπορούν να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει ότι τα πρόσθετα ενισχύουν τη μοριακή κινητικότητα των μακρομορίων, πιθανώς λόγω της μείωσης της κρυσταλλικότητας που επιφέρουν. Έτσι, από τον α -μηχανισμό, για χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης $\tau \sim 200$ s η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που προκύπτει για όλα τα δείγματα είναι $T_g \sim -19^\circ\text{C}$. Φαίνεται επίσης πως για χαμηλές θερμοκρασίες ($T \sim 0^\circ\text{C}$) ο α -μηχανισμός παρουσιάζει αλλαγή στην εξάρτησή του από τη θερμοκρασία από VFT σε Arrhenius.

Στο διάγραμμα της κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης εμφανίζουμε μόνο τον αργό μηχανισμό Arrhenius που σχετίζεται με τα πρόσθετα, καθώς αυτό που μας ενδιαφέρει κυρίως είναι να εξετάσουμε την επιρροή των πρόσθετων στον μηχανισμό αποκατάστασης των δοκιμίων.

7.3 Σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας (FRUV)

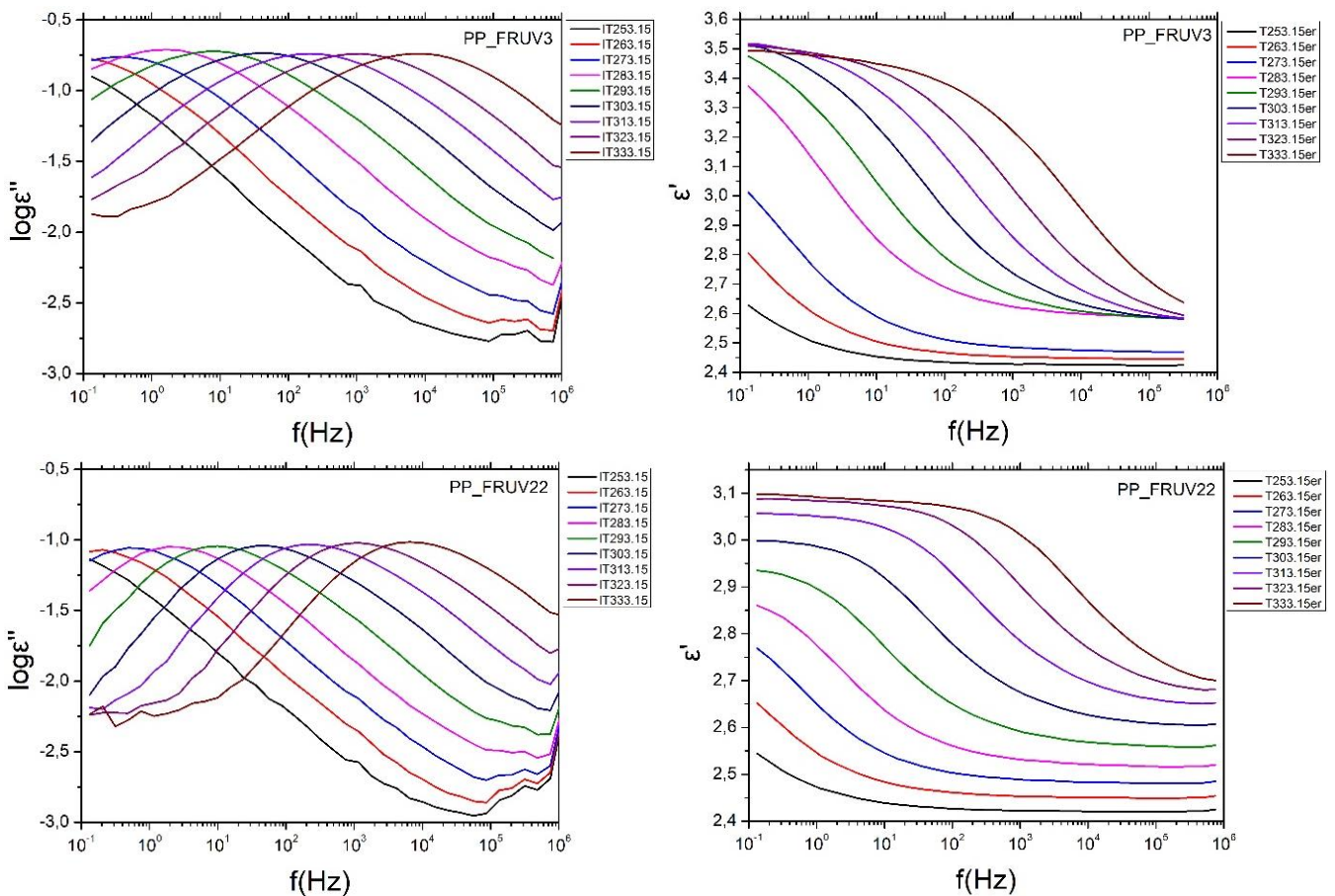
7.3.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRUV δοκιμίων

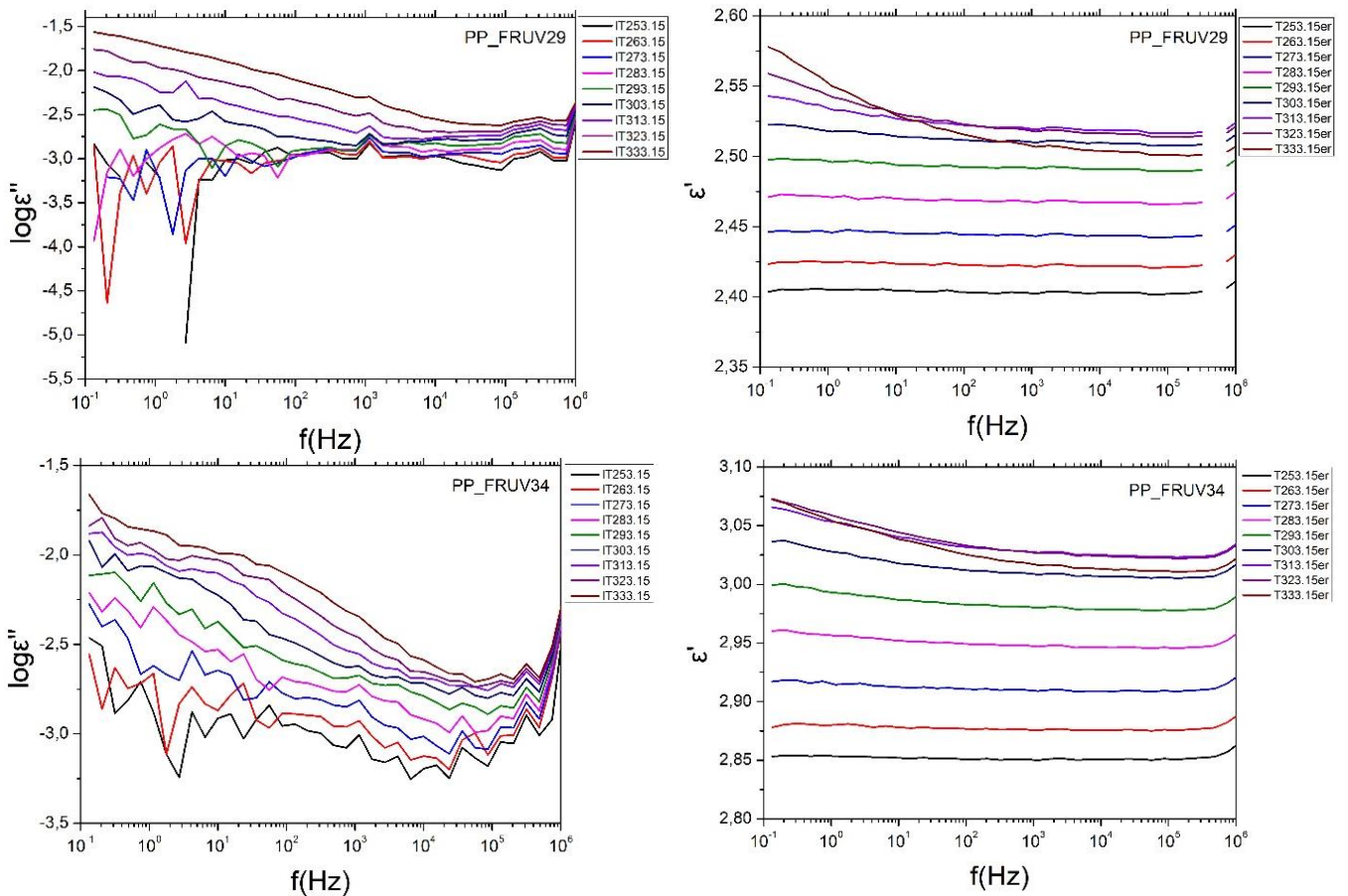
Στον (πίνακα 7.5) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των δοκιμίων πολυπροπυλενίου, στα οποία έχει γίνει επιπλέον προσθήκη σταθεροποιητών UV/θερμότητας και της χρωστικής Dyestuff PP11944.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives						UV/Heat Additives		Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	
FRUV3	6.25	18.75					0.25	3.5	28.75
FRUV22	4.75	14.25	1					3.5	23.5
FRUV29			1	10				3.5	14.5
FRUV34					3.5	0.5		3.5	7.5

Πίνακας 7.5: Συστάσεις των δοκιμίων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV ακτινοβολίας και θερμότητας.

Στην (Εικόνα 7.7) παρουσιάζονται τα φάσματα της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T (-20°C – 60°C) για τα FRUV δοκίμια.





Εικόνα 7.7: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσεως της συχνότητας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV ακτινοβολίας και θερμότητας.

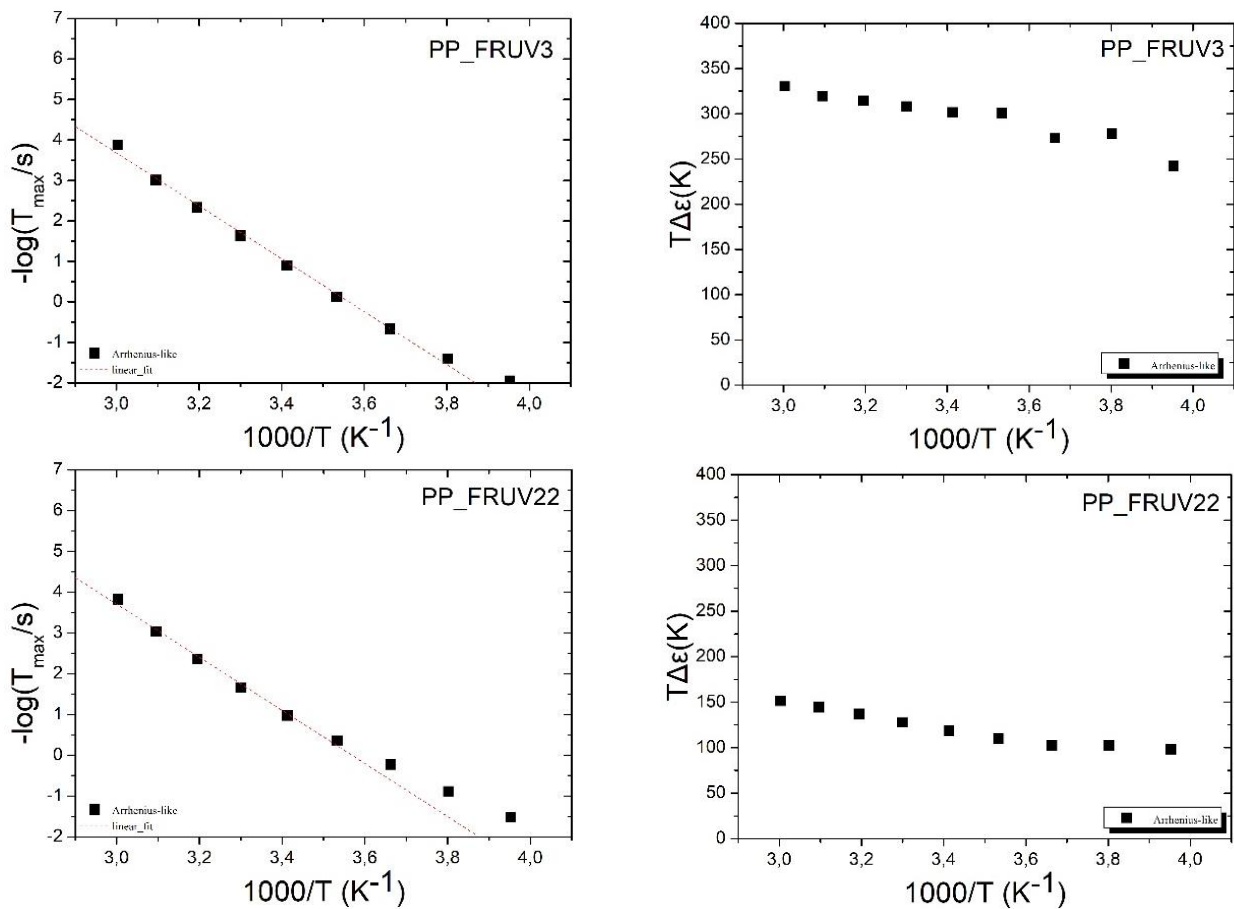
Παρατηρούμε πως οι συστάσεις FRUV3 και FRUV22 (μεγάλο ποσοστό πρόσθετων) παρουσιάζουν παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά μεταξύ τους, όπως αντίστοιχα και οι συστάσεις FRUV29 και FRUV34 (μικρό ποσοστό πρόσθετων).

Συγκεκριμένα, οι συστάσεις FRUV3 και FRUV22 παρουσιάζουν μεγάλες διηλεκτρικές απώλειες ($\epsilon'' \sim 10^{-1}$), ενώ είναι ευδιάκριτη και η ύπαρξη ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης. Πρόκειται για έναν αργό Arrhenius-like μηχανισμό, που σχετίζεται με την παρουσία των πρόσθετων. Για τις συστάσεις FRUV29 και FRUV34 οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μικρότερες και μπορούμε να παρατηρήσουμε την ύπαρξη ίσως κάποιου μηχανισμού στις χαμηλές συχνότητες και για υψηλότερες μόνο θερμοκρασίες.

Όσον αφορά τη διηλεκτρική διαπερατότητα, ϵ' , όλες οι συστάσεις με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας παρουσιάζουν χαμηλές τιμές κοντά σε αυτή του καθαρού πολυπροπυλενίου. Για τα δείγματα με μεγαλύτερο ποσοστό πρόσθετων η διηλεκτρική διαπερατότητα παρουσιάζει τη χαρακτηριστική μορφή βήματος, γεγονός που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μηχανισμού αποκατάστασης. Αντίστοιχα, κάτι τέτοιο γίνεται διακριτό και για τα δοκίμια με μικρότερο ποσοστό πρόσθετων, όμως μόνο στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

7.3.2 Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης των FRUV δοκιμών

Όπως αναφέρθηκε, για τις FRUV συστάσεις με υψηλά ποσοστά πρόσθετων (FRUV3 και FRUV22), στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών διακρίνουμε την ύπαρξη ενός αργού Arrhenius-like μηχανισμού. Έτσι, στην (Εικόνα 7.8) παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάλυσης των μηχανισμών αποκατάστασης για τα δοκίμια αυτά. Έχουμε, δηλαδή, τα διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης (Relaxation Maps), στα οποία μπορούμε να διακρίνουμε τον Arrhenius-like μηχανισμό για το κάθε δοκίμιο, και τα διαγράμματα κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (ΤΔε) συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.



Εικόνα 7.8: Διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, ΤΔε, (δεξιά) συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV ακτινοβολίας και θερμότητας.

Η προσθήκη των σταθεροποιητών UV/θερμότητας στις συστάσεις FR3 και FR22 οδηγεί στην εμφάνιση ενός μόνο μηχανισμού, τον Arrhenius-like. Ο α -μηχανισμός δεν μπορεί να παρατηρηθεί και έτσι δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης για τα συστήματα αυτά. Επίσης, βλέπουμε πως και τα δύο δείγματα (FRUV3 και FRUV22) παρουσιάζουν παρόμοια μοριακή δυναμική.

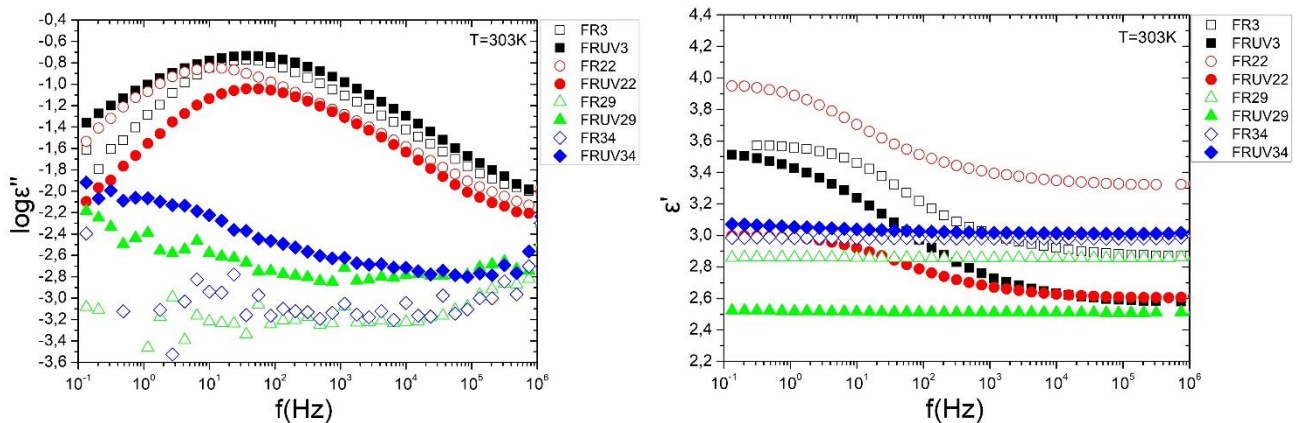
7.3.3 Συγκριτική μελέτη των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και των αντίστοιχων FRs

Στον (πίνακα 7.6) υπενθυμίζονται οι συστάσεις όλων των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και οι συνδυαστικές συστάσεις αυτών με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και της χρωστικής *Dyestuff PP11944*.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives						UV/Heat Additives		Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	
FR3	6.25	18.75							25
FRUV3	6.25	18.75					0.25	3.5	28.75
FR22	4.75	14.25	1						20
FRUV22	4.75	14.25	1					3.5	23.5
FR29			1	10					11
FRUV29			1	10				3.5	14.5
FR34						3.5	0.5		4
FRUV34						3.5	0.5	3.5	7.5

Πίνακας 7.6: Συστάσεις των δοκιμών πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και των αντίστοιχων σύνθετων με επιπλέον πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας.

Στην (Εικόνα 7.9) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , καθώς και της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε θερμοκρασία $T=30^{\circ}\text{C}$ για τα FRUV δοκίμια και τα αντίστοιχα FR δοκίμια χωρίς τους πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας.



Εικόνα 7.9: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και τα αντίστοιχα σύνθετα με επιπλέον πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας.

Στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών, για τα δοκίμια με υψηλό ποσοστό πρόσθετων (FR3 και FR22), βλέπουμε πως η προσθήκη των σταθεροποιητών UV/θερμότητας δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές. Οι διηλεκτρικές απώλειες παραμένουν υψηλές ($\sim 10^{-1}$), ενώ εξακολουθεί να υπάρχει μία έντονη κορυφή που υποδηλώνει έντονη μοριακή κινητικότητα και άρα την ύπαρξη κάποιου μηχανισμού. Με την ενίσχυση των δοκιμών με μικρότερο ποσοστό πρόσθετων (FR29 και FR34), αν και υπάρχει μια μικρή αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών, εξακολουθούν να είναι χαμηλές και κοντά σε αυτές του καθαρού PP. Για τα συστήματα αυτά όμως, στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται αμυδρά ένας αργός μηχανισμός πώλωσης που δεν

υπήρχε προηγουμένως και πιθανότατα σχετίζεται με την αύξηση της ποσότητας των προσμίξεων.

Επίσης, εδώ φαίνεται καλύτερα πως για όλα τα δοκίμια με πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας είναι πολύ χαμηλές, κοντά μεταξύ τους και κοντά με την τιμή του καθαρού PP ($\epsilon' \sim 2,75$).

7.4 Σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης (FRUVIM)

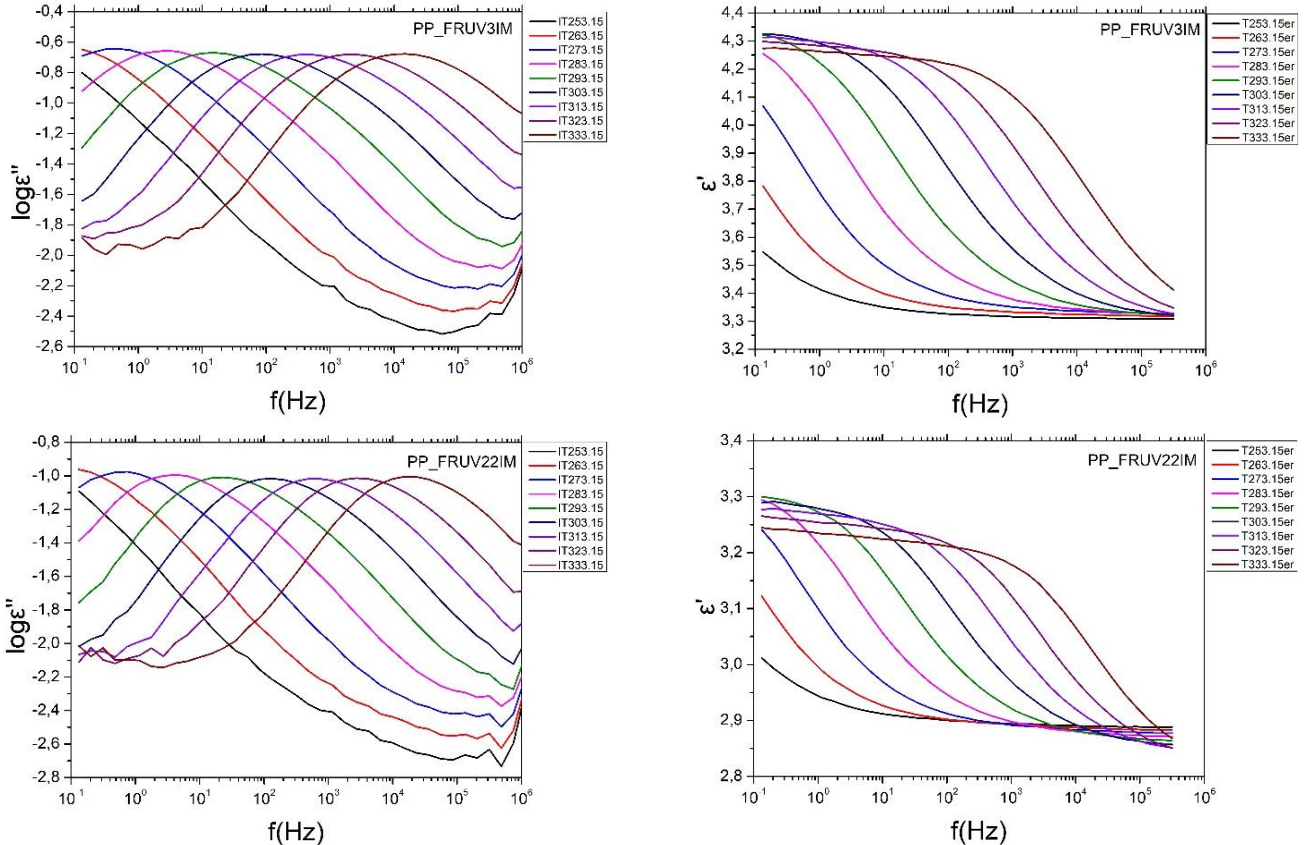
7.4.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά των FRUVIM δοκιμίων

Στον (πίνακα 7.7) υπενθυμίζονται οι συνδυαστικές συστάσεις στις οποίες έχει γίνει επιπλέον προσθήκη ενυσχαιτικών κρούσης (Impact Modifiers).

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives			UV/Heat Additives		Impact Modifier	Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PPI1944 (%wt.)	Vistamaxx 6102 FL (%wt.)	
FRUV3IM	6.25	18.75		0.25	3.5	2	30.75
FRUV22IM	4.75	14.25	1		3.5	2	25.5

Πίνακας 7.7: Συστάσεις των δοκιμίων πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

Στην (Εικόνα 7.10) παρουσιάζονται τα φάσματα της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T ($-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) για τα FRUVIM δοκίμια.

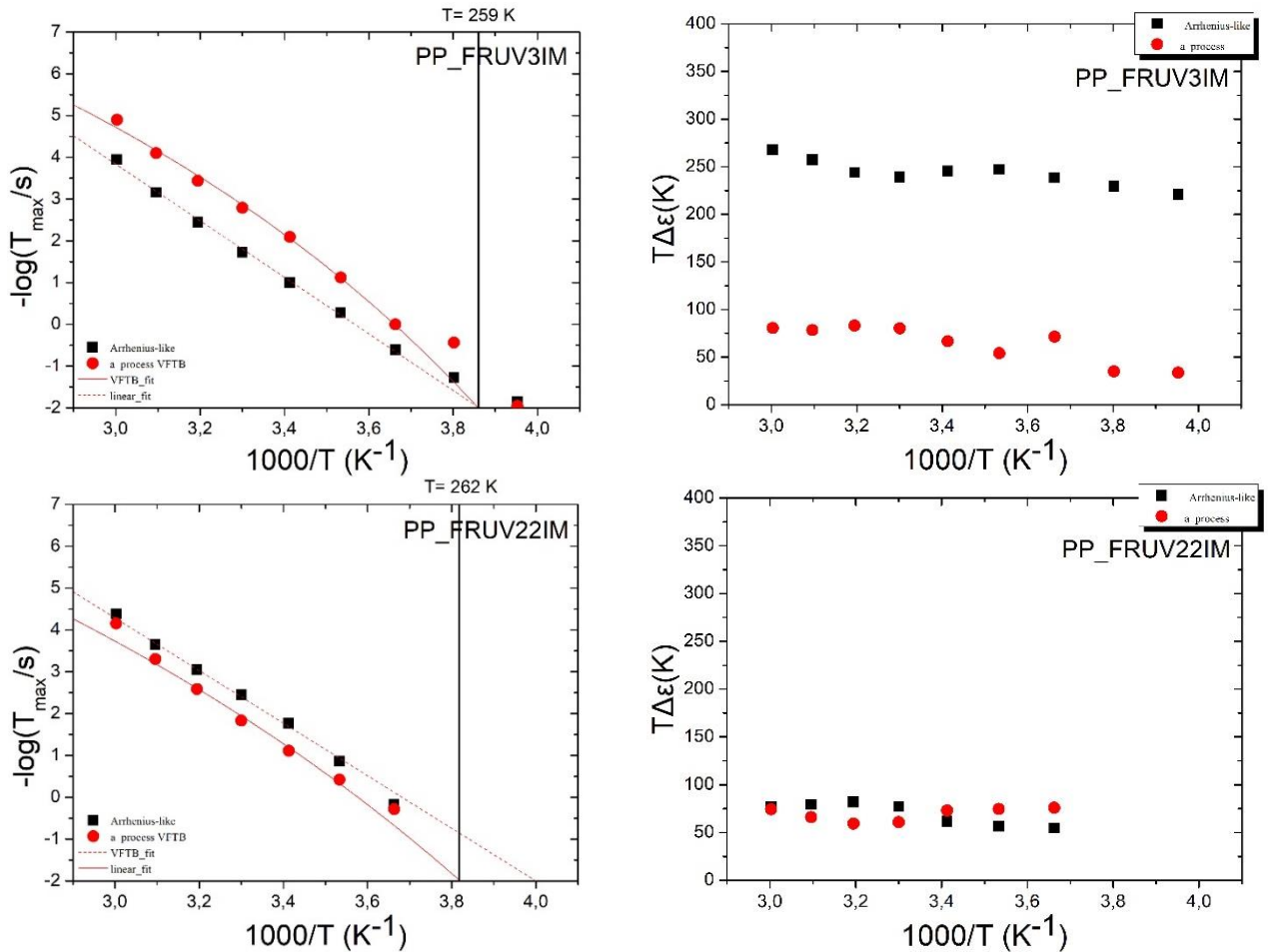


Εικόνα 7.10: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

Πρόκειται για δοκίμια με μεγάλο ποσοστό πρόσθετων (>25%). Με την προσθήκη των ενισχυτικών κρούσης οι διηλεκτρικές απώλειες, ϵ'' , παραμένουν μεγάλες ($\epsilon'' \sim 10^{-1}$) και παρατηρείται έντονη μοριακή κινητικότητα με την παρουσία μίας έντονης κορυφής, η οποία αντιστοιχεί σε δύο ισχυρούς μηχανισμούς χαλάρωσης. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , είναι μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού πολυπροπυλενίου και παρουσιάζει τη χαρακτηριστική μορφή βήματος.

7.4.2 Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης των FRUVIM δοκιμών

Στην (Εικόνα 7.11) παρουσιάζονται τα διαγράμματα ανάλυσης των μηχανισμών αποκατάστασης για τα FRUVIM δοκίμια. Έχουμε, δηλαδή, τα διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης (Relaxation Maps), στα οποία μπορούμε να διακρίνουμε τους δύο μηχανισμούς για το κάθε δοκίμιο, και τα διαγράμματα κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (ΤΔε) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας.



Εικόνα 7.11: Διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, ΤΔε, (δεξιά) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

Στα διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης έχουμε τον α -μηχανισμό, που σχετίζεται με τις συνεργατικές κινήσεις των μορίων, με την προβλεπόμενη VFT εξάρτηση από τη θερμοκρασία (συμπαγής γραμμή) και τον αργό μηχανισμό Arrhenius-like (διακεκομμένη ευθεία γραμμή), που σχετίζεται με την παρουσία των πρόσθετων. Από τον α -μηχανισμό, για χαρακτηριστικό

χρόνο κίνησης $\tau \sim 200$ s μπορούμε να βρούμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για κάθε ένα από τα δείγματά μας. Οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, T_g , για κάθε δοκίμιο παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Κωδικός Δοκίμιου	Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης T_g (°C)
PP_FRUV3IM	-14,1
PP_FRUV22IM	-11,4

Πίνακας 7.8: Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

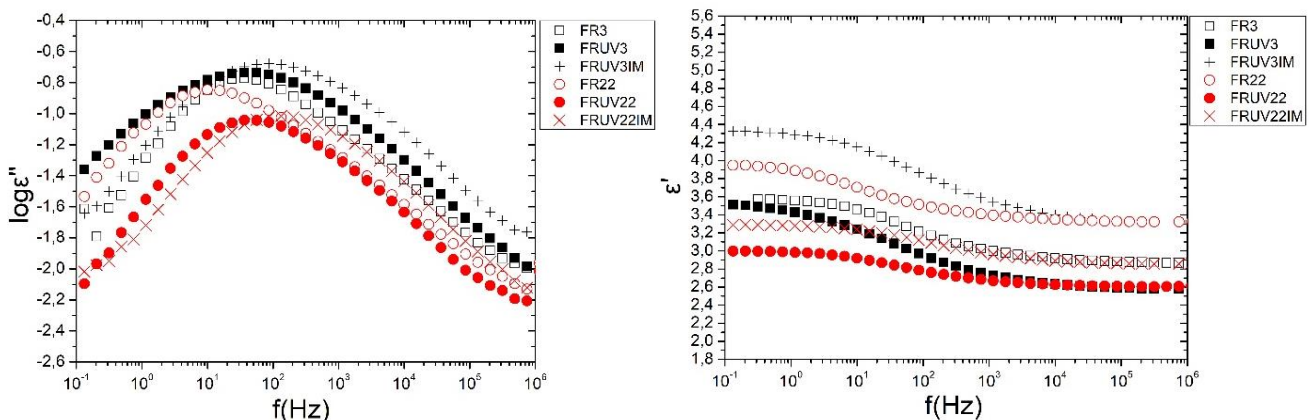
7.4.3 Συγκριτική μελέτη των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετα τροποποίησης κρούσης και των αντίστοιχων FRs και FRUV δοκιμίων

Στον (πίνακα 7.9) υπενθυμίζονται οι συστάσεις όλων των σύνθετων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και τα συνδυαστικά σύνθετα αυτών με επιπλέον πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και πρόσθετα ενίσχυσης της κρούσης.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives			UV/Heat Additives		Impact Modifier (%wt.)	Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)		
FR3	6.25	18.75					25
FRUV3	6.25	18.75		0.25	3.5		28.75
FRUV3IM	6.25	18.75		0.25	3.5	2	30.75
FR22	4.75	14.25	1				20
FRUV22	4.75	14.25	1		3.5		23.5
FRUV22IM	4.75	14.25	1		3.5	2	25.5

Πίνακας 7.9: Συστάσεις των δοκιμίων πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και των αντίστοιχων σύνθετων με επιπλέον πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

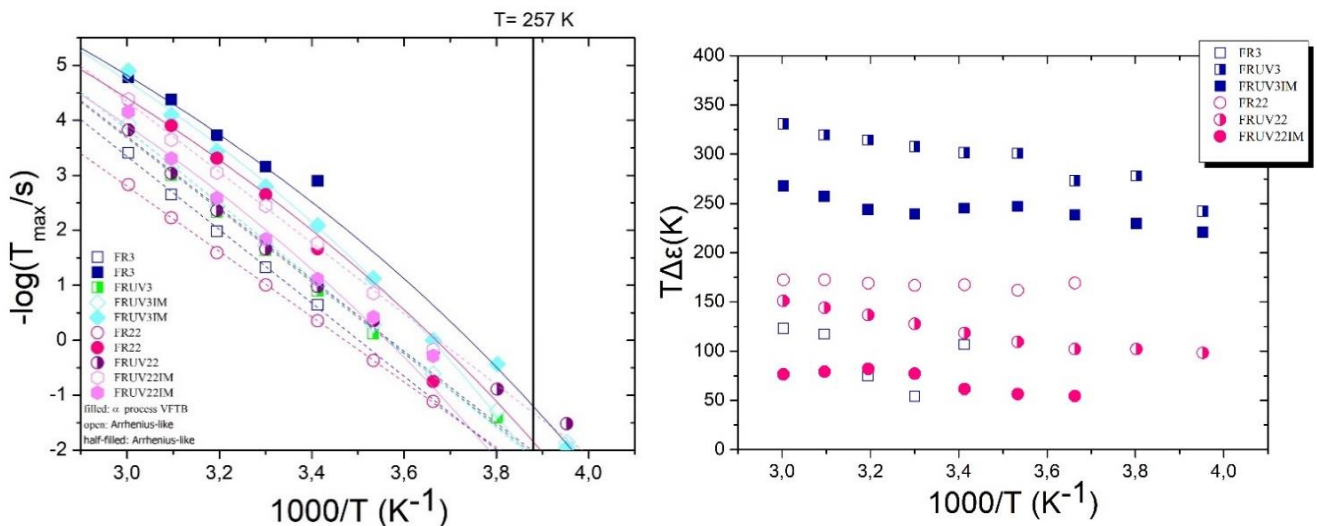
Αρχικά έχουμε τη συγκριτική μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς για τα παραπάνω δοκίμια. Έτσι, στην (Εικόνα 7.12) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε θερμοκρασία $T=30^\circ\text{C}$, για τα FRs δοκίμια συγκριτικά με αυτά που ενισχύθηκαν περαιτέρω με σταθεροποιητές UV/θερμότητας και Impact Modifiers.



Εικόνα 7.12: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και τα αντίστοιχα σύνθετα με επιπλέον πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

Οι διηλεκτρικές απώλειες, ϵ'' , παραμένουν υψηλές με την προσθήκη τόσο των σταθεροποιητών UV/θερμότητας όσο και των Impact Modifiers, με τιμές της τάξεως του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$ για όλα τα δείγματα. Εμφανής είναι για κάθε σύστημα η ύπαρξη μιας έντονης κορυφής, η οποία δηλώνει έντονη μοριακή κινητικότητα και την ύπαρξη μηχανισμών χαλάρωσης. Η διηλεκτρική διαπερατότητα, ϵ' , ενώ μειώνεται με την προσθήκη των σταθεροποιητών UV/θερμότητας παρουσιάζει αύξηση με την περαιτέρω προσθήκη των Impact Modifiers. Έχει την χαρακτηριστική μορφή βήματος για κάθε σύστημα.

Στη συνέχεια έχουμε την ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης για τα παραπάνω δοκίμια, με στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη μοριακή κινητικότητα στα υλικά. Έτσι, στην (Εικόνα 7.13) παρουσιάζεται το διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης (Relaxation Map), καθώς και το διάγραμμα της κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης (TΔε) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τον αργό μηχανισμό Arrhenius, για τα FR δοκίμια συγκριτικά με αυτά που ενισχύθηκαν περαιτέρω με σταθεροποιητές UV/θερμότητας και Impact Modifiers.



Εικόνα 7.13: Συγκριτικό διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, TΔε, (δεξιά) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με πρόσθετους επιβραδυντές καύσης και τα αντίστοιχα σύνθετα με επιπλέον πρόσθετους σταθεροποιητές UV/θερμότητας και πρόσθετα τροποποίησης κρούσης.

Βλέπουμε πως η προσθήκη τόσο των σταθεροποιητών UV/θερμότητας όσο και των Impact Modifiers οδηγεί στην ενίσχυση του Arrhenius-like μηχανισμού. Στην περίπτωση των συστημάτων FRUUV3 και FRUUV22 ο Arrhenius μηχανισμός κυριαρχεί στο διηλεκτρικό φάσμα και ο α -μηχανισμός δεν μπορεί να παρατηρηθεί, γεγονός που οδηγεί σε μη ασφαλή εκτίμηση της T_g . Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να αναφέρουμε πως παρ' όλο που η ηλεκτρική αγωγιμότητα των πρόσθετων οδηγεί στην εμφάνιση μιας πύλωσης εντός των υλικών, ο μηχανισμός Arrhenius, δεν επηρεάζει την ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς, η οποία παραμένει μικρή και συγκρίσιμη με αυτή του PP αναφοράς. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει μια ομοιόμορφη διασπορά των προσθέτων εντός των υλικών με βάση τα FR3 και FR22 χωρίς όμως τη δημιουργία μιας διακριτής μακροσκοπικής φάσης.

7.5 Συγκριτική μελέτη για κάθε σύνθετο πολυπροπυλενίου με τις αντίστοιχες συνδυαστικές συστάσεις

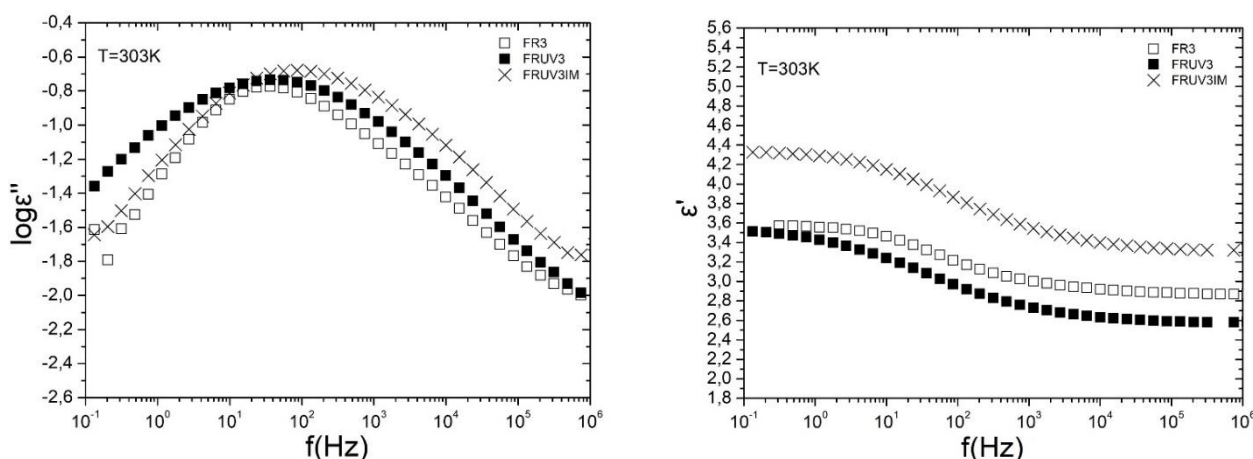
7.5.1 Σύγκριση των συστάσεων FR3/FRUV3/FRUV3IM

Στον (πίνακα 7.10) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των συστημάτων FR3, FRUV3 και FRUV3IM.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		UV/Heat Additives			Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	Impact Modifier (%wt.)	
FR3	6.25	18.75				25
FRUV3	6.25	18.75	0.25	3.5		28.75
FRUV3IM	6.25	18.75	0.25	3.5	2	30.75

Πίνακας 7.10: Συστάσεις των δοκιμών FR3/FRUV3/FRUV3IM

Στην (Εικόνα 7.14) παρουσιάζονται τα συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε θερμοκρασία $T=30^{\circ}\text{C}$, για τα συστήματα FR3, FRUV3 και FRUV3IM.



Εικόνα 7.14: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσεως της συχνότητας για τα δοκίμια FR3/FRUV3/FRUV3IM.

Στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών για το FR3 φαίνεται πως με την προσθήκη σταθεροποιητών UV/θερμότητας, όπως αντίστοιχα και με την επιπλέον προσθήκη των Impact Modifiers, οι διηλεκτρικές απώλειες παραμένουν μεγάλες της τάξεως του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$ (πολύ μεγαλύτερες του καθαρού PP). Επίσης, και στις τρεις περιπτώσεις, παρατηρείται η ύπαρξη μιας έντονης κορυφής, η οποία δηλώνει την ύπαρξη μηχανισμών χαλάρωσης. Οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , τόσο για το FR3 όσο και για το FRUV3 είναι χαμηλές της τάξης του $\epsilon' \sim 3.2$, ενώ με την επιπλέον προσθήκη των Impact Modifiers παρατηρείται αύξηση με $\epsilon' \sim 3.9$.

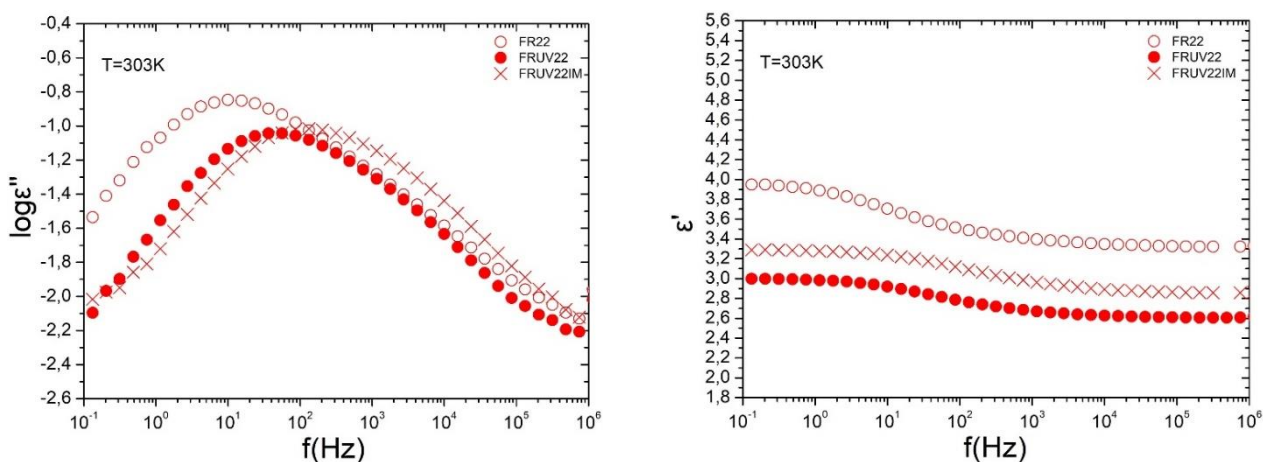
7.5.2 Σύγκριση των συστάσεων FR22/FRUV22/FRUV22IM

Στον (πίνακα 7.11) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των συστημάτων FR22, FRUV22 και FRUV22IM.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		UV/Heat Additives		Impact Modifier (%wt.)	Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Flamestab NOR116 (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)		
FR22	4.75	14.25	1			25
FRUV22	4.75	14.25	1	3.5		28.75
FRUV22IM	4.75	14.25	1	3.5	2	30.75

Πίνακας 7.11: Συστάσεις των δοκιμίων FR22/FRUV22/FRUV22IM

Στην (Εικόνα 7.15) παρουσιάζονται τα συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε θερμοκρασία $T=30^{\circ}\text{C}$, για τα συστήματα FR22, FRUV22 και FRUV22IM.



Εικόνα 7.15: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια FR22/FRUV22/FRUV22IM.

Στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών για το FR22 φαίνεται πως με την προσθήκη σταθεροποιητών UV/θερμότητας, όπως αντίστοιχα και με την επιπλέον προσθήκη των Impact Modifiers, οι διηλεκτρικές απώλειες παραμένουν μεγάλες της τάξεως του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$ (πολύ μεγαλύτερες του καθαρού PP). Η ύπαρξη μηχανισμών χαλάρωσης είναι εμφανής και στις τρεις περιπτώσεις. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , για το FR22 είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 3.7$ και φαίνεται να μειώνεται με τα επιπλέον πρόσθετα σε $\epsilon' \sim 2.8$ για το FRUV22 και $\epsilon' \sim 3.2$ για το FRUV22IM, έχοντας και αυτά την χαρακτηριστική μορφή βήματος συναρτήσεως της συχνότητας.

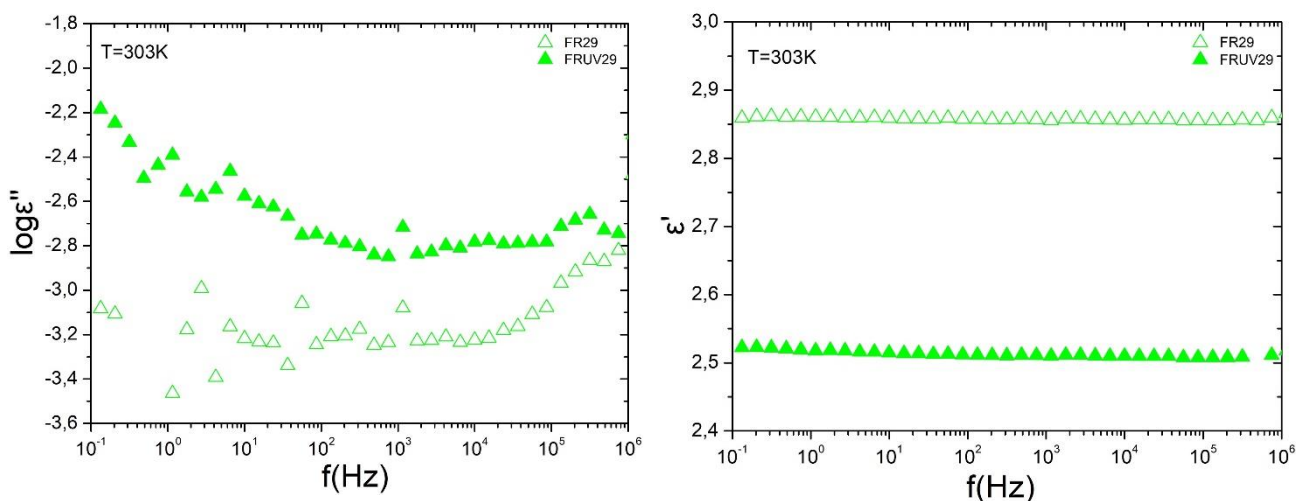
7.5.3 Σύγκριση των συστάσεων FR29/FRUV29

Στον (πίνακα 7.12) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των συστημάτων FR29 και FRUV29.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		UV/Heat Additives	Total (%wt.)
	Flamestab NOR116 (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	
FR29	1	10		11
FRUV29	1	10	3.5	14.5

Πίνακας 7.12: Συστάσεις των δοκιμίων FR29/FRUV29

Στην (Εικόνα 7.16) παρουσιάζονται τα συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε θερμοκρασία $T=30^{\circ}\text{C}$, για τα συστήματα FR29 και FRUV29.



Εικόνα 7.16: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσεως της συχνότητας για τα δοκίμια FR29/FRUV29.

Το FR29 παρουσιάζει πολύ χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες, ϵ'' , όπως και το PP αναφοράς, στα όρια της ικανότητας μέτρησης της τεχνικής ($\sim 10^{-3}$), ενώ δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης, γεγονός που δικαιολογείται από το χαμηλό ποσοστό πρόσμιξης ($\sim 11\%$). Στην περίπτωση του FRUV29 η αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, φαίνεται όμως ότι στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται αμυδρά ένας αργός μηχανισμός πόλωσης ο οποίος πιθανότατα σχετίζεται με την αύξηση της ποσότητας των προσμίξεων στο σύστημα ($\sim 3.5\%$). Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 2.9$ για το FR29 και της τάξης του $\epsilon' \sim 2.5$ για το FRUV29, αρκετά κοντά σε αυτή του καθαρού PP.

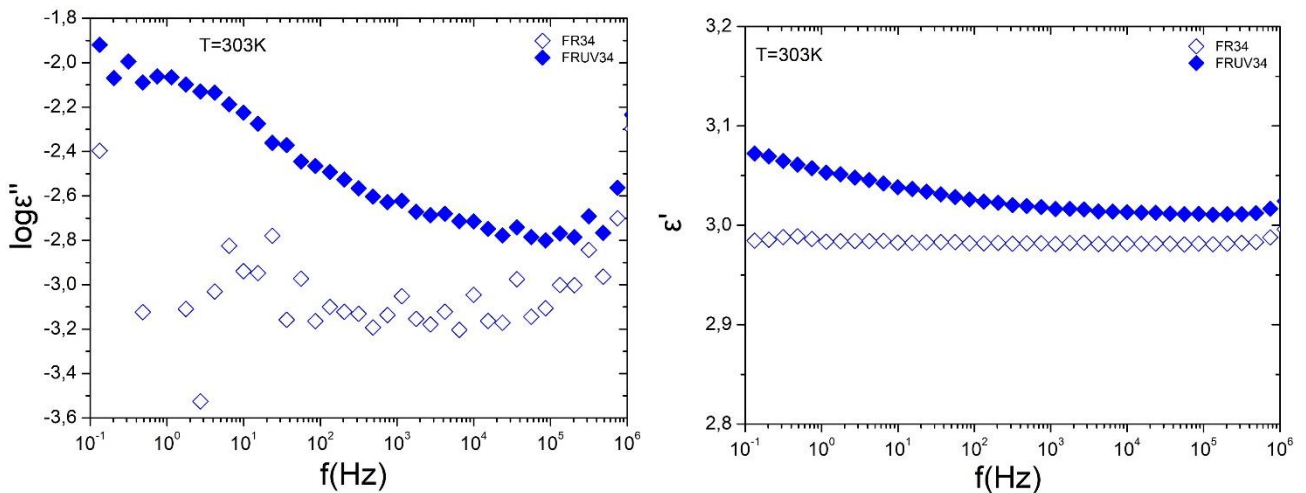
7.5.4 Σύγκριση των συστάσεων FR34/FRUV34

Στον (πίνακα 7.13) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των συστημάτων FR34 και FRUV34.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		UV/Heat Additives	Total (%wt.)
	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	
FR34	3.5	0.5		4
FRUV34	3.5	0.5	3.5	7.5

Πίνακας 7.13: Συστάσεις των δοκιμίων FR34/FRUV34

Στην (Εικόνα 7.17) παρουσιάζονται τα συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε θερμοκρασία $T=30^{\circ}\text{C}$, για τα συστήματα FR34 και FRUV34.



Εικόνα 7.17: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσεως της συχνότητας για τα δοκίμια FR34/FRUV34.

Παρόμοια συμπεριφορά με τα FR29 και FRUV29 φαίνεται να παρουσιάζουν και τα FR34 και FRUV34. Οι διηλεκτρικές απώλειες, ϵ'' , τόσο για το FR34 όσο και για το FRUV34 παραμένουν μικρές της τάξης του $\epsilon'' \sim 10^{-3}$. Για το FR34 δεν έχουμε την ύπαρξη κάποιου μηχανισμού. Για το FRUV34 στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται ένας αργός μηχανισμός πόλωσης, πιο έντονα απ' ότι στο FRUV29, καθώς η αύξηση των προσμίξεων στο σύστημα αυτό είναι μεγαλύτερη, αφού σχεδόν διπλασιάζονται. Επίσης, και η διηλεκτρική διαπερατότητα, ϵ' , προσεγγίζει πλέον τη χαρακτηριστική μορφή βήματος, χωρίς όμως κάποια ιδιαίτερη αύξηση στην τιμή της, με $\epsilon' \sim 3$ και για τις δύο συστάσεις (επίσης κοντά σε αυτή του καθαρού PP).

Στην περίπτωση των συστάσεων FR29, FRUV29 και FR34, FRUV34, παρά την αμυδρή εμφάνιση κάποιου μηχανισμού, η ανάλυση των δεδομένων δεν μπορούσε να επιτευχθεί λόγω των χαμηλών τιμών των διηλεκτρικών απωλειών ($\sim 10^{-3}$).

7.6 Διηλεκτρικές ιδιότητες τελικών συστάσεων μετά από θερμική και UV γήρανση

Τα δοκίμια τα οποία επιλέχθηκαν για τη μελέτη των διηλεκτρικών τους ιδιοτήτων έπειτα από γήρανση είναι το PP_yellow (χρωματισμένο PP), το FRUV3IM, το FRUV29 και το FR34. Συγκεκριμένα, υποβλήθηκαν σε θερμική γήρανση στους 110 °C για 80 ημέρες και παρακάτω αναφέρονται οι ενδιάμεσες δειγματοληψίες για 0 και 40 ημέρες. Από αυτά, σε φωτογήρανση υποβλήθηκαν το FRUV3IM και το FRUV29 με δειγματοληψία για 1000 και 2000 ώρες.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	Θερμική γήρανση στους 110°C για			UV γήρανση για	
	0 days, H	40 days	80 days	1000 H	2000 H
PP_yellow	✓	✓	✓		
FRUV3IM	✓	✓	✓	✓	✓
FRUV29	✓	✓	✓	✓	✓
FR34	✓	✓	✓		

Πίνακας 7.14: Τα δοκίμια και η διαδικασία γήρανσης στην οποία υποβλήθηκαν

Στον (πίνακα 7.16) υπενθυμίζονται οι συστάσεις των δοκιμίων στα οποία έγινε διηλεκτρική μελέτη έπειτα από UV και θερμική γήρανση.

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		UV/Heat Additives		Impact Modifier (%wt.)	Total (%wt.)
	PPM Triazine HF (%wt.)	Exolit AP422 (%wt.)	Hostavin NOW XP (HALS) (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)		
FRUV3IM	6.25	18.75	0.25	3.5	2	30.75

Πίνακας 7.15: Σύσταση του δοκιμίου FRUV3IM

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		UV/Heat Additives	Total (%wt.)
	Flamestab NOR116 (%wt.)	Aflammit PCO900 (%wt.)	Dyestuff PP11944 (%wt.)	
FRUV29	1	10	3.5	14.5

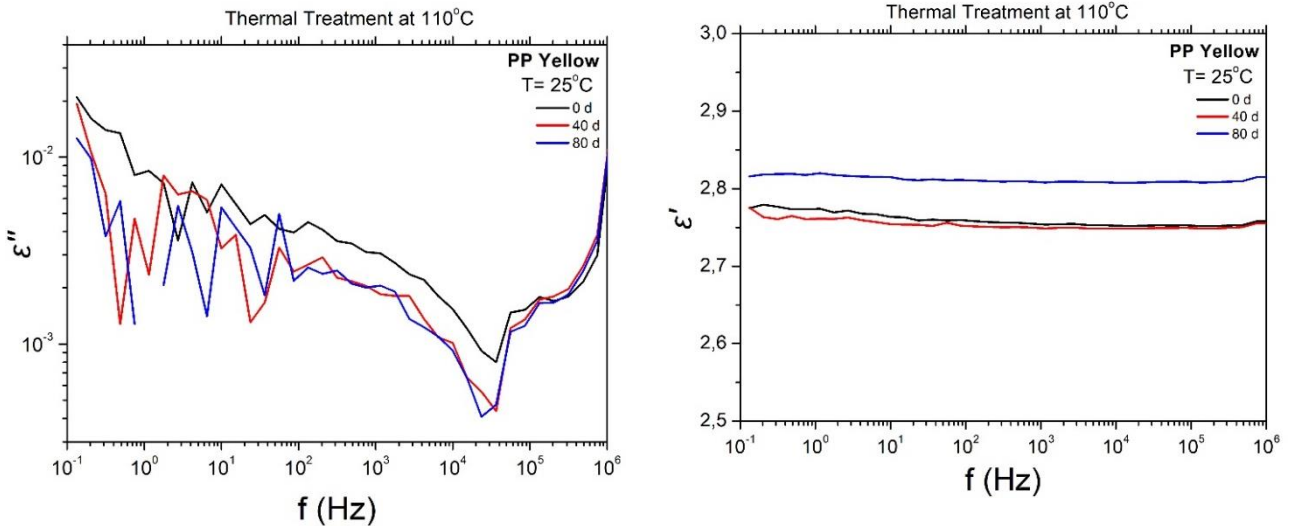
Πίνακας 7.16: Σύσταση του δοκιμίου FRUV29

ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ	FR Additives		Total (%wt.)
	Phoslite B713A (%wt.)	Phoslite B85AX (%wt.)	
FR34	3.5	0.5	4

Πίνακας 7.17: Σύσταση του δοκιμίου FR34

7.6.1 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το PP_yellow

Στην (Εικόνα 7.18) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f για το PP_yellow (χρωματισμένο PP) σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^\circ\text{C}$.

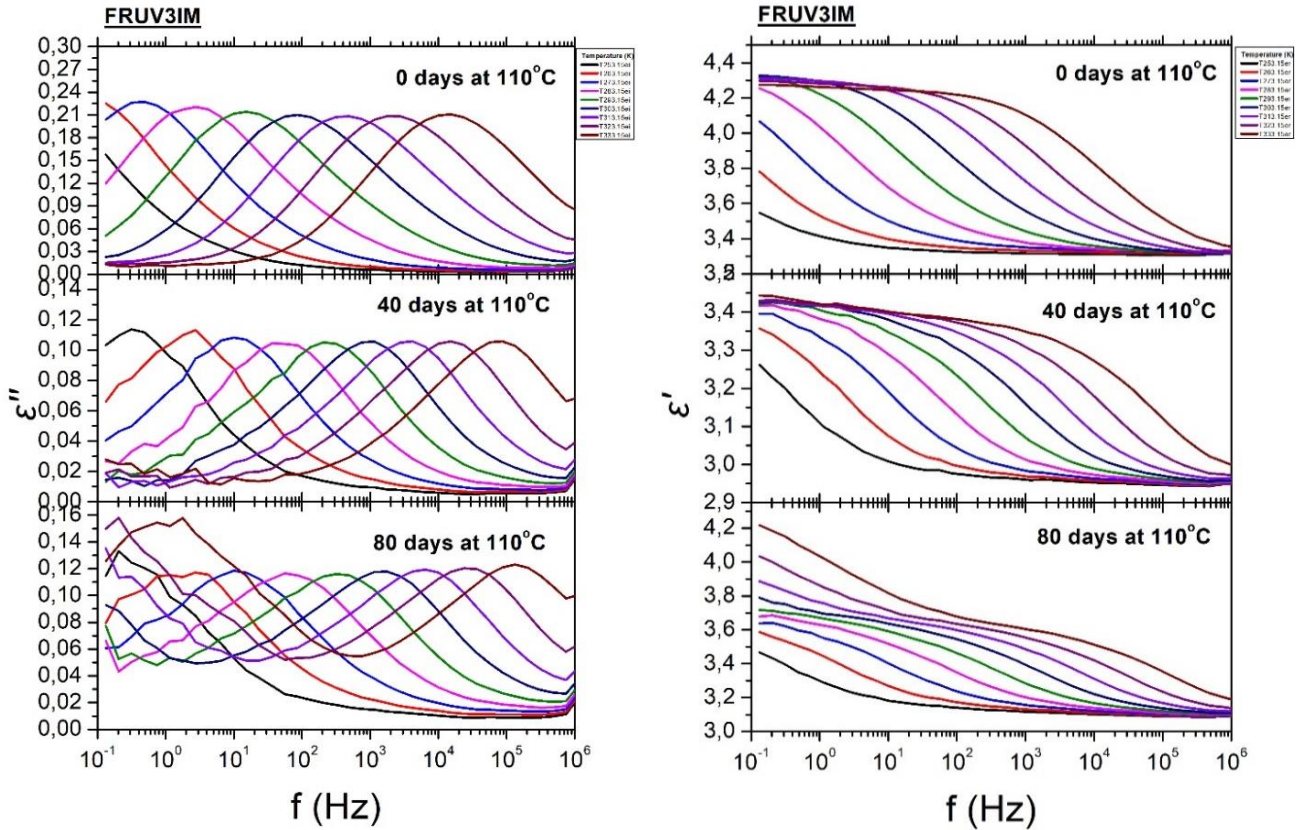


Εικόνα 7.18: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία $T= 25^\circ\text{C}$ για το καθαρό πολυπροπυλένιο έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Για το καθαρό πολυπροπυλένιο δεν παρατηρούνται αλλαγές στη διηλεκτρική του συμπεριφορά έπειτα από τη θερμική γήρανση. Το υλικό εξακολουθεί να συμπεριφέρεται ως μονωτής. Οι διηλεκτρικές απώλειες ενέργειας, ϵ'' , είναι χαμηλές και δεν παρατηρείται κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης, ενώ η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας είναι πολύ κοντά σε αυτή του καθαρού πολυπροπυλενίου πριν τη γήρανση.

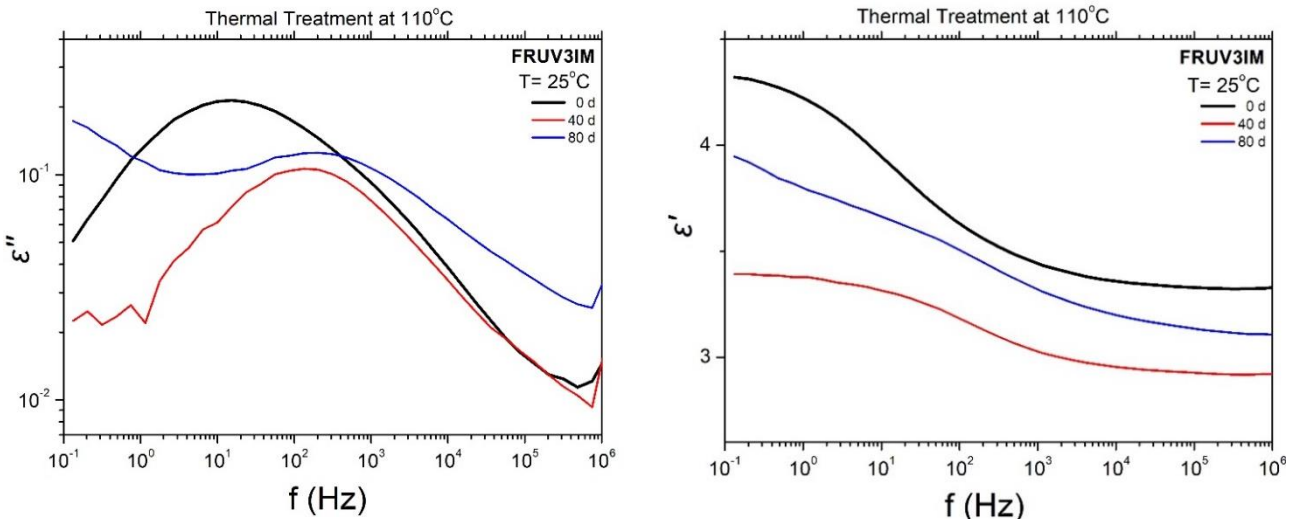
7.6.2 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το FRUV3IM

Στην (Εικόνα 7.19) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T ($-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) για το FRUV3IM σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 7.19: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο FRUV3IM έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Στην (Εικόνα 7.20) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f για το FRUV3IM σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.



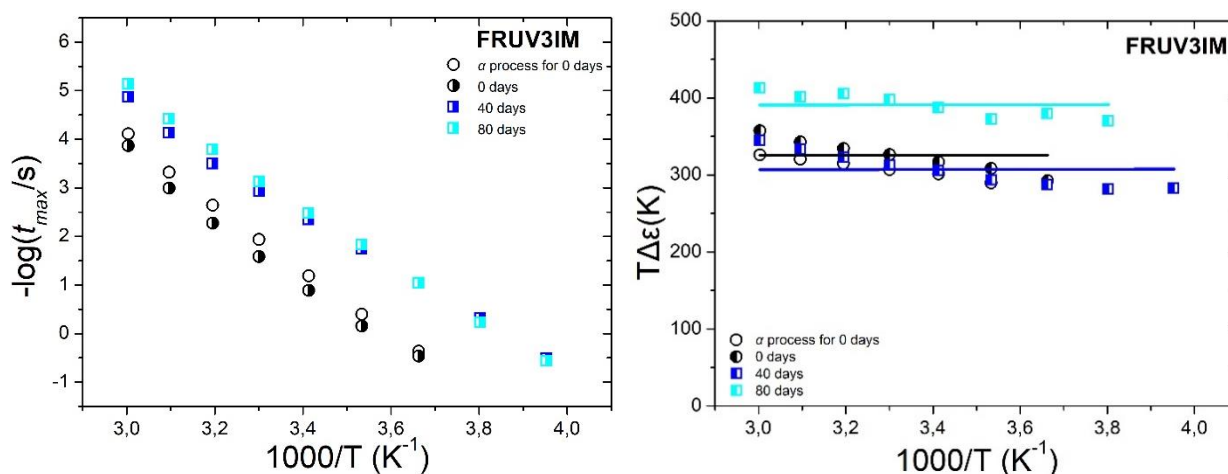
Εικόνα 7.20: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία $T=25^{\circ}\text{C}$ για το δοκίμιο FRUV3IM έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Όπως παρατηρείται, το φάσμα διηλεκτρικών απωλειών έχει παρόμοια μορφή και για τους τρεις χρόνους θερμικής γήρανσης (0, 40, 80 ημέρες) με αισθητή την παρουσία δύο μηχανισμών χαλάρωσης, ενώ και στις τρεις περιπτώσεις οι τιμές των διηλεκτρικών απωλειών είναι υψηλές της τάξεως του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$.

Όσον αφορά τις τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , παρατηρείται μια ελάττωση με την αύξηση του χρόνου θερμικής γήρανσης με τιμές της τάξης του $\epsilon' \sim 4$, για 0 ημέρες, $\epsilon' \sim 3.4$, για 40 ημέρες, και $\epsilon' \sim 3.7$, για 80 ημέρες.

Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης μετά από θερμική γήρανση για το FRUV3IM

Στην (Εικόνα 7.21) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των διηλεκτρικών φασμάτων για το σύστημα FRUV3IM σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40, 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.



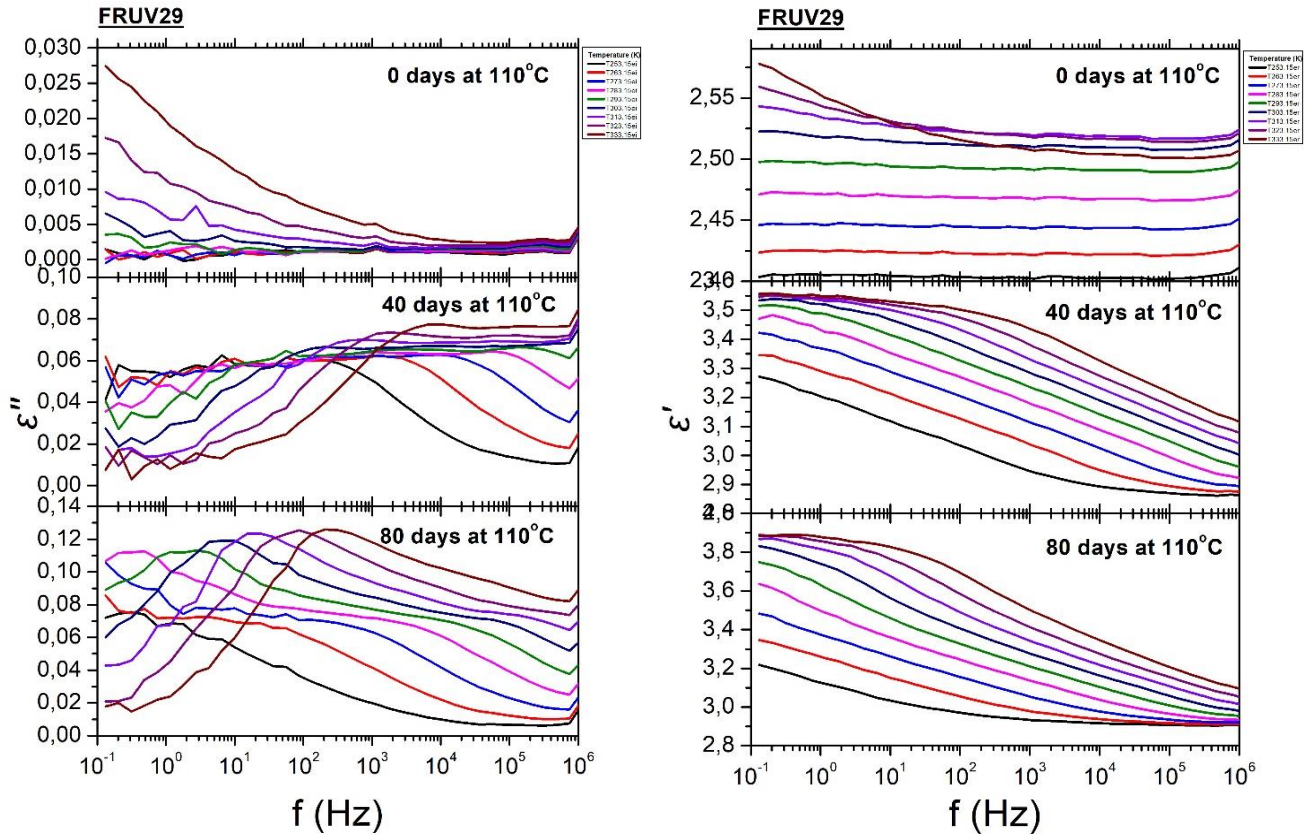
Εικόνα 7.21: Διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, $T\Delta\epsilon$, (δεξιά) συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δοκίμιο FRUV3IM έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Όπως αναμέναμε, το FRUV3IM πριν τη θερμική γήρανση εμφανίζει δύο διακριτούς μηχανισμούς χαλάρωσης, με διαφορετική εξάρτηση από την θερμοκρασία. Τον αργό μηχανισμό με την εξάρτηση Arrhenius (γραμμική σχέση) και τον πιο γρήγορο, α -μηχανισμό, με την πιο ισχυρή εξάρτηση VFT.

Με τη θερμική γήρανση για χρόνους μεγαλύτερους των 40 ημερών παρατηρείται η ύπαρξη ενός και μόνο μηχανισμού με εξάρτηση VFT, που αντιστοιχεί στον α -μηχανισμό. Η θερμική γήρανση καθιστά πιο γρήγορο το μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης και με μεγαλύτερη ένταση. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης που παρουσιάζει είναι μικρότεροι τόσο από τον Arrhenius όσο και από τον VFT μηχανισμό για τις 0 ημέρες, ενώ η αύξηση του χρόνου θερμικής γήρανσης δεν επηρεάζει τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης. Η διηλεκτρική ένταση στην περίπτωση των 0 και 40 ημερών φαίνεται να είναι παρόμοια, ενώ η αύξηση του χρόνου θερμικής γήρανσης οδηγεί σε εμφανή αύξηση της διηλεκτρικής έντασης του α -μηχανισμού.

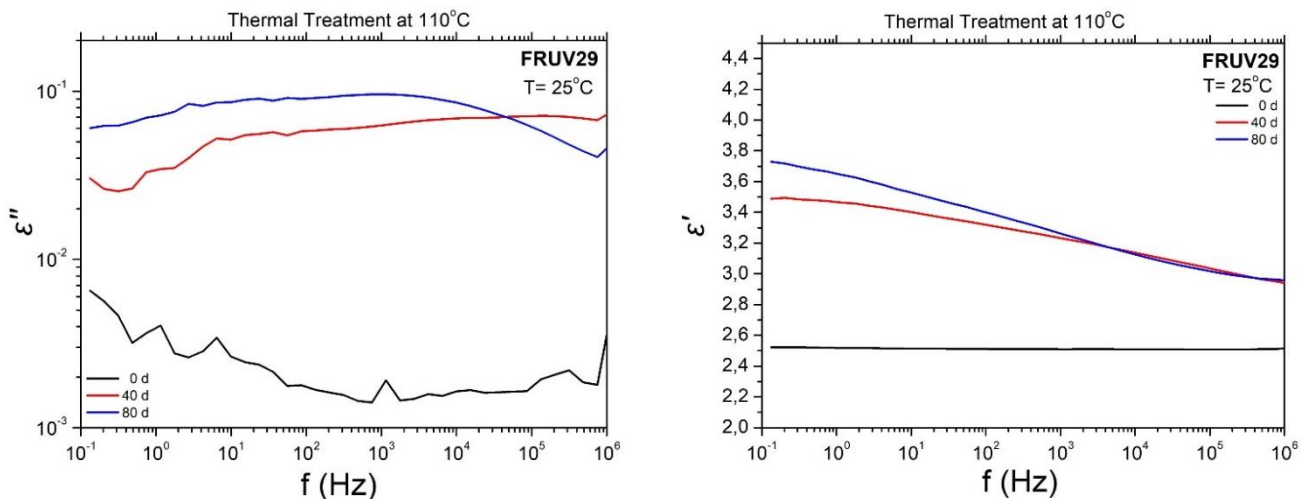
7.6.3 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το FRUV29

Στην (Εικόνα 7.22) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T ($-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) για το FRUV29 σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 7.22: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο FRUV29 έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Στην (Εικόνα 7.23) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f για το FRUV29 σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 7.23: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσεως της συχνότητας σε θερμοκρασία $T= 25^{\circ}\text{C}$ για το δοκίμιο FRUV29 έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

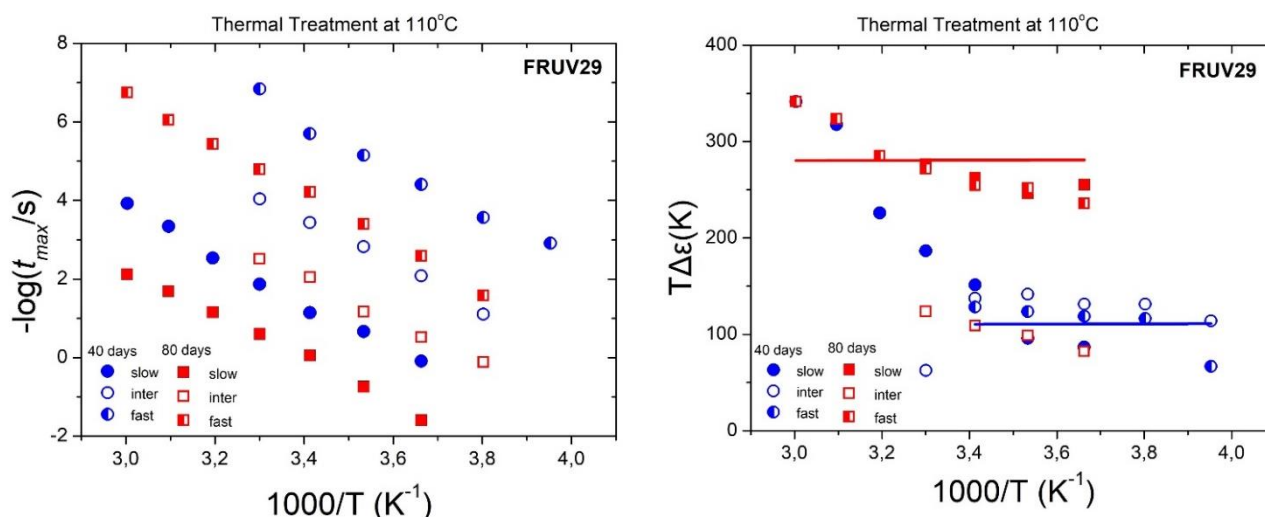
Φαίνεται πως η θερμική γήρανση έχει σημαντικές επιπτώσεις για το δοκίμιο FRUV29, καθώς εμφανίζει πολωσιμότητα και μοριακή κινητικότητα που δεν υπήρχε προηγουμένως. Συγκεκριμένα, για **0 ημέρες**, οι απώλειες ενέργειας, ϵ'' , είναι στα όρια της ικανότητας μέτρησης της τεχνικής ($\sim 10^{-3}$), ενώ δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης. Μία αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών εμφανίζεται στις χαμηλότερες συχνότητες και υψηλότερες θερμοκρασίες, η οποία οφείλεται στην αγωγιμότητα λόγω του υψηλού ποσοστού των προσμίξεων ($\sim 15\%$). Για θερμική γήρανση έπειτα από **40 ημέρες** το σύστημα παρουσιάζει αύξηση στην τιμή των διηλεκτρικών απωλειών, ενώ μπορούμε να διακρίνουμε δύο μηχανισμούς χαλάρωσης. Στην περίπτωση των **80 ημερών** οι απώλειες ενέργειας είναι ακόμα μεγαλύτερες ($\sim 10^{-1}$) και εδώ έχουμε δύο διακριτούς μηχανισμούς χαλάρωσης.

Συγκρίνοντας τα δύο συστήματα (FRUV29 και FRUV3IM) παρατηρούμε ότι η επίδραση της θερμικής γήρανσης στο FRUV3IM είναι πολύ πιο ασθενής σε σχέση με το FRUV29, γεγονός που οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό προσμίξεων του FRUV3IM ($\sim 30\%$, έναντι $\sim 15\%$ για το FRUV29), καθώς και στην παρουσία των πρόσθετων ενισχυτικών κρούσης.

Όσον αφορά τις τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , στην περίπτωση των 0 ημερών η τιμή είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 2.5$, ενώ παρατηρείται μία έντονη αύξηση στις περιπτώσεις χρόνου γήρανσης 40 και 80 ημερών με τιμές της τάξης του $\epsilon' \sim 3.4$ και $\epsilon' \sim 3.6$, αντίστοιχα.

Ανάλυση του διηλεκτρικού μηχανισμού αποκατάστασης μετά από θερμική γήρανση για το FRUV29

Στην (Εικόνα 7.24) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των διηλεκτρικών φασμάτων για το σύστημα FRUV29 σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40, 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.

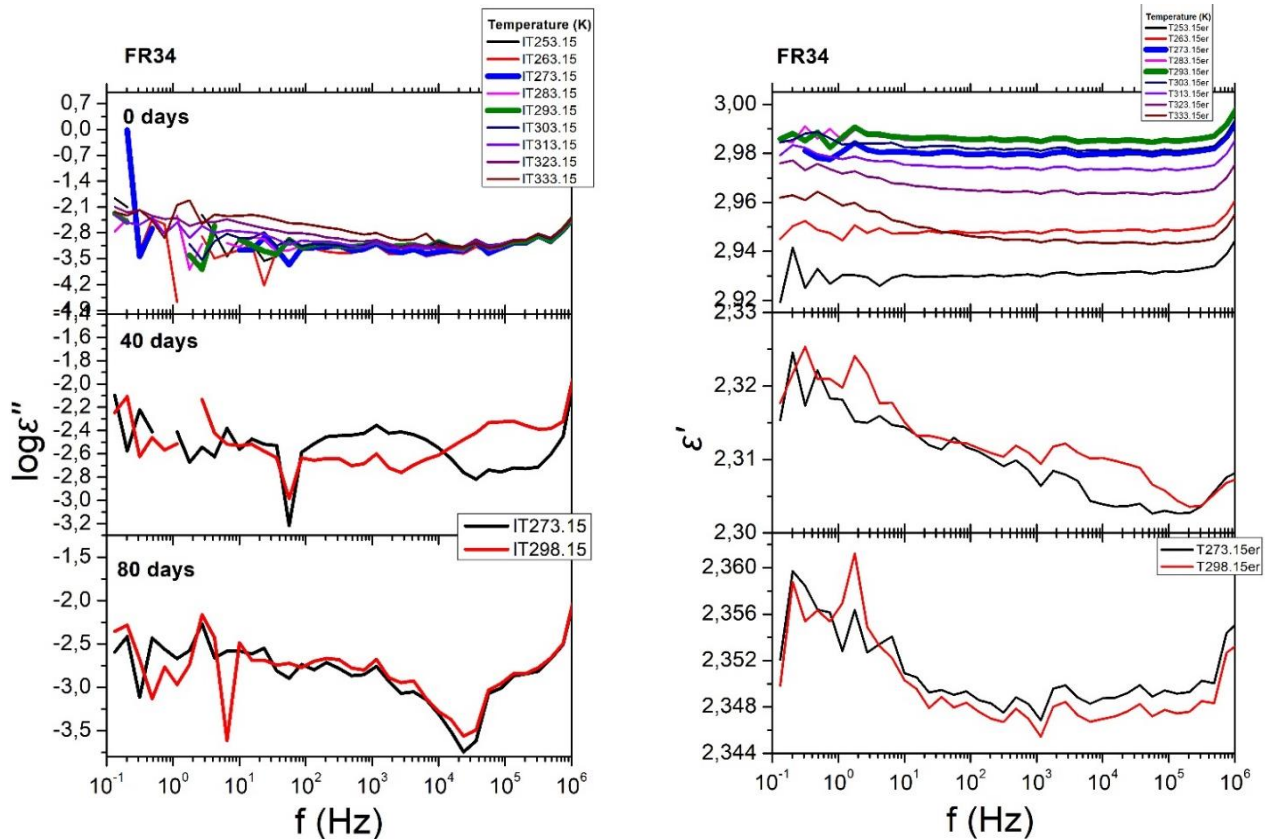


Εικόνα 7.24: Διαγράμματα χρόνων χαλάρωσης, Relaxation Map, (αριστερά) και κανονικοποιημένης διηλεκτρικής έντασης, $T\Delta\epsilon$, (δεξιά) συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δοκίμιο FRUV29 έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Η ανάλυση του μηχανισμού αποκατάστασης με τη χρήση των εξισώσεων HN για την περίπτωση των 0 ημερών ήταν αδύνατη λόγω των πολύ χαμηλών τιμών των διηλεκτρικών απωλειών και της μορφής του διηλεκτρικού φάσματος. Για τις συστάσεις μετά από θερμική γήρανση παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί, δύο αργοί με εξαρτήσεις Arrhenius και ένας γρήγορος με εξάρτηση VFT που αντιστοιχεί στον α -μηχανισμό και σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου (T_g). Η αύξηση του χρόνου θερμικής γήρανσης οδηγεί σε σημαντική ελάττωση των χρόνων χαλάρωσης και των τριών μηχανισμών, αλλαγή που αντιστοιχεί και σε μικρότερη T_g . Η εμφάνιση του ενδιάμεσου Arrhenius μηχανισμού πιθανώς οφείλεται σε ανομοιογένειες του υλικού και άρα σε τοπικές μοριακές κινήσεις περιοχών με διαφορετική θερμική γήρανση. Τέλος, όπως μπορεί να παρατηρηθεί η αύξηση του χρόνου θερμικής γήρανσης οδηγεί σε σημαντική αύξηση της διηλεκτρικής έντασης τόσο του γρήγορου α -μηχανισμού όσο και του αργού μηχανισμού Arrhenius.

7.6.4 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από θερμική γήρανση για το FR34

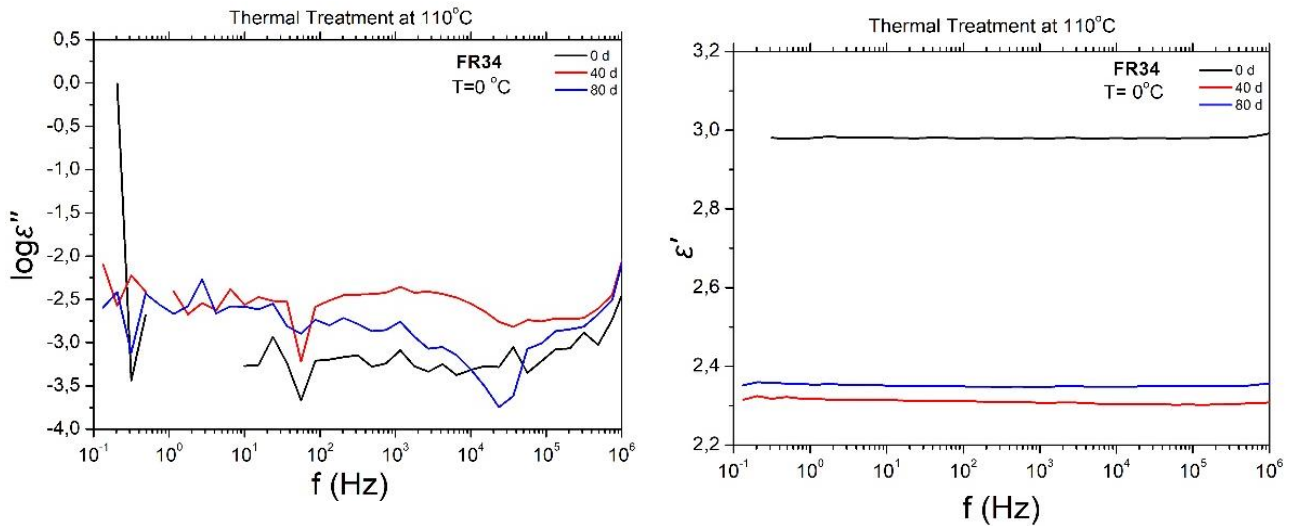
Στην (Εικόνα 7.25) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T ($-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) για το FR34 σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.



Εικόνα 7.25: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο FR34 έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Παρατηρούμε πως το FR34 μετά από θερμική γήρανση δεν παρουσιάζει απώλειες ενέργειας, ϵ'' , εντός της διακριτικής ικανότητας των διατάξεων για κάθε θερμοκρασία. Για τον λόγο αυτό παρουσιάζονται τα φάσματα μόνο σε δύο θερμοκρασίες, για $T=0^{\circ}\text{C}$ και 20°C .

Στην (Εικόνα 7.26) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f για το FR34 σε συνθήκες θερμικής γήρανσης για χρόνους 40 και 80 ημερών και θερμοκρασία $T=110^{\circ}\text{C}$.

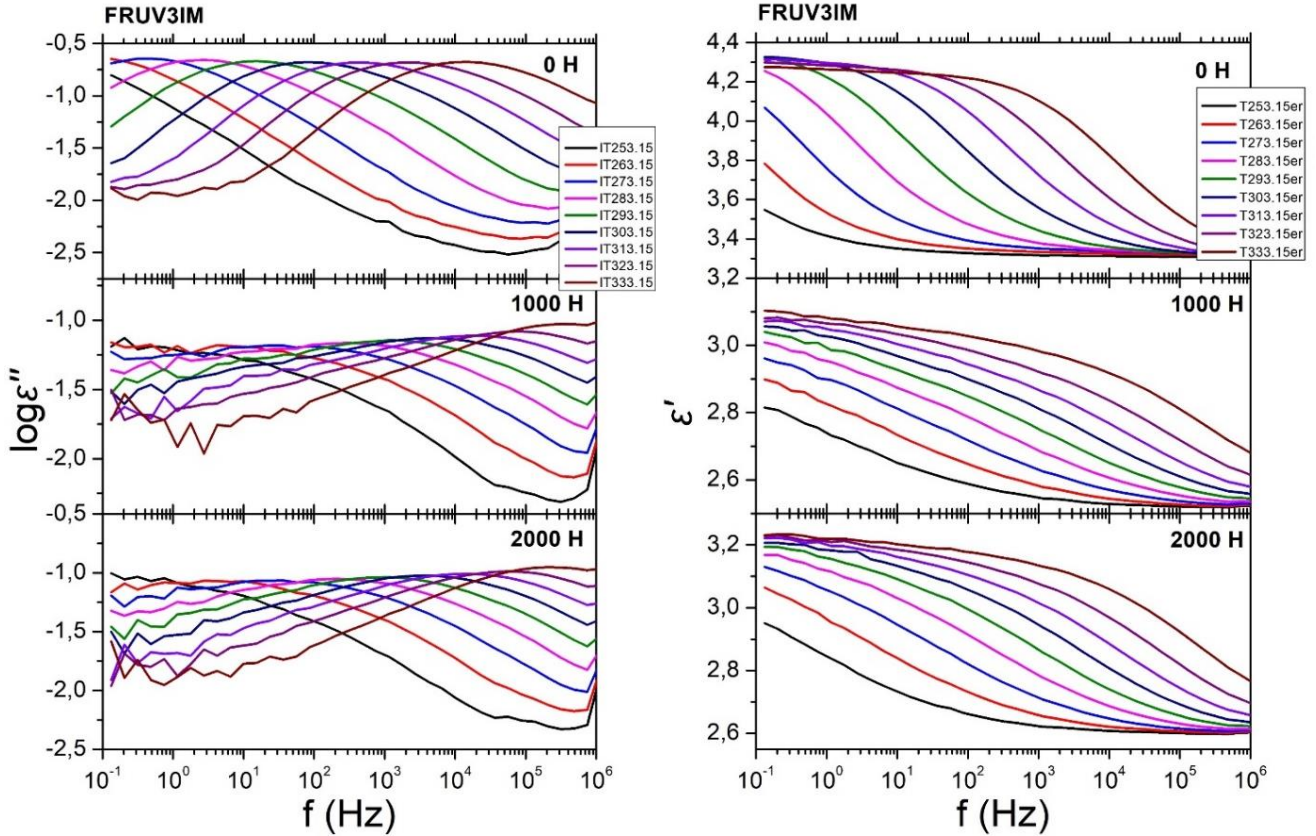


Εικόνα 7.26: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία $T=0^\circ\text{C}$ για το δοκίμιο FR34 έπειτα από θερμική γήρανση στους 110°C για 0, 40 και 80 ημέρες.

Το δοκίμιο FR34 παραμένει διηλεκτρικά αδρανές ακόμα και μετά από τη θερμική γήρανση, ενώ παρατηρείται μείωση της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , για τα συστήματα που έχουν υποστεί θερμική γήρανση. Επομένως για το FR34 η θερμική γήρανση δεν είχε καμία επίπτωση στη μοριακή κινητικότητα της μήτρας καθώς και σε μηχανισμούς πόλωσης του υλικού.

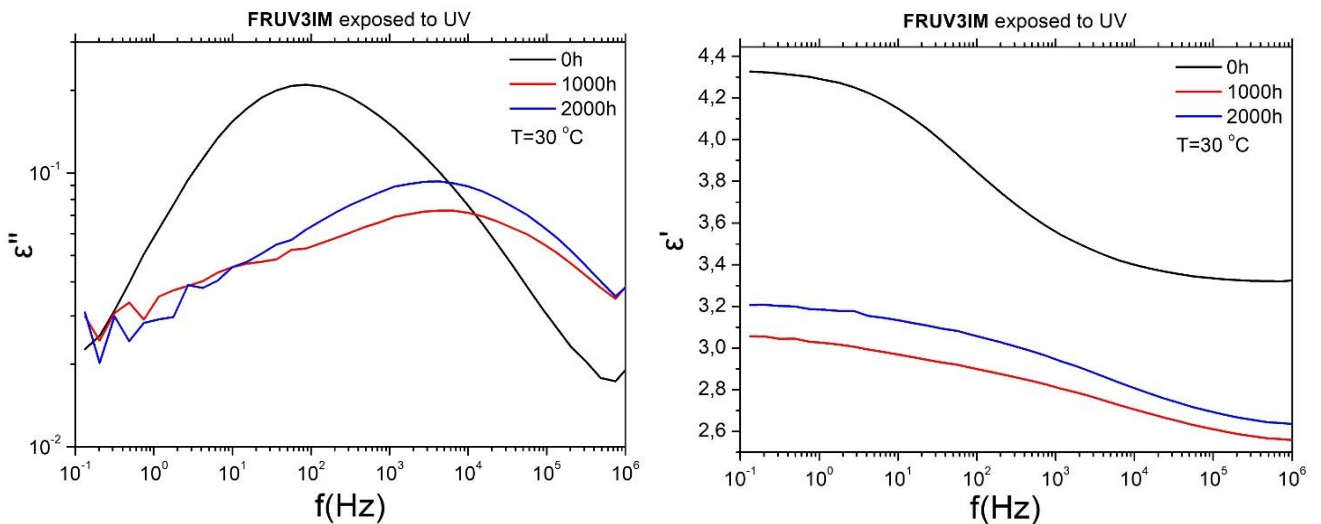
7.6.5 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από UV γήρανση για το FRUV3IM

Στην (Εικόνα 7.27) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T ($-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) για το FRUV3IM για χρόνους γήρανσης με ακτινοβολία 0, 1000 και 2000 ώρες.



Εικόνα 7.27: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία $T = 30^{\circ}\text{C}$ για το δοκίμιο FRUV3IM έπειτα από UV γήρανση για 1000 και 2000 ώρες.

Στην (Εικόνα 7.28) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f για το FRUV3IM για χρόνους γήρανσης με ακτινοβολία 0, 1000 και 2000 ώρες.

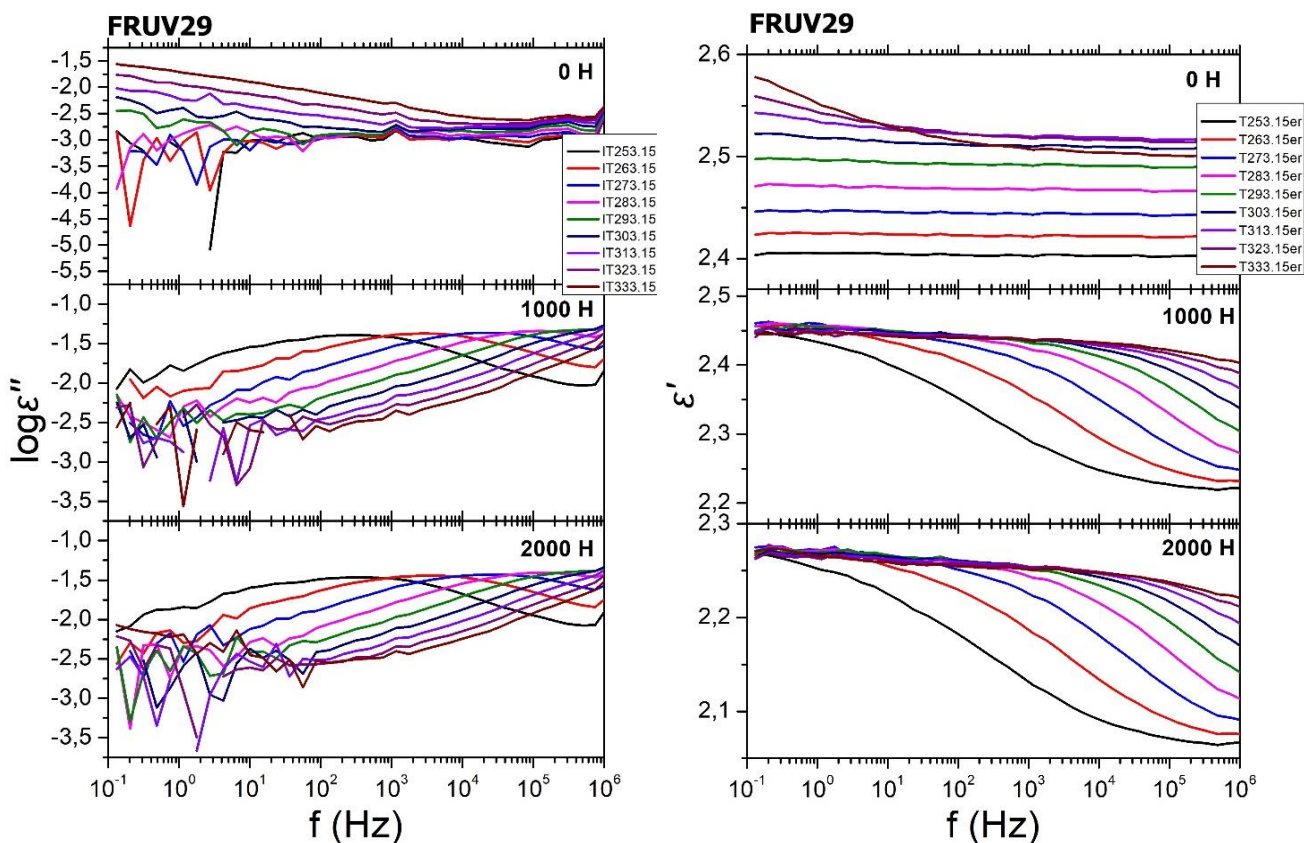


Εικόνα 7.28: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο FRUV3IM έπειτα από UV γήρανση για 1000 και 2000 ώρες.

Το FRUV3IM παρουσιάζει απώλειες ενέργειας της τάξης του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$, με έναν διακριτό μηχανισμό και για τους τρεις χρόνους γήρανσης με ακτινοβολία. Για χρόνους γήρανσης $t=1000$ h και $t=2000$ h, ο μηχανισμός που παρατηρείται είναι αρκετά πιο «πλατύς» ενώ το μέγιστό του είναι μετατοπισμένο σε υψηλότερες συχνότητες. Όσον αφορά τη τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας για το FRUV3IM πριν τη γήρανση είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 4$, ενώ φαίνεται πως ελαττώνεται μετά από UV γήρανση για χρόνους 1000 και 2000 ώρες, με τιμή της τάξης του $\epsilon' \sim 2.8$. Συμπερασματικά, η επίδραση της γήρανσης με ακτινοβολία είναι αρκετά ασθενέστερη σε σχέση με την θερμική γήρανση που μελετήθηκε προηγουμένως στα ίδια συστήματα.

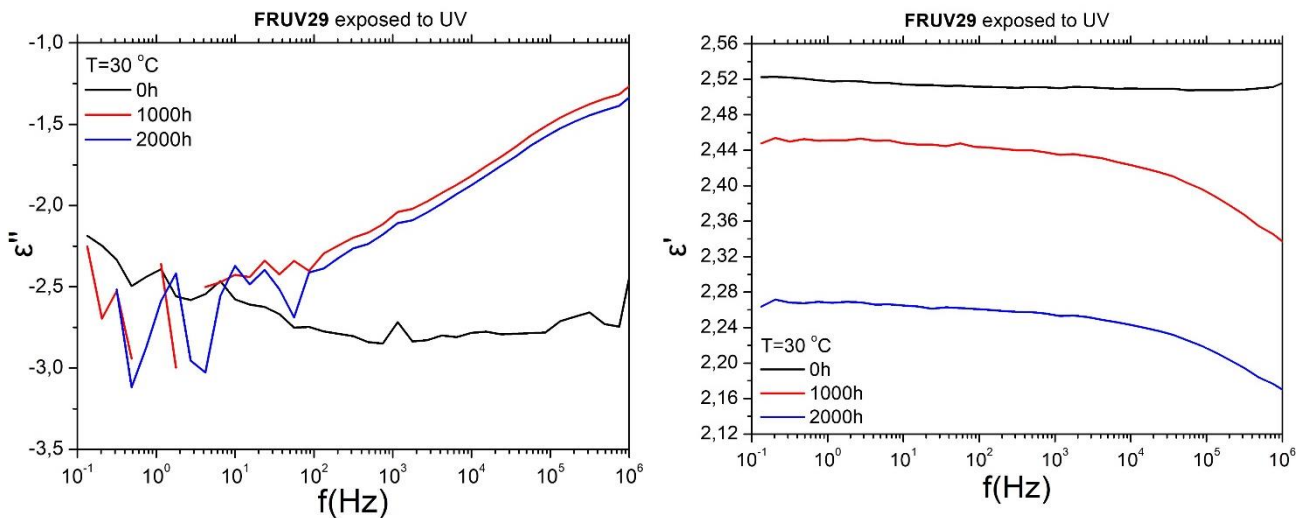
7.6.6 Διηλεκτρική συμπεριφορά μετά από UV γήρανση για το FRUV29

Στην (Εικόνα 7.29) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f σε διάφορες θερμοκρασίες T ($-20^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$) για το δοκίμιο FRUV29 για χρόνους γήρανσης με ακτινοβολία 0, 1000 και 2000 ώρες.



Εικόνα 7.29: Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία $T = 30^{\circ}\text{C}$ για το δοκίμιο FRUV29 έπειτα από UV γήρανση για 1000 και 2000 ώρες.

Στην (Εικόνα 7.30) παρουσιάζονται τα φάσματα διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , και των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας f για το δοκίμιο FRUV29 για χρόνους γήρανσης με ακτινοβολία 0, 1000 και 2000 ώρες.



Εικόνα 7.30: Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , (αριστερά) και διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , (δεξιά) συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο FRUV29 έπειτα από UV γήρανση για 1000 και 2000 ώρες.

Η UV γήρανση έχει σημαντικές επιπτώσεις για το δοκίμιο FRUV29, καθώς εμφανίζει μειωμένη πολωσιμότητα και μοριακή κινητικότητα που δεν υπήρχε προηγουμένως. Συγκεκριμένα, βλέπουμε πως απουσία ακτινοβολίας παρουσιάζει απώλειες ενέργειας της τάξης του $\epsilon'' \sim 10^{-2}$, ενώ δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης. Μετά από γήρανση με ακτινοβολία για 1000 και 2000 ώρες εμφανίζεται ένας «πλατύς» μηχανισμός. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε όλες τις συνθήκες γήρανσης, είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 2.4$, τιμή που είναι αρκετά κοντά σε αυτή του PP αναφοράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Επίδραση των πρόσθετων στη διηλεκτρική συμπεριφορά του PP

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής ήταν η μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς πυρανθεκτικών και σταθερών σε ηλιακή ακτινοβολία συστάσεων πολυπροπυλενίου, καθώς και η μελέτη της διηλεκτρικής τους συμπεριφοράς αφού αυτά έχουν υποβληθεί σε διαδικασίες επιταχυνόμενης γήρανσης. Συγκεκριμένα, με το πολυπροπυλένιο ως βάση έγινε προσθήκη διάφορων εμπορικών πρόσθετων με σκοπό την επιβράδυνση καύσης (*Exolit AP422 (APP)*, *PPM Triazine HF*, *PPM Triazine 765-6875*, *Flamestab NOR116* και *Phoslite B114A*), δημιουργώντας έτσι την πρώτη ομάδα των FR δοκιμών με τις συστάσεις πολυπροπυλενίου FR1, FR2, FR3, FR4, FR6, FR8, FR10 και FR22. Να σημειωθεί πως το πρόσθετο *Flamestab NOR116* λειτουργεί και ως σταθεροποιητής UV/θερμότητας. Ως πιο υποσχόμενες αποδείχθηκαν οι συστάσεις FR3, FR10 και FR22, που μαζί με το καθαρό PP αποτέλεσαν υλικά αναφοράς. Ωστόσο στη συνέχεια, με σκοπό να βελτιωθούν ορισμένα μειονεκτήματα που παρουσίασαν οι 3 πιο υποσχόμενες συστάσεις πυρανθεκτικού PP, επιλέχθηκαν νέοι επιβραδυντές καύσης (το *Aflammit PCO900* και τα *Phoslite B713A* και *B85AX*), δίνοντας μας δύο νέες συστάσεις τις FR29 και FR34. Έτσι, παρακάτω έχουμε την επίδραση των πρόσθετων επιβραδυντών καύσης στη διηλεκτρική συμπεριφορά του καθαρού πολυπροπυλενίου.

Στο **καθαρό PP** δεν μπορούν να παρατηρηθούν διεργασίες χαλάρωσης στα διηλεκτρικά φάσματα. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω των μη πολικών τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων, που οδηγούν σε εξαιρετικά χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' , στα όρια της ικανότητας μέτρησης της τεχνικής ($\sim 10^{-3}$). Η τιμή της διηλεκτρικής του διαπερατότητας είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 2,75$.

Στις συστάσεις **FR8, FR10, FR29 και FR34** έχουμε παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά με αυτή του καθαρού πολυπροπυλενίου, γεγονός που οφείλεται στην μικρή περιεκτικότητα πρόσθετων επιβραδυντικών καύσης στο PP ($< 20\%$). Οι διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' είναι μικρές ($\sim 10^{-3}$) και δεν παρατηρούμε κάποιον μηχανισμό χαλάρωσης. Όσον αφορά τη διηλεκτρική διαπερατότητα ϵ' η παρουσία των πρόσθετων, ακόμα και σε μικρά ποσοστά, οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές απ' ό τι στο καθαρό PP. Τέλος, για όλα τα συστήματα, οι εξαιρετικά χαμηλές τιμές των διηλεκτρικών απωλειών δεν μπορούσαν να επιτρέψουν την ανάλυση των διηλεκτρικών φασμάτων με τη χρήση εξισώσεων HN.

Αντίθετα, ο εμπλουτισμός του PP με υψηλότερα ποσοστά πρόσθετων επιβραδυντών καύσης, 20 και 25% (**FR1, FR2, FR3, FR4, FR6, FR22**), οδηγεί σε μεγαλύτερες διηλεκτρικές απώλειες ($\epsilon'' \sim 10^{-1}$). Χαρακτηριστική είναι και η εμφάνιση δύο μηχανισμών χαλάρωσης, του α -μηχανισμού και ενός πιο αργού μηχανισμού Arrhenius. Ο αργός μηχανισμός Arrhenius εμφανίζει μεγάλη διηλεκτρική ένταση, κυριαρχώντας στο φάσμα των απωλειών και δεν παρατηρείται σε συστήματα καθαρού PP, επομένως, η εμφάνιση του οφείλεται εξ' ολοκλήρου στην παρουσία των πρόσθετων. Ο α -μηχανισμός περιγράφει τις συνεργατικές κινήσεις των μορίων και ενισχύεται με την παρουσία των πρόσθετων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα πρόσθετα ενισχύουν τη μοριακή κινητικότητα των μακρομορίων, πιθανώς λόγω της μείωσης της κρυσταλλικότητας που επιφέρουν. Έτσι, μας δίνεται η δυνατότητα εκτίμησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, η οποία προκύπτει για όλα τα δείγματα $T_g \sim -19^\circ\text{C}$. Η

διηλεκτρική διαπερατότητα ε' έχει ακόμα μεγαλύτερες τιμές και γενικά αυξάνεται όσο αυξάνονται τα ποσοστά των πρόσθετων, ενώ εμφανίζει και τη χαρακτηριστική μορφή βήματος.

Στη συνέχεια, στις συστάσεις FR3, FR22, FR29 και FR34 ενσωματώθηκε επιπλέον 3.5% της χρωστικής PP11944 και στην FR3 προστέθηκε επιπλέον ο σταθεροποιητής ακτινοβολίας και θερμότητας Hostavin NOW XP της οικογενείας HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) σε ποσοστό 0,25%. Έτσι, προέκυψαν οι τελικές χρωματισμένες συνδυαστικές συστάσεις FRUV3, FRUV22, FRUV29 και FRUV34.

Έπειτα από διηλεκτρική μελέτη στις συστάσεις αυτές φαίνεται πως ο εμπλουτισμός με **πρόσθετα σταθεροποίησης UV/θερμότητας** ενισχύει την ενδοεπιφανειακή πόλωση προσθέτοντας πιθανώς ηλεκτρικά φορτία. Τα συστήματα **FRUV3 και FRUV22** παρουσιάζουν παρόμοια μοριακή δυναμική. Η προσθήκη των UV σταθεροποιητών στα FR3 και FR22 οδηγεί σε έναν μόνο μηχανισμό, τον Arrhenius-like, που σχετίζεται με την παρουσία των πρόσθετων. Δεδομένου πως ο α -μηχανισμός δεν μπορεί να παρατηρηθεί δεν έχουμε πληροφορίες για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης σε αυτές τις συστάσεις. Στα δοκίμια FR29 και FR34 η προσθήκη των σταθεροποιητών UV/θερμότητας οδηγεί σε μικρή αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών (ϵ''), κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στα δοκίμια FR3 και FR22. Για τις συστάσεις **FRUV29 και FRUV34** μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε την ύπαρξη ίσως κάποιου μηχανισμού στις χαμηλές συχνότητες και για υψηλότερες μόνο θερμοκρασίες, κάτι το οποίο δεν συνέβαινε πριν την προσθήκη των UV σταθεροποιητών. Παρ' όλα αυτά, οι χαμηλές τιμές των διηλεκτρικών απωλειών δεν επέτρεψαν την ανάλυση των διηλεκτρικών φασμάτων με τη χρήση εξισώσεων HN για τα FRUV29 και FRUV34. Όσον αφορά τη διηλεκτρική διαπερατότητα (ϵ') φαίνεται πως η προσθήκη των σταθεροποιητών UV/θερμότητας οδηγεί σε μικρότερες τιμές της κοντά σε αυτή του καθαρού πολυπροπυλενίου για όλες τις συστάσεις.

Συνεχίζοντας, οι συστάσεις FRUV3 και FRUV22 επέδειξαν μειωμένη αντοχή στην κρούση σε σχέση με το PP αναφοράς και για αυτό το λόγο ενσωματώθηκε σε αυτές επιπλέον 2% του ενισχυτικού κρούσης Vistamaxx 6102 FL, δίνοντας τις FRUV3IM και FRUV22IM. Έτσι, παρακάτω έχουμε την επίδραση των **ενισχυτικών κρούσης** στη διηλεκτρική συμπεριφορά των FRUV δοκιμίων.

Όπως και τα πρόσθετα για σταθεροποίηση UV/θερμότητας, έτσι και τα ενισχυτικά κρούσης ενισχύουν την ενδοεπιφανειακή πόλωση στις συστάσεις. Συγκεκριμένα με την προσθήκη των Impact Modifiers τα δοκίμια **FRUV3IM και FRUV22IM** εξακολουθούν να έχουν μεγάλες διηλεκτρικές απώλειες ($\epsilon'' \sim 10^{-1}$), ενώ παρουσιάζεται μείωση της διηλεκτρικής διαπερατότητας ε' σε σχέση με τις συστάσεις FRUV3 και FRUV22. Επίσης, στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών ε'' είναι εμφανής η ύπαρξη μιας έντονης κορυφής, η οποία αντιστοιχεί σε δύο μηχανισμούς χαλάρωσης, γεγονός που υποδηλώνει έντονη μοριακή κινητικότητα. Έχουμε λοιπόν τον α -μηχανισμό, που σχετίζεται με τις συνεργατικές κινήσεις των μορίων και τον αργό μηχανισμό Arrhenius-like, που σχετίζεται με την παρουσία των πρόσθετων. Από τον α -μηχανισμό, για χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης $\tau \sim 200s$ έχουμε τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης για το FRUV3IM να είναι $T_g \sim -14,1^\circ C$ και για το FRUV22IM $T_g \sim -11,4^\circ C$.

Με συγκριτική μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υλικών αναφοράς και των τελικών υποσχόμενων συνδυαστικών συστάσεων έχουμε τα εξής συμπεράσματα:

Για το FR3, όπως αντίστοιχα και για τις συνδυαστικές συστάσεις FRUV3 και FRUV3IM οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μεγάλες της τάξεως του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$ (πολύ μεγαλύτερες

του καθαρού PP). Επίσης, και στις τρεις περιπτώσεις στο φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών παρατηρείται η ύπαρξη μιας έντονης κορυφής, η οποία αντιστοιχεί σε μηχανισμούς χαλάρωσης, υποδηλώνοντας έντονη μοριακή κινητικότητα για τα συστήματα αυτά. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') τόσο για το FR3 όσο και για το FRUV3 είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 3.2$, ενώ με την επιπλέον προσθήκη των Impact Modifiers παρατηρείται αύξηση με $\epsilon' \sim 3.9$. Αντίστοιχα, και για το FR22 και τις συνδυαστικές συστάσεις FRUV22 και FRUV22IM οι διηλεκτρικές απώλειες είναι μεγάλες της τάξεως του $\epsilon'' \sim 10^{-1}$ (πολύ μεγαλύτερες του καθαρού PP) με εμφανή την ύπαρξη μηχανισμών χαλάρωσης. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') για το FR22 είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 3.7$ και φαίνεται να μειώνεται με τα επιπλέον πρόσθετα σε $\epsilon' \sim 2.8$ για το FRUV22 και $\epsilon' \sim 3.2$ για το FRUV22IM.

Το FR29 παρουσιάζει πολύ χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες $\epsilon'' \sim 10^{-3}$ (όπως και το PP αναφοράς), ενώ δεν μπορεί να παρατηρηθεί κάποιος μηχανισμός χαλάρωσης. Στην περίπτωση του FRUV29 η αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική, φαίνεται όμως ότι στις χαμηλές συχνότητες μόνο εμφανίζεται αμυδρά ένας αργός μηχανισμός πόλωσης ο οποίος πιθανότατα σχετίζεται με την αύξηση της ποσότητας των προσμίξεων στο σύστημα ($\sim 4.5\%$). Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 2.9$ για το FR29 και της τάξης του $\epsilon' \sim 2.5$ για το FRUV29, αρκετά κοντά σε αυτή του καθαρού PP. Αντίστοιχα, οι διηλεκτρικές απώλειες τόσο για το FR34 όσο και για το FRUV34 παραμένουν μικρές της τάξης του $\epsilon'' \sim 10^{-3}$. Για το FR34 δεν έχουμε την ύπαρξη κάποιου μηχανισμού. Για το FRUV34 στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται ένας αργός μηχανισμός πόλωσης, πιο έντονα απ' ό,τι στο FRUV29, καθώς η αύξηση των προσμίξεων στο σύστημα αυτό είναι μεγαλύτερη, αφού σχεδόν διπλασιάζονται. Η τιμή της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , είναι της τάξης του $\epsilon' \sim 3$ τόσο για το FR34 όσο και για το FRUV34, επίσης κοντά σε αυτή του καθαρού PP. Στην περίπτωση των συστάσεων FR29, FRUV29 και FR34, FRUV34 η ανάλυση των δεδομένων δεν μπορούσε να επιτευχθεί λόγω των χαμηλών τιμών των διηλεκτρικών απωλειών ($\sim 10^{-3}$).

Συμπερασματικά, οι συνδυαστικές συστάσεις FRUV3, FRUV3IM και FRUV22, FRUV22IM παρουσιάζουν έντονη διηλεκτρική απόκριση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όπως και τα υλικά αναφοράς FR3 και FR22. Τα πρόσθετα για σταθεροποίηση UV/θερμότητας και τα ενισχυτικά κρούσης ενισχύουν περαιτέρω την ενδοεπιφανειακή πόλωση στις συστάσεις προσθέτοντας πιθανώς ηλεκτρικά φορτία. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς όμως των συστάσεων παραμένει πολύ μικρή, στα επίπεδα του PP αναφοράς. Το αποτέλεσμα αυτό υποδηλώνει μια ομοιόμορφη διασπορά των προσθέτων εντός των υλικών με βάση τα FR3 και FR22, χωρίς όμως τη δημιουργία μιας διακριτής μακροσκοπικής φάσης. Οι νέες συστάσεις FR29 και FR34 παρουσιάζουν πολύ μικρή διηλεκτρική απόκριση, συγκρίσιμη με του PP αναφοράς. Ειδικά για το FR29 το αποτέλεσμα είναι σημαντικό διότι το ποσοστό προσμίξεων (11%) δεν είναι αμελητέο, έναντι του FR34 (4%). Οι συστάσεις με τους σταθεροποιητές UV/θερμότητας (FRUV29, FRUV34) παρουσιάζουν παρόμοια ηλεκτρομονωτική συμπεριφορά υποδηλώνοντας την ύπαρξη μειωμένης μοριακής κινητικότητας στα υλικά, παρόμοιας με αυτή στο PP αναφοράς.

Επίδραση της επιταχυνόμενης γήρανσης στα διάφορα συστήματα PP

Η μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των συστάσεων έπειτα από επιταχυνόμενη γήρανση μας οδηγεί στα εξής συμπεράσματα:

Για το καθαρό πολυπροπυλένιο (**PP_yellow**) και για τη σύσταση **FR34** με χαμηλό ποσοστό πρόσθετων (~4%), έπειτα από θερμική γήρανση, δεν παρατηρούνται αλλαγές στη διηλεκτρική τους συμπεριφορά. Το υλικό εξακολουθεί να συμπεριφέρεται ως μονωτής, χωρίς καμία επίπτωση στη μοριακή κινητικότητα της μήτρας καθώς και σε μηχανισμούς πόλωσής του.

Για τις συστάσεις με σχετικά υψηλό ποσοστό προσθέτων (**FRUV3IM και FRUV29**) η θερμική γήρανση ενισχύει την μοριακή κινητικότητα. Ειδικά για το FRUV29 που είχε ηλεκτρομονωτική συμπεριφορά, συγκρίσιμη με το αρχικό PP, η θερμική γήρανση επέφερε ενεργοποίηση μοριακής κινητικότητας που εκδηλώθηκε ως ενεργοποίηση νέων διηλεκτρικών μηχανισμών πόλωσης. Αξίζει να σημειωθεί πως η παρουσία των πρόσθετων ενισχυτικών κρούσης (Impact Modifiers) στο FRUV3IM πιθανόν να έπαιξε κάποιο ρόλο στην ασθενή επίδραση που είχε η θερμική γήρανση στο συγκεκριμένο σύστημα. Η επίδραση της γήρανσης με ακτινοβολία είναι προς την ίδια κατεύθυνση αλλά με μικρότερη ένταση.

Ως γενικότερο συμπέρασμα, ο χρόνος γήρανσης στον οποίο υποβλήθηκε το υλικό δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στις αλλαγές της διηλεκτρικής συμπεριφοράς. Δηλαδή, η ενίσχυση της μοριακής κινητικότητας που εμφανίζεται ήδη από τις 40 μέρες, δεν ενισχύεται περαιτέρω για μεγαλύτερο διάστημα επιταχυνόμενης γήρανσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Κ. Παναγιώτου, «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», 3^η Έκδοση, 2006, Θεσσαλονίκη
- [2] Μπικά Αικατερίνη, «Μελέτη της θερμικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Τομέας Φυσικής, 2014, Αθήνα
- [3] Πουλάκης Αντώνιος, «Μελέτη Θερμικών και Διηλεκτρικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών πολυ(εκαπρολακτόνης) (PCL) με νανοεγκλείσματα 1-3 διαστάσεων», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Τομέας Φυσικής, 2017, Αθήνα
- [4] Χρήστος Πολιτίδης, «Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική άμορφων πολυμερών», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Φυσικής, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Φυσικής, 2019, Ιωάννινα
- [5] Χριστίδης Σάββας, «Ανακύκλωση βιομηχανικού και αστικού υπολείμματος πολυπροπυλενίου μέσω εκβολής αντιδρώντος συστήματος», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη βιομηχανικών διαδικασιών, 2015, Αθήνα
- [6] Γαλατιανός Αθανάσιος, «Μελέτη επιταχυνόμενης γήρανσης πολυμερικών κλωστών σε μορφή ταινίας», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής, 2019, Θεσσαλονίκη
- [7] Κουράνου Διονυσία, «Ανακύκλωση Πολυπροπυλενίου (PP) με χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη βιομηχανικών διαδικασιών, 2022, Αθήνα
- [8] Κοντού Κυριακή, «Η επίδραση της προσθήκης ινών υάλου στην κρυσταλλικότητα και τις θερμικές ιδιότητες του τυχαίου συμπολυμερούς πολυπροπυλενίου», Πτυχιακή Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Φυσικής
- [9] Σούλη Μαρία, «Μοριακή δυναμική θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών στυρενίου και ακρυλικών πολυμερών σε υδατικά διαλύματα», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Τομέας Φυσικής, 2013, Αθήνα
- [10] Βλαχοδήμος Κωνσταντίνος, «Μοριακή δυναμική και υαλώδης μετάβαση σε νανοσύνθετα πολυμεθυλικού μεθακρυλεστέρα και πυριτίας», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Τομέας Φυσικής, 2012, Αθήνα
- [11] Ανδρονόπουλου Άννα, «Μελέτη θερμικής αποικοδόμησης πολυολεφινών και επίδραση επιβραδυντών καύσης», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη βιομηχανικών διαδικασιών, 2018, Αθήνα
- [12] Κουτσιουρούμπα Ελένη, «Ανάπτυξη φιλικών προς το περιβάλλον επιβραδυντών καύσης για πολυπροπυλένιο», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη βιομηχανικών διαδικασιών, 2022, Αθήνα
- [13] Συνοπτική Έκθεση Προγράμματος - FUVPP
- [14] Αυξέντης Βαφειάδης, «Πυρανθεκτικοί και σταθεροί σε ηλιακή ακτινοβολία σωλήνες προστασίας καλωδίων τύπου HFLS με βάση το PP», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας IV: Σύνθεση και Ανάπτυξη βιομηχανικών διαδικασιών, 2022, Αθήνα

- [15] Σούλη Μαρία, «Μοριακή δυναμική θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών στυρενίου και ακρυλικών πολυμερών σε υδατικά διαλύματα», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., Τομέας Φυσικής, 2013, Αθήνα
- [16] «Εκθεση για χαρακτηρισμό δοκιμίων πολυπροπυλενίου, όσον αφορά διηλεκτρικές και θερμικές τους ιδιότητες», FUVPP report, 2021, Ζωγράφου
- [17] «Product Description: MCA[®] PPM Triazine HF», MCA TECHNOLOGIES GmbH, Switzerland
- [18] «Product Description: MCA[®] PPM Triazine 765», MCA TECHNOLOGIES GmbH, Switzerland
- [19] «Phoslite B114A», Italmatch Chemicals,
<https://www.italmatch.com/italmatch-chemicals-markets/flame-retardants-additives/phoslite/phoslite-b114a/#search>
- [20] «Aflammit PCO900», Thor,
<https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-thor-aflammit-pco-900-ex-tl-1260f>
- [21] «Phoslite B85AX», Italmatch Chemicals,
<https://www.italmatch.com/italmatch-chemicals-markets/flame-retardants-additives/phoslite/phoslite-b85ax/>
- [22] «Flamestab NOR 116», BASF, TI/EVF 1033 e, Switzerland 2015