



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Κ.Δ. Παπασπυρίδης, Καθηγητής

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Βελτίωση της πυρανθεκτικότητας νανοσυνθέτων υλικών πολυαμιδίου6-αργίλου με την προσθήκη μη αλογονούχων επιβραδυντών καύσης



ΜΠΑΛΑΡΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Επιβλέπων Καθηγητής:
Κ.Δ. Παπασπυρίδης

ΑΘΗΝΑ 2011

.....

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

.....

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

Η μελέτη και τα πειράματα έλαβαν χώρο στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Βασικός στόχος της εργασίας είναι η μελέτη της ενσωμάτωσης επιβραδυντών καύσης σε νανοσύνθετα υλικά πολυαμιδικής μήτρας.

Επιβλέπων καθηγητής της διπλωματικής εργασίας υπήρξε ο κος Κ. Δ. Παπασπυρίδης, τον οποίο ευχαριστώ θερμά που με δέχθηκε για την εκπόνηση του συγκεκριμένου έργου ,καθώς και για την καθοδήγηση του κατά την ολοκλήρωση της εργασίας.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Διδάκτορα Κοίλιαρη Παντελή, για την πολύτιμη βοήθεια του , τόσο κατά την περίοδο της διεξαγωγής των πειραμάτων, όσο και κατά την διάρκεια συγγραφής της παρούσας εργασίας, καθώς και για την γενικότερη υποστήριξη σε επιστημονικά και πρακτικά θέματα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρο καθηγήτρια Κα Ταραντίλη Πετρούλα για τις συμβουλές της καθώς επίσης και την λέκτορα Κα Βουγιούκα Ματίνα, για την μεταξύ μας συνεργασία και το φιλικό κλίμα που αναπτύχθηκε κατά την διάρκεια της.

Αθήνα, 5 Ιουλίου 2011
Ιωάννης Μπαλαρής

.....

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

.....

Τα πλεονεκτήματά των πλαστικών είναι πολυάριθμα, η εγγενής τους όμως ευφλεκτότητα καθιστά υποχρεωτική την προσθήκη επιβραδυντών καύσης, έτσι ώστε η χρήση τους να χαρακτηριστεί ασφαλής. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως για το σκοπό αυτό έχουν ως βάση αλογόνα, με βασικό μειονέκτημα την τοξικότητα των προϊόντων που σχηματίζονται κατά την καύση τους. Με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και της ανθρώπινης υγείας, γίνεται σαφές ότι η χρήση μη τοξικών και μη διαβρωτικών επιβραδυντών καύσης, ουσιών δηλαδή μη αλογονούχων, είναι απαραίτητη. Ωστόσο, στην περίπτωση αυτή, για την επίτευξη ικανοποιητικής πυρανθεκτικότητας απαιτείται αρκετά μεγάλη ποσότητα του επιβραδυντή καύσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται αρνητικά οι υπόλοιπες ιδιότητες του πολυμερούς, ειδικότερα οι μηχανικές αντοχές του.

Τα νανοσύνθετα, μια νέα κατηγορία υλικών, είναι ενισχυμένα πολυμερή, όπου τουλάχιστον, η μία διάσταση των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης είναι στην κλίμακα των νανομέτρων. Τα τελευταία χρόνια, τα υλικά αυτά έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον της ακαδημαϊκής κοινότητας αλλά και της βιομηχανίας, λόγω των αναβαθμισμένων ιδιοτήτων τους σε σχέση με τα παρθένα πολυμερή. Ειδικότερα, τα νανοσύνθετα πολυμερούς/αργίλου παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και αναβαθμισμένη θερμική αντοχή, καθώς επίσης μειωμένη διαπερατότητα για αέρια και διαλύτες, μειωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και αυξημένη βιοδιασπασιμότητα για τα βιοδιασπώμενα πολυμερή. Επίσης, η χρήση των νανοσυνθέτων είναι ελπιδοφόρα για την επίτευξη επιβράδυνσης καύσης, αλλά τα συγκεκριμένα υλικά αποτυγχάνουν σε βασικές δοκιμές, όπως η UL94. Συνεπώς γίνεται ξεκάθαρο πως η εφαρμογή των νανοσυνθέτων σε συνδυασμό με συμβατικούς επιβραδυντές καύσης είναι αναγκαία για την παραγωγή υλικών χαμηλής ευφλεκτότητας και αναβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων.

Σκοπός, λοιπόν, της παρούσας διπλωματικής ήταν η παρασκευή νανοσυνθέτου πολυμερούς/αργίλου και η μελέτη της επίδρασης ενός συμβατικού επιβραδυντή καύσης στις ιδιότητες του. Πιο συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η αξιολόγηση της συνεργιστικής δράσης μιας φυλλοπυριτικής αργίλου και ενός φιλικού προς το περιβάλλον, μη-αλογονούχου επιβραδυντή καύσης (πολυφωσφορική

μελαμίνη) για την ελάττωση της ευφλεκτότητας του πολυαμιδίου 6. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας, η προσθήκη αργίλου δεν περιόρισε την ευφλεκτότητα του πολυμερούς, κατά τον συνδυασμό της όμως με τον επιβραδυντή καύσης, παρουσιάστηκε συνεργιστική δράση. Η άργιλος βελτίωσε τις μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων, ενώ ενσωμάτωση του επιβραδυντή καύσης αναβάθμισε το μέτρο ελαστικότητας, ενισχύοντας ωστόσο την ψαθυρότητα του πολυμερούς. Η νανοδομή που επιτεύχθηκε ήταν μερικώς εμφωλιασμένη-μερικώς αποφολιδωμένη και η παρουσία του επιβραδυντή ευνόησε τη διασπορά της αργίλου. Επίσης, κατά τον σχηματισμό των νανοσυνθέτων παρατηρήθηκε υποβάθμιση της πολυμερικής μήτρας, με αντίστοιχη μείωση του μοριακού βάρους. Περαιτέρω αποικοδόμηση του πολυμερούς προκλήθηκε με τη προσθήκη της πολυφωσφορικής μελαμίνης. Τα νανοσύνθετα παρουσίασαν υψηλό ιξώδες τήγματος, σε αντίθεση με την κατακόρυφη αύξηση των δεικτών ροής τήγματος, που σημειώθηκε με τη παρουσία του επιβραδυντή καύσης, ενώ και τα δύο πρόσθετα συντέλεσαν στην μείωση της κρυσταλλικότητας του υλικού.

Στις σελίδες που ακολουθούν παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο για τη κατανόηση της δράσης των νανοσυνθέτων και των επιβραδυντών καύσης (κεφάλαια 1 και 2 αντίστοιχα) και στη συνέχεια περιγράφεται η πειραματική διαδικασία και οι βασικές αρχές των μεθόδων κατεργασίας και χαρακτηρισμού που εφαρμόστηκαν (κεφάλαιο 3). Τέλος, σχολιάζονται τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις μεθόδους χαρακτηρισμού και παρατίθενται τα αντίστοιχα συμπεράσματα (κεφάλαιο 4).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	<i>i</i>
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	<i>ii</i>
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	1
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	1
1.2. ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	1
1.3. ΜΕΣΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ	2
1.3.1. Τύποι Μέσων Ενίσχυσης.....	2
1.3.2. Δομή και Ιδιότητες Ορυκτής Αργίλου.....	3
1.3.3. Δομή και Ιδιότητες των Οργανικά Τροποποιημένων Ορυκτών Αργίλων	5
1.4. ΤΥΠΟΙ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	8
1.5. ΤΥΠΟΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ ΤΟΥΣ	10
1.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ	16
1.6.1 Μέθοδος ανάμιξης τήγματος.....	18
1.6.2 Ανάμιξη τήγματος και πολυαμίδιο 6.....	22
1.7. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ	23
1.7.1 Μηχανικές ιδιότητες.....	23
1.7.1.1 Η φυσική δομή της αργίλου.....	24
1.7.1.2 Η χημική δομή της αργίλου.....	26
1.7.1.3 Το μοριακό βάρος της μήτρας.....	28
1.7.1.4 Η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής κατά την εκβολή	31
1.7.1.5 Η ποσότητα της αργίλου.....	32
1.7.1.6 Το είδος της αναπτυγμένης δομής.....	32
1.7.1.7 Το οξύ κατάλυσης του πολυμερισμού.....	32
1.7.1.8 Το είδος του πολυμερούς.....	33
1.7.2 Διαπερατότητα.....	34
1.7.3 Ιοντική αγωγιμότητα	35
1.7.4 Κρυσταλλικότητα.....	35
1.7.5 Ρεολογία	36
1.7.6 Θερμική σταθερότητα	37
1.7.7 Επιβράδυνση καύσης.....	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ	40
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	40
2.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	40
2.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΤΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	42
2.4 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	43
2.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΚΑΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	44
2.6 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	46
2.6.1 Διάχυση αδρανούς αερίου	48
2.6.2 Μείωση της Θερμοκρασίας.....	49
2.6.3 Σχηματισμός προστατευτικής επίστρωσης.....	49
2.6.4 Χημική Αλληλεπίδραση, Δέσμευση των Ελεύθερων Ριζών	51
2.7 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΥΡΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	53
2.8 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΕΠΙΛΟΓΗΣ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	54
2.9 ΕΙΔΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ	55
2.9.1 Βορικοί επιβραδυντές καύσης.....	55
2.9.2 Μη αλογονούχα συστήματα	56
2.9.3 Επιβραδυντές καύσης: Ανόργανα οξειδία και συστήματα υδροξειδίων	60

2.9.3.1 Οξειδία μετάλλων	60
2.9.3.2 Υδροξείδια μετάλλων	61
2.9.4 Επιβραδυντές καύσης : Σύνθετα σιδήρου	61
2.9.5 Επιβραδυντές καύσης: Πολυ(βινυλο-αλκοόλη) & σιλικονούχα σύνθετα	62
2.9.6 Επιβραδυντές καύσης: Συνεργιστικές δράσεις με αλογόνα	62
2.9.6.1 Αλογονούχα και μη αλογονούχα συστήματα	62
2.9.6.2 Συνεργιστική δράση βρωμίου/χλωρίου	63
2.9.7 Επιβραδυντές καύσης: Σύνθετα κασίτερου	63
2.9.8 Επιβραδυντές καύσης: Εναλλακτικές τεχνολογίες	64
2.9.8.1 Συστήματα δημιουργίας διογκωμένης επικάλυψης (Intumescent systems)	64
2.10 ΕΜΠΟΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	64
2.11 ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	70
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	70
3.2 ΣΚΟΠΟΣ	71
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	72
3.3.1 Πρώτες Υλεις	74
3.3.1.1 Πολυαμίδιο	74
3.3.1.2 Άργιλος για την παρασκευή νανοσυνθέτου	75
3.3.1.3 Επιβραδυντής καύσης	76
3.3.1.4 Αντιοξειδωτικό πρόσθετο	77
3.3.3 Ξηρή ανάμειξη	78
3.3.4 Μέθοδος κατεργασίας	78
3.3.4.1 Γενικά περί εκβολής	78
3.3.4.2 Δικόχλιος Εκβολέας	78
3.3.4.3 Εφαρμοσθείσα διάταξη και συνθήκες εκβολής	81
3.3.4. Διάταξη Θρυμματισμού του Υλικού- Κοκκοποίηση	83
3.3.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	83
3.3.5.1. Ιξωδομετρία διαλύματος	83
3.3.5.2 Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος	87
3.3.5.3 Περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction Analysis, XRD)	89
3.3.5.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	91
3.3.5.5 Δοκιμή εφελκυσμού	93
3.3.5.6 UL94 Vertical Burning Test	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	99
4.1 Εσωτερικό Ιξώδες	99
4.2 Ρυθμός τήξης	100
4.3 Δομή	101
4.4 Θερμικές μεταπτώσεις και κρυσταλλικότητα	103
4.5 Μηχανικές ιδιότητες	104
4.6 Ευφλεκτότητα	106
4.7 Συμπεράσματα	107
4.8 Προτάσεις για το μέλλον	108
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	110

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. Εισαγωγικά στοιχεία

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

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

Οι ιδιότητες που έχουν βελτιωθεί είναι η ακαμψία και η σκληρότητα, η θερμική σταθερότητα, η επιβράδυνση καύσης, η ιοντική αγωγιμότητα, οι ιδιότητες φράγματος. Πιο συγκεκριμένα με αύξηση 2% του ανόργανου συστατικού, σημειώνεται διπλασιασμός της εφελκυστικής τάσης και του μέτρου ελαστικότητας. Επιπλέον η θερμοκρασία παραμόρφωσης του νανοσυνθέτου είναι αυξημένη κατά 100°C, ενώ ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας του νανοσυνθέτου κατά την καύση του είναι μειωμένος κατά 63%, για μετρήσεις με ροή θερμότητας 50 kW/m² [1,2,3,4].

1.2. Ιστορικά στοιχεία

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

προσθήκη τους αποφέρει μειονεκτήματα στα παραχθέντα υλικά, όπως απώλεια βάρους, ψαθυρότητα και αδιαφάνεια [11].

Τα νανοσύνθετα, από την άλλη, είναι μια νέα ομάδα συνθέτων, για τα οποία η μία τουλάχιστον διάσταση των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, με ένα εύρος που ποικίλει από το 1 nm έως τα 50 nm. Τα νανοσύνθετα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες σε σχέση με τα παραδοσιακά μακροσύνθετα, όπως αυξημένες αντοχές σε περισσότερες διευθύνσεις καθώς και μειωμένο κόστος πρώτων υλών μια και χρειάζεται πολύ μικρότερη ποσότητα ακριβών συστατικών για την πλήρωση της πολυμερικής μήτρας προς ενίσχυσή της. Επιπλέον δεν παρουσιάζουν κάποια από τα μειονεκτήματα αυτών, όπως είναι σε μεγάλο βαθμό η απώλεια βάρους, λιγότερο η ψαθυρότητα και εν μέρει η αδιαφάνεια [11].

1.3. Μέσα ενίσχυσης

1.3.1. Τύποι Μέσων Ενίσχυσης

Διακρίνονται τρεις τύποι νανοσυνθέτων, ανάλογα με το πόσες διαστάσεις του πληρωτικού υλικού βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων. Όταν και οι τρεις διαστάσεις είναι στην τάξη των νανομέτρων, αναφερόμαστε σε ισοδιάστατα νανοσωματίδια, όπως τα σφαιρικά πυριτικά νανοσωματίδια. Όταν δύο διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων και η τρίτη είναι μεγαλύτερη, σχηματίζοντας έτσι μία επιμηκυμένη δομή, μιλάμε για νανοσωλήνες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι νανοσωλήνες άνθρακα ή κυτταρίνης [11].

Τα υλικά αυτά μελετώνται εκτενώς ως μέσα ενίσχυσης, καθώς προσδίδουν εξαιρετικές ιδιότητες στις μήτρες που πληρώνουν. Ο τρίτος τύπος νανοσυνθέτων χαρακτηρίζεται από μία και μόνο διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Στην περίπτωση αυτή, το πληρωτικό υλικό έχει τη μορφή φύλλων, ενός έως μερικών νανομέτρων πάχους και εκατοντάδων έως μερικών χιλιάδων νανομέτρων μήκους [11].

Τα νανοσύνθετα της ομάδας αυτής χαρακτηρίζονται με τον όρο νανοσύνθετα πολυμερών – φυλλωδών κρυστάλλων (polymer – layered crystal nanocomposites) και συχνότερα απαντώμενα είναι τα νανοσύνθετα Πολυμερούς – Φυλλώδους Ορυκτής Αργίλου. Τα υλικά αυτά παρασκευάζονται με την ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου, ομοιόμορφα διασπαρμένης, στην πολυμερική μήτρα. Παρόλα αυτά η διασπορά αυτή δεν είναι εύκολη υπόθεση, εξαιτίας της τάσης των φύλλων των υλικών αυτών να προσκολλώνται σε συσσωρευμένους όγκους. [11].

Η διασπορά των όγκων σε διακριτά μονοστρωματικά φύλλα παρεμποδίζεται επιπλέον από την εγγενή ανομοιογένεια και ασυμβατότητα των υδρόφιλων ορυκτών αργίλων και των υδρόφοβων μηχανικών πλαστικών. Ως εκ τούτου οι ορυκτές άργιλοι πρέπει προηγουμένως να τροποποιούνται με οργανικά υλικά ώστε να παραχθούν συμβατά με τα πολυμερή, υλικά (οργανοφιλίωση). Έχει διαφανεί πως η εναλλαγή των ανόργανων κατιόντων μεταξύ των στοιβάδων του ορυκτού με οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να συμβατοποιήσει την ορυκτή άργιλο και την υδρόφοβη πολυμερική μήτρα [11].

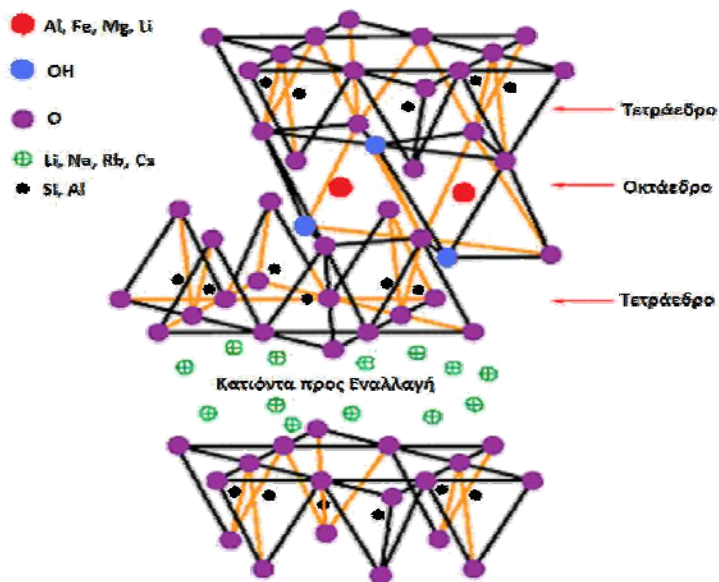
Τα υλικά, στα οποία επιτυγχάνεται η ομοιόμορφη αυτή διασπορά μονοστρωματικών φύλλων στην πολυμερική μήτρα, χαρακτηρίζονται από τον εμφωλιασμό του πολυμερούς (ή ενός μονομερούς το οποίο ακολούθως πολυμερίζεται) εντός των στρωμάτων του κρυστάλλου.

Μεταξύ των διαφόρων τύπων νανοσυνθέτων, αυτά που έχουν διερευνηθεί περισσότερο, είναι αυτά που βασίζονται σε άργιλο και φυλλώδη πυριτικά άλατα. Πιθανή εξήγηση μπορεί να αναζητηθεί στην ευρεία διαθεσιμότητα των αργιλικών υλικών στην αγορά, καθώς και στην πολύχρονη μελέτη της χημείας της διασποράς των υλικών αυτών σε πολυμερικές μήτρες [3].

1.3.2. Δομή και Ιδιότητες Ορυκτής Αργίλου

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

λεπτό στρώμα (σχήμα 2.1). Το πάχος κάθε στρώματος είναι περίπου 1 nm, ενώ οι πλευρικές του διαστάσεις κυμαίνονται από 30 nm μέχρι και μερικά μm ή και περισσότερο ανάλογα με την συγκεκριμένη πυριτική άργιλο.



Σχήμα 2.1. Κρυσταλλική δομή 2:1 φυλλοπυριτικών.

Η οργάνωση των στρωμάτων σε στοίβες οδηγεί σε κανονικό κενό van der Waals μεταξύ τους, το οποίο καλείται ενδιάμεσο στρώμα ή γαλαρία (interlayer ή gallery). Οι ισομορφικές υποκαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των στρωμάτων (π.χ. υποκατάσταση του Al^{3+} από Mg^{2+} ή Fe^{2+} , ή υποκατάσταση του Mg^{2+} από Li^{2+}) παράγουν αρνητικά φορτία, τα οποία εξουδετερώνονται από αλκαλικά κατιόντα ή αλκαλικές γαιές που βρίσκονται στο ενδιάμεσο στρώμα. Αυτό το είδος ορυκτών αργίλων χαρακτηρίζεται από ένα μέσο επιφανειακό φορτίο, γνωστό ως ικανότητα κατιοντικής εναλλαγής (CEC, Cation Exchange Capacity), η οποία εκφράζεται ως meq / 100 gr. Αυτό το φορτίο δεν είναι τοπικά σταθερό, αλλά ποικίλει από στρώμα σε στρώμα και πρέπει να θεωρείται σαν μια μέση τιμή σε ολόκληρο τον κρύσταλλο.

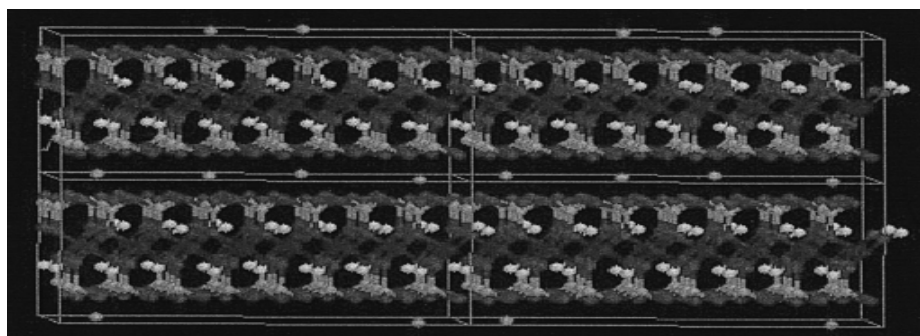
Ο μοντμοριλλονίτης (montmorillonite, MMT), ο εκτορίτης (hectorite) και ο σαπωνίτης (saponite) είναι οι συνηθέστερες ορυκτές άργιλοι που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των νανοσυνθέτων, ενώ οι χημικοί τους τύποι παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1. Τα αργιλικά πλακίδια παρουσιάζουν δυο τύπους δομών: οκταεδρικής αντικατάστασης ή τετραεδρικής αντικατάστασης. Στην περίπτωση των αργίλων με δομή τετραεδρικής αντικατάστασης, το αρνητικό φορτίο βρίσκεται στην επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και για αυτό οι πολυμερικές μήτρες

αντιδρούν μαζί τους πιο εύκολα, απ' ό τι στην περίπτωση των αργίλων οκταεδρικής αντικατάστασης.

Πίνακας 1.1. Χημικός τύπος των πλέον χρησιμοποιούμενων 2:1 φυλλοπυριτικών.

2:1 Φυλλοπυριτικά	Γενικός Τύπος
Μοντμοριλλονίτης	$M_x(Al_4-xMg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Εκτορίτης	$M_x(Mg_6-xLi_x)Si_8O_{20}(OH)_4$
Σαπωνίτης	$M_xMg_6(Si_8-xAl_x)O_{20}(OH)_4$

Τμήμα κρυστάλλου μοντμοριλλονίτη, κύριο συστατικό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή νανοσυνθέτων παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.2. Μοριακή απεικόνιση του Na-μοντμοριλλονίτη, στην οποία εμφανίζονται δύο στρώματα της ορυκτής αργίλου με τα ιόντα στο ενδιάμεσο διάστημα.

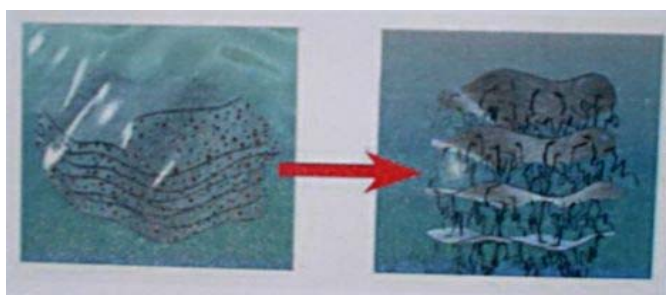
Τα χαρακτηριστικά εκείνα των ορυκτών αργίλων που λαμβάνονται υπόψη για τη παρασκευή των νανοσυνθέτων είναι δύο. Το πρώτο είναι η ικανότητα των αργιλικών πλακιδίων να διασπείρονται σε πολυμερή. Το δεύτερο είναι η δυνατότητα τροποποίησης της επιφανειακής τους χημείας μέσω των αντιδράσεων ιονικής εναλλαγής. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά είναι, φυσικά αλληλένδετα μεταξύ τους, αφού ο βαθμός διασποράς σε δεδομένη πολυμερική μήτρα εξαρτάται από το είδος των κατιόντων στο ενδιάμεσο στρώμα [1,3].

1.3.3. Δομή και Ιδιότητες των Οργανικά Τροποποιημένων Ορυκτών Αργίλων

Η ανάμιξη ενός πολυμερούς με κάποια πολυστρωματική άργιλο, δεν οδηγεί απαραίτητα στο σχηματισμό νανοσυνθέτου, κατ' αντιστοιχία με τα μίγματα

πολυμερών όπου, σε ορισμένες περιπτώσεις, παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων. Σε τέτοια μη αναμίξιμα συστήματα, τα οποία τυπικά αντιστοιχούν στα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή, ασθενής αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών και ανόργανων συστατικών οδηγεί σε χαμηλές μηχανικές και θερμικές ιδιότητες. Αντιθέτως, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στο πολυμερές και την πολυστρωματική άργιλο στα πολυμερικά νανοσύνθετα, έχουν σαν αποτέλεσμα τη διασπορά, της οργανικής και της ανόργανης φάσης, σε νανοκλίμακα. Συνεπώς, τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μοναδικές ιδιότητες, σε σχέση με τα μικροσύνθετα ή με τα συμβατικά πληρωμένα πολυμερή. Είναι επομένως σαφές πως ιδιαίτερα κρίσιμη παράμετρος για την παρασκευή νανοσυνθέτων είναι η συμβατότητα ανάμεσα στα δύο συστατικά τους [1].

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

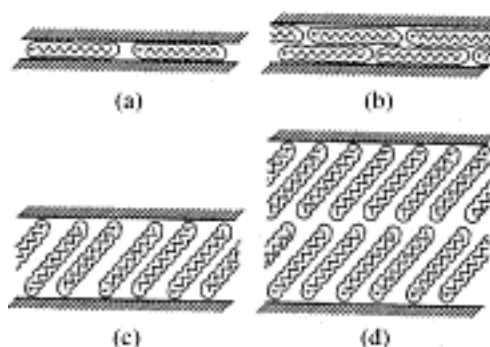


Σχήμα 1.3. Τροποποίηση επιφάνειας αργιλικού ορυκτού-αύξηση του ενδιάμεσου διαστήματος.

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

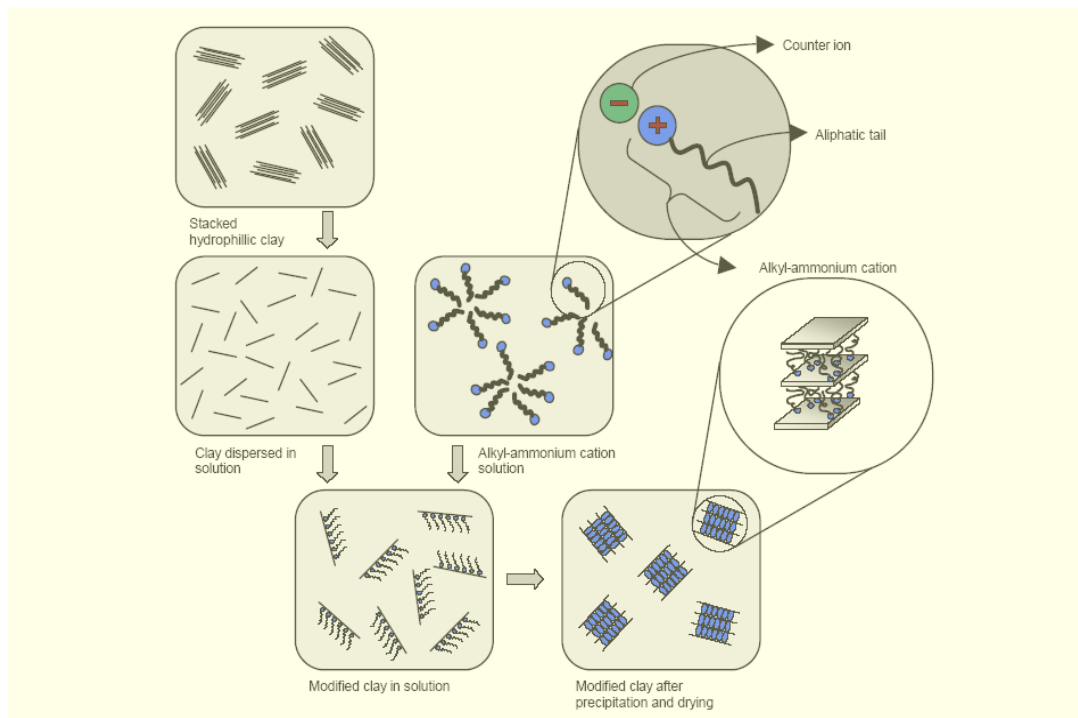
λειτουργικές ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με το πολυμερές ή να προκαλέσουν πολυμερισμό των μονομερών, έτσι ώστε να ενισχυθούν οι διεπιφανειακές δυνάμεις μεταξύ του ανόργανου συστατικού και του πολυμερούς [1].

Ανάλογα με τη θερμοκρασία, την πυκνότητα της υποκατάστασης και το μήκος των αλκυλικών αλυσίδων, αυτές διατάσσονται είτε παράλληλα στα αργιλικά στρώματα, είτε διασπείρονται μακριά από αυτά, σχηματίζοντας μονές ή διπλές μοριακές στρώσεις, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Οι διευθετήσεις των αλκυλικών αλυσίδων ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια: a) μονοστρωματική, b) διστρωματική, c) μονοστρωματική παραφινικού τύπου, d) διστρωματική παραφινικού τύπου.

Εκτός από το χημικό προϊόν, που επιλέγεται για την τροποποίηση, σημαντικό ρόλο στη δομή του τελικού νανοσυνθέτου, παίζει και ο τρόπος με τον οποίο διεξάγεται η διαδικασία της υποκατάστασης. Η εργαστηριακή οδός, η πλέον χρησιμοποιούμενη, περιγράφεται στο σχήμα 1.5. Αρχικά η υδρόφιλη άργιλος διαλύεται σε θερμό νερό (περίπου 80 °C). Το οργανικό κατιόν λαμβάνεται από τη διάλυση, επίσης σε θερμό νερό, της σχετικής αμίνης μαζί με ένα ισχυρό οξύ ή άλας, το οποίο φέρει μακριά αλειφατική αλυσίδα, ενωμένη με ανιόντα χλωρίου ή βρωμίου. Το διάλυμα αυτό, αναμιγνύεται με το διάλυμα της αργίλου, μέχρι σχηματισμού άσπρου ιζήματος, το οποίο συλλέγεται, εκπλένεται και τελικά ξηραίνεται. Η διαδικασία της οργανικής τροποποίησης επιβαρύνει το κόστος της αργίλου [5,7].



Σχήμα 2.5. Σχηματική αναπαράσταση της οργανικής τροποποίησης της ορυκτής αργίλου.

1.4. Τύποι πολυμερών

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

❖ Βινυλικά Πολυμερή

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία προέρχονται από την προσθήκη βινυλίου σε συνηθισμένα πολυμερή όπως μεθακρυλικό μεθύλιο, συμπολυμερή μεθακρυλικού μεθυλίου, ακρυλικό οξύ, ακρυλονιτρίλιο, στυρένιο (S), ακρυλαμίδιο, και τετραφθοροαιθυλένιο. Επιπρόσθετα, έχουν χρησιμοποιηθεί και εξειδικευμένα πολυμερή όπως πολυ(βινυλική αλκοόλη) (PVA), πολυ(n-βινυλική πυρολιδίνη), πολυ(βινυλική πυριδίνη), πολυ(αιθυλενο γλυκόλη), πολυ(αιθυλενο βινυλική αλκοόλη), πολυ(φθοριούχο βινυλιδένιο), πολυ(p-φαιθυλενο βινύλιο) συμπολυμερές πολυστυρενίου – πολυισοπρενίου, συμπολυμερή αιθυλικής – βινυλικής αλκοόλης και άλλα [1].

❖ Πολυμερή Σταδιακού Πολυμερισμού

Για την παρασκευή νανοσυνθέτων ορυκτής αργίλου έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά τεχνολογικά σημαντικά πολυμερή σταδιακού πολυμερισμού. Αυτά είναι το νάιλον 6 και άλλα πολυαμίδια, πολυ(ε-καπρολακτάμη)(PCL), πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο), πολυανθρακικά (PC), πολυαιθυλενοξειδίου (PEO), συμπολυμερή αιθυλενοξειδίου, πολυ(διμεθυλο σιλοξάνη), πολυβουταδιένιο, συμπολυμερή βουταδιενίου, εποξειδομένο φυσικό ελαστικό, εποξειδικές ρητίνες (EPR), φαινολικές ρητίνες, πολυουρεθάνες(PU), ουρία πολυουρεθάνης, πολυαμίδια, πολυσουλφόνη, πολυ(αιθεροϊμίδιο) [1].

❖ Πολυολεφίνες

Οι πολυολεφίνες, που έχουν χρησιμοποιηθεί, είναι το πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), ολιγομερή πολυαιθυλενίου, συμπολυμερή όπως EVA, πολυ(1 – βουτένιο) κ.α [1].

❖ Ειδικά Πολυμερή

Αρκετά ενδιαφέρουσες εξελίξεις έχουν γίνει στην παρασκευή νανοσυνθέτων ορυκτής αργίλου με τη χρήση ειδικών πολυμερών, τα οποία περιλαμβάνουν τα Ν-ετεροκυκλικά πολυμερή, όπως η πολυπυρρόλη (PPY), και τα πολυαρωματικά, όπως η πολυανιλίνη (PANI) [1].

❖ Βιοαποδομήσιμα Πολυμερή (BIODEGRADABLE POLYMERS)

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

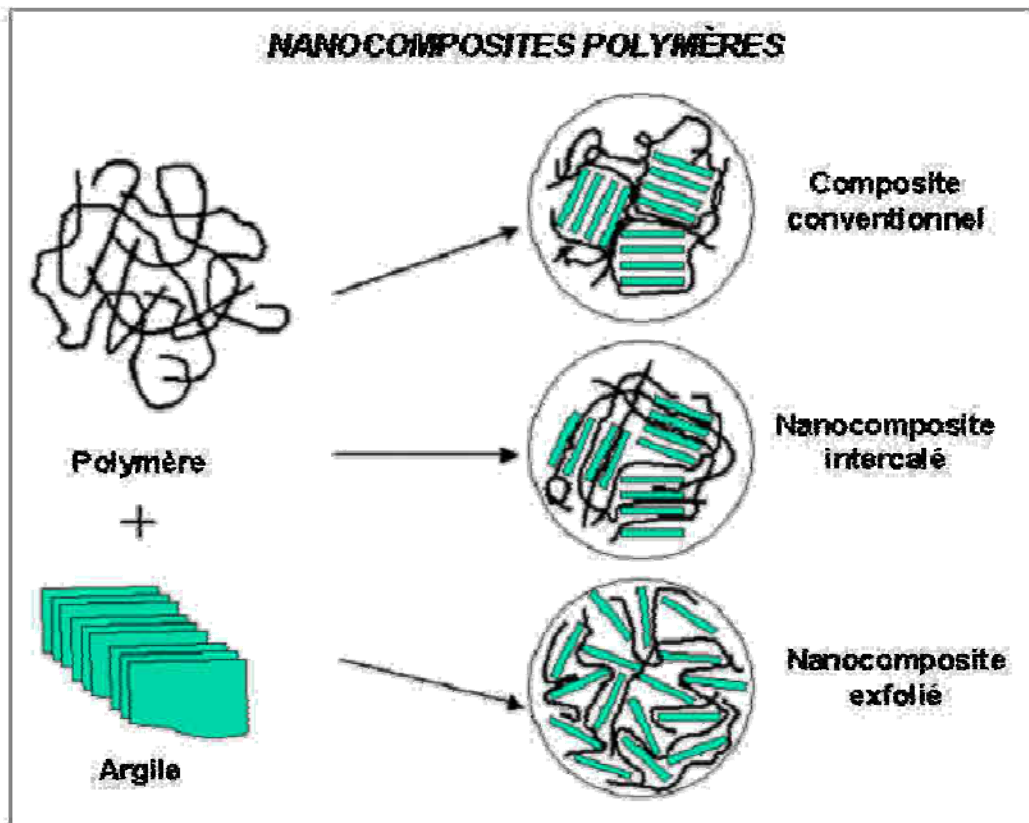
διαδικασίας κομποστοποίησης. Αναφορικά, το πολυλακτίδιο είναι ένα αυξανόμενου εμπορικού ενδιαφέροντος πολυμερές, λόγω του ότι προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και είναι άμεσα βιοαποδομήσιμο.

Τελευταία, η ομάδα της Toyota έχει αρχίσει την παρασκευή, το χαρακτηρισμό και τη μελέτη των ιδιοτήτων αρκετών ειδών βιοαποδομήσιμων νανοσυνθέτων πολυμερών – ορυκτής αργίλου, των οποίων οι ιδιότητες είναι ικανοποιητικές για μεγάλο εύρος εφαρμογών. Μερικά παραδείγματα βιοαποδομήσιμων πολυμερών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσυνθέτων είναι το PLA, πολυ(ε-καπρολακτάμη) (PCL), ακόρεστος πολυεστέρας και αλειφατικός πολυεστέρας [1].

1.5. Τύποι νανοσυνθέτων και χαρακτηρισμός δομής τους

Η εισαγωγή της ορυκτής αργίλου στην πολυμερική μήτρα οδηγεί σε τρεις τύπους νανοσυνθέτων, ανάλογα με τη φύση των συστατικών που χρησιμοποιούνται, το είδος και τις συνθήκες που ακολουθούνται κατά τη μέθοδο παρασκευής που εφαρμόζεται. Τα παραπάνω στοιχεία επηρεάζουν την ισχύ των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και της ορυκτής αργίλου (τροποποιημένης ή μη).

Συγκεκριμένα, όταν το πολυμερές δεν μπορεί να διεισδύσει ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια, λαμβάνονται τα μικροσύνθετα με φάσεις (phase separated microcomposites), οι ιδιότητες των οποίων είναι παρόμοιες με εκείνες των συμβατικά πληρωμένων πολυμερών.



Σχήμα 1.6. Δομές πολυμερικών νανοσυνθέτων.

Από την άλλη, όταν κάποιες πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν ανάμεσα στα πλακίδια, προκύπτουν νανοσύνθετα με δομή παρεμβολής (intercalated nanocomposites), που χαρακτηρίζονται από τακτική, πολυστρωματική δομή, αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα. Οι ιδιότητες αυτού του είδους νανοσυνθέτων μοιάζουν με αυτές των κεραμικών υλικών. Τέλος, στις περιπτώσεις που επιτυγχάνεται πλήρης και ομοιογενής διασπορά των αργιλικών πλακιδίων στη συνεχή πολυμερική μήτρα σχηματίζονται τα διασπαρμένα νανοσύνθετα (exfoliated ή delaminated nanocomposites) [1,3].



Σχήμα 1. 7. Δείγμα Δομής Παρεμβολής και Δομής Διασποράς [11].

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

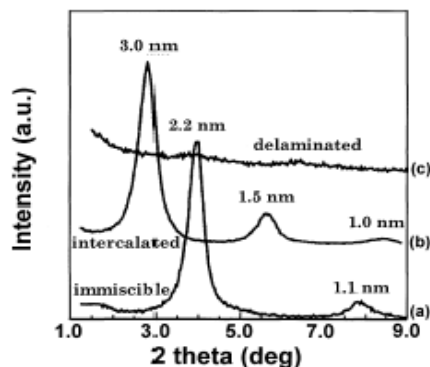
Εξαιτίας της ευκολίας και της διαθεσιμότητας της, η ανάλυση με XRD είναι η πιο συνηθισμένη για τον προσδιορισμό της δομής των νανοσυνθέτων και μερικές φορές για την μελέτη της κινητικής του πολυμερούς κατά τη μέθοδο τήγματος. Η επίδραση της διείδυσης του πολυμερούς στην τακτική πολυστρωματική δομή των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

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

όπου, λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X, θ η γωνία στην οποία εμφανίζεται κορυφή στο φάσμα XRD και n η τάξη της περίθλασης [1].

Δεδομένου ότι η διείδυση πολυμερικών αλυσίδων στο ενδιάμεσο στρώμα προκαλεί αύξηση του πάχους του, η αρχική κορυφή διάθλασης της διάθλασης αργίλου, μετατοπίζεται προς χαμηλότερες γωνίες για τα παρεμβληθέντα (intercalated) νανოსύνθετα. Τα διασπαρμένα (exfoliated) νανοςύνθετα από την άλλη, δεν εμφανίζουν κορυφές διάθλασης, είτε λόγω πλήρους αταξίας της δομής τους, είτε λόγω μεγάλης απόστασης ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια. Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων X ενός διασπαρμένου και ενός εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου, σε σχέση με το φάσμα που αντιστοιχεί στην ορυκτή άργιλο με την οποία έχουν πληρωθεί.

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



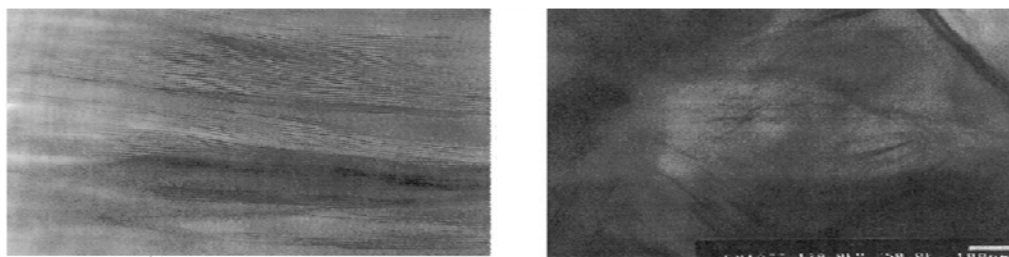
Σχήμα 1.8. Χαρακτηριστικά φάσματα XRD ενός διεσπαρμένου και ενός εμφωλιασμένου νανοσυνθέτου.

Επιπρόσθετα, μερικές ορυκτές άργιλοι δεν παρουσιάζουν καλά καθορισμένες βασικές ανακλάσεις. Έτσι, η διεύρυνση της κορυφής και η μείωση της έντασης κάνουν πολύ δύσκολη τη μελέτη της δομής τους. Γι' αυτό το λόγο συμπεράσματα, που αφορούν τον μηχανισμό σχηματισμού των νανοσυνθέτων και της δομής τους βασισμένα μόνο σε πρότυπα XRD, είναι μόνο ανιχνευτικά.

Από την άλλη, η παρατήρηση με TEM μας επιτρέπει μια ποιοτική κατανόηση της εσωτερικής δομής, της κατανομής στο χώρο των διαφόρων φάσεων, καθώς και την παρατήρηση των ατελειών της δομής μέσω οπτικής επαφής. Ωστόσο, ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται στη σωστή προετοιμασία του δείγματος, για την οποία απαιτούνται ειδικοί μικροτόμοι, ικανοί να λειτουργήσουν είτε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε κάτω από κρυογενικές συνθήκες, ανάλογα με το είδος της πολυμερικής μήτρας, καθώς η κοπή πρέπει να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το T_g του πολυμερούς [1].

Από τα πιο πάνω, γίνεται κατανοητό ότι οι δύο τεχνικές είναι συμπληρωματικές, αφού η παρατήρηση με TEM δίνει μόνο ποιοτικές πληροφορίες για τη δομή του νανοσυνθέτου, ενώ το XRD επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό των αλλαγών στην απόσταση μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων. Στην πράξη όμως, λαμβάνονται συχνά ενδιάμεσες μορφολογίες, δηλαδή νανοσύνθετα που εμφανίζουν ταυτόχρονα περιοχές διόγκωσης και διασποράς. Στις περιπτώσεις αυτές παρατηρείται συνήθως διεύρυνση της κορυφής διάθλασης και σημαντική μείωση της έντασης της. Κατά συνέπεια, δεν είναι δυνατόν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα για τη δομή του νανοσυνθέτου μόνο από τα διαγράμματα διάθλασης ακτίνων X, αλλά απαιτείται ο

συνδυασμός τους με τις φωτογραφίες από το μικροσκόπιο. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται χαρακτηριστικές φωτογραφίες από μικροσκόπιο TEM, που αντιστοιχούν σε νανοσύνθετα διασπαρμένης και εμφωλιασμένης δομής [1,3].



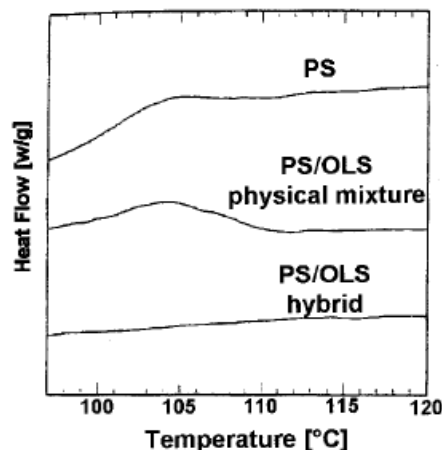
(α)

(β)

Σχήμα 1.9. Φωτογραφίες TEM νανοσυνθέτου (α) διασπαρμένης και (β) εμφωλιασμένης δομής.

Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με τη διείδυση των πολυμερών στην ορυκτή άργιλο μπορεί να μας παρέχει η χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η αύξηση της υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που παρατηρείται στα νανοσύνθετα, οφείλεται στην ανύψωση της ενέργειας ενεργοποίησης που χρειάζεται για την μετάπτωση. Οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του πολυμερούς που έχουν διειδύσει στην ορυκτή άργιλο με τα πλακίδια της ορυκτής αργίλου μειώνουν πάρα πολύ την περιστροφική και μεταφορική ευκινησία τους. Αυτή η κατάσταση είναι παρόμοια με αυτή ενός δικτυωμένου πολυμερούς, όπου οι περιορισμοί στην κινητικότητα του αυξάνουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Το παραπάνω αποτέλεσμα ανιχνεύεται άμεσα με DSC [3,8].

Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την ανάλυση με DSC για πολυστυρένιο (PS), για μίγμα PS/OLS και για εμφωλιασμένο νανοσύνθετο PS/OLS. Στην καμπύλη του PS φαίνεται καθαρά η χαρακτηριστική κορυφή, η οποία οφείλεται στην υαλώδη μετάπτωση του πολυμερούς [8].



Σχήμα 1.10. Αποτελέσματα ανάλυσης με DSC για καθαρό πολυστυρένιο (PS), για μίγμα πολυστυρενίου και ορυκτής αργίλου (PS/OLS physical mixture) και για νανοσύνθετο PS/OLS.

Η παρουσία της κορυφής στο μίγμα, είναι απόδειξη της απουσίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ της οργανικής και της ανόργανης φάσης. Στην καμπύλη του νανοσυνθέτου δεν εμφανίζεται η μετάπτωση γιατί στην πραγματικότητα λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από αυτές που φαίνονται στο σχήμα. Η αύξηση του T_g αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα των υλικών, η οποία επιτρέπει την χρησιμοποίησή τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα καθαρά πολυμερή, κάτι το οποίο επεκτείνει τα πεδία εφαρμογών τους [8].

Η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), εκτός του ότι μας πληροφορεί για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, μας επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Προϋπόθεση γι' αυτόν τον υπολογισμό είναι η γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του πολυμερούς, ΔH_m [6].

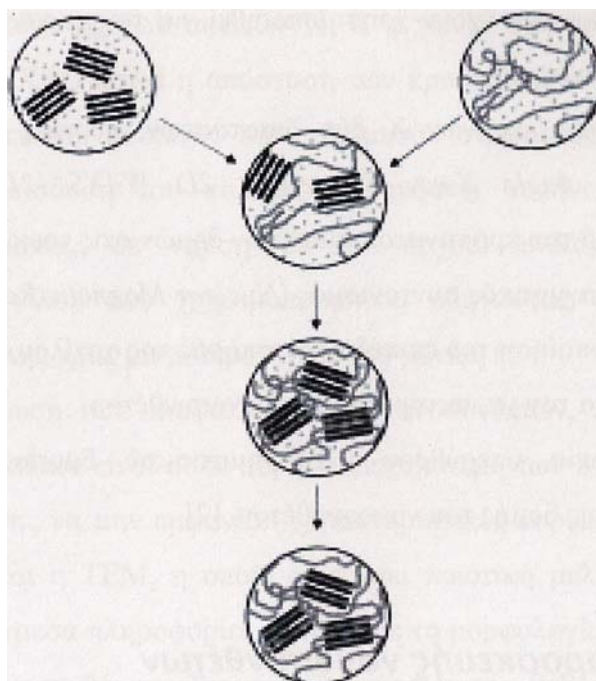
Μια άλλη τεχνική, η οποία πρώτη χρησιμοποιήθηκε από τους VanderHart et al. είναι η φασματομετρία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR, nuclear magnetic resonance) (^1H και ^{13}C) με την οποία θέλησαν να κατανοήσουν περισσότερο την μορφολογία, τη χημεία της επιφάνειας και σε περιορισμένη έκταση τη δυναμική των διασπαρμένων νανοσυνθέτων. Ο κύριος σκοπός τους ήταν η ανάπτυξη μεθόδων με το NMR για τον ποσοτικό προσδιορισμό του βαθμού διασποράς της ορυκτής αργίλου. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι μερικοί ερευνητές χρησιμοποίησαν την FTIR φασματοσκοπία για την κατανόηση της δομής των νανοσυνθέτων [1].

1.6 Μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων

Για την παρασκευή νανοσυνθέτων πολυμερών/αργίλων έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι. Οι βασικότερες είναι:

- Μέθοδος διεϊσδυσης πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα
(*Intercalation of polymer or pre-polymer from solution*) (σχήμα 1.10)

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

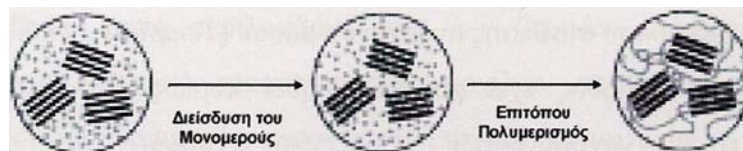


Σχήμα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου διεϊσδυσης πολυμερούς ή προπολυμερούς από διάλυμα

- Μέθοδος επιτόπου πολυμερισμού (*In situ intercalative polymerization*) (σχήμα 1.11)

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

- Θέρμανση
- Ακτινοβολία
- Διάχυση κατάλληλου διεγέρτη
- Οργανικός διεγέρτης ή καταλύτης, που έχει εισχωρήσει στο ενδιάμεσο στρώμα του φυλλοπυριτικού με κατιονική ανταλλαγή πριν την διόγκωσή του από το μονομερές. [3,5]



Αργιλικά πλακίδια

Μονομερές

Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου επιτόπου πολυμερισμού

Το βασικό μειονέκτημα των δύο παραπάνω μεθόδων είναι η απαίτηση κατάλληλου διαλύτη, καθώς έχει αποδειχθεί πως η διείσδυση του πολυμερούς πραγματοποιείται μόνο για συγκεκριμένα ζεύγη πολυμερούς-διαλύτη ή μονομερούς-διαλύτη. Επίσης η εφαρμογή των συγκεκριμένων μεθόδων σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να αποδειχθεί ασύμφορη λόγω του υψηλού κόστους των διαλυτών, των προβλημάτων κατά την απόρριψή τους και του γενικότερου αντίκτυπου που έχουν στο περιβάλλον. [3]

- Μέθοδος ανάμιξης τήγματος (*Melt intercalation*)

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

- Μέθοδος επιτόπου σύνθεσης ανόργανου μέσου (*Template SYnthesis*)

Αυτή η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για την σύνθεση διστρωματικών νανοσυνθέτων υδροξειδίου (*double layered hydroxide nanocomposites*), ενώ δεν έχει αναπτυχθεί σημαντικά για την χρήση αργίλου. Σε αυτήν την τεχνική, το πολυμερές βοηθά στην πυρήνωση και στην ανάπτυξη των ανόργανων κρυστάλλων, με το πυριτικό άλας της αργίλου να σχηματίζεται επιτόπου στο υδατικό διάλυμα, εγκλωβίζοντας το πολυμερές ανάμεσα στα αναπτυσσόμενα στρώματα. [3,5]

1.6.1 Μέθοδος ανάμιξης τήγματος

Καθώς στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάμιξης τήγματος, ακολουθεί μια πιο αναλυτική περιγραφή της μεθόδου.

Ο Ε. Ρ. Giannelis, σε πρώιμες μελέτες του, έδειξε πως η διείσδυση του πολυμερούς στο φυλλοπυριτικό μπορεί να συμβεί αυθόρμητα με απλή θέρμανση του μίγματος πολυμερούς και αργίλου, σε θερμοκρασίες ανώτερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ή τήξης του πολυμερούς (*softening point*). Η διείσδυση ξεκινά με την επίτευξη επαρκούς κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων, παράγοντας μια διογκωμένη δομή πολυμερούς-αργίλου. Η επιλογή κατάλληλου οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού ενισχύει σημαντικά την διείσδυση, μεγιστοποιώντας την αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο φάσεων. [8]

Γενικότερα, τον τελευταίο καιρό, η τεχνική ανάμιξης τήγματος έχει καταστεί η βασική τεχνική για την παραγωγή νανοσυνθέτων, καθώς οδηγεί σε νέα υβρίδια, τα οποία δεν είναι εφικτά με άλλον τρόπο. Ακόμα, μεγάλη σημασία έχει η απουσία διαλύτη, που καθιστά την ανάμιξη τήγματος πιο φιλική στο περιβάλλον και οικονομικότερη για τις βιομηχανίες από την σκοπιά των απορριμμάτων. [51]

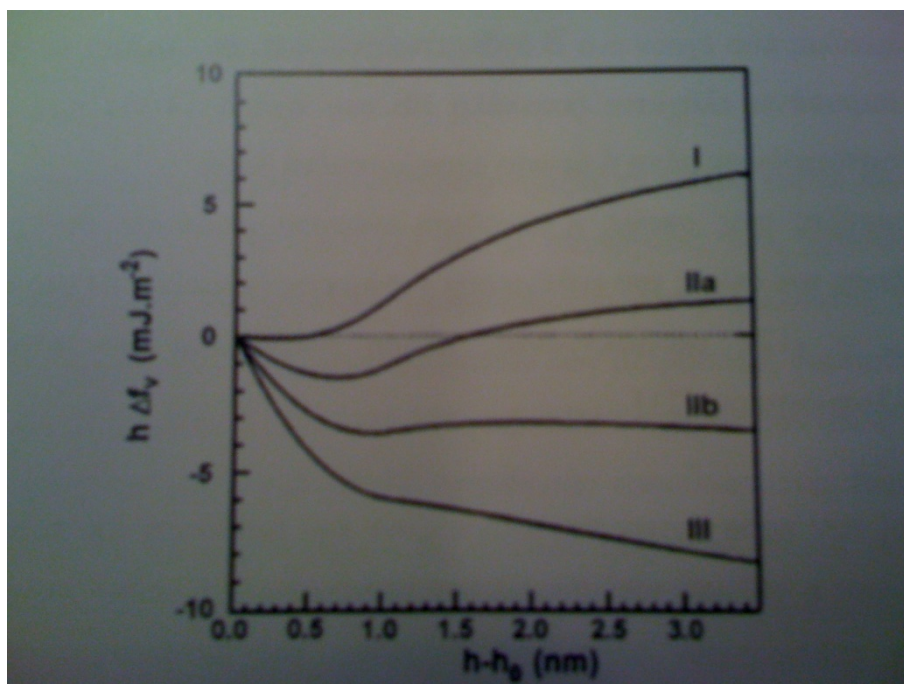
Πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει πως οι συνθήκες ανάμιξης παίζουν σημαντικό ρόλο στην επίτευξη υψηλών επιπέδων διασποράς. Τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών έχουν δείξει πως για την διευκόλυνση του διαχωρισμού των αργλικών στρωμάτων και της μετέπειτα διασπορά τους απαιτείται ο σωστός συνδυασμός χρόνου παραμονής και έντασης των διατμητικών τάσεων. [8]

Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει την «εν θερμώ» ανάμιξη του μίγματος πολυμερούς και οργανικά τροποποιημένης αργίλου, σε θερμοκρασία, άνω του σημείου τήξης του πολυμερούς, παρουσία ή απουσία διατμητικών τάσεων. Κατά την θέρμανση, οι πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν ανάμεσα στα στρώματα της αργίλου. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να παρασκευαστεί ένα μεγάλο εύρος νανοσυνθέτων με δομές από εμφωλιασμένες έως αποφολιδωμένες. Μέχρι τώρα, πειράματα έχουν δείξει πως η αποτελεσματικότητα της διείσδυσης του πολυμερούς εξαρτάται από την λειτουργικότητα της δομής της αργίλου και από τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται. Ακόμα έχει παρατηρηθεί πως ο αριθμός και το μέγεθος των τασιενεργών αλυσίδων έχουν ιδιαίτερη σημασία στην καταλληλότητα της δομής του ενδιάμεσου στρώματος.

Η θερμοδυναμική εξήγηση της διείσδυσης πολυμερούς, που βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος, σε οργανικά τροποποιημένη άργιλο βασίζεται στη θεωρία κρυσταλλικού ενδιάμεσου πεδίου (*lattice-based mean field theory*) των Richard A. van Aarts και Emmanuel P. Giannelis [21]. Σύμφωνα με την θεωρία αυτή, το αποτέλεσμα της διείσδυσης του πολυμερούς ορίζεται από την αλληλεπίδραση εντροπικών και ενθαλπικών παραγόντων. Παρατηρείται μείωση της συνολικής εντροπίας των μακρομορίων, λόγω του περιορισμού της πολυμερικής αλυσίδας στον χώρο μεταξύ των αργλικών στρωμάτων. Αυτή η μείωση όμως αντισταθμίζεται από την αύξηση της εντροπίας της προσκολλημένης αλκυλικής τασιενεργής αλυσίδας, λόγω της αύξησης της ελευθερίας διαμόρφωσης της (*conformational freedom*). Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του λιγότερο περιορισμένου περιβάλλοντος που δημιουργείται λόγω του διαχωρισμού των ανόργανων αργλικών στρωμάτων, με αποτέλεσμα η μεταβολή της συνολικής εντροπίας να είναι σχεδόν μηδέν.

Η διείσδυση οπότε, πρέπει να προκαλείται από τις αλλαγές στην συνολική ενθαλπία, αφού οι μικρές αυξήσεις του μεγέθους του ενδιάμεσου στρώματος δεν επηρεάζουν ιδιαίτερα την αλλαγή της συνολικής εντροπίας. Στη συγκεκριμένη

θεωρία οι μεταβολές στην ενθαλπία είναι αποτέλεσμα δύο ειδών αλληλεπιδράσεων α) των μη πολικών ανεπιθύμητων αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και των τασιενεργών αλειφατικών (μη πολικών) αλυσίδων και β) των πολικών επιθυμητό αλληλεπιδράσεων των αργλικών πλακιδίων με τις πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες οφείλονται στον πολικό κατά Lewis χαρακτήρα της αργίλου. Πράγματι, επειδή στις περισσότερες οργανικά τροποποιημένες αργίλους οι τασιενεργές αλυσίδες είναι μη πολικές, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τασιενεργών και πολυμερούς είναι κυρίως δυνάμεις διασποράς (*dispersion forces*). Απ' την άλλη μεριά, μια επιθυμητή ενεργειακή μείωση σχετίζεται άμεσα με την δημιουργία πολλών επιθυμητών πολικών αλληλεπιδράσεων του φυλλοπυριτικού με το πολυμερές. Οπότε η ενθαλπία τι μίγματος μπορεί να καταστεί ευνοϊκή με την μεγιστοποίηση του αριθμού και έντασης των επιθυμητών αλληλεπιδράσεων του πολυμερούς με την επιφάνεια των αργλικών στρωμάτων και παράλληλα με την μείωση του αριθμού και της έντασης των ανεπιθύμητων μη πολικών αλληλεπιδράσεων, μεταξύ του πολυμερούς και των αλειφατικών αλυσίδων της επιφάνειας των οργανικά τροποποιημένων αργίλων.



Σχήμα 1.14: Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα εμβαδού ($h\Delta f_v$) σε συνάρτηση με την αλλαγή του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος ($h-h_0$), για ένα τυχαίο πολυμερές με οργανικά τροποποιημένο άργιλο. Στο διάγραμμα, οι καμπύλες I, IIa, IIb και III αντιστοιχούν στις τιμές 0, -4, -8, -12 mJ/m^2 της ενέργειας $\epsilon_{\text{SP,sa}}$.

Στο παραπάνω διάγραμμα (**σχήμα 1.14**) παρουσιάζετε η ελεύθερη ενέργεια ($h\Delta f_v$) ανά μονάδα εμβαδού σε συνάρτηση με το ύψος του ενδιάμεσου στρώματος (hh_o) στους 423 Kelvin για διάφορες τιμές $\epsilon_{SP,sa}$ (ή $\epsilon_{SP-\epsilon_{sa}}$), όπου το $\epsilon_{SP(ή a)}$ είναι ενέργεια αλληλεπίδρασης ανά μονάδα εμβαδού των ζευγών αργλικής επιφάνειας (s) - πολυμερικής (P) ή τασιενεργής αλειφατικής (a) αλυσίδας σε σχέση με τις αρχικές ε-ε και P-P (ή a-a) αλληλεπιδράσεις. Για την απλοποίηση του μοντέλου, στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς (P) και τασιενεργού (a) θεωρούμε $\epsilon_{aP} = 0$. Συγκεκριμένα, το διάγραμμα (**σχήμα 1.14**) βασίζεται στη μέθοδο ανάμιξης τήγματος για μια κατηγορία πολυαιθυλενικών πολυμερών, με $\epsilon_{SP,sa} = 0$ για καθαρό HDPE και $\epsilon_{SP,sa} < 0$ για πολυαιθυλενικά συμπολυμερή, στα οποία παρατηρούνται περισσότερες επιθυμητές αλληλεπιδράσεις με τον άργιλο.

Οι καμπύλες ελεύθερης ενέργειας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις τύπους:

- 1) Καμπύλες που είναι θετικές για όλα τα ύψη του ενδιάμεσου στρώματος (καμπύλη I στο **σχήμα 1.14** για $\epsilon_{SP,sa} = 0$), όπου σε αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρείται καλή ανάμιξη του πολυμερούς με την οργανικά τροποποιημένο άργιλο.
- 2) Καμπύλες που έχουν ένα ελάχιστο (καμπύλη IIa στο **σχήμα 1.14** για $\epsilon_{SP,sa} = -4$) ή παραπάνω ελάχιστα (καμπύλη IIb στο **σχήμα 14** για $\epsilon_{SP,sa} = -8$), όπου αντιστοιχούν σε μέση ή άριστα εμφωλιασμένη δομή.
- 3) Καμπύλες στις οποίες η ελεύθερη ενέργεια μειώνεται συνεχώς για κάθε αύξηση του ύψους του ενδιάμεσου στρώματος (καμπύλη III στο **σχήμα 1.14** για $\epsilon_{SP,sa} = -12$), υποδεικνύοντας πλήρη διαχωρισμό των στρωμάτων του φυλλοπυριτικού. [21]

Περί των παραγόντων που επηρεάζουν την διείσδυση του πολυμερούς, έχει αποδειχθεί πως η αύξηση του μήκους των τασιενεργών αλυσίδων (πλησιάζοντας το μήκος των πολυμερικών αλυσίδων) βελτιώνει τον διαχωρισμό των αργλικών στρωμάτων, αυξάνοντας την ελευθερία διαμόρφωσης (*conformational freedom*) των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι, αποφολιωμένες ή εμφωλιασμένες δομές μπορούν να προκύψουν και από ζεύγη πολυμερούς-αργίλου με περιορισμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αντίθετα, η αύξηση του μήκους των πολυμερικών αλυσίδων επηρεάζει αρνητικά την διείσδυση στο ενδιάμεσο στρώμα. Επίσης η μεγάλη πυκνότητα των αλκυλικών αλυσίδων μπορεί να εμποδίσει τον σχηματισμό εμφωλιασμένης δομής.

Για την επίτευξη καλύτερης συμβατότητας μεταξύ πολυμερούς και οργανικά τροποποιημένου αργίλου, πρέπει να επιλέγεται φυλλοπυριτικό με βελτιστοποιημένη

τη δομή του ενδιάμεσου στρώματός του, ώστε να μεγιστοποιείται η ελευθερία διαμόρφωσης (*conformational freedom*) των λειτουργικών αλειφατικών αλυσίδων κατά τον διαχωρισμό των αργλικών στρωμάτων, πετυχαίνοντας έτσι την αύξηση των σημείων αλληλεπίδρασης. Η διείσδυση του πολυμερικών αλυσίδων κατορθώνεται ευκολότερα σε πολυμερή που περιέχουν πολικές ομάδες ικανές για συνδετικές αλληλεπιδράσεις. Όσο μεγαλύτερη είναι η πολικότητα του πολυμερούς, τόσο μικρότερες πρέπει να είναι οι λειτουργικές ομάδες στην τροποποιημένο άργιλο, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλειφατικών αλυσίδων και του πολυμερούς. [5,9]

1.6.2 Ανάμιξη τήγματος και πολυαμίδιο 6

Ο πρώτος που εφάρμοσε την μέθοδο ανάμιξης τήγματος για το πολυαμίδιο 6 (Nylon 6, N6) ήταν ο L. M. Eίι [22] και οι συνεργάτες του, χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμο N6 και οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Η ανάμιξη έγινε με 1-18% κ.β. MMT. Από την επεξεργασία των μετρήσεων, διαπιστώθηκε πως τα νανοςύνθετα με προσθήκη κάτω από 10% κ.β. MMT σχημάτισαν αποφολιδωμένες δομές, ενώ με άνω του 10% κ.β. MMT σχημάτισαν εμφωλιασμένες δομές. Επίσης παρατηρήθηκε πως η πλήρης διασπορά της αργίλου επηρέασε έντονα την φύση της κρυσταλλικότητας του N6, καθώς σχηματίστηκαν γ-κρύσταλλοι (τρικλινείς), αντί των κρυστάλλων α-μορφής (ορθορομβικοί), οι οποίοι παρατηρήθηκαν στο παρθένο N6. [5]

Επίσης πρόσφατα, ο T. D. Fomes και οι συνεργάτες [7] του παρασκεύασαν νανοςύνθετα με N6 και [(HE)2MIRI] MMT. Το N6 που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριών διαφορετικών μοριακών βαρών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του XRD και του TEM για τα μίγματα χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους N6 (LMW, MMW, HMW αντίστοιχα, *Low, Medium, High Molecular Weight*) με 1,5% κ.β. MMT, διαπιστώθηκε πως στα χαμηλού μοριακού βάρους νανοςύνθετα σχηματίστηκε μεικτή δομή, ενώ στα μεσαίου και υψηλού βάρους σχηματίστηκαν καλά αποφολιδωμένες δομές. Δηλαδή, ο αριθμός των πλακιδίων ανά στοίβα (*platelets per stack*) αργίλου μειώθηκε με την αύξηση του μοριακού βάρους της μήτρας και

συνεπακόλουθα αυξήθηκε η διασπορά τους.

Σε επόμενα πειράματα [7], η ίδια ομάδα μελέτησε την επίδραση της δομής της οργανικής τροποποίησης της αργίλου στη μορφολογία και στις ιδιότητες των Ν6 νανοσύνθετων. Έτσι οργανικά τροποποιημένες αργίλους που ποικίλαν στην δομή των αλκυλαμμωνίων και στο επίπεδο ιοντοεναλλαγής, σε σχέση με τον μη τροποποιημένο Na⁺-MMT. Οι τροποποιημένες άργιλοι αναμίχθηκαν με Ν6 υψηλού μοριακού βάρους και μερικές με Ν6 χαμηλού μοριακού βάρους. Βάσει των αποτελεσμάτων του XRD ,φάνηκε πως το ενδιάμεσο στρώμα του φυλλοπυριτικού αυξήθηκε ώστε να χωρέσει το μοριακό μέγεθος και τον αριθμό των τασιενεργών. Ακόμα παρατηρήθηκε πως τρεις παράγοντες των τασιενεργών υποκαταστατών οδηγούν σε μεγαλύτερα επίπεδα διασποράς, σε μεγαλύτερη ακαμψία και αυξημένη τάση στη θραύση των ΗΜW Ν6 νανοςυνθέτων. Οι τρεις αυτοί παράγοντες είναι: α) ο αριθμός των αλκυλικών ομάδων στο ιόν του αμμωνίου, όπου προτιμότερη είναι η μία μακριά αλκυλική ουρά έναντι των δύο, β) το είδος των υποκαταστατών στην αλκυλική αλυσίδα των αμμωνιακών κατιόντων, όπου οι μεθυλομάδες προτιμώνται έναντι των 2-υδροξύ-αιθυλομάδων και γ) το επίπεδο υποκατάστασης του οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού, σύμφωνα με το οποίο η άργιλο ς είναι προτιμότερο να έχει ένα ικανό ποσό ιόντων αλκυλαμμωνίου έναντι περίσσειας. [2]

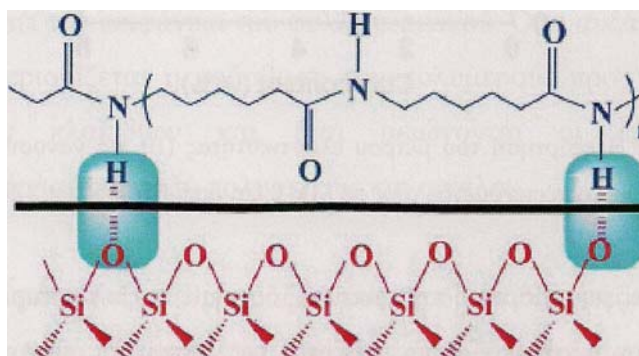
1.7. Ιδιότητες νανοςυνθέτων

1.7.1 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυμερούς παρουσιάζουν σημαντικές βελτιώσεις με τον σχηματισμό νανοςυνθέτων. Οι βελτιώσεις αφορούν την αντοχή σε εφελκυσμό (*tensile strength*), το μέτρο ελαστικότητας (*tensile modulus*), την αντοχή σε κάμψη (*flexural strength*) και τη θερμοκρασία παραμόρφωσης (*heat distortion temperature*). Σε ιδανικές περιπτώσεις, οι βελτιώσεις αυτές λαμβάνουν χώρα χωρίς παράλληλη απώλεια στην αντοχή σε κρούση (*impact strength*). Στα συμβατικά πολυμερή οι αυξήσεις σε αντοχή (*strength*) και ακαμψία (*stiffness*), συνήθως συνεπάγονται μείωση της αντοχής σε κρούση και της επιμήκυνσης κατά τη θραύση (*elongation at break*), ενώ σε μερικές περιπτώσεις νανοςυνθέτων παρατηρείται μέχρι

και αύξηση της επιμήκυνσης κατά τη θραύση. [10,2]

Αποφολιδωμένο νανοςύνθετο Nylon 6, παραγμένο με επιτόπου πολυμερισμό, παρουσιάζει αύξηση στις ιδιότητες εφελκυσμού σε σχετικά χαμηλές περιεκτικότητες προσθέτου. Η κύρια αιτία της βελτίωσης των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων του N6 είναι οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μήτρας και του φυλλοπυριτικού μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου (σχήμα 1.15).



Σχήμα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται σε νανοςύνθετο N 6/MMT

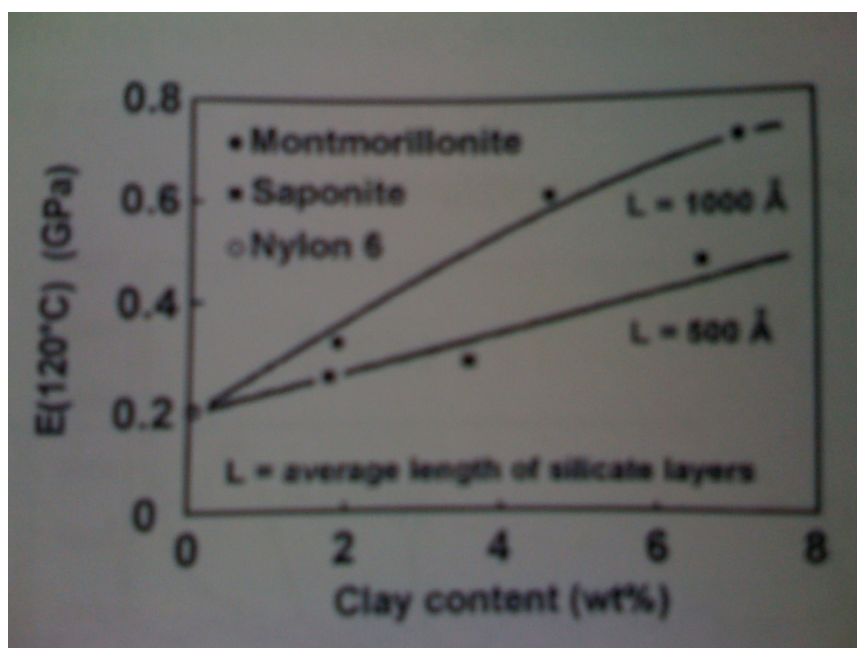
Το μέτρο ελαστικότητας, σε σχέση με τις υπόλοιπες υπολογιζόμενες μηχανικές ιδιότητες, είναι ο καταλληλότερος δείκτης για το επίπεδο διασποράς της αργίλου. Η αντοχή σε εφελκυσμό γενικότερα ακολουθεί το μέτρο ελαστικότητας, καθώς αυξάνεται με την αύξηση της ακαμψίας. Ωστόσο, η αντοχή σε εφελκυσμό, σε αντίθεση με το μέτρο ελαστικότητας, μπορεί να αντανακλά αλλαγές στην συνάφεια και στο επίπεδο αλληλεπίδρασης της μήτρας και του φυλλοπυριτικού. [2]

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων:

1.7.1.1 Η φυσική δομή της αργίλου

Η φυσική δομή του φυλλοπυριτικού επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων. Το ποσοστό βελτίωσης του μέτρου ελαστικότητας εξαρτάται από το

μέσο μήκος των σωματιδίων της αργίλου και συνεπακόλουθα από τον λόγο των διαστάσεων του (σχήμα 1.16). [5, 2]



Σχήμα 1.16: Η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας (E) για νανοσύνθετα σε συνάρτηση με το περιεχόμενό τους σε MMT και σαπωνίτη, στους 120°C

Συνεχίζοντας με επίδραση της φυσικής δομής του φυλλοπυριτικού, το επίπεδο διασποράς του είναι υπαίτιο για την αύξηση της ακαμψίας των νανοδομημένων. Η διασπορά όμως σχετίζεται με την απόσταση των αργιλικών πλακιδίων και το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος, σύμφωνα και με τα αποτελέσματα του Reichert και των συνεργατών [123] του σε νανοσύνθετο PP/PP-MA και τροποποιημένου MMT, όπου αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας οδήγησε σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Σύμφωνα με τους Lan και Pinnavaia [23], η διασπορά γίνεται ευκολότερη με την αύξηση του ενδιάμεσου στρώματος καθώς η διείσδυση του πολυμερούς είναι ευκολότερη. [5,2, 7, 10]

1.7.1.2 Η χημική δομή της αργίλου

Σχετικά με την επίδραση της χημικής δομής του τροποποιημένου φυλλοπυριτικού στις μηχανικές ιδιότητες, ο Fomes και οι συνεργάτες του [7] εξέτασαν την συμπεριφορά νανοσυνθέτων από Nylon 6 με διάφορα είδη MMT. Κάθε είδος MMT είχε διαφορετική οργανική τροποποίηση (διέφεραν οι αλκυλικές ομάδες των ιόντων αλκυλαμμωνίου). Για τον χαρακτηρισμό των δομών χρησιμοποίησαν XRD και TEM. Οι διαφορές μεταξύ των αργίλων που χρησιμοποιήθηκαν, αφορούσαν:

- ❖ Τον αριθμό των μεγάλων αλκυλικών ομάδων

Για την οργανική τροποποίηση των αργίλων, οι αμίνες που περιέχουν μία μεγάλη αλκυλική ομάδα δίνουν καλύτερη διασπορά των πλακιδίων και συνεπακόλουθα μεγαλύτερη ακαμψία, σε σχέση με τα τασιενεργά που περιέχουν δύο μεγάλες αλκυλικές ομάδες. Αυτό ίσως οφείλεται στο πόσο εύκολα ή όχι επιτρέπουν οι δύο διαφορετικές δομές στο πολυμερές να προσεγγίσει την επιφάνεια του φυλλοπυριτικού. Όσο αυξάνονται οι αλκυλικές ομάδες περιορίζεται η πρόσβαση του πολυμερούς προς την επιφάνεια των αργιλικών πλακιδίων και έτσι μειώνονται οι επιθυμητές πολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και αργίλου.

- ❖ Την διαφορά μεταξύ μεθυλομάδων και υδροξυ-αιθυλομάδων

Η παρουσία δύο μεθυλομάδων δίνει μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και καλύτερη διασπορά, σε αντίθεση με την ύπαρξη δύο υδροξυ-αιθυλομάδων ως υποκαταστάτες στο ιόν του αμμωνίου. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι υδροξυ-αιθυλομάδες καταλαμβάνουν μεγαλύτερο εμβαδόν στην επιφάνεια της αργίλου, με αποτέλεσμα να εμποδίζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και αργίλου.

- ❖ Το ποσό του οργανικού φορτίου

Το ποσό του οργανικού του οργανικού φορτίου που χρησιμοποιήθηκε κατά την τροποποίηση του φυλλοπυριτικού επηρεάζει ελάχιστα το μέτρο ελαστικότητας για μικρές συγκεντρώσεις της αργίλου (1-3% κ.β.), ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σημειώνεται μείωση του μέτρου

ελαστικότητας. Αυτό πιστώνεται στην αυξημένη κάλυψη της επιφάνειας της αργίλου από την περίσσεια τασιενεργών με αποτέλεσμα την μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και αργίλου.

❖ Την διαφορά μεταξύ του βαθμού υποκατάστασης του αμμωνίου

Το τεταρτοταγές αμμώνιο, που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποίηση της αργίλου, δίνει εμφωλιασμένη δομή στο τελικό νανοσύνθετο, σε αντίθεση με τριτοταγές αμμώνιο. Αντίστοιχα και για το μέτρο ελαστικότητας, το τριτοταγές αμμώνιο δίνει ελαφρώς υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την μεγαλύτερη πολικότητα, λόγω της μεγαλύτερης οξύτητας, του τριτοταγούς ιόντος του αμμωνίου, που οδηγεί σε ισχυρότερη αλληλεπίδραση με την πολυμερική μήτρα. Οι μετρήσεις για την επιμήκυνση κατά την θραύση παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα, οπότε οι δύο δομές του αμμωνίου είναι σχετικά ισοδύναμες, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού νανοσυνθέτου.

❖ Τον κορεσμό των ανθρακικών ουρών

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

❖ Το μήκος των ανθρακικών ουρών

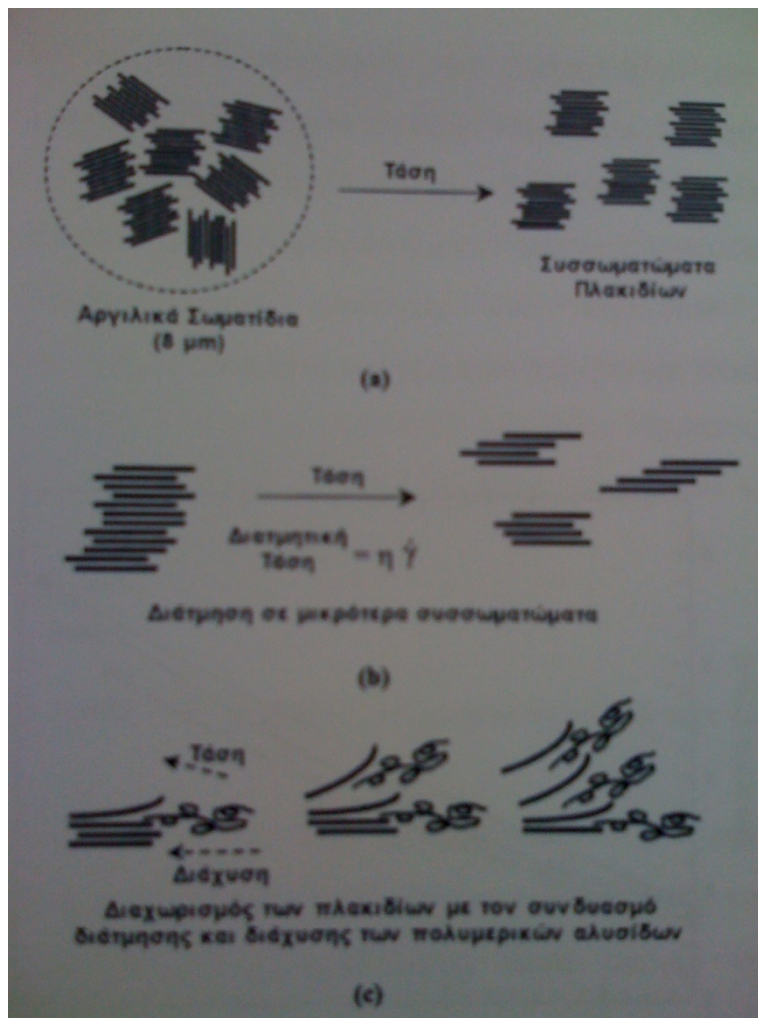
Η αύξηση στο μήκος των μεγάλων ανθρακικών ουρών στο ιόν του αμμωνίου, από 12 σε 18 και 22 άνθρακες, αν και επηρεάζουν την απόσταση στο ενδιάμεσο στρώμα, δεν επιδρούν σημαντικά στις μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου.

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη διασπορά, υψηλότερη ακαμψία και καλύτερη αντοχή στην θραύση, ο Fomes και οι συνεργάτες του κατέληξαν σε τρία βασικά συμπεράσματα, όπως έχουν ήδη προαναφερθεί: α) σχετικά με τον αριθμό των αλκυλικών ομάδων στο ιόν του αμμωνίου, είναι προτιμότερη η μία μακριά αλκυλική ουρά έναντι των δύο, β) για το είδος των ομάδων στην αλυσίδα των υποκατάστατων, οι μεθυλομάδες είναι προτιμότερες έναντι των 2-υδροξύ-αιθυλομάδων και γ) όσον αφορά το επίπεδο υποκατάστασης του οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού, η άργιλος είναι προτιμότερο να έχει ένα ικανό ποσό αμινών έναντι περίσσειας.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις αναφέρονται στους παράγοντες που επηρεάζουν το ποσό της εκτεθειμένης επιφάνειας της αργίλου. Ωστόσο, δεν θεωρείται προτιμότερη η χρήση μη τροποποιημένης αργίλου. Η οργανική τροποποίηση απαιτείται για να υπερνικηθούν οι συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των πλακιδίων έτσι ώστε να επιτευχθεί η διασπορά τους και η διείδυση του πολυμερούς. [7]

1.7.1.3 Το μοριακό βάρος της μήτρας

Για την επίδραση του μοριακού βάρους της πολυμερικής μήτρας στον σχηματισμό νανοσυνθέτου και στις ιδιότητές του, ο Fomes και οι συνεργάτες συνέχισαν τα πειράματά τους, χρησιμοποιώντας MMT και Nylon 6 υψηλού, μεσαίου και χαμηλού μοριακού βάρους (HMW, MMW και LMW αντίστοιχα) [8]. Τα HMW και MMW νανοσύνθετα έδωσαν αποφολιωμένη δομή, ενώ το LMW νανοσύνθετο αποτελείτο από περιοχές αποφολιωμένης και εμφωλιασμένης δομής. Προφανώς, από τις διαφορετικές δομές που αναπτύχθηκαν γίνεται αντιληπτό πως η ρεολογία τήγματος παίζει σημαντικό ρόλο. Το υλικό με ψηλότερο μοριακό βάρος έχει ψηλότερο ιξώδες τήγματος και συνεπώς αναπτύσσει πιο έντονες διατμητικές τάσεις κατά την διάρκεια της εκβολής, προς όφελος του διαχωρισμού των πλακιδίων του (σχήμα 1.17).

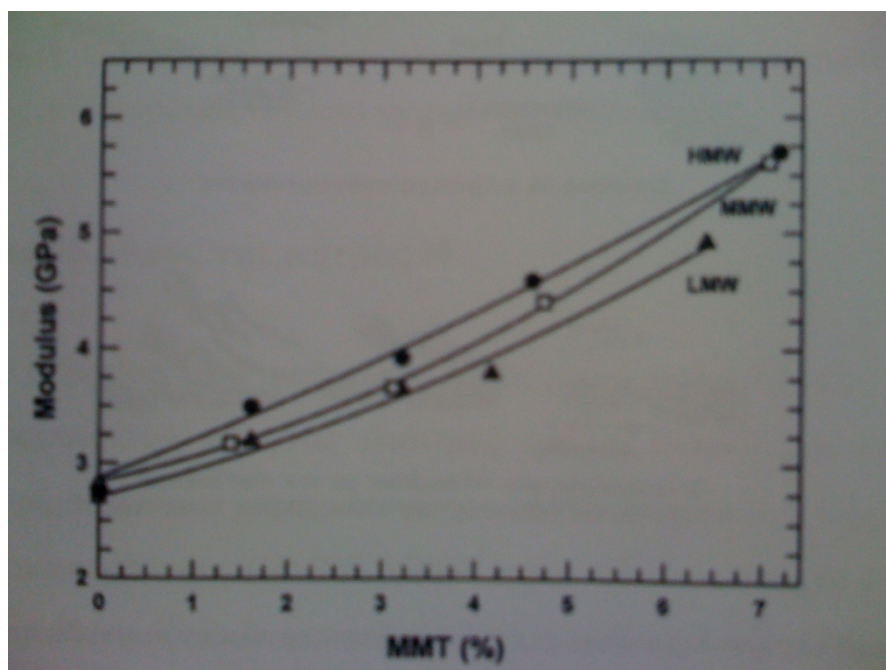


Σχήμα 1.17: Αρχικά (a) η τάση βοηθάει στη διάσπαση των αργιλικών σωματιδίων σε συσσωματώματα πλακιδίων, τα οποία (b) συνεχίζοντας στον εκβολέα, η διατμητική τάση, που μεταφέρεται από το τηγμένο πολυμερές, τα τέμνει σε μικρότερα συσσωματώματα και τελικώς (c) τα πλακίδια διαχωρίζονται τελειώς με τον συνδυασμό της διάτμησης και της διάχυσης των πολυμερικών αλυσίδων.

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

Εν συνεχεία, οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως μπορούμε να δούμε και στο **σχήμα** 1.18, καθιστούν εμφανές πως η αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς συνεπάγεται ψηλότερο μέτρο ελαστικότητας για κάθε συγκέντρωση αργίλου. Αυτό δικαιολογείται από την αποτελεσματικότητα του HMW Nylon 6 στον

διαχωρισμό και διασπορά των πλακιδίων του οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού κατά την εκβολή-ανάμιξη του μίγματος. [7,8]



Σχήμα 1.18: Η επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας σε MMT στο μέτρο ελαστικότητας νανοσυνθέτων HMW, MMW και LMW N6.

Σχετικά με το μοριακό βάρος, παρατηρήθηκε ένα επιπλέον φαινόμενο που επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου υλικού: η αποικοδόμηση της μήτρας. Τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερα μοριακά βάρη σχετικά με το παρθένο πολυμερές. Ο Fomes και οι συνεργάτες του [9], σε άλλη μελέτη τους, διαπίστωσαν πως όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του πολυμερούς, τόσο εντονότερη είναι η αποικοδόμησή του. Η αποικοδόμηση του HMW N6 νανοσυνθέτου ήταν πενταπλάσια σε σχέση με την αντίστοιχη του LMW N6. Ένα μικρό μέρος της αποικοδόμησης οφείλεται στην εκβολή και στις διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται. Όμως, η σημαντικότερη αιτία της αποικοδόμησης είναι οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν μεταξύ της επιφάνειας της αργίλου και του πολυμερούς, ιδίως όταν οι αλκυλικές αλυσίδες του αργίλου είναι ακόρεστες. Στην περίπτωση της

υψηλού μοριακού βάρους μήτρας, το φαινόμενο είναι εντονότερο αφού περισσότερη επιφάνεια του αργίλου εκτίθεται στο πολυμερές εξαιτίας της μεγαλύτερης διασποράς των πλακιδίων. Αντίστοιχα συμπεράσματα είχαν και οι Matabayas και Turner για νανოსύνθετα PET με την μέθοδο ανάμιξης τήγματος. [25]

Το χαμηλό μοριακό βάρος της μήτρας (LMW) επηρεάζει έντονα την αντοχή σε εφελκυσμό και την επιμήκυνση κατά την θραύση του τελικού νανοσυνθέτου, αλλά το μέτρο ελαστικότητας δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το μοριακό βάρος [11]. Επίσης, το χαμηλό μοριακό βάρος επιδρά στην ρεολογία του πολυμερούς, όπου λόγω του μικρού μοριακού βάρους, μειώνεται το ιξώδες τήγματος του πολυμερούς, εμποδίζοντας την δημιουργία της αποφολιδωμένης δομής και κατά συνέπεια τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού. [9]

1.7.1.4 Η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής κατά την εκβολή

Η αποικοδόμηση του οργανικά τροποποιημένου φυλλοπυριτικού λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες, οι οποίες συνήθως ξεπερνώνται κατά την εκβολή πολλών διαφορετικών πολυμερών. Η αποικοδόμηση αυτή μπορεί να επηρεάσει την θερμοδυναμική της διεύθυνσης του πολυμερούς, λόγω χημικών αλλαγών στην επιφάνεια της αργίλου, με αποτέλεσμα να μεταβληθεί η διασπορά των πλακιδίων και οι δεσμοί που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο φάσεων, επηρεάζοντας αρνητικά τις μηχανικές ιδιότητες. [26]

Κατά την χρήση χαμηλού μοριακού βάρους Nylon 6 για την παραγωγή νανοσυνθέτου με MMT, ο Fomes και οι συνεργάτες του παρατήρησαν μείωση της απόστασης των αργιλικών στρωμάτων στο ενδιάμεσο στρώμα. Η μείωση αυτή προκλήθηκε από την αποικοδόμηση της τροποποίησης. Τα αργιλικά πλακίδια κατά την ανάμιξή τους με υψηλού μοριακού βάρους N6, διαχωρίζονται γρήγορα πριν συμβεί η αποικοδόμηση του τασιενεργού. Αντίθετα ο χρόνος διαχωρισμού για το χαμηλού βάρους N6 είναι μεγαλύτερος, προκαλώντας την αποικοδόμηση του ιόντος. Έτσι η απόσταση μεταξύ των αργιλικών στρωμάτων ελαττώνεται, δυσχεραίνοντας τη διασπορά των πλακιδίων. Η αποικοδόμηση των ιόντων σε συνδυασμό με το χαμηλό ιξώδες τήγματος, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, εξηγούν τις χαμηλές μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου με χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερική μήτρα, λόγω της απουσίας σωστά αποφολιδωμένης δομής. [9]

1.7.1.5 Η ποσότητα της αργίλου

Σε μελέτες νανοσυνθέτων Nylon 6, παραγμένων με ανάμιξη τήγματος, παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, με προσθήκη αργίλου μέχρι 10 % κ.β. Η περαιτέρω όμως προσθήκη αργίλου μείωσε το μέτρο ελαστικότητας, προφανώς λόγω φαινομένων κορεσμού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των XRD και TEM, αυτή η αλλαγή αντιστοιχεί στην μετάβαση από πλήρως αποφολιδωμένη δομή (κάτω του 10% κ.β.) σε μερικώς αποφολιδωμένη - μερικώς εμφωλιασμένη δομή (από 10% κ.β. και άνω). [22]

1.7.1.6 Το είδος της αναπτυγμένης δομής

Η εμφωλιασμένη δομή, σε αντίθεση με την αποφολιδωμένη, δεν είναι αποτελεσματική για την βελτίωση της ακαμψίας των παραγόμενων νανοσυνθέτων. Σε νανοσύνθετα εμφωλιασμένης δομής, όπως μήτρας PPMA ή PS, η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σχετικά μικρή, σε σχέση με το παρθένο υλικό. Για παράδειγμα το μέτρο ελαστικότητας από 1,21 GPa για καθαρό PPMA, αυξήθηκε μόλις σε 1,30 GPa για PPMA με 11,3 % κ.β. εμφωλιασμένο MMT. [27]

1.7.1.7 Το οξύ κατάλυσης του πολυμερισμού

Στις περιπτώσεις εφαρμογής των μεθόδων επιτόπου πολυμερισμού ή διείσδυσης πολυμερούς από διάλυμα, διαφοροποιήσεις παρατηρούνται στο μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων, οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάλυση του πολυμερισμού. Η κορυφή I_m διαγράμματος XRD, η οποία εκφράζει της διασπορά των πλακιδίων και αντίστροφα, εξαρτάται και από τη φύση του οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την διαδικασία του πολυμερισμού. Η αύξηση της τιμής I_m συνοδεύεται από παράλληλη μείωση της διασποράς των πλακιδίων και του μέτρου ελαστικότητας, αναδεικνύοντας την διασπορά του φυλλοπυριτικού ως τον βασικότερο παράγοντα για την ακαμψία του υλικού. [28]

1.7.1.8 Το είδος του πολυμερούς

- Ελαστομερή

Μήτρες από καθαρό ελαστομερές δεν απαιτούν αποφολιδομένη δομή για την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Σε εμφωλιασμένο νανοσύνθετο μαλακής πολουρεθάνης με 10% κ.β. οργανικά τροποποιημένη άργιλο, σημείωσε διπλασιασμό του μέτρου ελαστικότητας. [29]

Σημαντική αύξηση, αντίστοιχη του μέτρου ελαστικότητας, παρουσιάζει και η αντοχή σε εφελκυσμό για τα νανοσύνθετα εποξειδικού ελαστομερούς ή ελαστομερούς πολουρεθάνης με μικρή προσθήκη αργίλου [30, 24, 29]. Επιπλέον, για τα συγκεκριμένα νανοσύνθετα, η προσθήκη αργίλου αυξάνει και την επιμήκυνση κατά τη θραύση.

Ο εξαιρετικός συνδυασμός αυξημένης ακαμψίας (μέτρο ελαστικότητας), ανθεκτικότητας (αντοχή σε εφελκυσμό) και ελαστικότητας (επιμήκυνση κατά την θραύση), καθιστά τα νανοσύνθετα ελαστομερών μια νέα κατηγορία υλικών υψηλής απόδοσης.

- Θερμοσκληρυνόμενα

Σε εποξειδικά θερμοσκληρυνόμενα νανοσύνθετα, η αύξηση του μήκους των αλυσίδων των ιόντων αλκυλαμμωνίου αυξάνει και το μέτρο ελαστικότητας των νανοσυνθέτων. Μάλιστα, έχει αποδειχθεί ότι κατά τη χρήση MMT, τροποποιημένου με βουτυλαμμώνιο (*butylammonium*) (4 άνθρακες στην αλυσίδα) αναπτύχθηκε εμφωλιασμένη δομή, ενώ με 8, 12 και 16 άνθρακες στην αλυσίδα, αναπτύχθηκε αποφολιδομένη δομή με όλο και αυξανόμενο μέτρο ελαστικότητας[5]

Για εποξειδικά θερμοσκληρυνόμενα νανοσύνθετα, με υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η αντοχή σε εφελκυσμό δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες βελτιώσεις, είτε πρόκειται για αποφολιδομένη είτε για εμφωλιασμένη δομή. Αντιθέτως, καθίστανται πιο ψαθυρά, ιδίως τα νανοσύνθετα εμφωλιασμένης δομής. [31,32]

- Θερμοπλαστικά

Τα νανοσύνθετα που βασίζονται στο πολυπροπυλένιο (PP) χαρακτηρίζονται από την έλλειψη δεσμών μεταξύ του μη πολικού πολυπροπυλενίου και της πολικής

αργίλου. Η έλλειψη αυτή εξηγεί την μικρή ή μηδαμινή βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό του υλικού με προσθήκη αργίλου. Η προσθήκη τροποποιημένου PP με μαλαϊκό ανυδρίτη (PPMA) στην μήτρα ευνοεί την διασπορά της αργίλου και διατηρεί την τάση θραύσης σε ανεκτά επίπεδα. [33] .

Σε νανοσύνθετα πολυστυρενίου (PS) εμφωλιασμένης δομής παρατηρείται μεγάλη ελάττωση της αντοχής σε εφελκυσμό, η οποία μειώνεται ακόμα περισσότερο με επιπλέον προσθήκη αργίλου. Η αιτία των χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων PS είναι οι ασθενείς δεσμοί που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια πολυμερούς-αργίλου, σε αντίθεση με τους πολικούς και ιοντικούς δεσμούς που εμφανίζονται σε άλλα υλικά. [34]

Σε νανοσύνθετα από θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως τα PP, PPMA και PS, η επιμήκυνση κατά τη θραύση μειώνεται. [33,34]

Σε νανοσύνθετα nylon 6, κατασκευασμένα με τις μεθόδους του επιτόπου πολυμερισμού και της ανάμιξης τήγματος, έχει αποδειχθεί ότι η αντοχή στη κρούση μειώνεται ελάχιστα σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, ανεξαρτήτως της μεθόδου (αποφολιδωμένη δομή αναπτύχθηκε και στις δύο περιπτώσεις με προσθήκη αργίλου χαμηλότερη του 10% κ.β.). [22]

1.7.2 Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα των πολυμερών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο σε πολλές εφαρμογές, ιδιαίτερα στην συσκευασία τροφίμων, καθώς η είσοδος του οξυγόνου καθορίζει την διάρκεια ζωής του περιεχόμενου τροφίμου. Επιπλέον, στα ανθρακούχα ποτά το κύριο πρόβλημα είναι η διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα. [10]

Η απαίτηση για την παραγωγή προϊόντων με μειωμένη διαπερατότητα, οδήγησε στην ανάπτυξη των νανοσυνθέτων και σε αυτόν τον τομέα. Η μείωση της διαπερατότητας οφείλεται στην παρουσία των διεσπαρμένων αργλικών πλακιδίων, τα οποία έχουν μεγάλο λόγο διαστάσεων και είναι αδιαπέραστα από τα μόρια του νερού.

1.7.3 Ιοντική αγωγιμότητα

Οι ηλεκτρολύτες απουσία διαλύτη παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών τους σε ηλεκτροχημικές συσκευές. Για παράδειγμα, οι ηλεκτρολύτες του οξειδίου του πολυαιθυλενίου (PEO) εμφανίζουν κατακόρυφη μείωση της αγωγιμότητάς τους, σε θερμοκρασία χαμηλότερη από την θερμοκρασία τήξης τους. Για τη μείωση αυτή ευθύνεται ο σχηματισμός κρυσταλλιτών που εμποδίζουν την κίνηση των ιόντων. Εντούτοις, ο Vaia και οι συνεργάτες του [36] κατασκεύασαννανοσύνθετο μέσω ανάμιξης τήγματος από PEO (60% κ.β.) και Li⁺-MMT (40% κ.β.), το οποίο έχει βελτιωμένη σταθερότητα της ιοντικής του αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στην ανικανότητα του PEO να κρυσταλλωθεί όταν είναι εμφωλιασμένο με αργιλικά πλακίδια, εξαλείφοντας την παρουσία των κρυσταλλιτών.

1.7.4 Κρυσταλλικότητα

Η κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ του σημείου τήξης (T_m) και του σημείου υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Πάνω από το T_m δεν μπορεί να παρατηρηθεί κρυστάλλωση λόγω της αυξημένης κίνησης των μορίων, ενώ κάτω από το T_g επίσης δεν είναι δυνατή η κρυστάλλωση, καθώς η κίνηση εκεί είναι πολύ περιορισμένη.

Γενικά, ο ρυθμός κρυστάλλωσης στην περιοχή που είναι εφικτή η κρυστάλλωση επηρεάζεται σημαντικότερα από τη θερμοκρασία. Ο συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης διακρίνεται σε δύο στάδια:

- **το ρυθμό πυρήνωσης και**
- **το ρυθμό ανάπτυξης.**

Ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυστάλλων αρχικά αυξάνει, όσο η θερμοκρασία μειώνεται· αποκτά ένα μέγιστο, και ύστερα μειώνεται μέχρι να μηδενιστεί. Η μείωση αποδίδεται κυρίως στη μείωση της κινητικότητας των μορίων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς, η πορεία, που περιγράφεται, ελέγχεται περαιτέρω από τη

διάχυση [14,21].

Οι ρυθμοί πυρήνωσης και ανάπτυξης επηρεάζουν - τουλάχιστον μορφολογικά - την κρυσταλλική φάση, αλλά συνήθως και την έκταση της κρυστάλλωσης. Δηλαδή, όταν η κρυστάλλωση συμβαίνει σε θερμοκρασίες που βρίσκονται κοντά στο σημείο τήξης, τότε η αυτόματη πυρήνωση είναι βραδεία και σποραδική. Αντίθετα, όταν η κρυστάλλωση γίνεται σε θερμοκρασίες που είναι κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης, η αυτόματη πυρήνωση είναι ταχεία και οδηγεί στο σχηματισμό ενός μεγάλου αριθμού πυρήνων [14,21].

Τα παραπάνω εξηγούνται εάν ληφθεί υπόψη ότι στις υψηλές θερμοκρασίες η κινητικότητα των μορίων είναι ισχυρή, με αποτέλεσμα πολλά μόρια να συγκρούονται μεταξύ τους και να σχηματίζονται ογκώδεις και λίγοι πυρήνες, ενώ στην περίπτωση των χαμηλότερων θερμοκρασιών, που η κινητικότητα των μορίων είναι μικρότερη, σημειώνεται περιορισμένος αριθμός συγκρούσεων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται πολλοί πυρήνες μικρού μεγέθους.

Συνήθως, τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν αυξημένη κρυσταλλικότητα, σε σύγκριση με τα παρθένα πολυμερή. Αυτό εξηγείται τόσο σε διαγράμματα XRD, όσο και σε διαγράμματα DSC. Στη διαδικασία ψύξης σε μέτρηση DSC το νανοσύνθετο κρυσταλλώνεται σε στενότερη θερμοκρασιακή περιοχή, ενώ πρωτονιώνει τις αμινικές ομάδες, οι οποίες είναι ιονικά δεσμευμένες σε ένα αρνητικά φορτισμένο αργιλικό φύλλο. Βέβαια, υπάρχουν βιβλιογραφικές αναφορές, που υποστηρίζουν ότι ορισμένες φορές η κρυσταλλικότητα μειώνεται στα νανοσύνθετα, λόγω του περιορισμού της κινητικότητας των μακρομορίων που επιφέρει η παρουσία της αργίλου. Σαν αποτέλεσμα, παρατηρείται η δημιουργία λιγότερο θερμοδυναμικά σταθερών κρυστάλλων (γ -κρύσταλλοι), σε σύγκριση με αυτούς που σχηματίζονται κατά την κρυστάλλωση των παρθένων πολυμερών (α -κρύσταλλοι).

1.7.5 Ρεολογία

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

- ✓ Πρώτον, οι ρεολογικές ιδιότητες είναι ενδεικτικές της συμπεριφοράς κατά την

τήξη του υλικού σε μονάδες επεξεργασίας,

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

Επομένως, η ρεολογία μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος, έναντι των συμβατικών μεθόδων χαρακτηρισμού [91]. Γενικά, είναι γνωστό ότι όταν σχηματίζονται τα νανοσύνθετα, το ιξώδες σε μικρούς ρυθμούς διάτμησης αυξάνει με τη συγκέντρωση του πληρωτικού υλικού. Πολύ συχνά, παρατηρείται συμπεριφορά στερεού, που αποδίδεται στη φυσική εμπλοκή των τυχαία κατανεμημένων φύλλων της αργίλου. Από την άλλη μεριά, σε υψηλούς ρυθμούς διάτμησης παρατηρείται λέπτυνση, ως αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των φύλλων της αργίλου προς την κατεύθυνση της ροής. [38].

1.7.6 Θερμική σταθερότητα

Τα νανοσύνθετα, σε σύγκριση με τα παρθένα πολυμερή και τα μικροσύνθετα παρουσιάζουν σαφώς μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα. Ωστόσο, αναλόγως της ατμόσφαιρας στην οποία γίνεται το πείραμα για την εύρεση του ποσοστού θερμικής σταθερότητας παρατηρούνται διακυμάνσεις ακόμη και στην τιμή της ίδιας της ιδιότητας. Για παράδειγμα, σε ατμόσφαιρα ηλίου (He), τα νανοσύνθετα EVA παρουσιάζουν μειωμένη θερμική σταθερότητα, σε σύγκριση με τα μικροσύνθετα EVA, που είναι πληρωμένα με μοντμοριλλονίτη ή με τα παρθένα πολυμερή EVA ενώ στον αέρα η θερμική σταθερότητα των νανοσυνθέτων EVA είναι ιδιαίτερα αυξημένη. Αυτό εξηγείται εύκολα αν ληφθεί υπόψη το προστατευτικό στρώμα, που σχηματίζεται στην επιφάνεια του συνθέτου, το οποίο λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας του, όπου λαμβάνει χώρα η καύση.[13,82]

1.7.7 Επιβράδυνση καύσης

Είναι κοινώς αποδεκτό ότι ο πιο σημαντικός παράγοντας κατά τη διάρκεια της φωτιάς είναι ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας, που είναι και η κινητήρια δύναμή της. Στην πραγματικότητα, ο υψηλός ρυθμός έκλυσης θερμότητας προκαλεί διάδοση της φλόγας και γρήγορη ανάφλεξη. Τα νανοσύνθετα υλικά προσφέρουν σημαντική επιβράδυνση στην καύση, επειδή ακριβώς συντελούν στη μείωση του ρυθμού

έκλυσης της θερμότητας [23].

Ειδικότερα, ο Giannellis μετά από έρευνα κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα νανοσύνθετα, που δεν περιέχουν άλλα πρόσθετα παρουσιάζουν βελτιωμένη πυρανθεκτικότητα. Μάλιστα, εάν εκτεθούν στη φωτιά ταυτόχρονα ένα νανοσύνθετο υλικό και ένα παρθένο πολυμερές για 30s, τότε το νανοσύνθετο μετά την απομάκρυνση της φλόγας από τη μάζα του θα διατηρήσει την ακεραιότητά του, σε αντίθεση με το πολυμερές, όπου το δείγμα θα αποσυντεθεί. Από αυτή τη δοκιμή προκύπτει ότι στα νανοσύνθετα μειώνονται αισθητά, τόσο το μέγιστο του ρυθμού έκλυσης θερμότητας, όσο και η ευφλεκτότητα του υλικού. Στη βιβλιογραφία, μάλιστα, σημειώνεται ότι ο βασικός λόγος μείωσης του ρυθμού έκλυσης της θερμότητας στην περίπτωση των νανοσυνθέτων είναι η μείωση της απώλειας μάζας, που σημειώνεται κατά τη διάρκεια της καύσης τους, σε σχέση με το παρθένο πολυμερές. Η διαφορά έγκειται στο ότι λίγα λεπτά μετά την ανάφλεξη το νανοσύνθετο υλικό έχει τον απαραίτητο χρόνο, που χρειάζεται, ώστε να σχηματιστεί στην επιφάνειά του ένα προστατευτικό στρώμα για την αποφυγή της αποσύνθεσης [23,29].

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

Στον αντίποδα, οι συμβατικοί επιβραδυντές για να είναι αποτελεσματικοί πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε υψηλές συγκεντρώσεις, συνεπώς, έχουν μικρή ευελιξία στα τελικά τους προϊόντα, παρουσιάζουν σημαντικά μειωμένες μηχανικές ιδιότητες και προβλήματα στην ανάμιξη. Επιπλέον, προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως συμβαίνει με τα αλογονούχα συστήματα επιβράδυνσης που εκλύουν τοξικά αέρια, καθώς και μεγάλες ποσότητες καπνού και CO. Αντιθέτως, τα νανοσύνθετα υλικά απαντούν σε όλα τα παραπάνω με μειωμένο κόστος, καθώς μικρές συγκεντρώσεις τους επιτυγχάνουν σημαντική επιβράδυνση, ενώ εμφανίζουν μικρή πυκνότητα και

εύκολη προετοιμασία. Τέλος, είναι φιλικά προς το περιβάλλον, δεν προκαλούν υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού, ούτε αποχρωματισμό, όπως τα συμβατικά υλικά, αλλά αντιθέτως βελτιώνουν πολλές από τις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας [23].

Παρά το γεγονός αυτό, ωστόσο, τα εν λόγω υλικά αποτυγχάνουν σε δοκιμές καύσης, που χρησιμοποιούνται ευρύτατα και προσομοιάζουν με κατάσταση πραγματικής πυρκαγιάς, όπως το Vertical Burning Test (UL94) και το Limited Oxygen Index Test (LOI). Κατά συνέπεια, η προσθήκη συμβατικών επιβραδυντών καύσης καθίσταται επιτακτική, προκειμένου να παραχθούν υλικά χαμηλής ευφλεκτότητας, που όμως να διατηρούν το πλεονέκτημα των αναβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων [66].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΠΙΒΡΑΔΥΝΤΕΣ ΚΑΥΣΗΣ

2.1 Ορισμός

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

2.2 Εισαγωγή

Στις μέρες μας, η χρήση των επιβραδυντών καύσης κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική για την προστασία των ανθρώπων σε περίπτωση φωτιάς. Η χρήση τους εκτείνεται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών από τον ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό έως τους σωλήνες, τα υφάσματα, τα πλαστικά και τα ξύλινα προϊόντα. Μάλιστα, λαμβάνοντας υπόψη τη συνεχή ανάπτυξη σε τομείς, όπως η ηλεκτρονική και οι επικοινωνίες (κινητά τηλέφωνα, palm tops κ.α) γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι η χρήση και η παραγωγή των επιβραδυντών θα αυξάνεται όλο και με ταχύτερους ρυθμούς στο εξής [23,29].

Οι επιβραδυντές καύσης προσφέρουν ασφάλεια απέναντι στον κίνδυνο της πυρκαγιάς, καθώς επιδρώντας στα διάφορα στάδια της καύσης, είτε καθυστερούν, είτε στην καλύτερη περίπτωση αναστέλλουν την εκδήλωση και διάδοσή της. Επιπροσθέτως, συντελούν τόσο στη μείωση της παραγωγής τοξικών αερίων, όσο και στην αύξηση του χρόνου διαφυγής από τη στιγμή της ανάφλεξης. Αναλογιζόμενοι ότι η πλειονότητα των θανάτων από πυρκαγιά προκαλούνται από την εισπνοή τοξικών αερίων, είναι σαφές ότι οι επιβραδυντές καύσης κυριολεκτικά σώζουν ζωές [23].

Βέβαια, τα τελευταία χρόνια, η έντονη ευαισθητοποίηση κοινού και κυβερνήσεων περί των οικολογικών θεμάτων έχει οδηγήσει στον περιορισμό ή ακόμα και στην απαγόρευση της χρήσης ορισμένων επιβραδυντών που για διάφορους λόγους επιβαρύνουν το οικοσύστημα. Πιο συγκεκριμένα, σήμερα σύμφωνα με τη νομοθεσία των κρατών της Ε.Ε έχει απαγορευτεί η χρήση επιβραδυντών καύσης, οι οποίοι προκαλούν περιβαλλοντική μόλυνση, ενώ έχει κριθεί επιτακτική η αντικατάσταση

των παλιών ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, που περιέχουν υδράργυρο, κάδμιο, μόλυβδο, εξασθενές χρώμιο κ.α με νέες, οι οποίες να μην περιέχουν τα στοιχεία αυτά σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 0.1 % κ.β,

Κλασσικό παράδειγμα αποτελούν οι βρωμιωμένοι επιβραδυντές καύσης, οι οποίοι κατέχουν μέχρι σήμερα την πρώτη θέση στη συνολική παραγωγή των αντίστοιχων προσθέτων. Αυτό οφείλεται κυρίως στα εξαιρετικά αποτελέσματα που επιδεικνύουν για τη χρήση για την οποία προορίζονται. Παρά ταύτα, μετά από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει προκύψει ότι όλοι οι αλογονούχοι επιβραδυντές καύσης -όχι μόνο οι βρωμιωμένοι - είναι επικίνδυνοι, καθώς προκαλούν βίο-συσσώρευση και είναι τοξικοί για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα.

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

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν η προσπάθεια εκπλήρωσης της επιτακτική απαίτησης για εύρεση εναλλακτικών επιβραδυντών καύσης που να μην προκαλούν τα προβλήματα, που ανακύπτουν λόγω της χρήσης των αλογονούχων επιβραδυντών καύσης και των εκπομπών τους. Εξετάστηκε, πιο συγκεκριμένα, η πιθανότητα συνεργιστικής δράσης μεταξύ ενός εμπορικού μη αλογονούχου επιβραδυντή και μιας οργανικά τροποποιημένης αργίλου, προκειμένου να παραχθούν υλικά πολυαμιδικής μήτρας υψηλής πυρανθεκτικότητας, που όμως να διατηρούν το πλεονέκτημα των αναβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων.

2.3 Πλεονεκτήματα των επιβραδυντών καύσης

Οι πυρκαγιές εξακολουθούν να αποτελούν μια από τις σημαντικότερες αιτίες θανάτων, τραυματισμών και απώλειας περιουσιών σε παγκόσμια κλίμακα. Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής περισσότεροι από 5000 θάνατοι, που οφείλονται σε εκδήλωση πυρκαγιάς, λαβαίνουν χώρα ετησίως. Στην Ιαπωνία, έχει υπολογιστεί ότι ξεσπά κατά μέσο όρο μια πυρκαγιά ανά 8.3', γεγονός που αντιστοιχεί σε 173 φωτιές ημερησίως με απολογισμό 5 θανάτους και 19 τραυματισμούς η καθεμία. Μια έρευνα, που διεξήγαγε το Πανεπιστήμιο του Surrey, έδειξε ότι το 2000 η χρήση επιβραδυντών καύσης ως προσθέτων σε διάφορα προϊόντα έσωσε 500 ζωές από τη φωτιά [33].

Σήμερα ζούμε σε ένα κόσμο πλαστικών, τα οποία συσκευάζουν το φαγητό, εμφανίζονται στα έπιπλα, υπάρχουν στον ηλεκτρονικό και τον ηλεκτρικό εξοπλισμό των σπιτιών και γενικά σε όλες τις εκφάνσεις της καθημερινότητας. Επομένως, είναι αναγκαίο να υπάρξει και η ανάλογη μέριμνα σχετικά με την ασφάλεια απέναντι στον κίνδυνο ανάφλεξης των υλικών αυτών. Η χρήση των επιβραδυντών καύσης σήμερα είναι ιδιαίτερα εξαπλωμένη αποτελούν το δεύτερο σε σειρά πρόσθετο, που χρησιμοποιείται από τις βιομηχανίες των πλαστικών - και στις Η.Π.Α φθάνει στα 2.2 δις \$ σε εμπορική αξία [33].

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

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

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

Μια σύγκριση των πλαστικών με επιβραδυντές καύσης, σε σχέση με τα παρθένα

πλαστικά δείχνει τα ακόλουθα:

- ✓ Ο χρόνος διαφυγής μετά την έναρξη της πυρκαγιάς αυξάνεται κατά 15 φορές,
- ✓ εκλύεται το 1/4 της θερμότητας,
- ✓ προκαλούνται οι μισές καταστροφές,
- ✓ παράγεται μόνο το 1/3 της ποσότητας τοξικών αερίων, ενώ
- ✓ η παραγωγή καπνού είναι η ίδια ποσοτικά και για τις δύο κατηγορίες πλαστικών, ο ρυθμός έκλυσης είναι χαμηλότερος στα πλαστικά, που περιέχουν επιβραδυντές [33].

2.4 Κατηγορίες επιβραδυντών καύσης

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Σωματείο Επιβραδυντών Καύσης (European Flame Retardant Association-EFRA), οι επιβραδυντές καύσης είναι πρόσθετα, τα οποία δρουν ανασταλτικά σε οργανικά υλικά, όπως τα πλαστικά, τα υφάσματα και τα ξύλινα υλικά. Εναλλακτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την παραγωγική διαδικασία ως μια χημική τροποποίηση των πλαστικών υλικών. Ουσιαστικά, δηλαδή, παράγονται σύνθετα, με τους επιβραδυντές καύσης να συνυπάρχουν με το υλικό ή να καλύπτουν την επιφάνειά του και να σχηματίζουν έτσι ένα φράγμα έναντι της εξάπλωσης της φλόγας στη μάζα του υλικού [30-32].

Ορισμένες βασικές κατηγορίες επιβραδυντών παρατίθενται ακολούθως:

i. Οργανικά φωσφορικά σύνθετα

(τριφαινυλοφωσφίδιο και άλλα που συνδυάζονται με αλογονούχα σύνθετα)

ii. Ανόργανα σύνθετα

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

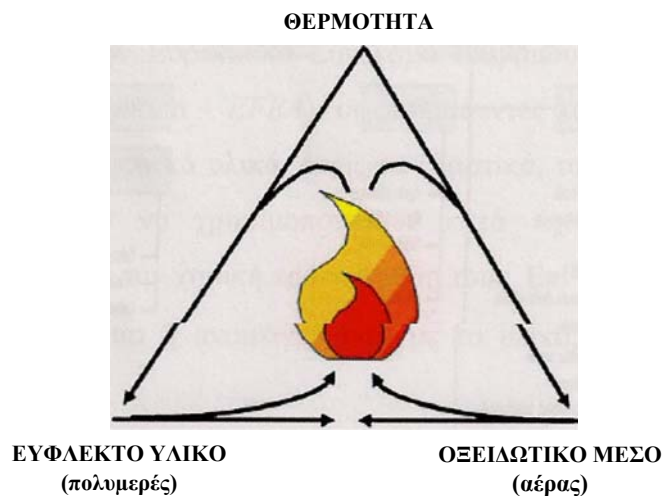
iii. Αλογονούχα οργανικά σύνθετα

(βρωμιωμένα και χλωριωμένα σύνθετα, αυτά περιλαμβάνουν χλωριωμένες παραφίνες, τετραβρωμοδισφαινόλη-A, δεκαβρωμοδισφαινυλαιθέρα)

iv. Σύνθετα νιτρικής βάσης

(μελαμίνες)

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



Σχήμα 2.1: Το τρίγωνο της φωτιάς

2.5 Μηχανισμός Καύσης των Πολυμερών

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

Η αντίδραση της καύσης απαιτεί, εκτός από τη θερμότητα, άλλα δύο συστατικά: ένα ή περισσότερα εύφλεκτα υλικά (αναγωγικά μέσα) και ένα οξειδωτικό

μέσο (σχήμα 2.1). Το οξειδωτικό μέσο είναι κυρίως το οξυγόνο του αέρα. Η όλη διαδικασία ξεκινά συνήθως με την αύξηση της θερμοκρασίας του πολυμερούς (εξαιτίας μιας πηγής θερμότητας) σε βαθμό που επέρχεται η σχάση αλυσίδων του. Σαν αποτέλεσμα, τα «θραύσματα» των μορίων του πολυμερούς διαχέονται στον αέρα και σχηματίζουν με το οξυγόνο ένα εύφλεκτό αέριο μείγμα. Αυτό το μείγμα αναφλέγεται αυθόρμητα, όταν η θερμοκρασία υπερβεί τη θερμοκρασία αυτοανάφλεξης. Εναλλακτικά, το καύσιμο μπορεί να αναφλεχθεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία (θερμοκρασία ανάφλεξης), αντιδρώντας με μια εξωτερική πηγή έντονης ενέργειας (π.χ. φλόγα, σπίθα).

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

Η θερμική αποικοδόμηση ενός πολυμερούς (δηλαδή η σχάση του ομοιοπολικού δεσμού) είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο, το οποίο απαιτεί την προσφορά ενέργειας. Η ενέργεια που προσφέρεται στο σύστημα, πρέπει να είναι υψηλότερη από την ενέργεια του ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ των ατόμων (200 - 400 kJ/mol για τα περισσότερα C-C πολυμερή). Ο μηχανισμός αποσύνθεσης βασίζεται στους ασθενέστερους δεσμούς και στην παρουσία ή απουσία του οξυγόνου στην στερεά ή αέρια φάση. Γενικότερα η θερμική αποικοδόμηση είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού επιδράσεων της θερμότητας και του οξυγόνου. [68]

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

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

- ✓ την παραγωγή περαιτέρω καυσίμου.
- ✓ την παρουσία ατόμων οξυγόνου,
- ✓ τα υπολείμματα από παλαιότερες οξειδώσεις (τα οποία δρουν καταλυτικά),
- ✓ τα ελαττώματα στην δομή των αλυσίδων και
- ✓ την παρουσία ασθενών δεσμών κατά το μήκος τους (ιδιαίτερα προς τα άκρα).

Η σχάση των αλυσίδων μπορεί να συνεχιστεί με δύο τρόπους :

1. Με τον σχηματισμό ελευθέρων ριζών ($R_1-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH_2\cdot + \cdot CH_2R_2$), όπου σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση δεν σταματά σε αυτό το στάδιο, γιατί αυτές οι ρίζες ξεκινούν μια σειρά διαδοχικών αντιδράσεων, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε οξειδωτικές ή μη συνθήκες.
2. Με την μετανάστευση ατόμων υδρογόνου και τον σχηματισμό δύο σταθερών μορίων, ένα εκ των οποίων έχει ένα ενεργό διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα ($R_1-CH_2-CH_2-CH_2-R_2 \rightarrow R_1-CH=CH_2 + CH_3-R_2$)

Σε οξειδωτικές συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, το πολυμερές αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα και παράγει μια ποικιλία προϊόντων χαμηλού μοριακού βάρους: καρβοξυλικά οξέα, αλκόολες, κετόνες, αλδεΐδες κ.τ.λ .. Αυτή η διάσπαση, ιδίως στις πολυολεφίνες, απελευθερώνει ενεργά είδη, όπως οι ρίζες $H\cdot$ και $OH\cdot$. Η οξείδωση μπορεί να οδηγήσει σε διακλαδώσεις - διασταυρώσεις (*crosslinking, branching*) των αλυσίδων, μέσω αντιδράσεων ανασυνδυασμού των μακρομοριακών ριζών. Πέρα αυτών, η σχάση των δεσμών παραμένει η κύρια αντίδραση.

Η ταχύτητα της αποσύνθεσης ελέγχεται από την αντίδραση αφαίρεσης των ατόμων του υδρογόνου από την αλυσίδα του πολυμερούς. Οπότε, η οξειδωτική σταθερότητα του πολυμερούς εξαρτάται από την ενέργεια του δεσμού C-H. [69]

2.6 Μηχανισμός των επιβραδυντών καύσης

Μία ένωση για να λειτουργήσει ως επιβραδυντής καύσης, πρέπει με κάποιο τρόπο να διακόπτει τον κύκλο καύσης (σχήμα 44). Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί με τους οποίους μια ουσία τροποποιεί την ευφλεκτότητα ενός υλικού. Μάλιστα, μερικοί επιβραδυντές καύσης εμφανίζουν παραπάνω από έναν μηχανισμό δράσης. Για παράδειγμα, τα υδροξείδια μετάλλων όπως το $Al(OH)_3$, αποσυντίθενται

ενδοθερμικά (μείωση της θερμοκρασίας) παράγοντας νερό, το οποίο στη συνέχεια εξατμίζεται, αραιώνοντας το οξυγόνο και τα κάυσιμα αέρια προϊόντα της αποικοδόμησης του πολυμερούς. [56]



Σχήμα 2.2: Ο κύκλος καύσης ενός πολυμερούς

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

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

2.6.1 Διάχυση αδρανούς αερίου

Μερικά υλικά όταν θερμαίνονται, αποσυντίθενται, παράγοντας μη αναφλέξιμα αέρια, τα οποία εμποδίζουν την παροχή του οξυγόνου στις φλόγες ή μειώνουν την συγκέντρωση των καύσιμων αερίων. Επιβραδυντές καύσης που έχουν αυτόν τον τρόπο λειτουργίας είναι τα υδροξείδια των μετάλλων, τα ανθρακικά μέταλλα και οι αζωτούχες ενώσεις.

Η λειτουργία αυτών των υλικών είναι διττή, καθώς μετά την αποσύνθεση του υλικού, το υπόλειμά του ενεργεί ως **μη** αναφλέξιμη επικάλυψη της πολυμερικής μήτρας. Ένα παράδειγμα, επιβραδυντής καύσης τέτοιου τύπου είναι το ανθρακικό ασβέστιο (*calcium carbonate*), το οποίο αποσυντίθεται στους 825°C, παράγοντας το στερεό οξείδιο του ασβεστίου (*calcium oxide*) και το αέριο διοξείδιο του άνθρακα (*carbon dioxide*). Η χρήση όμως του ανθρακικού ασβεστίου με βρωμιωμένους επιβραδυντές καύσης δεν προτείνεται. Το ανθρακικό ασβέστιο και τα πιο αλκαλικά προϊόντα της αποσύνθεσής του, απορροφούν το υδροβρώμιο που ελευθερώνεται από τους βρωμιωμένους επιβραδυντές καύσης, σχηματίζοντας **μη** ενεργές ενώσεις, όπως το βρωμιούχο ασβέστιο (*calcium bromide*).

Κάποια υλικά, όταν αποσυντίθενται, παράγουν ατμούς νερού ως **μη** αναφλέξιμα αέρια. Η θερμότητα απορροφάται λόγω της αποσύνθεσης και της ατμοποίησης του νερού. Το ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου (*aluminium oxide trihydrate*, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) αρχίζει να αποσυντίθεται στους 230°C, ελευθερώνοντας 34,5 % κ.β. ατμούς νερού. Το υδροξείδιο του μαγνησίου (*magnesium hydroxide*, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) αρχίζει να αποσυντίθεται στους 340°C, ελευθερώνοντας νερό ίσο με το 31 % κ.β. της μάζας του. Για πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας, η υψηλή θερμοκρασία αποσύνθεσης του υδροξειδίου του μαγνησίου (340°C έναντι τους 230°C του οξειδίου του αλουμινίου), το καθιστά προτιμότερο σε σχέση με το ένυδρο οξείδιο του αλουμινίου [59]. Συνήθως απαιτείται 50-100% κ.β. προσθήκη αυτών των επιβραδυντών στο πολυμερές για την επίτευξη ικανοποιητικής επιβράδυνσης καύσης. [53,56]

2.6.2 Μείωση της Θερμοκρασίας

Η ενδόθερμη αποικοδόμηση των επιβραδυντών καύσης έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση θερμότητας και τη λειτουργία τους ως δεξαμενές θερμότητας. Ο ρυθμός πυρόλυσης μειώνεται, όπως επίσης και η θερμοκρασία στη ζώνη πυρόλυσης στην επιφάνεια καύσης του πολυμερούς. Τα υδροξείδια μετάλλων και τα ανθρακικά μέταλλα λειτουργούν κατά αυτόν τον τρόπο.

2.6.3 Σχηματισμός προστατευτικής επίστρωσης

Πολλοί διαφορετικοί τύποι επιβραδυντών καύσης σχηματίζουν στην επιφάνεια των πολυμερών, που είναι εκτεθειμένη στην εξωτερική πηγή θερμότητας, μια προστατευτική υαλοειδή επιφάνεια ή ένα θερμικό φράγμα από απανθρακώματα. Τα απανθρακώματα μειώνουν την εξάτμιση των πτητικών ενώσεων και με αυτόν τον τρόπο ελαχιστοποιείται η μετανάστευση των καυσίμων προϊόντων της αποσύνθεσης του πολυμερούς και η διάχυσή τους προς τις φλόγες. Ακόμα, η επίστρωση αυτή ενεργεί και ως μονωτικό στρώμα, μειώνοντας την μεταφορά θερμότητας από τη φλόγα προς το υπόλοιπο πολυμερές και απορροφώντας την. Φραγή επιβάλλεται και στη διέλευση του οξυγόνου, με συνέπεια τη μείωση των αντιδράσεων θερμοοξειδωτικής αποικοδόμησης. Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι οι φωσφορικές ενώσεις, οι οποίες όταν αποσυντίθενται παράγουν φωσφορικό οξύ, και τα διογκούμενα συστήματα (*intumescent systems*) [53, 55, 57].

Η αποτελεσματικότητα του κάθε επιβραδυντή καύσης ποικίλει ανάλογα με το πολυμερές. Για παράδειγμα, οι επιβραδυντές καύσης με βάση το φώσφορο, όταν προστίθενται σε αιθέρα φαινυλοξειδίου (*phenylene oxide ether*), παράγουν επιτυχώς απανθρακώματα ελάχιστης ευφλεκτότητας, ενώ είναι ουσιαστικά αναποτελεσματικοί σε πολυμερή στυρενίου.

Ο φώσφορος είναι διαθέσιμος σε διάφορες μορφές, όπως οργανικά φωσφορικά άλατα και φωσφορικά οξέα (*acid phosphate*). Οι μορφές αυτές χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές καύσης σε διάφορα πολυμερικά συστήματα, π.χ. ο στοιχειώδης

κόκκινος φώσφορος χρησιμοποιείται στα πολυαμίδια, τα οργανικά φωσφορικά άλατα σε πολύ-φαινυλοξείδια (*polyphenylene oxides*) ή σε πολυουρεθάνες και τα φωσφορικά οξέα σε πολυμερή κυτταρίνης (cellulosics). Παρουσία θερμότητας και οξυγόνου, οι ενώσεις φωσφόρου αποσυντίθενται σχηματίζοντας ατμούς νερού και οξείδια φωσφόρου. Συνεπακόλουθα, τα φωσφορικά οξείδια αντιδρούν με την πολυμερική μήτρα, αφυδατώνοντας την και επανασηματίζοντας φωσφορικά οξέα. Αυτά τα οξέα αποσυντίθενται ξανά, για να παραγάγουν ξανά ατμούς νερού και οξείδια φωσφόρου.

Τελικώς, αφού το διαθέσιμο οξυγόνο από την καύση των υδρογονανθράκων λιγοστεύσει, τα οξείδια του φωσφόρου αντιδρούν με τους υδρογονάνθρακες και σχηματίζουν απανθρακώματα, με πολύ ψηλό σημείο τήξης, στην επιφάνεια μεταξύ του πολυμερούς και της πηγής θερμότητας. Τα απανθρακώματα, τα οποία περιέχουν φώσφορο, απορροφούν άμεσα την θερμική ενέργεια, ιδιότητα η οποία συντελεί στην επιβράδυνση της καύσης.

Οι ενώσεις βορίου μπορούν να λειτουργήσουν με έναν τρόπο παραπλήσιο των ενώσεων φωσφόρου. Οι οργανικές ενώσεις βορίου όμως, είναι λιγότερο σταθερές και πολύ πιο ακριβές, σε σχέση με τις οργανικές ενώσεις φωσφόρου. Οι ανόργανες ενώσεις βορίου χρησιμοποιούνται ως ενισχυτές για το οξείδιο του αντιμονίου ή σε χαμηλού κόστους πολυμερή κυτταρίνης.

Συνήθως χρησιμοποιούνται 1 - 10 μέρη μείγματος φωσφόρου ή βορίου ανά 100 μέρη πολυμερούς. Πρέπει όμως να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στους συνδυασμούς των επιβραδυντών καύσης, οι οποίοι ενεργούν στην αέρια και στην στερεά φάση, γιατί τα αλογόνα, το οξείδιο του αντιμονίου και ο φώσφορος σε συνδυασμό, μπορεί να δράσουν είτε συνεργιστικά είτε ανταγωνιστικά.

Μερικές ανόργανες θειούχες ενώσεις, όπως το θειϊκό αμμώνιο (*ammonium sulfate*) και το αμμώνιο του θειϊκού άλατος (*ammonium sulfamate*), σχηματίζουν κατά την αποσύνθεσή τους άνυδρα οξείδια του θείου. Οι ενώσεις θείου χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά ως επιβραδυντές καύσης χαμηλού κόστους στα πολυμερή κυτταρίνης.

Υλικά που αποτελούνται από συμπυκνωμένες αρωματικές δομές, όταν θερμαίνονται, εν τέλει καίγονται γιατί είναι υδρογονάνθρακες, αλλά καίγονται με δυσκολία. Πολυαμίδια προερχόμενα από αρωματικά και όχι αλειφατικά αντιδραστήρια έχουν παράγει ίνες με εξαιρετικές επιβραδυντικές ιδιότητες. Μη

επεξεργασμένα φαινολικά πολυμερή έχουν καλές επιβραδυντικές ιδιότητες, μπορούν όμως να λάμπουν και να ακτινοβολούν θερμότητα για μεγάλες χρονικές περιόδους μετά την απομάκρυνση της πηγής και γι' αυτό είναι δυνατό να αναφλέξουν την εύφλεκτη ύλη, αν έρθουν σε επαφή μαζί της.

Οργανικές ενώσεις πυριτίου αποσυντίθενται, σχηματίζοντας άφλεκτες δομές του οξειδίου του πυριτίου. Για παράδειγμα, οργανοπυριτικά πολυμερή μπορούν να δώσουν προϊόντα διογκωμένης σιλικόνης χαμηλής πυκνότητας με εξαιρετικές επιβραδυντικές ιδιότητες. Σε τέτοια συστήματα, μεταλλικοί καταλύτες, όπως η πλατίνα, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί. [53]

2.6.4 Χημική Αλληλεπίδραση, Δέσμευση των Ελεύθερων Ριζών

Η καύση των υδρογονανθράκων δημιουργεί προϊόντα, τα οποία εξατμίζονται και αντιδρούν με το οξυγόνο, σχηματίζοντας ελεύθερες ρίζες. Ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών είναι ιδιαίτερα εξώθερμος, με αποτέλεσμα την περαιτέρω αποικοδόμηση του πολυμερούς. Συνεπώς, μια αλυσίδα αντιδράσεων δημιουργείται, η οποία συνεχίζεται εκτός και αν ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών διακοπεί και παραχθούν σταθερές ενώσεις.

Μερικές από τις αντιδράσεις που μπορεί να λάβουν χώρα είναι:



Οι επιβραδυντές καύσης που δρουν με χημικό τρόπο, δεσμεύουν τις δραστικές ελεύθερες ρίζες, εμποδίζοντας την διάδοση της αλυσίδας σχηματισμού

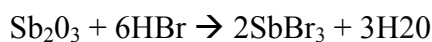
τους και τερματίζοντας την. Τα αλογόνα, ο φώσφορος και το αντιμόνιο δρουν κατά αυτό τον τρόπο. Η αποικοδόμηση βρωμιωμένων ενώσεων παράγει HBr, το οποίο είναι πολύ δραστικό στην απενεργοποίηση ελευθέρων ριζών. Επίσης, μειώνεται ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών καθώς παράγεται λιγότερη θερμότητα, με αποτέλεσμα όλη η διαδικασία της καύσης να επιβραδύνεται.

Οι χλωριούχες ενώσεις λειτουργούν με τον ίδιο τρόπο. Στην πράξη όμως, απαιτείται διπλάσια ποσότητα χλωριούχου μείγματος, σε σχέση με ένα βρωμιούχο μείγμα. Η διαφορά αυτή έγκειται στο λόγο της ατομικής μάζας των δύο αλογόνων, δηλαδή $79,90(\text{Br}) : 35,45(\text{Cl}) = 2,25$.

Επίσης, οι ενώσεις που περιέχουν ιώδιο είναι γνωστές ως επιβραδυντές καύσης, αλλά με περιορισμένη χρήση εξαιτίας της χαμηλής θερμικής τους σταθερότητας. Επιπλέον αρνητικός παράγοντας είναι και το σκούρο χρώμα πολλών οργανικών μειγμάτων ιωδίου.

Συnergιστικά με τα αλογόνα, ιδίως με το χλώριο και το βρώμιο, δρα το οξείδιο του αντιμονίου, που είναι σχεδόν τελείως αναποτελεσματικό όταν χρησιμοποιηθεί μόνο του. Το τριοξείδιο του αντιμονίου χρησιμοποιείται πιο συχνά, όπως και το πεντοξείδιο, το οποίο έχει γενικά μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και είναι πιο αποτελεσματικό ανά μονάδα προστιθέμενης μάζας σε σχέση με το τριοξείδιο. Στην περίπτωση κάποιων θερμοπλαστικών πολυεστέρων, οι οποίοι είναι ευαίσθητοι στην δραστηριότητα του υπολείμματος κάθε μορφής οξειδίου του αντιμονίου, χρησιμοποιούνται αλκαλικά άλατα του οξειδίου του αντιμονίου.

Η συνεργασία αλογόνων-αντιμονίου μπορεί λάβει χώρα μέσω μιας σειράς αντιδράσεων. Στην περίπτωση των βρωμιωμένων επιβραδυντών καύσης, η κύρια αντίδραση είναι:



Το τριβρωμίδιο του αντιμονίου σχηματίζει έναν πυκνό λευκό καπνό που σβήνει τη φλόγα, αποκλείοντας της το οξυγόνο. Το νερό από την καύση εξατμίζεται και μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης προς τα αριστερά, σχηματίζοντας οξείδιο του αντιμονίου, το οποίο είναι ξανά διαθέσιμο για να αντιδράσει με «φρέσκο» HBr, που προέρχεται από την αποσύνθεση του βρωμιωμένου επιβραδυντή καύσης.

Οι αλογονούχες ενώσεις που χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές των επιβραδυντών καύσης, περιέχουν 40 - 70 % χλώριο ή 45 - 80 % βρώμιο. Ακόμα, στα 100 μέρη πολυμερούς θα χρησιμοποιηθούν 20 με 40 μέρη χλωριούχου μείγματος ή 5 με 30 μέρη βρωμιούχου μείγματος, ανάλογα με τις απαιτήσεις του επιβραδυντή καύσης. Η προσθήκη του οξειδίου του αντιμονίου είναι συνήθως ίση με το 2S - SO %

κ.β. του αλογονούχου υλικού.

Το πολύ-βινυλοχλωρίδιο (*PVC*) έχει εγγενώς καλά χαρακτηριστικά επιβράδυνσης καύσης, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του σε χλώριο. Μια μικρή προσθήκη οξειδίου του αντιμονίου (3 - 5 % κ.β.) είναι αρκετή για την επιτυχία του υλικού ακόμα και στα πιο αυστηρά τεστ ευφλεκτότητας. [53, 56,60)

2.7 Τεχνικές αύξησης της πυρανθεκτικότητας των πολυμερών

Υπάρχουν δυο προσεγγίσεις όσον αφορά την επίτευξη της επιβράδυνσης καύσης σε πολυμερή.

Στην πρώτη περίπτωση, οι επιβραδυντές καύσης ενσωματώνονται στο πολυμερές με ανάμιξη. Αν ο επιβραδυντής είναι συμβατός με το πολυμερές, λειτουργεί και σαν πλαστικοποιητής, αλλιώς μόνο ως πληρωτικό υλικό. Ο τρόπος αυτός προάγει γρήγορα και οικονομικά την πυρανθεκτικότητα του πολυμερούς. Ωστόσο, μια ποικιλία προβλημάτων, όπως η χαμηλή συμβατότητα και η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων, καθιστούν την προσέγγιση αυτή πολλές φορές προβληματική. Το σημαντικότερο μειονέκτημά της κατηγορίας αυτής είναι πως, λόγω της απουσίας χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και προσθέτου, υπάρχει η πιθανότητα μετανάστευσης του επιβραδυντή προς την επιφάνεια του υλικού και προς το γύρω περιβάλλον, με αποτέλεσμα την μειωμένη αντίσταση του υλικού κατά την καύση. [54]

Μια άλλη προσέγγιση περιλαμβάνει το σχεδιασμό νέων πολυμερών με εγγενή πυρανθεκτικότητα ή μετατροπή των υπάρχοντων πολυμερών μέσω συμπολυμερισμού με επιβραδυντές καύσης. Ο σχεδιασμός νέων πολυμερών είναι δαπανηρός, εξαιτίας του κόστους της πιστοποίησης του νέου προϊόντος, και ίσως στερείται την απαιτούμενη ευχέρεια στην επεξεργασία του. Η μετατροπή των πολυμερών είναι ο προτιμότερος τρόπος, καθώς η ενσωμάτωση του επιβραδυντή καύσης στην πολυμερική αλυσίδα προσφέρει αυξημένη πυρανθεκτικότητα,

διατηρώντας τις αρχικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. [55]

Το βασικό πλεονέκτημα της δεύτερης προσέγγισης είναι η απουσία φαινομένων μετανάστευσης του επιβραδυντή καύσης. Με αυτό τον τρόπο, εξαλείφονται οι επικαθήσεις στο καλούπι και η διάχυση των προσθέτων προς την επιφάνεια του τελικού προϊόντος, συχνά προβλήματα για τα πολυμερικά συστήματα με επιβραδυντές καύσης. Ένα δεύτερο πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα παρασκευής πολυμερών με βέλτιστες ιδιότητες, με τη χρήση της κατάλληλης αναλογίας. Στον αντίποδα, συνήθως οι επιβραδυντές καύσης μειώνουν την αντοχή σε κρούση ή τη θερμική αντοχή του προϊόντος.

Βέβαια, το κόστος στη δεύτερη περίπτωση είναι συνήθως ψηλότερο, εξαιτίας της ανάπτυξης της απαιτούμενης τεχνολογίας των νέων τύπων πολυμερισμού. Επίσης, η ικανότητα του επιβραδυντή καύσης να τήκεται και να μεταναστεύει προς το μέτωπο της φλόγας, ικανότητα η οποία είναι συνήθως επιθυμητή, μπορεί να είναι περιορισμένη όταν αυτός είναι ενσωματωμένος στην ανθρακική αλυσίδα του πολυμερούς.

Τυπικά παραδείγματα πολυμερικών συστημάτων, στα οποία γίνεται να εφαρμοστεί η δεύτερη προσέγγιση, είναι οι πολυουρεθάνες, οι ακόρεστοι πολυεστέρες, οι εποξειδικές και οι πολυκαρβονικές ρητίνες. Για την κάθε παραπάνω κατηγορία πολυμερών, διαθέσιμοι είναι και συμβατικοί επιβραδυντές καύσης. [53, 55]

2.8 Κριτήρια επιλογής επιβραδυντών καύσης

Το αρχικό κριτήριο επιλογής του κατάλληλου επιβραδυντή καύσης είναι ο προσδιορισμός των απαιτήσεων της δοκιμής ευφλεκτότητας που θα επιλεγεί. Σε μερικές περιπτώσεις, η αλλαγή μέρους του σχεδιασμού ή κατασκευής ενός υλικού μπορεί να καταστήσει **μη** αναγκαία την χρήση του επιβραδυντή καύσης.

Δεύτερο κριτήριο είναι η αναγνώριση των επιθυμητών παραμέτρων κόστους-απόδοσης. Ένα υλικό συγκεκριμένης θερμικής αντοχής, σύμφωνα με ένα τεστ ευφλεκτότητας, μπορεί να παρασκευαστεί με μικρές ή μεγάλες προσθήκες συστημάτων επιβραδυντών καύσης. Η διαφορά όμως του κόστους και των ιδιοτήτων του τελικού υλικού παίζουν πολύ μεγάλο ρόλο στην επιλογή του καταλληλότερου

συστήματος.

Τρίτο κριτήριο επιλογής είναι οι απαιτήσεις που δημιουργούν οι περιβαλλοντικές συνθήκες, στις οποίες εκτίθεται το τελικό προϊόν. Βασικός παράγοντας είναι ο αποχρωματισμός του προϊόντος από την υπεριώδη ακτινοβολία. Επιπρόσθετως, η οπτική διαύγεια και η αντοχή στη διάβρωση του παραγόμενου υλικού είναι εξίσου σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν την επιλογή του πρόσθετου που να χρησιμοποιηθεί. Για την ανάμειξη ή αντίδραση πολυμερούς με συγκεκριμένο επιβραδυντή καύσης, πρέπει να συνυπολογιστεί η θερμική σταθερότητα του επιβραδυντή, η μήτρα στην οποία θα προστεθεί και η επίδραση του επιβραδυντή ή των προϊόντων της αποικοδόμησής του στον μηχανολογικό εξοπλισμό που θα χρησιμοποιηθεί. Γενικότερα όμως, για την αξιολόγηση των επιβραδυντών καύσης χρησιμοποιείται κυρίως η ανάλυση με θερμοζυγό (TGA), η οποία βοηθάει και στην επιλογή του πιο συμφέροντος κοστολογικά υλικού.

2.9 Ειδικές κατηγορίες επιβραδυντών καύσης

2.9.1 Βορικοί επιβραδυντές καύσης.

Στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν βορικά σύνθετα, όπως ο βορίτης και το βορικό οξύ, που λειτουργούν επιβραδυντικά στην περίπτωση των προϊόντων κυτταρίνης. Ωστόσο, η χρήση άλλων βορικών προσθέτων, όπως ο βορικός ψευδάργυρος, ο αμμωνιακός πενταβορίτης, το βορικό οξείδιο και άλλα μεταλλοβορικά προϊόντα στη βιομηχανία των πλαστικών έχει αναπτυχθεί από τη δεκαετία του 1970. Αυτή η είσοδος άλλαξε άρδην τις φυσικές και χημικές ιδιότητες, τις εφαρμογές, καθώς επίσης και τις δράσεις των περισσότερων βορικών προσθέτων ως επιβραδυντών καύσης στα πολυμερή.

Σήμερα, ως επιβραδυντές καύσης χρησιμοποιούνται ευρέως ο βορικός πενταϋδρίτης, το βορικό οξύ, το βορικό οξείδιο, ο αμμωνιακός πενταβορίτης, ο μεταβορίτης βαρίου, ο βορίτης ασβεστίου κ.α. Ο βασικός μηχανισμός δράσης όλων αυτών των προϊόντων είναι κυρίως η υδρόλυση και ο σχηματισμός προστατευτικού στρώματος στην επιφάνεια του πολυμερούς [23].

2.9.2 Μη αλογονούχα συστήματα

Οι τρεις βασικές συνθήκες, που πρέπει να πληρούνται, ώστε να έχουμε τη συνέχιση της καύσης είναι οι ακόλουθες:

- η κατάλληλη θερμότητα στη μάζα του πολυμερούς,
- η παραγωγή καυσίμου (η αποικοδόμηση ουσιαστικά των εύφλεκτων προϊόντων) και
- η ύπαρξη φλόγας.

Τα μη αλογονούχα συστήματα, που προκύπτουν από μεγάλη ποικιλία προσθέτων, για να επιτύχουν τον τερματισμό της καύσης λειτουργούν με μηχανισμούς δύο τύπων: δεν επιτρέπουν στη μεν θερμότητα που εκλύεται από την καύση να μεταφερθεί στη μάζα του πολυμερούς, και στο δε πολυμερές να έρθει σε επαφή με τη φλόγα. Οι γενικές αρχές των μηχανισμών αυτών αναλύονται παρακάτω [23].

Στον πρώτο μηχανισμό, τα πρόσθετα δρουν απορροφώντας τη θερμότητα από την ενδόθερμη αποικοδόμηση προσδίδοντάς τη στη διάλυση των εύφλεκτων πολυμερικών προϊόντων αποικοδόμησης. Όσον αφορά στο δεύτερο τύπο μηχανισμού, οι επιβραδυντές καύσης δρουν σχηματίζοντας στερεά υπολλείμματα και αυτό κυρίως συναντάται στους επιβραδυντές με πρόσθετα φωσφορικού περιεχομένου. Ο σχηματισμός στερεών υπολλειμμάτων έχει πολλά πλεονεκτήματα. Κατ' αρχήν, είναι δύσκολο να προκληθεί ανάφλεξη, καθώς το στρώμα δρα ως φυσικό εμπόδιο στην επιφάνεια, στην οποία βρίσκεται. Επιπλέον, αποτρέπει τη μεταφορά εύφλεκτων προϊόντων αποικοδόμησης στη ζώνη καύσης και περιορίζει την είσοδο οξυγόνου. Τέλος, μέσω της απομόνωσης του πολυμερούς έναντι της θερμικής αποικοδόμησης, μειώνεται και ο ρυθμός της παραγωγής καυσίμου, γεγονός που περιορίζει ακόμη περισσότερο την καύση.

Στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν ο απλούστερος επιβραδυντής καύσης φωσφορικού περιεχομένου, ο κόκκινος φώσφορος (red phosphorus), οργανοφωσφορικά πρόσθετα, όπως αλκυλο- και αρυλο- φωσφίδια, η μελαμίνη - που εκτός

της χαμηλής τιμής, είναι εμπορικά διαθέσιμη σε μεγάλη ποικιλία και ιδιαίτερα διαλυτή στα περισσότερα θερμοπλαστικά (περιγράφεται ακολούθως αναλυτικότερα) κ.α Αυτά τα συστήματα χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές καύσης σε υλικά, όπως οι εποξειδικές ρητίνες, το PET, το ABS, οι εστέρες, τα πολυπροπυλένια, τα πολυστυρένια, οι πολυουρεθάνες και τα πολυαμίδια. Αποτελούν μέρη ηλεκτρονικού και ηλεκτρικού εξοπλισμού, ενώ πιο συγκεκριμένα για το σκοπό αυτό επιλέγονται το υδροξείδιο του μαγνησίου, η κυανουρική μελαμίνη, η πολυφωσφορική μελαμίνη και ο κόκκινος φώσφορος, που είναι πιο αποτελεσματικά στη δράση τους [23,27].

Κόκκινος Φώσφορος

Το συγκεκριμένο πρόσθετο έχει ευρεία χρήση σε πολλά πολυμερικά συστήματα, όπως πολυολεφίνες, **πολυαμίδια** και θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, ενώ όπως το όνομά του μαρτυρά παράγεται βιομηχανικά σε μορφή πορφυρής σκόνης. Ακριβώς για το λόγο ότι βρίσκεται σε μορφή σκόνης χρήζει ιδιαίτερης προσοχής στον τρόπο με τον οποίο χρησιμοποιείται, καθώς είναι εύκολο να αναφλεγεί από κάποια σπίθα ή από πιθανή υπερθέρμανση [25-27].

Μάλιστα δρα ανασταλτικά, τόσο στη στερεή, όσο και στην αέρια φάση. Στη στερεή φάση οξειδώνεται για να παράξει πολυφωσφορικά οξέα, τα οποία σχηματίζουν ένα φράγμα στα προϊόντα πολυμερικής αποικοδόμησης, ώστε να μην προωθηθούν αυτά προς την πηγή της φλόγας. Επίσης, στην αέρια φάση η φλόγα αναστέλλεται από τις ελεύθερες φωσφορικές ρίζες, καθώς μελέτες έχουν δείξει ότι οι φωσφορικές ρίζες παρασύρουν τις ρίζες υδρογόνου H^* , ώστε να κατασταλεί η εξέλιξη της φλόγας. Μάλιστα, μια πολύ διαδεδομένη χρήση του προσθέτου είναι στα πολυαμίδια, εμπορικά γνωστά ως Nylon, που είναι πληρωμένα με γυάλινες ίνες [25-27].

Μελαμίνη

Η σύνθεση της μελαμίνης έγινε για πρώτη φορά το 1834 από τον Liebig. Αρχικά, το κυαναμιδικό ασβέστιο μετατράπηκε σε δικυανδιαμίδιο κι ύστερα με περαιτέρω θέρμανση πάνω από το σημείο τήξης παρήχθη η μελαμίνη. Παρ' όλα αυτά σήμερα

για τη βιομηχανική παραγωγή της μελαμίνης χρησιμοποιείται η ουρία σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή γίνεται σε δύο στάδια. Πρώτα, η ουρία διασπάται σε κυανικό οξύ με την ενδόθερμη αντίδραση



και μετά το κυανουρικό οξύ πολυμερίζεται ώστε να παράγει μελαμίνη και CO_2 .



Η δεύτερη αντίδραση είναι εξώθερμη, ενώ η συνολική αντίδραση ενδόθερμη.

Εκτός της χρήσης της μελαμίνης ως συστατικού των συστημάτων επιβραδυντών καύσης, αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μόνη της ως επιβραδυντής καύσης. Έχει ως βασικό πλεονέκτημα το χαμηλό κόστος, διασπείρεται εύκολα στα περισσότερα θερμοπλαστικά και εμπορικά είναι διαθέσιμη σε ποικιλία μεγεθών. Παρουσιάζει πολύ καλές φυσικοχημικές ιδιότητες, είναι καλή για την ανθρώπινη υγεία και φιλική προς το περιβάλλον. Η μελαμίνη είναι αποτελεσματική εξαιτίας του συνδυασμού δράσεων, που περιλαμβάνουν την απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας και τη διάλυση στην αέρια φάση των μη αναφλέξιμων προϊόντων με οξυγόνο [27].

Χρησιμοποιείται στις πολυολεφίνες, στο πολυστερένιο και στα πολυαμίδια (συγκεκριμένα στο πολυαμίδιο 6 και στο πολυαμίδιο 6,6 χρησιμοποιείται λιγότερο από 10%). Στα πολυαμίδια, όμως, η μελαμίνη είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται στη μορφή των αλάτων της, όπως για παράδειγμα σε αναλογία 1: 1 με το κυανουρικό οξύ, καθώς έτσι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα.

Άλας μελαμίνης/κυανουρικού οξέος

Το αλάτι μελαμίνης/κυανουρικού οξέος είναι στερεό πρόσθετο και περιλαμβάνεται στα μη αλογονούχα συστήματα. Το κυανουρικό οξύ, με χημικό τύπο $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ είναι κυκλικό τριμερές του κυανικού οξέος και είναι άοσμο, υγροσκοπικό και λαμβάνεται σε μορφή κρυσταλλικής σκόνης. Αποσυντίθεται στους 320-350°C, ενώ πάνω από τη θερμοκρασία αυτή έχει τοξικές εκπομπές. Η σύνθεση του κυανουρικού οξέος έγινε

για πρώτη φορά από τον Wohler το 1829 από τη διάσπαση της ουρίας και του ουρικού οξέος σε υψηλή θερμοκρασία [26].

Η δράση του άλατος μελαμίνης/κυανουρικού οξέος έγκειται στο σχηματισμό μη αναφλέξιμων προϊόντων, και στην προώθηση ενδόθερμων αντιδράσεων. Συγκεκριμένα, στο πολυαμίδιο 6,6 αναστέλλει εντονότερα τη θερμική αποικοδόμηση, σε σύγκριση με το πολυαμίδιο 6 και αυτό εξηγείται ως εξής: Το πολυαμίδιο 6,6 πυρολύεται και σχηματίζει κυκλοπεντανόνη, η οποία συμπυκνώνεται με τη μελαμίνη και το κυανουρικό οξύ. Η κυκλοπεντανόνη προκύπτει από την απόσπαση της κυανουρικής μελαμίνης και δημιουργεί σταυροδεσμούς αφήνοντας υπόλειμμα. Στα ενισχυμένα πολυαμίδια το άλας μελαμίνης/κυανουρικού οξέος είναι χρήσιμο και βρίσκει εφαρμογή, σε συνδυασμό με το υδροξείδιο του μαγνησίου. Μάλιστα, ένας τύπος του, που παρασκευάστηκε πρόσφατα από τη Ciba Specialty Chemicals, παρουσιάζει βελτιωμένες ιδιότητες κατά την επεξεργασία στη χρήση του σε πολυαμίδια, με λιγότερες τοξικές εκπομπές και περιορισμένη εμφάνιση καπνού [26].

Άλλα πρόσθετα μελαμίνης

Η εταιρία DuPont έχει παρασκευάσει διάφορα υλικά πολυαμιδικής μήτρας πολυαμιδίου 6,6 χρησιμοποιώντας ως πρόσθετο την πολυ-φωσφορική μελαμίνη. Ο καλύτερος συνδυασμός αντιπυρικών και μηχανικών ιδιοτήτων παρουσιάζεται σε αναλογία 28-29% πολυ-φωσφορικής μελαμίνης και 20% γυαλί. Το συγκεκριμένο υλικό έχει πολύ καλή επιμήκυνση και τάση εφελκυσμού, σε σύγκριση με τα αλογονούχα συστήματα επιβράδυνσης για πολυαμίδια. Η θερμοκρασία ωστόσο κατά τη διάρκεια διεργασίας εκβολής δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 325°C, που είναι η θερμοκρασία αποικοδόμησης της πολυ-φωσφορικής μελαμίνης. Ένας τρόπος, ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή του πολυαμιδίου είναι να φτιαχτούν σχηματισμοί μικρού μοριακού βάρους ή να προστεθούν μέσα μείωσης της θερμοκρασίας της διεργασίας σε μία ασφαλή περιοχή. Είναι πιο πιθανό να μειωθεί η θερμοκρασία της διεργασίας κάτω των 250°C με τη χρήση συμπολυμερούς πολυαμιδίου 6 και 6,6, ώστε να μπορεί η μελαμίνη από μόνη της να δράσει ως εμβραδυντής καύσης [26].

Έχει βρεθεί μάλιστα ότι σε αυτά τα υλικά, αν αντικατασταθούν κάποια πολυ-

φωσφορικά με βορικό ψευδάργυρο, τότε βελτιώνονται ακόμη περισσότερο οι ιδιότητες καύσης. Ωστόσο, τα πρόσθετα αυτής της κατηγορίας παρουσιάζουν περισσότερα πλεονεκτήματα στη χρήση τους στα πολυαμίδια 6,6, σε σύγκριση με τα πολυαμίδια 6. Στα πολυαμίδια 6,6 σχηματίζεται ένα προστατευτικό στρώμα, το οποίο επιβραδύνει την καύση. Επίσης, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά στα πολυμερή, που πληρώνονται με γυαλί, σε σχέση με τη δράση της κυανουρικής μελαμίνης. Τα πρόσθετα πολυ-φωσφορικής μελαμίνης είναι προτιμότερα, σε σύγκριση με την πυροφωσφορική μελαμίνη, αφού παρουσιάζουν μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα και στους 325°C υπολογίζεται ότι έχουν απώλεια βάρους μόνο 0.7%. Επίσης, σε μελέτη, που διεξήχθη για την πολυ-φωσφορική μελαμίνη στα πολυαμίδια 6,6 φάνηκε ένα σημαντικότατο πλεονέκτημα των φωσφορικών, σε σχέση με τα αλογονούχα συστήματα επιβράδυνσης, όσον αφορά στην αδιαφάνεια και στις εκπομπές καπνού, που παρουσιάζονται [26].

2.9.3 Επιβραδυντές καύσης: Ανόργανα οξείδια και συστήματα υδροξειδίων

Η κατηγορία αυτή των επιβραδυντών καύσης περιλαμβάνει τα δύο πλέον χρησιμοποιούμενα πρόσθετα, - το τρι-υδροξείδιο του αλουμινίου $Al(OH)_3$ και το τριοξείδιο του αντιμονίου Sb_2O_3 .

Οι επιβραδυντές καύσης αυτής της κατηγορίας διακρίνονται σε δυο ομάδες ανάλογα με τη δράση τους. Στην πρώτη, ανήκουν τα υδροξείδια των μετάλλων και στη δεύτερη τα οξείδια των μετάλλων. Τα υδροξείδια των μετάλλων, ουσιαστικά, απελευθερώνουν νερό καθώς αποσυντίθενται ενδόθερμα. Περιορίζουν τον καπνό και λειτουργούν στην τελική φάση της ανάφλεξης. Αντίθετα, τα οξείδια των μετάλλων, περιορίζονται μόνο στη μείωση της εκπομπής του καπνού και δρουν καλύτερα «συνεργιστικά», κυρίως σε συνεργασία με πρόσθετα επιβραδυντών καύσης, που περιέχουν αλογόνα, όπως χλώριο και βρώμιο [23,29].

2.9.3.1 Οξείδια μετάλλων

Στον πίνακα φαίνονται παραδείγματα οξειδίων των μετάλλων, που χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιβραδυντές καύσης.

Πίνακας 2.3 Οξειδία μετάλλων, που χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές καύσης. [23]

Τριοξείδιο του αντιμονίου Sb_2O_3
Στανίτες του ψευδαργύρου $ZnSnO_3$
Βορίτες του ψευδαργύρου (γ) $Zn_3(B_2O_3)_2 \cdot (Z)H_2O$
Τριοξείδιο του μολυβδαινίου MO_3
Οξείδιο του κασσίτερου SnO_2
Οξείδια του σιδήρου Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
Οξείδιο του χαλκού CuO
Διοξείδιο του τιτανίου TiO_2
Αλουμίνα

Όσον αφορά, μάλιστα, στο τριοξείδιο του αντιμονίου, Sb_2O_3 , αυτό βρίσκει σημαντική εφαρμογή στο PVC (και σε άλλα πολυμερή υλικά, φυσικά).

2.9.3.2 Υδροξείδια μετάλλων

Κάποια παραδείγματα υδροξειδίων των μετάλλων, που χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές καύσης είναι :

- Τρι-υδροξείδιο του αλουμινίου $Al(OH)_3$
- Υδροξείδιο του μαγνησίου $Mg(OH)_2$
- Υδροξείδιο του ασβεστίου $Ca(OH)_2$

Βέβαια, στη συγκεκριμένη ομάδα υδροξειδίων ανήκουν και κάποια υλικά, όπως ψευδάργυρος-κασσίτερος και ψευδάργυρος-βόριο, που μπορεί να περιλαμβάνονται και στην ομάδα - των οξειδίων των μετάλλων - με τα αντίστοιχα οξειδιά τους [23].

2.9.4 Επιβραδυντές καύσης : Σύνθετα σιδήρου

Ως επιβραδυντές καύσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης τα μέταλλα και τα σύνθετα των μετάλλων. Μάλιστα, ο σίδηρος είναι ένα στοιχείο, που είναι οικονομικά συμφέρον σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Η δράση τους περιορίζεται κυρίως στα αρχικά στάδια του κύκλου καύσης, ενώ συντελεί στη μείωση της παραγωγής καπνού σχηματίζοντας προστατευτικό στρώμα στην

επιφάνεια του πολυμερούς. Αυτό συμβαίνει όταν το πολυμερές αποπολυμερίζεται και οι πλάκες του προσθέτου έρχονται σε πιο κοντινή απόσταση μεταξύ τους, οδηγούμενες τελικά στην επιφάνεια του υλικού για την περαιτέρω προστασία του από τη θερμότητα.

2.9.5 Επιβραδυντές καύσης: Πολυ(βινυλο-αλκοόλη) & σιλικονούχα σύνθετα

Οι επιβραδυντές καύσης, που περιέχονται στα αλογόνα (Cl, Br), στα βαρέα μέταλλα (Zn, V, Pb, Sb) ή στα οργανο-φωσφορικά σύνθετα μειώνουν τον κίνδυνο της ανάφλεξης και της πυρόλυσης, αλλά παρουσιάζουν περιβαλλοντικά προβλήματα [1-5]. Έτσι, ένας «οικολογικά ασφαλής» επιβραδυντής καύσης είναι ένα σύστημα πολυ(βινυλο)-αλκοόλης (PVA) συνδυασμένο με ένα ανόργανο σύστημα, που είναι βασισμένο στη σιλικόνη, το οποίο δρα με δύο διαφορετικούς τρόπους:

1. Είτε σχηματίζοντας ένα φράγμα, που δεν επιτρέπει τη διόδο του οξυγόνου και μειώνει τη θερμική αγωγιμότητα του υλικού, [πολυ(βινυλο)-αλκοόλη] είτε
2. παγιδεύοντας τις ενεργές ρίζες στη φάση συμπύκνωσης, [σιλικόνη] [23].

2.9.6 Επιβραδυντές καύσης: Συνεργιστικές δράσεις με αλογόνα

Η συγκεκριμένη παράγραφος κυρίως αναφέρεται στη χρήση ενός χλωριωμένου επιβραδυντή καύσης (CFR) στα πλαστικά [66].

2.9.6.1 Αλογονούχα και μη αλογονούχα συστήματα

Οι πολυολεφίνες μπορούν να γίνουν περισσότερο πυρανθεκτικές χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό ενός χλωριωμένου επιβραδυντή και ανόργανων αλάτων, όπως το υδροξείδιο του μαγνησίου. Ο συγκεκριμένος συνδυασμός των δύο επιβραδυντών δίνει θεαματικά αποτελέσματα στις δοκιμές δείκτη οξυγόνου. Επίσης, εκπέμπεται

λιγότερος καπνός και τοξικά αέρια σε σύγκριση με τη χρήση του ενός μόνο από τα πρόσθετα [66].

2.9.6.2 Συνεργιστική δράση βρωμίου/χλωρίου

Η συνεργιστική δράση μεταξύ των επιβραδυντών βρωμίου/χλωρίου για την επιβράδυνση στην καύση σήμερα δεν είναι απόλυτα κατανοητή. Το 1976 μελετήθηκε ο συνδυασμός του CFR με το DBDPO (διβρωμοδιφαινυλενο-οξείδιο) για την επιβράδυνση του ABS. Μια πιο πρόσφατη μελέτη καλύπτει τη χρήση των μιγμάτων χλωριωμένων και βρωμιωμένων επιβραδυντών στις πολυολεφίνες

2.9.7 Επιβραδυντές καύσης: Σύνθετα κασσίτερου

Τα σύνθετα του κασσιτέρου ήταν γνωστά για την επιβραδυντική ικανότητά τους από τα μέσα του 19^{ου} αιώνα. Μέχρι τότε γινόταν η in situ διάσπαση του ένυδρου οξειδίου του κασσιτέρου για να αναπτυχθούν οι επιβραδυντικές ιδιότητες στο βαμβάκι και σε άλλα κυτταρινικά προϊόντα.

Πιο πρόσφατα, έγινε χρήση των αλάτων κασσιτέρου για την επίτευξη της επιβράδυνσης της καύσης στο μαλλί των προβάτων και στα χαλιά. Λόγω της μειωμένης τοξικότητας των ανόργανων σύνθετων κασσιτέρου, σε σχέση με τα λοιπά επιβραδυντικά που χρησιμοποιούνται σε ευρύτερη κλίμακα, μέσα στη δεκαετία του 1990 παρατηρήθηκε μια αυξητική κίνηση όσον αφορά στις ποσότητες παραγωγής των συνθέτων αυτών.

Ειδικότερα, ορισμένα από τα σύνθετα του κασσιτέρου, όπως ο υδροξυ-στανίτης του ψευδαργύρου, ο στανίτης του ψευδαργύρου και το οξείδιο του κασσιτέρου, είναι αποτελεσματικά σε ένα ευρύ φάσμα πολυμερικών προϊόντων προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα.

ο Είναι μή τοξικά,

ο συνδυάζουν την επιβράδυνση της καύσης με την «απορρόφηση» του καπνού,

ο μειώνουν το ρυθμό παραγωγής και μεταφοράς θερμότητας στη πηγή της καύσης

και

ο παρουσιάζουν συνεργιστική δράση, όταν συνδυάζονται με άλλα πρόσθετα.

2.9.8 Επιβραδυντές καύσης: Εναλλακτικές τεχνολογίες

Λόγω των περιβαλλοντικών προβλημάτων, που προέκυψαν, από τη χρήση των συμβατικών επιβραδυντλων καύσης οι βιομηχανίες προσαναολίστηκαν στην διεξαγωγή μελετών για την εύρεση εναλλακτικών τρόπων επιβράδυνσης της καύσης. Τέτοιες τεχνολογίες είναι η χρήση εναλλακτικών συστημάτων επιβραδυντών, νανοσυνθέτων ή ακόμη και πολυμερών, που έχουν την εγγενή δυνατότητα επιβράδυνσης.

2.9.8.1 Συστήματα δημιουργίας διογκωμένης επικάλυψης (Intumescent systems)

Γενικά, οι επιβραδυντές καύσης της κατηγορίας αυτής είναι συστήματα που αποτελούνται από:

- 1) ένα οξύ (π.χ πολυφωσφορικό), το οποίο αφυδατώνει την πηγή άνθρακα και προωθεί το σχηματισμό προστατευτικού στρώματος.
- 2) μια πηγή άνθρακα, (π.χ πενταερυθριτόλη)
- 3) μια ουσία, που παράγει αέρια με τη θέρμανση (π.χ μελαμίνη), διογκώνοντας το προστατευτικό στρώμα [28].

Σε αυτή την κατηγορία επιβραδυντών, ουσιαστικά, τα πρόσθετα υπόκεινται σε διαδικασία θερμικής αποικοδόμησης μέσω θέρμανσης και με αυτό τον τρόπο σχηματίζεται ένα υπόλειμμα, σαν στρώμα, το οποίο προστατεύει τη μάζα του πολυμερούς, όταν αυτό έρχεται σε επαφή με τη φλόγα [37]. Ιδεατά το στρώμα, που σχηματίζεται πρέπει να είναι μεγάλο και να έχει λεπτή επιφάνεια σαν «κρούστα», ενώ επίσης η εσωτερική δομή του πρέπει να είναι όμοια με ένα κλειστό κελί. Η δομή του στρώματος είναι πολύ σημαντική για την αποτελεσματική απομόνωση του πολυμερούς και τη μείωση της θερμικής αποικοδόμησης του, ώστε να αποφευχθεί η παραγωγή εύφλεκτων προϊόντων [28].

2.10 Εμπορικές εφαρμογές

Οι εμπορικές εφαρμογές των επιβραδυντών καύσης εξαρτώνται από τις προδιαγραφές και τις απαιτήσεις του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα, οι επιβραδυντές καύσης μπορεί να αποτελέσουν πρώτη ύλη ενός χαλιού, όπου θα

προστεθούν ως επικάλυψη στο πίσω μέρος ή θα ενσωματωθούν στο νήμα μέσω συνεκβολής. Στην πρώτη περίπτωση ο επιβραδυντής μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε είναι υγρός, είτε είναι στερεός. Για την ενσωμάτωση στο νήμα, ο επιβραδυντής πρέπει να είναι ρευστός στην θερμοκρασία επεξεργασίας ή μια λεπτή, ομοιόμορφη σκόνη.

Η παγκόσμια παραγωγή των επιβραδυντών καύσης το 1992 ήταν 600.000 τόνοι. Εξαιτίας όμως της αύξησης των περιορισμών ευφλεκτότητας και της ανάπτυξης της βιομηχανίας πλαστικών και της ηλεκτρονικής βιομηχανίας, η παραγωγή των επιβραδυντών καύσης διπλασιάστηκε. Το 2001 η παγκόσμια παραγωγή επιβραδυντών καύσης έφτασε τους 1.217.000 τόνους.

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 2), παρουσιάζεται, η πρόβλεψη της ζήτησης των επιβραδυντών καύσης για το 2011, καθώς και ο ετήσιος ρυθμός ανάπτυξης της βιομηχανίας παραγωγής τους, σύμφωνα με τα στοιχεία των ετών 2001-2006.

				%Annual Growth	
	2001	2006	2011	2001-2006	2006-2011
World flame retardants demand	1437.8	1754.3	2210.0	4.1	4.7
North America	498.5	529.2	618.0	1.2	3.2
Western Europe	428.0	461.0	515.0	1.5	2.2
Asia/Pacific	420.0	633.4	900.0	8.6	7.3
Other Regions	91.3	130.7	177.0	7.4	6.3

Πίνακας 2: Η ζήτηση των επιβραδυντών καύσης για τα έτη 2001-2011

Ο τομέας της ένδυσης έχει απορροφήσει μια μεγάλη ποικιλία αλογονούχων ή φωσφορούχων επιβραδυντών καύσης. Ιδιαίτερη σημασία έχει η επίδραση των χημικών σε άμεση επαφή με το δέρμα. Άλλοι σημαντικοί παράγοντες είναι η ανθεκτικότητα στο πλύσιμο και στο στεγνό καθάρισμα. Επίσης, ο επιβραδυντής δεν πρέπει να επηρεάζει το χρώμα ή την αίσθηση του υφάσματος. Οι παιδικές πιτζάμες υπόκεινται σε περιορισμούς ευφλεκτότητας, όπως και ο ρουχισμός εργατών σε συγκεκριμένες βιομηχανίες. Επίσης, τα χαλιά και οι κουρτίνες επεξεργάζονται με επιβραδυντές καύσης. Επιβραδυντικά χρησιμοποιούνται και σε στρατιωτικά υφάσματα, όπως το ύφασμα των σκηνών.

Άλλες κατηγορίες εφαρμογής των επιβραδυντών καύσης είναι:

- ❖ Ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές συσκευές. Τα έπιπλα και τα πλαστικά μέρη των τηλεοράσεων πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένα κριτήρια ευφλεκτότητας. Τα τυπωμένα ηλεκτρονικά κυκλώματα και τα καλώδια επεξεργάζονται με επιβραδυντές, όπως επίσης οι πρίζες και υλικά συσκευασίας.
- ❖ Οικοδομές. Τα μονωτικά υλικά που χρησιμοποιούνται σε κατασκευές έχουν επιβραδυντικά καύσης. Κομμάτια *fiberglass*, που τοποθετούνται σε μάνια και ντουζιέρες, πρέπει να ικανοποιούν προδιαγραφές σχετικά με την ευφλεκτότητά τους. Τα στρώματα σε ιδρύματα αποτελούν συγκεκριμένη εφαρμογή των επιβραδυντών. Επίσης, το υλικό που γεμίζονται τα μαξιλάρια των επίπλων και τα υφάσματά τους απαιτούν την χρήση επιβραδυντικών καύσης (**σχήμα 2.3**).
- ❖ Μεταφορές. Τα πλαστικά μέρη μέσα σε οχήματα μαζικής μεταφοράς (αεροπλάνα, λεωφορεία και τρένα) πρέπει να κατασκευάζονται σύμφωνα με καθορισμένες προδιαγραφές ευφλεκτότητας. Τα περισσότερα πολυμερικά υλικά στα ιδιωτικά οχήματα έχουν επιβραδυντές, αλλά ακολουθούν διαφορετικές προδιαγραφές απ' αυτές των μέσων μαζικής μεταφοράς. Ο καπνός και τα τοξικά αέρια που προκαλούνται από το καιόμενο εσωτερικό αυτοκινήτου έχουν μεγάλη σημασία, καθώς εμποδίζουν την ασφαλή διαφυγή από το όχημα. Επίσης τα υλικά με τα οποία κατασκευάζονται τα καθίσματα των οχημάτων, λόγω της συνολικής τους μάζας και της έκθεσής τους σε διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, είναι σημεία μεγάλης επικινδυνότητας. [53,54,]



Σχήμα 2.3: Η εφαρμογή των επιβραδυντών καύσης σε προϊόντα, όπως τα πλαστικά καθίσματα των σταδίων

Επιγραμματικά οι τομείς εφαρμογών των επιβραδυντών καύσης είναι:

- Πλαστικά και ελαστικά ρούχα
- Υφάσματα
- Ξυλεία και χαρτοβιομηχανία
- Αφρωώδη υλικά
- Μοκέτες και χαλιά
- Μονώσεις και κατασκευαστικά υλικά
- Ηλεκτρικά στοιχεία και πλακέτες κυκλωμάτων
- Παιχνίδια
- Μέσα μεταφοράς

2.11 Επιβραδυντές καύσης και τοξικότητα

Η ανάπτυξη νέων υλικών γίνεται ολοένα και πολυπλοκότερη, καθώς απαιτείται η συλλογή πληροφοριών σχετικά με την ασφάλεια του υλικού, την επίδραση που έχει στην υγεία των ανθρώπων, τους τρόπους διάθεσης και απόρριψης του υλικού, των πρώτων υλών του αλλά και των παραπροϊόντων του. Μάλιστα, πολύ συχνά, πριν την διάθεση του στο εμπόριο, επιτάσσεται η ακριβής και ενδεδειγμένη εξέταση του υλικού. [53]

Η πλειονότητα των πιο διαδεδομένων επιβραδυντικών καύσης έχουν ως βάση αλογόνα, όπως το βρώμιο και το χλώριο. Όμως, η παρουσία των αλογόνων αποτελεί μειονέκτημα στις εφαρμογές πολυμερών σε σύνθετες οργανικές μήτρες και

σε ηλεκτρονικό εξοπλισμό. Ένας λόγος είναι η μεγάλη πιθανότητα διάβρωσης των μεταλλικών εξαρτημάτων και δεύτερος, πιο σημαντικός, λόγος είναι η τοξικότητα των αλογονιδίων που σχηματίζονται κατά την καύση. Σε περιορισμένους χώρους, όπως η άτρακτος ενός αεροσκάφους ή το εσωτερικό ενός σκάφους, οι παραπάνω λόγοι μπορεί να αποβούν καταστροφικοί. Η ανάγκη για την αποφυγή τόσο των τοξικών, όσο και των διαβρωτικών αερίων κατά την θερμική αποικοδόμηση ενός υλικού οδήγησε στην αύξηση της ζήτησης των μη αλογονούχων επιβραδυντών καύσης. [55]

Το ενδιαφέρον των ανθρώπων επικεντρώνεται προς τις μακροπρόθεσμες επιδράσεις των χημικών προϊόντων που μεταχειρίζονται, στην υγεία και στην ασφάλειά τους. Στις ΗΠΑ, η χρήση της ένωσης τρι-(διβρωμοπροπυλοφωσφορικό άλας) (*tris(dibromopropylphosphate)*) έχει απαγορευθεί σε παιδικές πιτζάμες, αλλά όχι σε άλλες εφαρμογές. Στη Γερμανία, εξετάζεται η νομοθεσία για την απαγόρευση της χρήσης χημικών που περιέχουν ή παράγουν χλωριωμένες δι-βενζοϊκές παραδιοξίνες (*chlorinated dibenzoparadioxins*). Στην Ιαπωνία απαιτούνται λεπτομερείς μελέτες για την επίδραση των χημικών στα ψάρια.

Όταν τα υλικά καίγονται, παράγουν αέρια και στερεά προϊόντα καύσης. Εισπνοή αυτών των προϊόντων μπορεί να προκαλέσει βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα συμπτώματα. Οι επιβραδυντές καύσης μεταβάλλουν την διαδικασία της καύσης έτσι ώστε τα προϊόντα της καύσης να διαφέρουν από τα αντίστοιχα του καθαρού υλικού. Πρόκειται για μια δυναμική διαδικασία με την σύνθεση των αερίων που ελευθερώνονται, να ποικίλει ανάλογα με την ώρα και την πορεία της καύσης.

Η χρήση όμως των επιβραδυντών καύσης, κυρίως των αλογονούχων, πέρα από τα εμφανή πλεονεκτήματα, εγκυμονεί κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και για το περιβάλλον. Τα προβλήματα που αφορούν στη χρήση τους είναι:

1. Η καύση αλογονούχων υλικών παράγει τοξικό καπνό και επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει πως η πλειονότητα των θυμάτων από πυρκαγιά πεθαίνει από την εισπνοή καπνού. Ο καπνός από κάθε φωτιά είναι επιβλαβής. Έχει όμως αποδειχθεί, πως αν ο επιβραδυντής μειώσει σημαντικά τον ρυθμό καύσης του προϊόντος, οι σημαντικές μειώσεις στην εκπομπή καπνού και θερμότητας υπερτερούν μιας μέτριας αύξησης της τοξικότητας του καπνού, καθώς αυξάνεται σημαντικά η πιθανότητα επιβίωσης.

2. Η καύση αλογονούχων υλικών παράγει διαβρωτικό καπνό, ο οποίος δημιουργεί μεγάλη ζημιά σε ηλεκτρονικά μέρη, κ.τ.λ .. Σε πολλές περιπτώσεις, ο καπνός από **μη** αλογονούχα πολυμερή είναι εξίσου διαβρωτικός,
3. Η αποτέφρωση αλογονούχων υλικών μπορεί να προκαλέσει την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων διοξινών και φουρανίων (*furans*).

Ένας ακόμα παράγοντας που πιθανώς να επηρεάζει την αγορά των αλογονούχων επιβραδυντών καύσης, είναι η διάθεση των απορριμμάτων των πολυμερών στα οποία συμμετέχουν. Πέρα από την υγειονομική ταφή ή την απλή επιχωμάτωση των απορριμμάτων αυτών, υπάρχουν δύο εναλλακτικές: η αποτέφρωση και η ανακύκλωση. Η φύση των προϊόντων καύσης των αλογονούχων υλικών απαιτεί προσεκτική κατασκευή και συντήρηση των κλίβανων της αποτέφρωσης, για την αποφυγή βλαβών στον εξοπλισμό και προβλημάτων στην δημόσια υγεία λόγω των καυσαερίων. Πρόσφατη όμως μελέτη κατέληξε πως η αποτέφρωση οργανοβρωμιούχων επιβραδυντών καύσης δεν οδηγεί σε σημαντικές εκπομπές διοξινών ή φουρανίων, αν η αποτέφρωση διεξάγεται στις βέλτιστες συνθήκες. [65] Η ανακύκλωση όμως μπορεί να εφαρμοστεί μόνο εν μέρει στους επιβραδυντές καύσης.

Με γνώμονα την προστασία του περιβάλλοντος αλλά και της ανθρώπινης υγείας, γίνεται σαφές ότι η χρήση **μη** τοξικών και **μη** διαβρωτικών επιβραδυντών καύσης είναι αναγκαία. Μάλιστα, ο συνδυασμός τους με φυλλοπυριτικά αποτελεί μια πολύ ελκυστική μέθοδο για την παραγωγή υλικών αυξημένης πυρανθετικότητας αλλά και βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, η προσθήκη αργίλου συνεπάγεται μεταβολή στις ιδιότητες του πολυμερούς, μεταξύ αυτών και στη συμπεριφορά έναντι στην καύση. Η πυρανθεκτικότητα των νανοσυνθέτων, πιο συγκεκριμένα, είναι αποτέλεσμα δυο μηχανισμών:

- Συσσώρευση των αργιλικών πλακιδίων στην επιφάνεια του πολυμερούς, κατά την διάρκεια της καύσης, σχηματίζοντας ένα φράγμα για τα αέρια της πυρόλυσης.
- Αύξηση του ιξώδους τήγματος του πολυμερούς.

Ο σχηματισμός του φράγματος βελτιώνει ιδιότητες, όπως ο μέγιστος ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας (*Heat Release Rate, HRR*) και ο μέγιστος ρυθμός απώλειας μάζας (*Mass Loss Rate, MLR*), μειώνοντας τη διάδοση της φλόγας σε συνθήκες αναπτυσσόμενης φωτιάς. Η συνολικά παραγόμενη θερμότητα (*Total Heat Released, THR*), ωστόσο, όπως και ο χρόνος ανάφλεξης (*Time To Ignition, tti*) είναι ιδιότητες που συνήθως μένουν ανεπηρέαστες. Η μείωση του HRR χωρίς ταυτόχρονη μείωση της THR, υποδηλώνει ένα φράγμα, το οποίο παρατείνει τον χρόνο καύσης χωρίς να μειώνει το συνολικό ποσό των καυσίμων προϊόντων που παράγονται από τη θερμική αποσύνθεση του υλικού. Επομένως, η χρήση των νανοσυνθέτων είναι ελπιδοφόρα για την επιβράδυνση καύσης στην περίπτωση αναπτυσσόμενης πυρκαγιάς, αλλά όχι σε συνθήκες ανάφλεξης ή πλήρους αναπτυγμένης φωτιάς.

Το αυξημένο ιξώδες τήγματος στα νανοςύνθετα είναι αποτελεσματικό για την ελάττωση της ευχέρειας ροής του τηγμένου πολυμερούς (*dripping*). Βέβαια, η αλλαγή στην ρεολογική συμπεριφορά του υλικού έχει διττό χαρακτήρα, ανάλογα με την δοκιμή που θα εφαρμοστεί. Για παράδειγμα, σε δοκιμές, όπως η UL94 και η δοκιμή προσδιορισμού της ελάχιστης συγκέντρωσης οξυγόνου (*Limited Oxygen Index, LOI*), η μείωση του ιξώδους μετατρέπει «αυτο-σβενόμενα» υλικά σε εύφλεκτα ή αυξάνει την ευφλεκτότητα ήδη εύφλεκτων υλικών, καθώς το πολυμερές δε μπορεί να διαφύγει από το σημείο της φλόγας, τροφοδοτώντας τη συνεχώς και εντείνοντας την καύση. Η επικάλυψη, δηλαδή, που σχηματίζεται στην επιφάνεια του

νανοσυνθέτου δεν καθιστά εφικτή την επιτυχία του υλικού σε δοκιμές τέτοιου τύπου. Επομένως, γίνεται ξεκάθαρο πως η εφαρμογή των νανοσυνθέτων σε συνδυασμό με συμβατικούς επιβραδυντές καύσης είναι αναγκαία για την παραγωγή υλικών, που να ικανοποιούν την απαίτηση για χαμηλή ευφλεκτότητα. [77, 78]

Απ' την άλλη πλευρά, για την επίτευξη βέλτιστων θερμικών ιδιοτήτων σε συμβατικά συστήματα πολυμερούς/επιβραδυντή καύσης, προστίθεται μεγάλη ποσότητα επιβραδυντή (μερικές φορές ως και 50% κ.β.) [55]. Αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις επηρεάζουν αρνητικά, συνήθως, τις λοιπές ιδιότητες του υλικού και ειδικότερα τις μηχανικές. Οπότε, και από αυτήν την σκοπιά, ο συνδυασμός νανοσυνθέτων με επιβραδυντές καύσης είναι ελκυστικός για τη σύνθεση πυρανθεκτικών προϊόντων με αναβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες.

3.2 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν η παρασκευή νανοσυνθέτου πολυμερούς/αργίλου και η μελέτη της επίδρασης ενός συμβατικού επιβραδυντή καύσης στις ιδιοότητές του. Πιο συγκεκριμένα, κύριος στόχος ήταν η αξιολόγηση της συνεργιστικής δράσης ενός φυλλοπυρυτικού και ενός, φιλικού προς το περιβάλλον, μη-αλογονούχου επιβραδυντή, καύσης για την ελάττωση της ευφλεκτότητας πολυαμιδίου 6. Διερευνήθηκε επίσης η επίδραση των προσθέτων σε σημαντικές ιδιότητες του πολυμερούς, όπως η ρεολογική συμπεριφορά, οι θερμικές μεταπτώσεις και οι μηχανικές ιδιότητες.

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμαστικές εκβολές για να επιτευχθεί η αριστοποίηση της διαδικασίας, ώστε να καταστεί αξιόπιστη, με ικανοποιητική επαναληψιμότητα, και για να ληφθούν υλικά με καλή ομοιογένεια και επαρκή διασπορά των προσθέτων. Στη συνέχεια, για την κάθε «συνταγή» που μελετήθηκε, παράχθηκε επαρκής ποσότητα υλικού και προετοιμαστήκαν τα δείγματα για τις μεθόδους χαρακτηρισμού, ώστε να συγκριθούν οι ιδιοότητές τους με αυτές του παρθένου πολυμερούς και να εξαχθούν συμπεράσματα για την καταλληλότητα της συνδυασμένης χρήσης των συγκεκριμένων προσθέτων ως μεθόδου βελτίωσης της πυρανθεκτικότητας του πολυαμιδίου 6.

3.3 Πειραματική διαδικασία

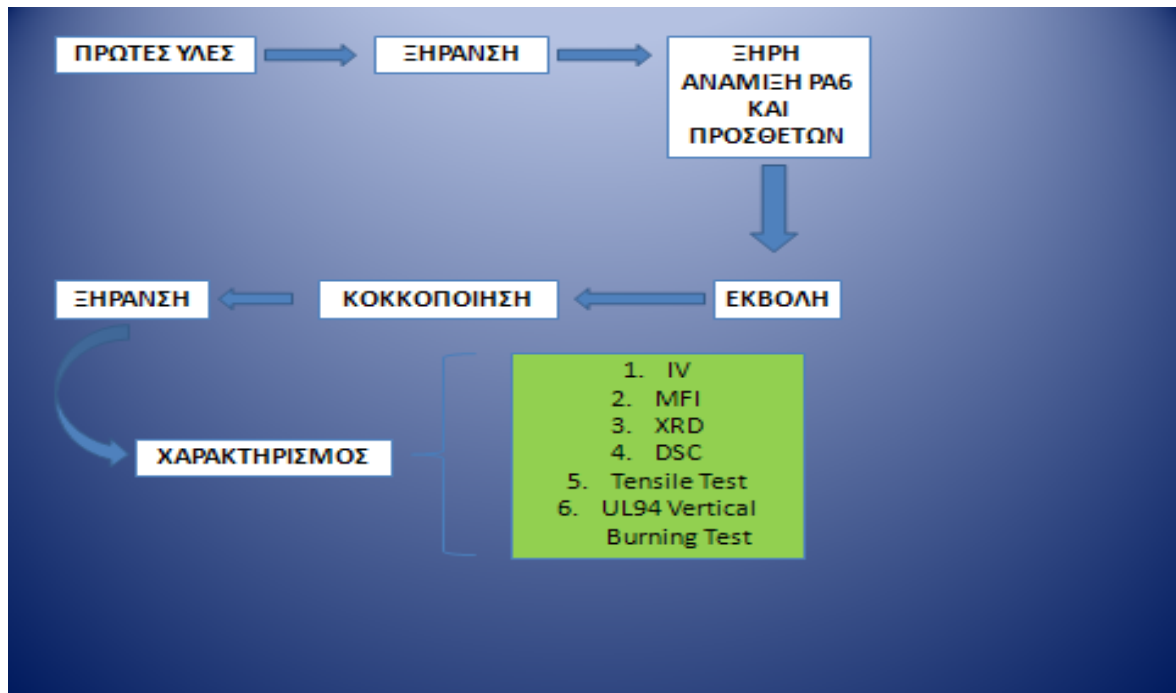
Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, χρησιμοποιούνται πολυμερές πολυαμίδιο 6 Zytel® 7301 NCOIO, αντιοξειδωτικό πρόσθετο Irganox B1171, επιβραδυντής καύσης Melapur 200 και νανოსύνθετο υλικό Nanofil 9.

Αρχικά, τα πρόσθετα και το πολυμερές ζυγίζονται σε ζυγό ακρίβειας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων και στη συνέχεια το πολυμερές ξηραίνεται για 18h σε φούρνο κενού στους 80°C και σε πίεση 700mbar. Ακολούθως, αφού προηγείται ξηρή ανάμιξη προσθέτων και πολυμερούς, τα δείγματα περνούν από τον εκβολέα σε θερμοκρασιακό προφίλ 240-235-235-235-235-230 °C στα 200rpm και στη συνέχεια κοκκοποιούνται, με τη βοήθεια ειδικών οργάνων υποβάθμισης του μεγέθους των υλικών.

Τέλος, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός των σειρών δειγμάτων. Οι ιδιότητες των υλικών, που προέκυψαν μελετώνται μέσω των ακόλουθων δοκιμών:

- ✓ Προσδιορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων - Ιξωδομετρία (Intrinsic Viscosity-IV) και Δείκτης ροής τήγματος (Melt Flow IndexIMFI),
- ✓ Χαρακτηρισμός της δομής - Περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction AnalysisIXRD),
- ✓ Προσδιορισμός θερμικών μεταπτώσεων - Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning CalorimetryIDSC),
- ✓ Μελέτη μηχανικών αντοχών - Δοκιμές εφελκυσμού (tensile tests) και
- ✓ Μελέτη αντιπυρικής δράσης - UL94 Vertical Burning Test.

Διάγραμμα ροής Πειραματικής διαδικασίας



Σχημα 3.1 Διάγραμμα ροής Πειραματικής διαδικασίας

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν είχαν τις εξής συστάσεις:

- Σετ δειγμάτων σε θερμοκρασιακό προφίλ 240-235-235-235-230 °C στις 200rpm

Δείγματα	Melapur 200 (% κ.β.)	Nanofil 9 (% κ.β.)	Irganox B1171 (% κ.β.)
1 ^ο - 0.5N/PA6	0	0.5	0,25
2 ^ο - 1N/PA6	0	1	0,25
3 ^ο -5MP/PA6	5	0	0,25
4 ^ο -4MP1N/PA6	4	4	0,25
5 ^ο -5MP1N/PA6	5	1	0,25
6 ^ο -6MP/PA6	6	0	0,25
7 ^ο -6MP0.5N/PA6	6	0,5	0,25
8 ^ο -6MP1N/PA6	6	1	0,25
9 ^ο -20MP/PA6	20	0	0,25
10 ^ο -20MP1N/PA6	20	1	0,25

3.3.1 Πρώτες Υλες

3.3.1.1 Πολυαμίδιο

Τα πολυαμίδια, τα οποία συχνά αναφέρονται και ως *nylon*, είναι πολυμερή, η ανθρακική αλυσίδα των οποίων περιλαμβάνει τον αμιδικό δεσμό (NHCO). Χαρακτηρίζονται ως σκληρά, διαφανή, ημικρυσταλλικά πολυμερή, σχετικά χαμηλού κόστους, τα οποία διακρίνονται από την ευκολία κατά την επεξεργασία τους. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ των πολυαμιδίων που έχουν αλειφατικό χαρακτήρα (π.χ. τα *nylons*) και των αρωματικών πολυαμιδίων (π.χ. αραμίδια, *aramides*).

Γενικά, τα πολυαμίδια αποτελούν ένα μεγάλο εύρος υλικών, που ποικίλουν επίσης ανάλογα με τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους. Το Nylon 6 και το Nylon 6,6 είναι τα πιο διαδεδομένα είδη πολυαμιδίων. [92,93]

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε πολυαμίδιο 6, με την εμπορική ονομασία Zytel® 7301 NCOIO. Είναι προϊόν της εταιρίας DuPont™. Τυπικά, η βιομηχανική του παραγωγή του PA6 πραγματοποιείται με υδρολυτικό πολυμερισμό της ε-καπρολακτάμης, ο οποίος εκτυλίσσεται μέσω 3 κύριων αντιδράσεων: α)σχάση της ε-καπρολακτάμης υπό την επίδραση του ύδατος προς την δημιουργία ε-αμινοκαπροικού οξέος, β)πολυσυμπύκνωση του τελευταίου, η οποία καθορίζει τον τελικό βαθμό πολυμερισμού σε κατάσταση ισορροπίας και γ) ταχύτατη προσθήκη της λακτάμης στην αμινομάδα της αναπτυσσόμενης αλυσίδας. Η τιμή αγοράς του PA6 κυμαίνεται από 2.1-2.2 €/kg. Στον παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με τις τεχνικές προδιαγραφές του υλικού.

Ιδιότητα	Μέθοδος δοκιμής	Μονάδες	Τιμή (PA6)
<u>Μηχανικές:</u>			
1. Τάση εφελκυσμού	ISO 527	MPa(kpsi)	80(11.6)
2. Τάση θράυσης	ISO 527	%	50
3. Μέτρο ελαστικότητας	ISO 527	MPa(kpsi)	2900(420)
4. Αντοχή στη κρούση	ISO 179/1eA	Kj/m²	6
<u>Θερμικές:</u>			
1. Θερμοκρασία τηξης	ISO 11357-1/-3	°C(°F)	221(430)
<u>Άλλες:</u>			
1. Πυκνότητα	ISO 1183	Kg/m³(g/cm³)	1130(1.13)
2. Απορρόφηση νερού σε ισορροπία με 50% RH συμπυκνωμένο	ISO 62	%	3.0 9.5

Πίνακας 3.2 Πίνακας 5: Τεχνικές προδιαγραφές του Zytel® 7301 NCOIO

3.3.1.2 Άργιλος για την παρασκευή νανοσυνθέτου

Η άργιλος που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική εργασία είναι προϊόν της εταιρίας Stid-Chemie AG, έχει την εμπορική ονομασία Nanofil® 9 και στην αγορά διατίθεται στην τιμή των 1.25\$/kg περίπου. Το συγκεκριμένο οργανικά τροποποιημένο φυλλοπυριτικό προτείνεται από τον κατασκευαστή ως ιδανικό για την παρασκευή νανοσύνθετων μήτρας PA6. Τα ιόντα νατρίου του αρχικού μοντμοριλονίτη έχουν αντικατασταθεί από κατιόντα στεαρυλο-διμεθυλο-αμμωνίου $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$. Προκειμένου να επιτευχθεί αποφολίδωση, η εκλογή της επιφανειοδραστικής ουσίας είναι μεγάλης σημασίας καθώς είναι γνωστό πως επηρεάζει σημαντικά τη δομή του συνθέτου που προκύπτει. Συγκεκριμένα, ο τύπος της οργανικής

τροποποίησης , το μήκος της αλυσίδας και η πυκνότητα στοίβαξης της είναι παράγοντες με μεγάλο ρόλο. Μάλιστα ο Fornes et al μετά τη διεξαγωγή επιστάμενης έρευνας κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση των νανοσυνθέτων PA6/αργίλου, η μείωση του αριθμού των αλκυλικών αλυσίδων από δυο σε μια, η χρήση μεθυλικών αντί υδροξυαιθυλικών ομάδων και η προσθήκη ισοδύναμης ποσότητας τροποποιητή στον μοντοριλονίτη αντι περίσσειας, συντελεί σε μεγαλύτερης έκτασης αποφολίωση και επομένως σε πιο βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας και υψηλότερη αντοχή εφελκυσμού. Είναι προφανές ότι το Nanofil 9 συνδυάζει και τα τρία χαρακτηριστικά γεγονός που αιτιολογεί τη χρησιμοποίησή του στην παρούσα εργασία.

3.3.1.3 Επιβραδυντής καύσης

Ο επιβραδυντής καύσης που χρησιμοποιήθηκε είναι ο Melapur® 200, της εταιρίας Ciba Lampertheim GmbH. Το Melapur® 200 είναι μια πολυφωσφορική μελαμίνη, δηλαδή άλας μελαμίνης και πολυφωσφορικού οξέος

Η σειρά Melapur® της Ciba είναι επιβραδυντές καύσης σχεδιασμένοι, όπως όλοι οι επιβραδυντές που περιέχουν μελαμίνη, για πολυμερή που περιέχουν άζωτο, π.χ. πολυουρεθάνες και πολυαμίδια. Το Melapur® 200, ειδικότερα, είναι σε μορφή λευκής σκόνης και χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμική σταθερότητα, πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, με αναλογία αζώτου/φώσφορου 4: 1.

Η πολυφωσφορική μελαμίνη ανήκει στην κατηγορία των διογκούμενων συστημάτων. Επομένως, κατά την έκθεση της πολυφωσφορικής μελαμίνης στη φωτιά, σχηματίζεται ένα διογκωμένο στρώμα απανθρακωμάτων, το οποίο προστατεύει το πολυμερές και εμποδίζει την διάδοση της φωτιάς. Η μελαμίνη που παράγεται κατά την αποσύνθεση του προσθέτου, εκτός από μέσο διόγκωσης, αραιώνει τη συγκέντρωση του οξυγόνου και των καύσιμων αερίων.

Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα της πολυφωσφορικής μελαμίνης και γενικότερα των επιβραδυντών μελαμίνης, είναι η απουσία αλογόνων, με αποτέλεσμα οι επιβραδυντές αυτοί να είναι φιλικότεροι προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Έτσι, στα πλεονεκτήματα της πολυφωσφορικής μελαμίνης συγκαταλέγονται η χαμηλή διαβρωτικότητα των παραγόμενων καπνών, η χαμηλή πυκνότητά τους και η μικρή περιεκτικότητά τους σε τοξικά αέρια. Οι αλογονούχοι επιβραδυντές δρουν κυρίως στην αέρια φάση και προκαλούν ατελή καύση του πολυμερούς, με

αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής και πυκνότητας του καπνού [74, 75, 76, 97]

3.3.1.4 Αντιοξειδωτικό πρόσθετο

Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά (*phenolic antioxidants*) χρησιμοποιούνται για την αποτελεσματική αντιμετώπιση της οξείδωσης των πολυμερών. Η στερεοχημική παρεμπόδιση (*steric hindrance*) των φαινολικών ριζών, με υποκαταστάτες στις θέσεις 2 και/ή 6, επηρεάζει σημαντικά της σταθερότητά τους, με αποτέλεσμα τα ελεύθερα άτομα υδρογόνου (ρίζες) να δεσμεύονται από τις υπεροξειδικές ρίζες και να μην απορροφούνται από τις αλυσίδες του πολυμερούς, αναστέλλοντας τη διάσπασή τους. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: τις πλήρως στερεοχημικά παρεμποδισμένες φαινόλες (*fully sterically hindered phenols*) και τις μερικώς στερεοχημικά παρεμποδισμένες φαινόλες (*partially sterically hindered phenols*). Η αποτελεσματικότητα των σταθεροποιητών αυτών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και παρατηρείται ανάπτυξη χρώματος, από τα προϊόντα της δράσης των φαινολικών αντιοξειδωτικών.

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκε το αντιοξειδωτικό πρόσθετο Irganox® B1171, της εταιρίας Ciba Lampertheim GmbH, το οποίο αποτελείται από φωσφίτη (*phosphite*) και στερεοχημικά παρεμποδισμένο φαινολικό αμίδιο. Το Irganox® B1171 προτείνεται για εφαρμογή σε πολυαμιδικά προϊόντα, (ίνες, φιλμ και αντίκείμενα), σε συγκεντρώσεις 0,05-1% κ.β. ανάλογα με το τύπο του πολυμερούς, τη μέθοδο ενσωμάτωσης και τον επιθυμητό βαθμό σταθερότητας. Το Irganox~B1171 προσφέρει πολύ καλή θερμική σταθερότητα κατά την επεξεργασία των πολυαμιδίων, χωρίζ να αλλοιώνει το χρώμα της ρητίνης, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε συνδυασμό με άλλους σταθεροποιητές. [98, 99] . Η τιμή του κυμαίνεται από 2.47-3.22 €

3.3.2 Ξήρανση

Η ξήρανση του πολυαμιδίου, στην αρχή, και των παραγμένων δειγμάτων, μετά την κοκκοποίηση, εφαρμόστηκε για την απομάκρυνση της υγρασίας και είναι πολύ σημαντική γιατί το πολυαμίδιο 6 είναι ιδιαιτέρως υγροσκοπικό. Η ξήρανση

διαρκούσε 18 h και πραγματοποιήθηκε στους 80°C, υπό κενό. Γενικά, πριν την εκβολή, το πολυαμίδιο μπορεί να παραμείνει εκτός ξηραντήρα, σε συνθήκες περιβάλλοντος, μέχρι μισή ώρα, καθώς το μέγιστο επιτρεπτό όριο υγρασίας είναι 0,2%.

3.3.3 Ξηρή ανάμειξη

Στη συνέχεια, μετά την ξήρανση, ακολουθήθηκε ξηρή ανάμειξη των πρώτων υλών, σε σακουλάκι ερμητικά κλείσιμο, χειρονακτικά. Ο σκοπός της ξηρής ανάμειξης είναι να επιτευχθεί όσο το δυνατόν καλύτερη ομοιογένεια, χωρίς την απορρόφηση υγρασίας από το δείγμα.

3.3.4 Μέθοδος κατεργασίας

3.3.4.1 Γενικά περί εκβολής

Η εκβολή (*extrusion*) είναι μια τεχνική που συνήθως χρησιμοποιείται για την παραγωγή πολυμερικών προϊόντων συνεχούς μορφής (π.χ. σωλήνες, φιλμ). Με τη συγκεκριμένη τεχνική μορφοποιούνται θερμοπλαστικά, ελαστομερή και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Επίσης, με την εφαρμογή της εκβολής σε συνδυασμό με κατάλληλο εξοπλισμό, μπορεί να επιτευχθεί η ανάμειξη πολυμερών ή πολυμερών προσθέτων. Σε ευρύτερη κλίμακα χρησιμοποιείται η «εκβολή τήγματος», κατά την οποία το πολυμερές τήκεται και το ιξώδες του υποβιβάζεται, λόγω επιβολής θέρμανσης και διάτμησης, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η μορφοποίησή του. [79, 80]

3.3.4.2 Δικόχλιος Εκβολέας

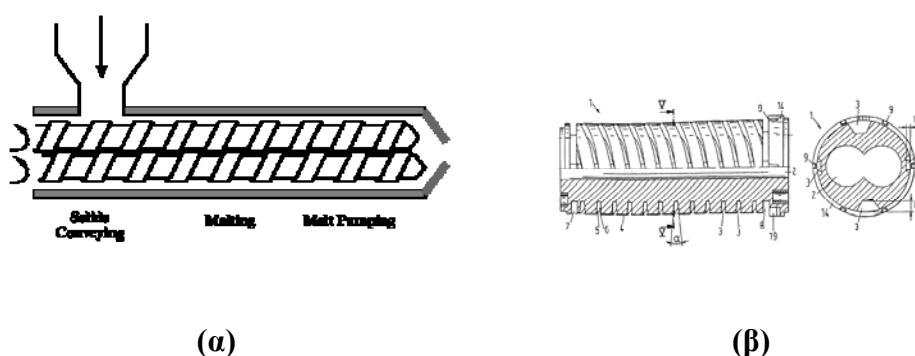
➤ ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Σε ένα εκβολέα διακρίνουμε τα εξής μέρη, α) το σύστημα μετάδοσης κίνησης, β) το κύριο σώμα, γ) το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και ελέγχου της θερμοκρασίας και δ) τη μήτρα εκβολής.

Το σύστημα μετάδοσης κίνησης αποτελείται από έναν ηλεκτροκινητήρα και ένα μειωτήρα ή κιβώτιο ταχυτήτων για τον έλεγχο των στροφών του κοχλία. Το σύστημα αυτό εξασφαλίζει τις απαιτήσεις της διάταξης σε μηχανική ενέργεια.

Το σύστημα μεταφοράς θερμότητας και ελέγχου της θερμοκρασίας αποτελείται από έναν αριθμό θερμαντικών στοιχείων, ένα σύστημα ψύξης της περιοχής της τροφοδοσίας και έναν αριθμό θερμοστοιχείων.

Το κύριο σώμα του εκβολέα αποτελείται από τον κύλινδρο και τον κοχλία. Ο κύλινδρος είναι συνήθως κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η εσωτερική του επιφάνεια είναι ειδικά κατεργασμένη για σκλήρυνση. Με τη βοήθεια του ηλεκτροκινητήρα, ο κοχλίας περιστρέφεται αξονικά μέσα στον κύλινδρο προωθώντας το προϊόν που τροφοδοτείται μέσω της χοάνης τροφοδοσίας. Κατά τη διαδρομή προς την έξοδο, το προϊόν τήκεται, συμπιέζεται και τελικά εξέρχεται μέσω της μήτρας εκβολής. Η τήξη συντελείται τόσο με τη μεταφορά θερμότητας από τα θερμαντικά στοιχεία όσο και με την διάτμηση που προκαλεί η κίνηση του κοχλία. Η συμπίεση του προϊόντος οφείλεται στην προοδευτική μείωση του βάθους της αύλακος του κοχλία κατά μήκος του εκβολέα.



Σχήμα 3.3. Απλοποιημένο (α) και μηχανολογικό (β) σχέδιο του αγωγού των κοχλιών, δικόχλιου εκβολέα με παράλληλα τοποθετημένους, ομόρροπους κοχλίες.

Το μήκος ενός κοχλία συνηθίζεται να αναφέρεται ως ο αριθμός των διαμέτρων του ή με τον αδιάστατο λόγο L/D , όπου L το μήκος του κοχλία και D η διάμετρος του.

Στον κοχλία ενός δικόχλιου εκβολέα διακρίνουμε τέσσερις βασικές ζώνες α) τη ζώνη τροφοδοσίας, β) τη ζώνη συμπίεσης, γ) τη ζώνη ανάμειξης και δ) τη ζώνη δοσιμετρίας.

(α) Ζώνη Τροφοδοσίας:

Η λειτουργία της ζώνης τροφοδοσίας συνίσταται στην προθέρμανση του πλαστικού και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη. Ο σχεδιασμός αυτού του τμήματος του κοχλία είναι σημαντικός δεδομένου ότι το ποσό του υλικού που φτάνει στην ζώνη δοσιμετρίας θα πρέπει να είναι αρκετό ώστε να μην υπάρχουν κενές περιοχές στη ζώνη, όχι όμως τόσο πολύ ώστε να υπερφορτώνεται η ζώνη

(β) Ζώνη Συμπίεσης:

Στη ζώνη συμπίεσης, το βάθος της αύλακος του κοχλία μειώνεται βαθμιαία προς την κατεύθυνση της εξόδου του εκβολέα. Ο ελεύθερος χώρος μεταξύ του κυλίνδρου και του κοχλία μειώνεται έτσι βαθμιαία με συνέπεια την συμπίεση του πλαστικού. Αυτή η συμπίεση έχει διπλό ρόλο: αφ' ενός να εξαναγκάσει τον συμπαρασυρθέντα αέρα μεταξύ των κόκκων να εξέλθει από το άνοιγμα της τροφοδοσίας και αφ' ετέρου να βελτιώσει τη μεταφορά θερμότητας με τη μείωση του πάχους του υλικού .

(γ) Ζώνη Ανάμειξης:

Στη ζώνη ανάμειξης, στους δικόχλιους εκβολείς, γίνεται εξαναγκασμένη ανάμειξη του υλικού από τους δύο κοχλίες ώστε το τελικό προϊόν να παρέλθει προς τη ζώνη δοσιμετρίας πλήρως ομογενοποιημένο. Το βάθος της αύλακος του κοχλία, στη ζώνη αυτή, αυξάνεται ώστε να επιτρέψει την ανάμειξη του υλικού.

(δ) Ζώνη Δοσιμετρίας:

Στη ζώνη δοσιμετρίας, το βάθος της αύλακος του κοχλία είναι πάλι σταθερό αλλά πολύ μικρότερο από το αντίστοιχο βάθος στην ζώνη τροφοδοσίας. Στη ζώνη δοσιμετρίας το τήγμα ομογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση, να οδηγείται με σταθερή παροχή προς τη μήτρα εκβολής.

3.3.4.3. Εφαρμοσθείσα διάταξη και συνθήκες εκβολής

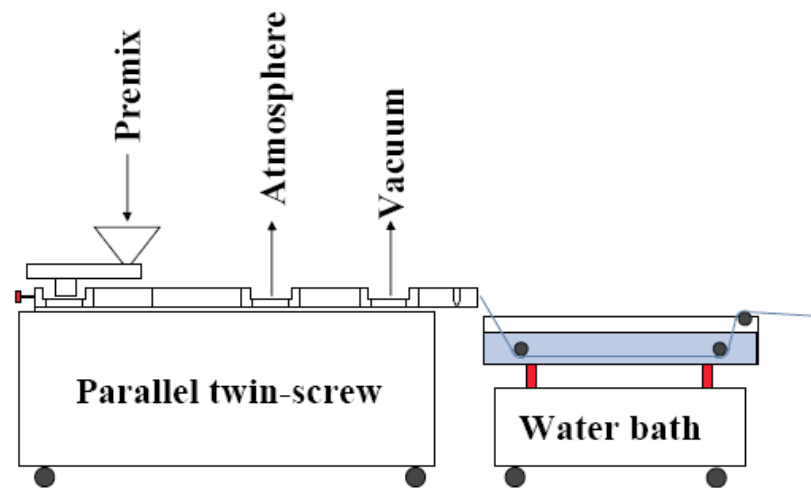
Οι εργασίες εκβολής που χρειάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία έλαβαν χώρα σε ένα δικόχλιο εκβολέα Haake (Rheomex PTW16p) της εταιρείας Thermo Fisher Scientific Inc. Ο εκβολέας αυτός χρησιμοποιεί δύο παράλληλα τοποθετημένους ομόροπους κοχλίες διαμέτρου 16 χιλιοστών έκαστος για τη διάτμηση και την ομογενοποίηση με ανάμειξη του υλικού ($L/D = 25$), ενώ η ικανότητά επεξεργασίας του ανέρχεται από 200 gr έως 5 kg υλικού ανά ώρα.



Σχήμα 3. 4. Δικόχλιος Εκβολέας Haake της Εταιρείας Thermo Fisher Scientific Inc

Η διαχείριση του συστήματος γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή μέσω λογισμικού της εταιρείας Haake, και δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης: (α) της θερμοκρασίας σε 6 συνολικά ζώνες της πορείας εκβολής του υλικού, (β) της ταχύτητας περιστροφής των κοχλιών και (γ) του ρυθμού τροφοδοσίας του υλικού.

Επιπλέον διαθέτει δυνατότητα σύνδεσης με αντλία κενού ώστε να δημιουργείται ατμόσφαιρα απουσίας οξυγόνου εντός του αγωγού, ενώ στην παρούσα διπλωματική εργασία συνδυάζεται και με τη χρήση υδατόλουτρου ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) για ελεγχόμενη ψύξη του εκβληθέντος προπολυμερούς. (Σχήμα 4.3)



Σχήμα 3.5. Τυπική Διάταξη συστήματος Εκβολής με ελεγχόμενη ψύξη σε υδατόλουτρο.

Στην περίπτωση του δικόχλιου εκβολέα Haake της Thermo Fisher Scientific Inc. του Ε.Τ.Π. ΕΜΠ κάποιες από τις ζώνες αυτές (Συμπίεσης και Ανάμειξης) είναι διπλές προς καλύτερη ομογενοποίηση του εκβληθέντος υλικού.

Για τον καθαρισμό του εκβολέα, πριν και μετά από κάθε εκβολή, χρησιμοποιήθηκε καθαρό πολυστυρένιο, το οποίο θεωρείται καθαρό υλικό, και πάντα στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του συστήματος.

3.3.4. Διάταξη Θρυμματισμού του Υλικού- Κοκκοποίηση

Μετά την εκβολή το υλικό κοκκοποιείται ώστε να καταστεί κατάλληλο για περαιτέρω επεξεργασία και χαρακτηρισμούς, με τη βοήθεια του σπαστήρα της εταιρείας Kayeness (σχήμα 4.4).



Σχήμα 3. 6. Σπαστήρας Kayeness.

3.3.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

3.3.5.1. Ιξωδομετρία διαλύματος

Η ιξωδομετρία διαλύματος εφαρμόζεται σε πολυμερή που διαλύονται πλήρως σε κατάλληλο διαλύτη, χωρίς να αντιδρούν μαζί του ή να αποπολυμερίζονται παρουσία του. Επιπλέον, σημαντική προϋπόθεση αποτελεί η δυνατότητα των πολυμερών να σχηματίζουν σταθερά διαλύματα σε θερμοκρασίες από 25°C έως 150 °C. Τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας δίνονται σε διάφορες εκφράσεις ιξώδους, η ονομασία των οποίων εξαρτάται από το σύστημα ορολογίας (πίνακας 3.4).

Μέγεθος	ISO(IUPAC)	BS5168
$\eta = \frac{\eta}{\rho}(cSt)$ <i>η : απόλυτο ιξώδες (cP)</i> <i>ρ : πυκνότητα (g/ml)</i>	Λόγος ιξώδους- πυκνότητας	Κινητικό ιξώδες
$\eta_{rel} = RV = \frac{\eta}{\eta_0}$	Λόγος ιξώδους (viscosity ratio)	Σχετικό ιξώδες (relative viscosity)
$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = RV - 1$	Σχετική αύξηση ιξώδους	Ειδικό ιξώδες (Specific viscosity)
$\eta_{red} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$ <i>C: συγκέντρωση διαλύματος (g/100ml διαλύτη)</i>	Αριθμός ιξώδους	Ανηγμένο ιξώδες (reduced viscosity)
$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{C}$ $= \frac{\ln RV}{C} \left(\frac{dl}{g}\right)$	Λογαριθμικός αριθμός ιξώδους	Εγγενές ιξώδες (inherent viscosity)
$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right) = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$	Οριακός αριθμός ιξώδους (limiting viscosity number)	Εσωτερικό ιξώδες (intrinsic viscosity)

Πίνακας 3.4: Ορισμοί μεγεθών ιξωδομετρίας διαλύματος και η ονοματολογία τους κατά ISO και BS5168

Το απόλυτο ιξώδες (η) σχετίζεται με το χρόνο εκροής του υγρού και με τις διαστάσεις του ιξωδομέτρου σύμφωνα με την εξίσωση του Poiseuille:

$$\eta = \frac{P\pi r^4 t}{8VI}$$

Όπου

t: ο χρόνος εκροής του υγρού

l: το μήκος του τριχοειδούς του ιξωδομέτρου

r: η ακτίνα του τριχοειδούς

V: ο όγκος του εκκρέοντος υγρού

P: η διαφορά πίεσης ανάμεσα στα δυο άκρα του τριχοειδούς.

Όταν η πίεση στα άκρα του σωλήνα ισούται με την υδροστατική πίεση, η οποία ασκείται από τη στήλη του υγρού, τότε η σχέση Poiseuille συμπεριλαμβάνει την πυκνότητα του υγρού (ρ) και την επιτάχυνση της βαρύτητας (g):

$$\eta = \frac{\rho g \pi r^4 f}{8VI}$$

Θέτοντας το κλάσμα $(\rho g \pi^4 t)/(8VI)$ ως σταθερά του ιξωδομέτρου (K), η παραπάνω εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$\eta = K_{\text{ιξωδομέτρου}} \cdot t \cdot P$$

Όπου

η : το απόλυτο ιξώδες (cP)

ρ : η πυκνότητα του υγρού (g/ml)

K : η σταθερά του ιξωδομέτρου

t : χρόνος εκροής (s)

Στην ιξωδομετρία πολυμερών, η προηγούμενη εξίσωση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό μεγεθών ιξώδους (**πίνακας 6**), τόσο του διαλύτη όσο και του διαλύματος του πολυμερούς, με χρήση των αντίστοιχων χρόνων εκροής.

Στην παρούσα εργασία, κατά την επεξεργασία των χρόνων εκροής των πολυαμιδικών διαλυμάτων, υπολογίζεται ο οριακός αριθμός ιξώδους, όπως περιγράφεται ακολούθως.

3.3.5.1.1. Εύρεση του οριακού αριθμού ιξώδους

Το ανηγμένο ιξώδες είναι ανάλογο της συγκέντρωσης, για μικρές συγκεντρώσεις. Έτσι προκύπτει ο οριακός αριθμός ιξώδους, που ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red})$$

Ένα άλλο είδος ιξώδους είναι ο λογαριθμικός αριθμός ιξώδους, που ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\eta_{inh} = [\ln(\eta/\eta_0)]/C = \ln(\eta_{rel})/C$$

Για τον προσδιορισμό του ιξώδους του πολυμερούς που μελετάται, απαιτείται η χάραξη των παρακάτω καμπύλων:

$$\eta_{sp} / C = f(C) \quad (1)$$

$$\ln(\eta_{rel}) / C = f(C) \quad (2)$$

Οι καμπύλες (1) και (2) είναι ευθείες και η τομή τους με τον άξονα των ιξωδών, προσδιορίζει το ιξώδες του πολυμερούς που μελετάται. Θεωρητικά οι ευθείες (1) και (2) συγκλίνουν προς το ίδιο σημείο, στην πραγματικότητα όμως τέμνουν τον άξονα σε δύο σημεία, οπότε λαμβάνεται ο μέσος όρος των δύο τιμών. Μετά την εύρεση της τιμής του ιξώδους για 3 - 5 συγκεντρώσεις του πολυμερούς, χαράσσονται καμπύλες (1) και (2) και φέρονται οι αντίστοιχες ευθείες με τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων. Η βασική απαίτηση για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής είναι ότι η τιμή του λαμβανόμενου σχετικού ιξώδους να βρίσκεται μεταξύ των τιμών 1,2 και 2,0.

Το μοριακό βάρος των δειγμάτων προκύπτει βάση του οριακού αριθμού ιξώδους από την εξίσωση των Tuzar - Kratchovil:

$$[\eta] = 5.26 \times 10^{-4} \times M_w^{0.745}$$

Βάσει της πρότυπης μεθόδου ASTM 446 [83], τα όργανα και ο απαραίτητος εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας είναι:

- Ιξωδόμετρο τριχοειδούς, τύπου *Cannon - Fenske (350)* (σχήμα 70), με σταθερά $K = 0,4650 \text{ mm}^2 \text{ s}^2$.
- Λουτρό ελεγχόμενης θερμοκρασίας (25°C).
- Χρονόμετρο με ικανότητα μέτρησης έως 10^{-2} s. Θερμαινόμενη μαγνητική συσκευή ανάδευσης.
- Αναλυτικό ζυγός με δυνατότητα ανάγνωσης έως 10^{-4} g.
- Ογκομετρικές και κωνικές φιάλες, ογκομετρικοί κύλινδροι.



Σχήμα 3.7.: Ιξωδόμετρο τριχοειδούς τύπου Cannon-Fenske(350)

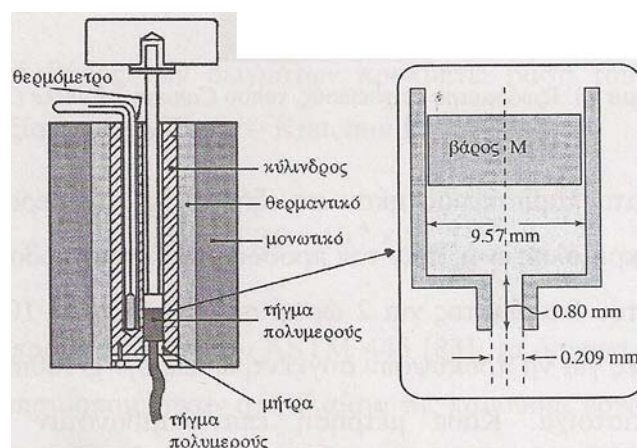
Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν ως εξής 0,5g πολυμερούς διαλύονταν σε 100ml διαλύτη m-κρεζόλης ενώ, πριν τον προσδιορισμό του ιξώδους, είχε προηγηθεί ισχυρή ανάδευση του διαλύματος για 2 ώρες, σε θερμοκρασία 100°C. Το διάλυμα αραιωνόταν 3 φορές για να προκύψουν συγκεντρώσει; 0,4 g/100ml, 0,3 g/100ml και 0,2 g/100ml αντίστοιχα. Κάθε μέτρηση επαναλαμβανόταν τρεις φορές και λαμβανόταν ο μέσος όρος με τυπικό σφάλμα του μέσου μικρότερο του 1 %. Για να εξεταστεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου, ολόκληρη η διαδικασία επαναλαμβάνεται για μία ακόμη φορά.

3.3.5.2 Μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος

Η μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος έχει προτυποποιηθεί βάσει της οδηγίας ASTM D1238-73. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού ροής τήγματος έγινε χρήση του ροόμετρου εκβολής, τα οποία συμπεριλαμβάνονται στην ευρύτερη κατηγορία των ροόμετρων τριχοειδούς. Το συγκεκριμένο ροόμετρο προσδιορίζει κυρίως το ρυθμό ροής για τα θερμοπλαστικά υλικά, μέσω μήτρας καθορισμένων διαστάσεων και σε

σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης [9,85]. Η τιμή του δείκτη ροής τήγματος αποτελεί ένα μέτρο για την ικανότητα ροής του υλικού και είναι αντιστρόφως ανάλογη με το ιξώδες του. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη ροή τήγματος των πολυμερών είναι: 1) Η θερμοκρασία, 2) Η πίεση και 3) Το μοριακό βάρος.

Το ροόμετρο εκβολής αποτελείται από ένα χαλύβδινο κύλινδρο εκβολής, ο οποίος καταλήγει στο διάφραγμα και θερμαίνεται από δύο κυλινδρικές ηλεκτρικές αντιστάσεις. Στην αρχή τοποθετείται μέσα στον κύλινδρο μια ποσότητα πολυμερούς και έπειτα προσαρμόζεται ένα έμβολο καθορισμένου βάρους.



Σχήμα 3.8: Η διάταξη μέτρησης του δείκτη ροής τήγματος (MFI)

Οι συνθήκες που εφαρμόζονται στις μετρήσεις, εξαρτώνται από το υλικό που χρησιμοποιείται και λαμβάνονται από βιβλιογραφικούς πίνακες.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 235°C, ενώ ο χρόνος τήξης ήταν 360s. Επίσης, τα βάρη που εφαρμόστηκαν ήταν 1 kg και 2,16 kg, ενώ το κάθε δείγμα ζύγιζε περίπου 5g. Με τον τρόπο αυτό, υπολογίστηκε το βάρος του υλικού που ρέει από τη συσκευή σε διάστημα 10 min (επομένως, η μονάδα μέτρησης είναι το g/10min). Για κάθε δείγμα λήφθηκαν 10 μετρήσεις και προσδιορίστηκε ο μέσος όρος, με το τυπικό σφάλμα του μέσου πάντα μικρότερο του 2%.

3.3.5.3 Περίθλαση ακτινών X (X-Ray Diffraction Analysis, XRD)

Η ανάλυση των δειγμάτων με περίθλαση ακτινών X (XRD) έχει ως σκοπό την εξέταση της δομής του υλικού και τη μελέτη του ποσοστού, στο οποίο αυτή επηρεάζεται από την παρουσία των προσθέτων.

Η φασματοσκοπία των ακτινών X περιγράφει την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη, που παρατηρείται ως φαινόμενο εκπομπής, απορρόφησης και περίθλασης των ακτινών X. Η τεχνική περίθλασης (X-Ray Diffraction Analysis) βασίζεται:

- ο στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων.
- ο Στον προσδιορισμό (μέσω της γωνίας θ) των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων, εφαρμόζοντας τον τύπο του Bragg (όπου $n = 1, 2, 3 \dots$ η τάξη περίθλασης): $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$

Το πάχος d των εσωτερικών διαστημάτων είναι χαρακτηριστικό για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό του γίνεται η αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων, οι οποίες συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση). Επίσης, μπορεί να γίνει και ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης, με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας στην επιλεγμένη γωνία θ . [88]

Χρησιμοποιώντας την τεχνική περίθλασης, γίνεται δυνατός ο χαρακτηρισμός των νανοσυνθέτων και αυτό οφείλεται στο ότι η τακτική πολυστρωματική δομή των ορυκτών αργίλου, αλλά και των νανοσυνθέτων, επιτρέπει τον προσδιορισμό του πάχους d του ενδιαμέσου στρώματος, το οποίο σχετίζεται με τη γωνία θ , όπου εμφανίζεται η κορυφή της διάθλασης, μέσω του τύπου του Bragg. Όσον αφορά την κορυφή περίθλασης του φυλλοπυριτικού, για τα εμφωλιασμένα νανοςύνθετα, αυτή μετατοπίζεται προς τις μικρότερες γωνίες, εξαιτίας της διείδυσης των πολυμερικών αλυσίδων στο ενδιάμεσο στρώμα, προκαλώντας αύξησή του. Τα αποφολιδωμένα νανοςύνθετα, εξαιτίας της πλήρους αταξίας στη δομή τους, δεν εμφανίζουν κορυφή περίθλασης. [71]

Για τη συγκεκριμένη εργασία, τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε περιθλασίμετρο (40kV, 30mA), με ακτινοβολία Cu (μήκους κύματος $\lambda = 0,154$ nm), ρυθμού 2 °C/min και σε εύρος $2-10^\circ$. Ο τύπος του οργάνου XRD που χρησιμοποιήθηκε είναι ο *5000 Diffractometer* της εταιρίας *Siemens*, με ακτινοβολία Cu και Ka.

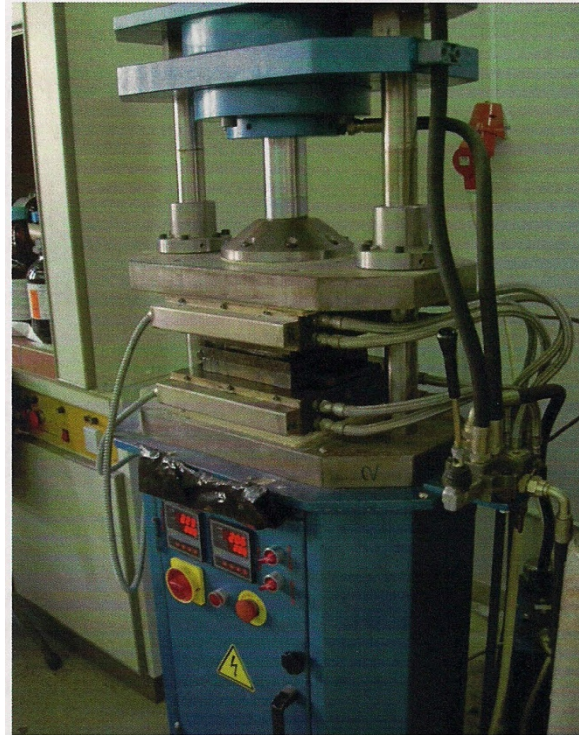
3.3.5.3.1 Μορφοποίηση με χρήση θερμοπρέσας

Τα δείγματα (πλάκες πάχους 1mm), που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση XRD, παρασκευάστηκαν με χρήση θερμοπρέσας (**σχήμα 72**) ακολουθώντας την εξής διαδικασία:

- a) 10g υλικού τοποθετούνταν σε ειδικό τετράγωνο καλούπι (μεταξύ φύλλων τεφλόν), αφού είχε ψεκαστεί με αντικολλητικό σπρέι σιλικόνης.
- b) Η θερμοκρασία των πλακών της θερμοπρέσας ρυθμιζόταν στους 250°C , δηλαδή σε θερμοκρασία υψηλότερη της θερμοκρασίας τήξης του PA6 ($T_m = 223^\circ\text{C}$).
- c) Το καλούπι τοποθετείτο στην πρέσα και εφαρμοζόταν πίεση στην άνω πλάκα, η οποία κατέβαινε και ασκούσε δύναμη στο πάνω μέρος του καλουπιού.
- d) Το σύστημα παρέμενε στη θερμοπρέσα για αρκετά λεπτά, μέχρι να λιώσουν οι κόκκοι του πολυμερούς. Μετά την τοποθέτηση του καλουπιού στην πρέσα, γενικά παρατηρείτο μείωση της θερμοκρασίας. Οπότε μόλις επανερχόταν η θερμοκρασία στους 250°C , διακοπτόταν η θέρμανση και εφαρμοζόταν σταθερή πίεση 300 psi για 30 sec.

Στη συνέχεια, ξεκινούσε ταχεία ψύξη με νερό. Τέλος, όταν η θερμοκρασία των πλακών έφτανε τους 30°C , η πρέσα άνοιγε και το καλούπι απομακρυνόταν.

Η πλάκα που προέκυπτε είχε πάχος 1mm και διαστάσεις 10×10 cm. Στη συνέχεια κοβόταν σε μικρότερα πλακίδια διαστάσεων 3×3 cm και για τα πειράματα επιλέγονταν τα πλακίδια που είχαν την πιο ομοιόμορφη επιφάνεια.



Σχήμα 3.9 : Εργαστηριακή θερμοπρέσα που χρησιμοποιήθηκε

3.3.5.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωση; (*Differential Scanning CaLorimetry, DSC*) είναι μία από τις βασικές πειραματικές τεχνικές, που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Επίσης επιτρέπει τον προσδιορισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους ενός πολυμερούς σε ένα δείγμα.

Η διάταξη DSC (σχήμα 73) «σαρώνει» μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τον τρόπο απόκρισης του πολυμερούς, καθώς θερμαίνεται. Δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμίνιου τοποθετούνται σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς. Το ένα καψίδιο περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο είναι κενό (καψίδιο αναφοράς). Μεταξύ των υποδοχέων υπάρχει ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (ο υπολογιστής), με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης, αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς.

Ο βασικός ρόλος του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού

θέρμανσης των δύο καψιδίων. Τα δύο καψίδια έχουν διαφορετική συμπεριφορά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους, επομένως το καψίδιο που περιέχει το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα, ώστε ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας να παραμείνει ίσος με τον αντίστοιχο ρυθμό του καψιδίου αναφοράς. [86]

Κατά την μέτρηση με το DSC, υπολογίζεται ακριβώς η αλλαγή στη ροή της θερμότητας, η οποία απαιτείται για να διατηρηθούν τα δύο καψίδια στην ίδια θερμοκρασία. Από το DSC προκύπτει ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας σε σχέση με την θερμοκρασία (σχήμα 74). Το διάγραμμα αυτό αναφέρεται στο θερμοκρασιακό εύρος που έχει οριστεί από τον χρήστη, εμφανίζοντας καμπύλες με απότομη κλίση, ανάλογα με την απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας από το δείγμα πολυμερούς που εξετάζεται.

Κατά την έναρξη της θέρμανσης των δύο υποδοχέων, στο διάγραμμα σχηματίζεται μια ευθεία γραμμή. Κατά την συνέχιση της θέρμανσης παρουσιάζεται μια απότομη αύξηση της ροής θερμότητας, η οποία οφείλεται στην αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Η αύξηση αυτή αντιστοιχεί στην θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης του πολυμερούς (T_g).

Όταν το δείγμα είναι κρυσταλλικά πολυμερές, η επιπλέον θέρμανση δίνει αρκετή ενέργεια στο πολυμερές να ανασυντάξει τη δομή του και από άμορφο να γίνει κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση όμως είναι εξώθερμο φαινόμενο, με αποτέλεσμα στο διάγραμμα να σχηματίζεται ένα ελάχιστο. Το σημείο του ελάχιστου αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς (T_c). Στην περίπτωση όμως που το πολυμερές δεν είναι κρυσταλλικό, τότε δεν παρατηρείται αυτό το ελάχιστο στο διάγραμμα.

Μετάπειτα, με την συνέχιση του θέρμανσης, παρατηρείται η τήξη του πολυμερούς. Τα κρυσταλλικά υλικά υφίστανται μία πρώτης τάξης μετάπτωση τήξης από την οργανωμένη στερεά κατάσταση στην ανοργάνωτη υγρή κατάσταση. Η τήξη είναι ενδόθερμο φαινόμενο, επομένως θα εμφανιστεί στο διάγραμμα ένα μέγιστο. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην κορυφή αυτή είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς (T_m). Το εμβαδόν που περικλείεται κάτω από την κορυφή αυτή, αποτελεί την λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς. [81, 87]

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, κάθε δείγμα (~ 10 mg) θερμαινόταν από τους 30 στους 250°C και παρέμενε σε αυτή τη θερμοκρασία για 3min, με σκοπό να διαγραφεί η προηγούμενη θερμική «ιστορία» του. Στη συνέχεια, το δείγμα

ψυχόταν στους 30°C με ρυθμό 10 °C/min και υπολογιζόταν η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_i) του δείγματος και η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c). Τέλος, η θερμοκρασία του δείγματος ανερχόταν στους 250°C και προσδιοριζόταν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g), το σημείο τήξης (T_m) και η θερμότητα τήξης (ΔH_m).

3.3.5.5 Δοκιμή εφελκυσμού

Με τη δοκιμή εφελκυσμού (*Tensile Test*) ελέγχεται η αντοχή των πολυμερικών υλικών σε εφελκυσμό και προσδιορίζονται οι μηχανικές τους ιδιότητες. Η μορφή και οι διαστάσεις των δοκιμίων των υλικών καθορίζονται από διάφορα πρότυπα (π.χ. ASTM D638, M-I, M-II, M-III) και οι δοκιμές πρέπει να εκτελούνται υπό καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και ταχύτητας επιβολής του φορτίου.

Σε μια διάταξη εφελκυσμού, τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δύο σφικτήρες, οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με επακριβώς ελεγχόμενη ταχύτητα, επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης στο δοκίμιο.

Κατά τη διάρκεια αυτών των δοκιμών, καταγράφεται το ασκούμενο φορτίο και η παραμόρφωση που προκαλεί στο υλικό. Η δοκιμή αυτή μας δίνει τα διαγράμματα τάσης (*stress*) - παραμόρφωση/επιμήκυνσης (*strain*). Το φορτίο διαιρείται με τη διατομή του δοκιμίου και δίνει την τάση (σ), ενώ η παραμόρφωση εκφράζεται ως ανηγμένη παραμόρφωση (ϵ), συναρτήσει της αρχικής γεωμετρίας του υλικού, με σκοπό να γίνουν άμεσα συγκρίσιμα τα υλικά διαφορετικού μεγέθους.

Τα πειράματα στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν σε μηχάνημα *Instron*, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μηχανή εφελκυσμού που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει τα εξής:

- Σταθερό τμήμα, που έχει ένα σφικτήρα.
- Κινητό τμήμα, που περιλαμβάνει ένα δεύτερο σφικτήρα.
- Οδηγό, ο μηχανισμός δηλαδή που μεταδίδει στο κινητό τμήμα μια ομοιόμορφη και ελεγχόμενη ταχύτητα, με την οποία τα ασκηθεί η δύναμη.
- Δείκτη φορτίου, όπου είναι ο μηχανισμός που δείχνει την ολική τάση. Η ακρίβειά του πρέπει να είναι μεγαλύτερη του $\pm 1 \%$.

- Δείκτη έκτασης.
- Συσκευή μέτρησης μικρομέτρων.

Η ταχύτητα απομάκρυνσης των κεφαλών ήταν 1 mm/min για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας και 50 mm/min για την επιμήκυνση στη θραύση (ISO 527) [89]. Για κάθε δείγμα γίνονται τουλάχιστον 5 μετρήσεις με 5 δείγματα. Το τυπικό σφάλμα του μέσου ήταν περίπου 1 % στην περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας και 5 - 35 % για την επιμήκυνση κατά τη θραύση.

3.3.5.5.1. Έγχυση

Τα δοκίμια των μηχανικών ιδιοτήτων παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της έγχυσης, οπότε θεωρείται σκόπιμη η σύντομη αναφορά στην διαδικασία αυτή.

Η έγχυση είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική μορφοποίησης θερμοπλαστικών σε ασυνεχείς, μεμονωμένες μορφές (*inyection moulding*). Κατ' αυτήν, ένα θερμοπλαστικό, με τη μορφή κόκκων ή σκόνης, εισάγεται μέσω της χοάνης τροφοδοσίας στον κύλινδρο, όπου θερμαίνεται και τήκεται. Το ρευστό θερμοπλαστικό εγχύεται με υψηλή πίεση, μέσω κατάλληλου ακροφυσίου, στη σχετικά ψυχρή κλειστή μήτρα μορφοποίησης, όπου ψύχεται και στερεοποιείται. Η μήτρα ανοίγει στη συνέχεια, το μορφοποιημένο αντικείμενο απομακρύνεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι η ευελιξία που διαθέτει για τη μορφοποίηση μιας μεγάλης γκάμας προϊόντων, η ευκολία με την οποία μπορεί να αυτοματοποιηθεί, η δυνατότητα μεγάλων ρυθμών παραγωγής και η μορφοποίηση αντικειμένων πολύπλοκων σχημάτων με ελάχιστα; ανοχές. Η βασικής ιδέα της μορφοποίησης με έγχυση μπορεί να προσαρμοστεί; για να χρησιμοποιηθεί και με θερμοσκληρυνόμενα υλικά.

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τύποι μηχανών μορφοποίησης με έγχυση:

- Εμβολοφόρες μιας βαθμίδας
- Δύο βαθμίδων εμβόλου - εμβόλου
- Δύο βαθμίδων κοχλία - εμβόλου
- Παλινδρομούντος κοχλία

Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος τύπος είναι ο τύπος παλινδρομούντος κοχλίας. Η αρχή της λειτουργίας της μηχανής είναι απλή: Ένας κοχλίας (σαν τους γνωστούς κοχλίες των εκβολέων) μέσα στο θερμαινόμενο κύλινδρο εκτελεί δύο ρόλους. Από την μια μεριά περιστρέφεται κατά τον συνήθη τρόπο για να μεταφέρει, να τήξει και να συμπίεσει το πολυμερές στον κύλινδρο. Από την άλλη μεριά μπορεί, όταν δεν περιστρέφεται, να κινείται προς τα εμπρός σαν έμβολο για την έγχυση του πολυμερούς στη μήτρα [81].

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, η παρασκευή των δειγμάτων εφελκυσμού, μετά την εκβολή και την κοκκοποίηση, έγινε με μηχανή έγχυσης *Arburg 320 S 800-150*. Οι θερμοκρασίες ρύθμισης της μηχανής, στις οποίες πραγματοποιήθηκε η έγχυση, ήταν:

-Z₁= 252 °C

-Z₂= 255 °C

-Z₃= 260 °C

-Z₄= 265 °C

Οι πιέσεις που εφαρμόστηκαν ήταν αντίστοιχα 50-80 bar και 350-500 bar. Οι χρόνοι ψύξης διαρκούσαν 13 με 20 sec και η ταχύτητα του οργάνου έγχυσης κυμαινόταν μεταξύ 40-45 cm³/s. Πρέπει να τονιστεί πως πριν από κάθε κύκλο έγχυσης, τα δείγματα ξηραίνονταν σε συνθήκες θερμοκρασίας 90°C και πίεσης μικρότερης του 1 mbar για 17 ώρες.

3.3.5.6 UL94 Vertical Burning Test

Η μέθοδος UL94 Vertical Burning Test αναπτύχθηκε από την Underwaters Laboratory Inc. και είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος, που εφαρμόζεται για τη μελέτη της καύσης πολυμερικών υλικών. Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο ASTM D3801-00 και εφαρμόζεται κυρίως σε πλαστικά υλικά που χρησιμοποιούνται

ως επιμέρους τμήματα σε διάφορες εφαρμογές. Τα συμπεράσματα που απορρέουν αποτελούν μια πρώτη ένδειξη της αποτελεσματικότητας του επιβραδυντή καύσης για το συγκεκριμένο υλικό, στο οποίο προστίθεται.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, τα πλαστικά υλικά κατατάσσονται ανάλογα με την απόκρισή τους στη θερμότητα και στη φλόγα κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Ωστόσο, η UL94 δεν είναι ικανή να καταγράψει τη συμπεριφορά των υλικών σε περίπτωση πυρκαγιάς κάτω από πραγματικές συνθήκες, όταν αυτά αποτελούν μέρος μιας κατασκευής.

Για τη δοκιμή χρησιμοποιείται ένα δείγμα (130 χ 13mm, πάχους 1.6mm), το οποίο στηρίζεται από το ένα άκρο σε κάθετη θέση. Το άλλο άκρο βρίσκεται σε απόσταση 300mm πάνω από βαμβάκι πάχους 6mm, που υπάρχει στη βάση του οργάνου. Έπειτα εφαρμόζεται φλόγα μεθανίου 50W και ύψους 20mm στη βάση του δείγματος για δύο διαστήματα 10 sec. Μεταξύ των δύο διαστημάτων παρεμβάλλεται ο χρόνος που απαιτείται για να σβήσει η φλόγα, μετά την πρώτη εφαρμογή της. Με αυτό τον τρόπο δοκιμάζονται δύο σειρές από πέντε δείγματα.

Σε κάθε δείγμα μετράται:

- Διάρκεια της φλόγας, μετά τον πρώτο και δεύτερο κύκλο καύσης.
- Η συνολική διάρκεια μέχρι να σβήσει η φλόγα μετά το δεύτερο κύκλο καύσης.
- Η ύπαρξη ή όχι ανάφλεξης του βαμβακιού, που τοποθετήθηκε κάτω από το δείγμα.
- Εάν το δείγμα κάηκε ολοκληρωτικά ή όχι.

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο συνολικός χρόνος καύσης αφορά το άθροισμα των δύο επιμέρους χρόνων καύσης. Επιπλέον, ανάλογα με τη συμπεριφορά του δείγματος κατά την καύση, αυτό κατατάσσεται στις ακόλουθες κατηγορίες (πίνακας 3.5) [90, 91]:

Περιγραφή	V-0	V-1	V-2
Χρόνος καύσης πρώτου ή δεύτερου κύκλου ανάφλεξης	≤10s	≤ 30s	≤ 30s
Συνολικός χρόνος καύσης	≤ 50s	≤ 250s	≤ 250s
Χρόνος καύσης & χρόνος λάμψης μετά τη δεύτερη ανάφλεξη	≤ 30s	≤ 60s	≤ 60s
Ανάφλεξη του βαμβακιού	OXI	OXI	NAI
Ολοκληρωτική καύση του δείγματος	OXI	OXI	OXI

Πίνακας 3.5: Παράμετροι κατάταξης δειγμάτων σύμφωνα με την μέθοδο UL94

Συνεπώς, για την εκτέλεση των δοκιμών, ο εξοπλισμός που απαιτήθηκε, περιλαμβάνει:

- Χώρο διεξαγωγής πειραμάτων: Κλειστός χώρος, ελάχιστου όγκου 0,5 m³, με ισοθερμικό γυάλινο παράθυρο και ειδικό άνοιγμα, ώστε να μπορούν να απομακρύνονται τα προϊόντα καύσης μετά το τέλος των πειραμάτων.
- Σημείο προσαρμογής του δείγματος.
- Παροχή αερίου, με κατάλληλο ρυθμιστή και μετρητή, όπου παρέχεται μεθάνιο ελάχιστης καθαρότητας 98%.
- Χρονόμετρο, με ακρίβεια 0,5 sec.
- Βαμβάκι απορροφητικό, 100% καθαρότητας.
- Ξηραντήρας, για να επιτυγχάνεται σταθερή θερμοκρασία 23°C ± 2 °c με υγρασία 20%.
- Θάλαμο ειδικών συνθηκών, που να διατηρεί τη θερμοκρασία στους 23°C ± 2 °c και την υγρασία στο 50% ± 5%.
- Φούρνο, που να παρέχει ανακυκλωμένο αέρα και να λειτουργεί σε θερμοκρασία 70°C ± 1°C.
- Μικρόμετρο, που να μετράει τουλάχιστον μέχρι τα 0,01 mm.

Προετοιμάστηκαν δύο σειρές των πέντε δειγμάτων με έγχυση, εφαρμόζοντας τη διαδικασία που περιγράφηκε αναλυτικά προηγουμένως. Τα πρώτα πέντε δείγματα παρέμειναν για 48 ώρες σε θάλαμο θερμοκρασίας περιβάλλοντος 23°C ± 2 °c και σχετικής υγρασίας 50% ± 5%. Έπειτα, αφού βγήκαν τα δείγματα, ακολούθησε η δοκιμή, η οποία πραγματοποιήθηκε εντός μιας ώρας. Παράλληλα, τα

δείγματα της δεύτερης σειράς μπήκαν στο φούρνο, όπου παρέμειναν για 168 ώρες στους 70°C ±1 °C. Στη συνέχεια ακολούθησε η παραμονή τους στον ξηραντήρα για 4 ώρες και μετά την έξοδό τους, δοκιμάστηκαν εντός 30min.

3.6.6.7 Συνοπτική παρουσίαση των συνθηκών πραγματοποίησης των μεθόδων χαρακτηρισμού

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3.6) παρουσιάζονται συνοπτικά οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν στην κάθε μέθοδο χαρακτηρισμού, όπως περιγράφηκε παραπάνω:

ΜΕΘΟΔΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ
Ιξωδομετρία	0,5g/100ml στους 25°C σε m-κρεζόλη (απόκλιση <1 %), $[\eta]=5,26 \times 10^{-4} M_w^{0.745}$
Δείκτης ροής τήγματος	235°C / 1kg και 2,16kg Χρόνος τήξης 360 sec (απόκλιση <2%)
Περίθλαση ακτινών X	Περίθλασίμετρο (40kV, 30πA) με Cu $\lambda = 0,154\text{nm}$, 2 °C/min σε εύρος 2-10
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	Θέρμανση 30-250 °C, 10 °C/min, Παραμονή 3min, Ψύξη 30°C, με 10 °C/min, Θέρμανση 30-250 °C, με 10°C/min
Δοκιμή εφελκυσμού	Θερμοκρασία περιβάλλοντος, ταχύτητα 50 mm/min
Δοκιμή καύσης UL94	Καύση για 10sec (σε δύο διαδοχικές φάσεις) με φλόγα μεθανίου 50W, ύψους 20mm

Πίνακας 3.6: Συνθήκες διεξαγωγής κάθε μεθόδου χαρακτηρισμού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

4.1 Εσωτερικό Ιξώδες

Η απόκτηση γνώσης για το μοριακό βάρος είναι αναγκαία για την κατανόηση της προέλευσης των φυσικών ιδιοτήτων των πολυμερών. Λόγω της απλότητάς τους, οι μετρήσεις εγγενούς ιξώδους εκτελέστηκαν προκειμένου να αξιολογηθεί το αποτέλεσμα που ασκεί η επεξεργασία των συνθηκών καθώς και η ενσωμάτωση πρόσθετων στο μοριακό βάρος των πολυμερών. Σε πλήρη αντιστοιχία με τις μελέτες του Lozano – Gonzales et al και του Russo et al, όπου εξετάζεται το αποτέλεσμα των πολλαπλών κύκλων εξώθησης στο MB του PA6, διαπιστώθηκε ότι το PA6, κατά την επεξεργασία του σε δικόχλιο εκβολέα υφίσταται αποσύνθεση που οδηγεί στην εξασθένηση του εσωτερικού ιξώδους (Πίνακας 4.1). Πιο συγκεκριμένα, η κατάτμηση της αλυσίδας λαμβάνει χώρα ως αποτέλεσμα των έντονων δυνάμεων διάτμησης και των αυξημένων θερμοκρασιών. Η απώλεια του IV γίνεται ακόμα μεγαλύτερη στην παρουσία γεμίματος αργίλου, που οφείλεται στα ίχνη ύδατος (που βρίσκονται μεταξύ των αδρανών υλικών αργίλου ή εντός του διαφράγματος) το οποίο υδρολύει τους δεσμούς πεπτιδίων υπό συνθήκες επεξεργασίας [6,7]. Περαιτέρω, τα κατιόντα αλκυλαμμωνίου διαπιστώνεται ότι αποσυντίθενται σε ανεβασμένες θερμοκρασίες ακολουθώντας την εξουδετέρωση Joffman για να παράγουν α-ολεφίνες, αμίνες και ενδιάμεσα, τα οποία είτε τα ίδια είτε τα πρωτόνια οξέος που καταλείπονται στην επιφάνεια των πυριτικών αλάτων, μπορούν να ενισχύσουν την κατάτμηση της αλυσίδας PA6 [2].

Επιστρέφοντας στην εισαγωγή πολυφωσφορικής μελαμίνης, οι μετρήσεις IV αποκάλυψαν ότι προκάλεσε ορισμένη μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Η προσθήκη πολυφωσφορικής μελαμίνης αναφέρεται ότι οδηγεί σε απότομη πτώση του ιξώδους του PA6, γεγονός που οφείλεται στην αποπολυμεροποίηση (πιθανώς αποσυντέθηκε βαθμιαία κατά την εξώθηση σε πολυφωσφορικό οξύ το οποίο επιτέθηκε στο πολυμερές, προκαλώντας διάτμηση της αλυσίδας).

<i>Δείγμα</i>	MW (kg/mol)	MFR (gr/10min) 1 kg/235 °C	MFR (gr/10min) 2.16 kg/235 °C	IV (dl/g)	FRR
PA6	33.3	15.1	33.0	1.230	2.185
0.5N/PA6	32.6	12.7	29.3	1.212	2.307
1N/PA6	31.8	12.0	27.8	1.189	2.317
5MP/PA6	25.9	31.1	67.5	1.021	2.170
4MP1N/PA6	25.5	24.3	53.8	1.010	2.214
5MP1N/PA6	24.9	24.9	55.0	0.992	2.209
6MP/PA6	26.4	32.3	69.9	1.047	2.164
6MP0.5N/PA6	26.1	28.3	61.9	1.025	2.187
6MP1N/PA6	25.6	25.3	55.8	1.031	2.206
20MP/PA6	26.8	27.7	60.1	1.098	2.167
20MP1N/PA6	26.1	20.7	45.8	1.054	2.213

Πίνακας 4.1. IV, MW και MFR δειγμάτων, παρασκευασμένων σε δικόχλιο εκβολέα στους 240-235-235-235-235-230 °C/200 rpm

4.2 Ρυθμός τήξης

Εφόσον τα πολυμερή αποτελούν αντικείμενο επεξεργασίας ως επί το πλείστον σε κατάσταση τήξης, οι ρεολογικές ιδιότητες θεωρούνται ζωτικής σημασίας για την απόκτηση θεμελιωδών πληροφοριών της δυνατότητας επεξεργασίας του υλικού. Ειδικότερα, ο καθορισμός του ιξώδους τήξης, όπως αντανακλάται από το MFR, προσφέρει έναν αποτελεσματικό τρόπο διεΐδυσης στην μοριακή δομή των πολυμερών. Οι τιμές του MFR απεικονίζονται στον πίνακα 4.1. Όπως αναμενόταν, η αποσύνθεση που υφίσταται το PA6 εντός του δικόχλιου εκβολέα αντανακλάται στο MFR, το οποίο σε γενικές γραμμές ακολουθεί την αντίθετη τάση του IV.

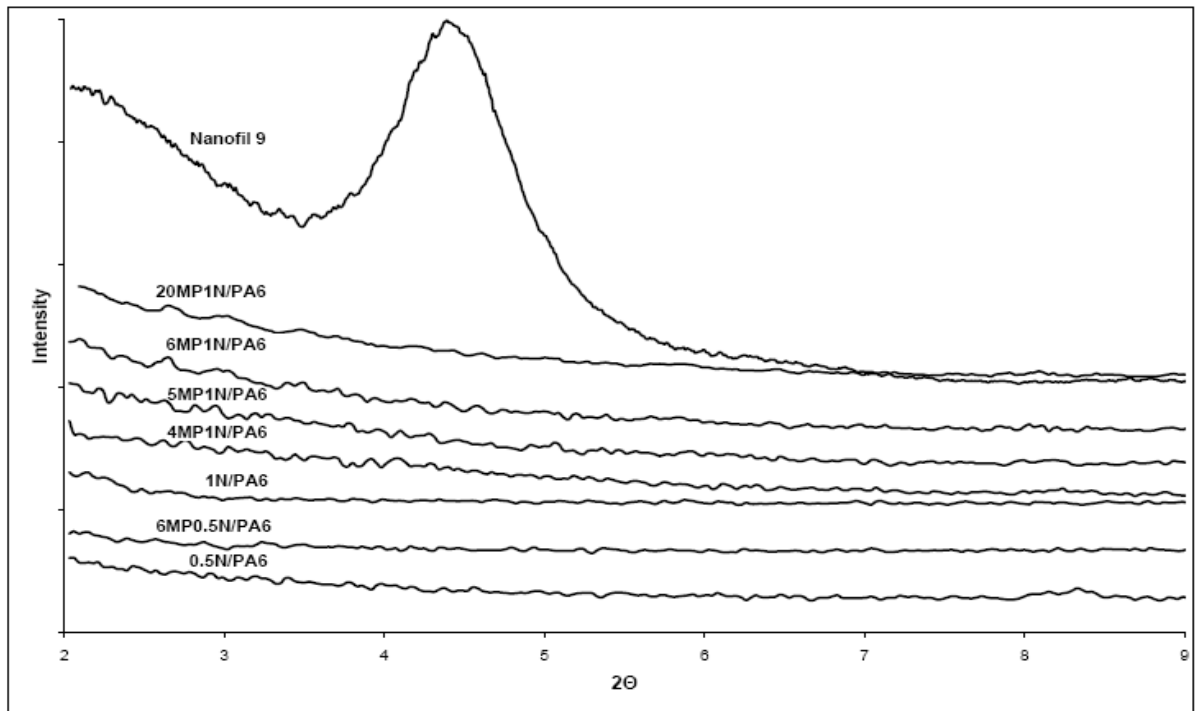
Από την άλλη πλευρά, το MFR των νανοστοιχείων αυξάνεται σταδιακά με το περιεχόμενο του γεμιστήρα, που οφείλεται στην ακαμψία του άργιλου και στην ανάπτυξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και των πυριτικών αλάτων, το οποίο εμποδίζει τη ροή της τήξης. Το FRR αυξάνεται επίσης προς μεγαλύτερες τιμές με την αύξηση της συγκέντρωσης του γεμίσματος αργίλου. Αυτό είναι το αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των στρωμάτων πυριτικών αλάτων προς την κατεύθυνση της ροής σε υψηλά ποσοστά διάτμησης (συμπεριφορά λέπτυνσης της διάτμησης).

Σε αντιστοιχία με τις μετρήσεις IV, η προσθήκη της πολυφωσφορικής μελαμίνης βρέθηκε να παράγει εσωτερικό ιξώδες τήξης, και επομένως υψηλότερο MFR. Αυτή η τάση έγινε επίσης εμφανής στην περίπτωση των νανοστοιχείων, όπου παρατηρήθηκε η μείωση του ιξώδους τήξης τους.

4.3 Δομή

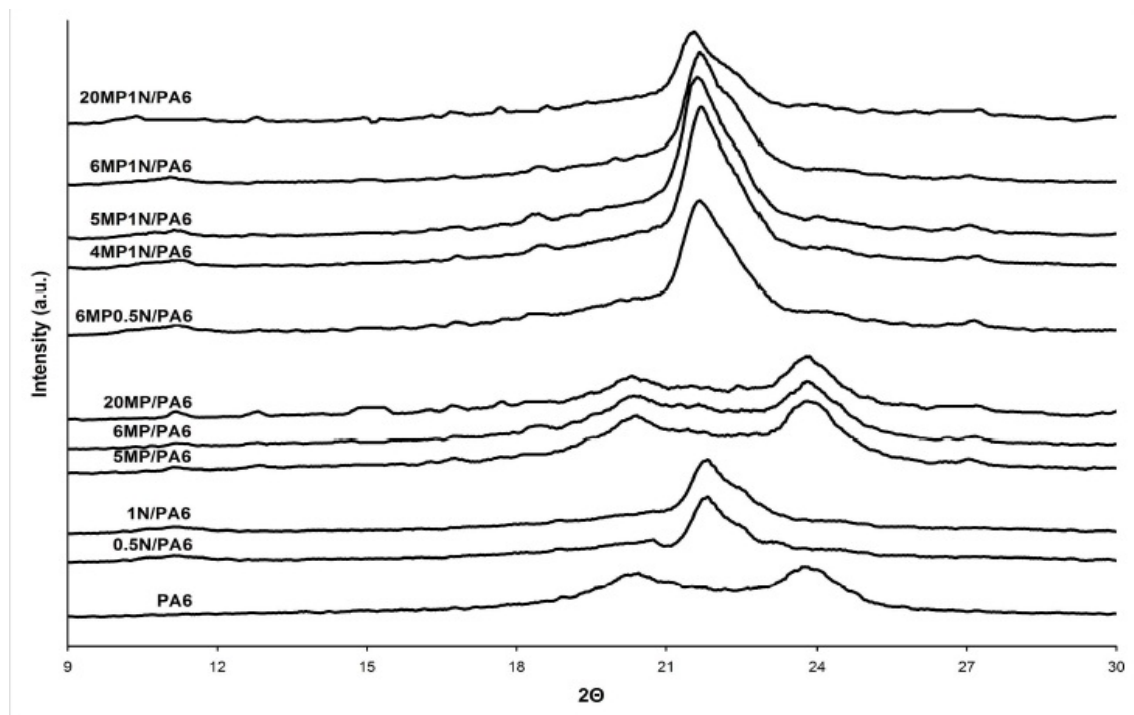
Επιτυγχάνοντας υψηλούς βαθμούς διασποράς αργίλου κατά την παραγωγή νανοστοιχείων αποτελεί βασικό στόχο καθώς ο τύπος των συνθέσεων ελέγχει τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Τα απολεπισμένα συστήματα παρέχουν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες, εφόσον η πλήρης διασπορά των μονών στρωμάτων βελτιώνει τον αριθμό των πλεονεκτούντων ενισχυτικών στοιχείων.

Για να διαπιστωθεί η δομή των προετοιμασμένων νανοστοιχείων, το πρίσμα του XRD τους συγκρίνεται με εκείνο του Nanofil® στο σχήμα 4.1. Οι καμπύλες ήταν σχεδόν αναπαρακτές σε τριπλότυπες διαδρομές. Το σχέδιο του οργανικού αργίλου δείχνει μία ευρεία κορυφή αντανάκλασης που αντιστοιχεί σε d -διάστημα ενός 2.23 nm, σύμφωνα με το νόμο του Bragg. Από την άλλη πλευρά, τα PLSN διαγράμματα είναι σχεδόν άχρωμα, στοιχείο που συντείνει σε εκτενές αποχωρισμό στρώματος και στο σχηματισμός μίας σχεδόν απολεπισμένης δομής, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη ακόμα και στην παρουσία επιβραδυντή καύσης.



Σχήμα 4.1. XRD διαγράμματα δειγμάτων που περιέχουν Nanofil 9 και παρασκευάστηκαν σε δικόγλιο εκβολέα στους 240-235-235-235-230 °C/200 rpm)

Ακολουθεί γράφημα με τα αποτελέσματα XRD όλων των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν.



4.4 Θερμικές μεταπτώσεις και κρυσταλλικότητα

Η κρυσταλλική μορφολογία του PA6 περιλαμβάνει δύο διαφορετικές μορφές, α και γ . Η μορφή α - κρυσταλλική συντίθεται από πλήρως εκτεταμένες επίπεδες κυματιστές αλυσίδες στις οποίες οι γειτονικές αντι-παράλληλες αλυσίδες συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου, ενώ η μορφή γ - κρυσταλλική αποτελείται από πτυχωτά φύλλα παράλληλων αλυσίδων που συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου. Η μορφή α -κρυσταλλικής είναι πιο σταθερή θερμοδυναμικά και επωφελείται από συνθήκες που ευνοούν την κινητικότητα της αλυσίδας, όπως η υψηλή θερμοκρασία αποκρυστάλλωσης ή ο χαμηλός ρυθμός ψύξης. Αντιθέτως, τα περιορισμένα περιβάλλοντα που παρέχονται από ταχεία ψύξη ή προσθήκη γεμιστήρων, διευκολύνουν το σχηματισμό της γ -φάσης.

Η επιρροή των πρόσθετων στην κρυσταλλική δομή του PA6 αξιολογήθηκε μέσω πειραμάτων DSC. Τα δεδομένα που συγκεντρώθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Πρώτα, μπορεί να ειπωθεί αναμφισβήτητα ότι η προκαλούμενη με την επεξεργασία αποσύνθεση διευκολύνει την αποκρυστάλλωση. Τα θερμικά χαρακτηριστικά του PA6ext είναι υψηλότερα σε σχέση με εκείνα της πρώτης ύλης. Ειδικότερα, τα ΔH_c και ΔH_m του είναι ανώτερα. Περαιτέρω στοιχεία υποστηρικτικά αυτής της δήλωσης παρέχονται επίσης από την αύξηση του ρυθμού αποκρυστάλλωσης, που ορίζεται ως η ενθαλπία της αποκρυστάλλωσης διαιρούμενη προς το χρόνο που απαιτείται από την έναρξη έως την ολοκλήρωση της αποκρυστάλλωσης. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα ευρήματα του Spina et al [11], σύμφωνα με τα οποία η διάτμηση της αλυσίδας, που λαμβάνει χώρα κατά την εξώθηση, φαίνεται να βελτιώνει τη συσκευασία της αλυσίδας, ενισχύοντας το μέγεθος του κρυσταλλίτη και συνεπώς ανεβάζοντας το T_m και το T_c σε υψηλότερες τιμές.

Από την άλλη πλευρά, ο περιορισμός της κίνησης των αλυσίδων που επιβάλλεται από τα πυριτικά άλατα εμποδίζει την τμηματική ανακατανομή κατά την αποκρυστάλλωση και περιορίζει το σχηματισμό τέλειων κρυστάλλων. Ως αποτέλεσμα T_m , T_c και ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται. Ακόμη και στην περίπτωση του PLSN, η απώλεια κρυσταλλικότητας είναι μεγαλύτερη όταν υπάρχει πολυφωσφορική μελαμίνη. Περαιτέρω, οι κορυφές DSC φαίνεται να είναι ευρύτερες (τα ΔT_c και ΔT_m

αυξάνονται) σηματοδοτώντας τη χαμηλότερη ομοιογένεια των σχηματισμένων κρυστάλλων. Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν ο Horrocks et al [12] ερευνώντας τις θερμικές μεταπτώσεις των δειγμάτων PA6 στα οποία προστέθηκε πολυφωσφορική αμμωνία. Ωστόσο, δεν προτάθηκε από τους συγγραφείς καμία πιθανή εξήγηση για τα ευρήματα αυτά. Σε κάθε περίπτωση, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η πολυφωσφορική μελαμίνη δημιουργεί ένα οριοθετημένο περιβάλλον υπό το οποίο η κινητικότητα των μακρομορίων και επομένως η ικανότητά τους να σχηματίσουν κρυστάλλους περιορίζεται.

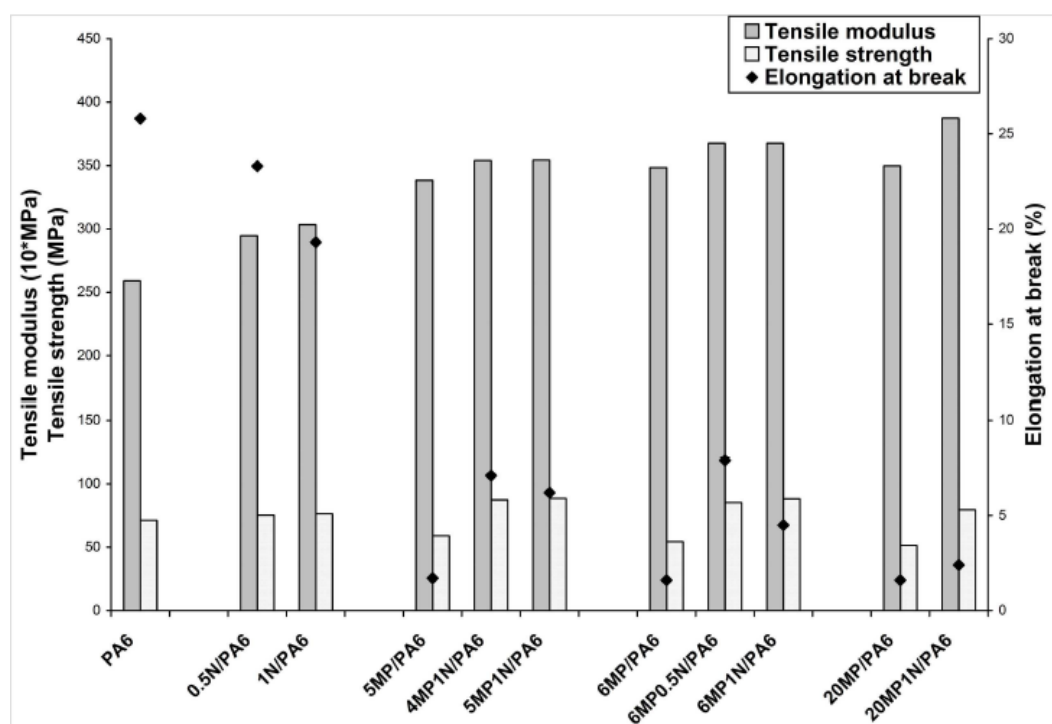
Δείγμα	T _C (°C)	ΔT _C (°C)	ΔH _C (J/g)	T _m (°C)	ΔT _m (°C)	ΔH _m (J/g)	Rate (J/g*s)	X _C (%)
PA6	162.8	25	59.4	220.4	30	61.2	0.396	31.3
0.5N/PA6	188.2	28	60.2	214.6	34	60.7	0.359	31.6
1N/PA6	187.6	30	58.0	214.2	38	59.1	0.322	30.5
5MP/PA6	189.6	30	57.4	218.9	35	58.9	0.319	30.2
4MP1N/PA6	187.3	35	55.2	212.6	40	55.8	0.263	29.3
5MP1N/PA6	187.1	35	54.9	212.1	40	54.4	0.261	29.2
6MP/PA6	189.0	30	55.8	218.2	35	57.2	0.310	29.4
6MP0.5N/PA6	188.1	32	54.2	213.5	38	56.4	0.282	28.7
6MP1N/PA6	188.1	32	54.3	213.9	38	56.8	0.283	28.7
20MP/PA6	188.8	30	51.5	218.0	35	52.6	0.286	27.1
20MP1N/PA6	186.9	35	50.7	212.1	40	51.9	0.241	26.9

Πίνακας 4.2. DSC αποτελέσματα δειγμάτων PA6 που παρασκευάστηκαν σε δικόγλιο εκβολέα στους 240-235-235-235-235-230 °C/200 rpm

4.5 Μηχανικές ιδιότητες

Οι μηχανικές ιδιότητες των παραχθέντων υλικών παρατίθεται στο Σχήμα 4.2. Αρχικά, φαίνεται ότι η μείωση του μοριακού βάρους, που παρατηρήθηκε στο PA6 εντός του extruder, επιδρά επιβλαβώς στο στοιχείο της ελαστικότητας και την ισχύ. Από την άλλη πλευρά, η ικανότητα του πολυμερούς προς επιμήκυνση βελτιώνεται, πιθανώς

λόγω του σχηματισμού μικρότερων αλυσίδων που μπορούν να προσανατολιστούν ευκολότερα προς την κατεύθυνση της εφαρμοζόμενης δύναμης. Στο PLSN, η δυνατή αλληλεπίδραση μεταξύ του καλουπιού και του γεμίματος αργίλου καθιστά τις αλυσίδες πολυμερών, ιδίως εκείνων που συνορεύουν με πυριτικά άλατα, ιδιαίτερα περιορισμένα μηχανικά, επιτρέποντας σε σημαντικό τμήμα της εφαρμοζόμενης δύναμης να μεταφερθεί σε πυριτικά άλατα υψηλότερης ελαστικότητας. Ο μηχανισμός αυτός εξηγεί την διευκόλυνση της εφελκυστικής ελαστικότητας που παρουσίασε το ενισχυμένο με άργιλο PA6 σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Περαιτέρω, μία μέτρια αύξηση της εφελκυστικής δύναμης παρατηρήθηκε συνδυαζόμενη με απώλεια του εύπλαστου χαρακτήρα, που πιθανώς προέρχεται από μικρο-κενά που σχηματίζονται κατά την αποτυχία, λόγω της αποσύνδεσης των μερών αργίλου από το καλούπι του πολυμερούς. Η ακαμψία των νανοστοιχείων, όπως αντανακλάται στην εφελκυστική ελαστικότητα, καθώς και το εύθραυστο, όπως καθρεφτίζεται με επιμήκυνση στο διάστημα, ενισχύεται περαιτέρω από την προσθήκη πολυφωσφορικής μελαμίνης. Αποτελεί ενδιαφέρουσα παρατήρηση ότι η δύναμη εφέλκυσης βελτιώνεται, επίσης, πιθανώς λόγω της καλύτερης διασποράς του αργίλου, η οποία επιτυγχάνεται με την παρουσία επιβραδυντικού καύσης.

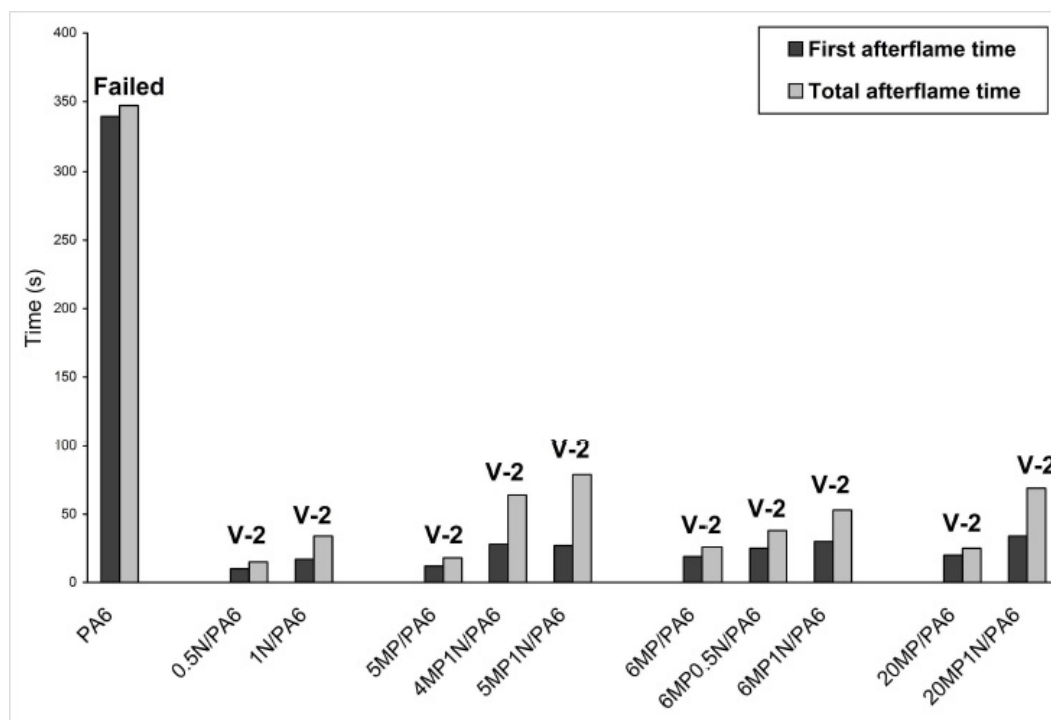


Σχήμα 4.2. Γράφημα μηχανικών ιδιοτήτων των δειγμάτων PA6 που παρασκευάστηκαν στους 240-235-235-235-235-230 °C/200 rpm

4.6 Ευφλεκτότητα

Πολυάριθμες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να εξεταστούν οι ιδιότητες ανάφλεξης των πολυμερών. Η δοκιμή κάθετης καύσης του UL-94 είναι μία από τις πιο σημαντικές. Στο σχήμα 4.3, απεικονίζονται ο πρώτος και ο συνολικός μετά-φλόγας χρόνος μετά από δύο αναφλέξεις μαζί με τη βαθμολόγηση του UL-94 για κάθε δείγμα. Με την πρώτη ματιά, μπορεί να ειπωθεί ότι συγκρινόμενο με την πρώτη ύλη, το PA6, εξωθούμενο στα 200 rpm με την απουσία αργίλου και επιβραδυντικού καύσης, παρουσιάζει μεγαλύτερη αντίσταση στην ανάφλεξη. Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται πιθανώς με το χαμηλότερο ιξώδες τήξης του τελευταίου. Η τάση του να ρέει είναι μεγαλύτερη, κάνοντας την απόδραση από την πηγή φωτιάς, κατά την ανάφλεξη, ευκολότερη. Ως αποτέλεσμα αποκτάται υλικό V-2. Ωστόσο, η βαθμολογία του UL-94 δεν βελτιώνεται με την εισαγωγή πρόσθετων (είτε σε συνδυασμό είτε χωριστά). Το τελευταίο έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των πειραμάτων.

Οι χημικές αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών, εξηγώντας την συνεργιστική ενέργεια στην επιβράδυνση της φλόγας, είναι μάλλον πολύπλοκες αλλά αρκετά όμοιες με εκείνες που προτάθηκαν από τον Tal et al στην περίπτωση του συστήματος πολυφωσφορικής αμμωνίας – αργίλου PA6. Ιδιαίτερα, φαίνεται ότι το πολυφωσφορικό οξύ, που παράγεται από την εξουδετέρωση της μελαμίνης από τον επιβραδυντή καύσης, θα μπορούσε να επιτεθεί στο PA6, σχηματίζοντας φωσφορικούς εστέρες, οι οποίοι θερμικά αποσυντέθηκαν σε είδη ακόρεστου άνθρακα-άνθρακα. Την ίδια στιγμή, η αμμωνία, που παράγεται από την αποσύνθεση της μελαμίνης και του PA6, εξατμίζεται σε αέρια που φύσηξαν το υπόλειμμα char. Η πολυφωσφορική μελαμίνη μπορεί επίσης να αντιδράσει με MMT προκειμένου να σχηματίσει μία δομή κεραμικού φωσφορικού αλουμινίου, ενώ η εξουδετέρωση Hoffman της επιφανειοδραστικής ουσίας αργίλου που καταλείπει όξινα τμήματα στην επιφάνεια των πυριτικών αλάτων καταλύει περαιτέρω τις διαδικασίες πυρόλυσης. Επιπρόσθετα, η αφαιρετική επανένωση των πυριτικών αλάτων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του καιόμενου υλικού, δημιουργεί μία φυσική ασπίδα επιπλέον του διογκούμενου προστατευτικού ορίου.



Σχήμα 4.3.. After-flame times and UL94 rating of twin-screw extruded (at 240-235-235-235-235-230 °C/200 rpm) PA6 samples.

4.7 Συμπεράσματα

Το PA6 έλιωσε με πολυφωσφορική μελαμίνη και ένα γέμισμα αργίλου σε διάφορες συγκεντρώσεις, ώστε να συντεθούν υλικά χαμηλής ευφλεκτότητας και ανώτερης φυσικής απόδοσης. Συνεπώς, μία εμπειριστατωμένη μελέτη σε βιομηχανικά σημαντικές ιδιότητες των δειγμάτων έλαβε χώρα με την εφαρμογή μεγάλης ποικιλίας μεθόδων. Οι δοκιμές XRD αποκάλυψαν γενικά ανάμεικτες παρένθετες-απολεπισμένες μορφολογίες με καλύτερη διασπορά των πυριτικών αλάτων στην παρουσία πολυφωσφορικής μελαμίνης. Οι μετρήσεις εσωτερικής τριβής απέδειξαν ότι κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των νανομερών έλαβε χώρα αποδόμηση πολυμερών, η οποία διευκολυνόταν όταν προστίθετο ο επιβραδυντής φλόγας. Τα αποτελέσματα DSC έδειξαν ότι τα τμήματα αργίλου δημιούργησαν ένα οριοθετημένο περιβάλλον για την κρυσταλλοποίηση του PA 6. Η πολυφωσφορική μελαμίνη μείωσε επίσης την κρυσταλλικότητα. Τα μηχανικά τέστ έδειξαν τόσο ότι τα πρόσθετα συντέλεσαν σε σημαντική βελτίωση της παραμέτρου της ελαστικότητας σε βάρος της ευπλαστότητας. Από την άλλη πλευρά, οι έρευνες για την ευφλεκτότητα των δειγμάτων κατέδειξαν ότι η πολυφωσφορική μελαμίνη και το γέμισμα πηλού δεν

ασκούν σημαντική θετική επίδραση. Τα υλικά V-2 αποκτήθηκαν ανεξάρτητα από την συγκέντρωση πρόσθετων.

4.8 Προτάσεις για το μέλλον

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας επιβεβαίωσαν, αυτό που είναι ήδη γνωστό στην ακαδημαϊκή κοινότητα αλλά και στη βιομηχανία των πλαστικών, ότι η χρήση μόνο οργανικά τροποποιημένης αργίλου δεν επαρκεί για την επιτυχία του πολυμερούς σε δοκιμές ευφλεκτότητας. Συνεπώς, η ενσωμάτωση επιβραδυντών καύσης σε νανοσύνθετα καθίσταται αναγκαία, ώστε να παραχθούν υλικά που να συνδυάζουν υψηλή πυρανθεκτικότητα αλλά και βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Φυσικά, τα αντιπυρρικά πρόσθετα που θα χρησιμοποιηθούν θα πρέπει να είναι φιλικά προς το περιβάλλον και κατά τη δράση τους να μην ανταγωνίζονται την άργιλο.

Ο επιβραδυντής καύσης που χρησιμοποιήθηκε, πληρούσε τις προαναφερθείσες απαιτήσεις. Μάλιστα, συντέλεσε σε συνεργασία με το φυλλοπυριτικό, στην παραγωγή υλικών που κατατάσσονται στην κατηγορία V-2, σύμφωνα με τη δοκιμή UL94. Ωστόσο, μεγαλύτερη ικανότητα αυτόσβεσης εμφανίζουν τα υλικά της V-0 κατηγορίας. Επομένως, επόμενο βήμα θα ήταν η μελέτη της επίδρασης υψηλότερης περιεκτικότητας του επιβραδυντή καύσης στην ευφλεκτότητα του νανοσυνθέτου πολυαμιδίου 6.

Επίσης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί άργιλος, η οποία θα περιλάμβανε οργανικό τροποποιητή, που να μην αποσυντίθενται στο θερμοκρασιακό εύρος επεξεργασίας του υλικού. Με αυτό τον τρόπο θα αποκλειόταν η υποβάθμιση του πολυμερούς. Επίσης, θα εξασφαλιζόταν καλύτερη διασπορά της αργίλου, καθώς θα μπορούσε να αποφευχθεί η αποικοδόμηση του οργανικού τροποποιητή, που καθιστά το φυλλοπυριτικό μη αναμίξιμο με την πολυμερική μήτρα.

Πέραν της δοκιμής UL94, σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη συμπεριφορά των υλικών κατά την καύση θα μπορούσαν να ληφθούν από την εφαρμογή κωνικής θερμιδομετρίας. Με αυτόν τον τρόπο θα ήταν δυνατός ο προσδιορισμός παραμέτρων, όπως ο ρυθμός αποδέσμευσης θερμότητας, η μέγιστη και η ολική αποδέσμευση θερμότητας, ο ρυθμός απώλειας μάζας, ο χρόνος ανάφλεξης, ρυθμός παραγωγής CO και η εκλυόμενη ποσότητα καπνού.

Τέλος, θα μπορούσε να εξεταστεί η αποτελεσματικότητα του συστήματος

φυλλοπυριτικού-επιβραδυντή καύσης, πέραν του PA6, σε κάποιο παρεμφερές πολυμερές. Για παράδειγμα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πολυμερική μήτρα το PA66 έναντι του PA6, καθώς το PA66 έχει μια έμφυτη τάση για τον σχηματισμό διασταυρώσεων, διαδικασία η οποία είναι βασική για τον σχηματισμό απανθρακωμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

11. T.D. Fomes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul. «*Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*», Polymer, 2001, Vol. 42, 9929-9940
12. T. D. Fomes, P. J. Yoon, D. R. Paul, «*Polymer Matrix degradation and color formation in melt processes Nylon 6/clay nanocomposites*», September 2003, 7545-7556
13. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, «*Thermal Analysis of Polymer*», 2005, 1-86
14. James Runt, Mantana Kanchanasopa, «*Crystallinity determination*», Vol. 9, 446-464
15. Xiaohui Liu, Qiuju Wu. «*Polyamide 6,6/Clay nanocomposites via melt intercalation*», Macromolecular materials and engineering, 2002, Yo]. 287, 180-186
16. N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Okada. «*Preparation and mechanical properties of polypropylene - clay hybrids using a maleic anhydride – modified polypropylene oligomer*», J. Appl. Polym Sci., 1998, Vol 67, 87-92
17. Zhong - Zhen Yu, Mingshu Yang, Qingxin Zhang, Chungui Zhao, Yiu-Wing Mai. «*Dispersion and distribution of organoclay modified montmorillonite in Nylon6/6matrix*», Journal of Polymer Science, 2003, 3945-3961
18. H. G. Jeon, H-T. Jung, S. D. Hudson, «*Morphology of polymer silicate nanocomposites. High density polyethylene and a nitrile*», Polym. Bull, 1998, Vol. 41, 107-113
19. A. Okada, A. Usuki. «*The chemistry of polymer-clay hybrids*», Material Science Engineering, 1995, Vol 3, 109-115
20. Giannelis EP, «*Polymer layered silicate nanocomposites*», Advanced Materials, 1996, Vol .8, 29-35
21. Varlot K, Reynaud E, Kloppfer MH, Vigier G, Varlet I, «*Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae*», Journal of Polymer Science B, 2001, Vol 39,

1360-1370

22. LeBaron PC, Wang Z, Pinnavaia TJ, «*Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*» Applied Clay Science, 1999, Vol 15, 11-29
23. G.A Skinner, Geoffrey Pritchard, «*Flame retardancy: the approaches available*», Polymer Science & Technology Series, 1998, Chapman & Hall, 260-349
24. Ottmar Schacker, «*Compounding with ammonium polyphosphate-based flame retardants*», Plastic Additives & Compounding April, 2002, 28-33
25. A. Richard Horrocks, «*Developments in flame retardants for heat and fire resistant textiles- the role of char formation and intumescence*», Elsevier Science Limited, 1996, 54, 143-154
26. S. v. Levchik, A. I. Balabanovich, G. F. Lenchik and L. Costa, «*Effect of Melamine & its Salts on Combustion & Thermal Decomposition of Polyamide 6*», John Wiley & Sons, Fire and Materials, 75-83
27. Shahab Jahlomi, Wouter Gabrielse, Ad Braam, «*Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study*», Elsevier Polymer, 25-37
28. Serge Bourbigot, Michel Le Bras, Francois Dabrowski, Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi, «*PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid as Char Forming Agent in Intumescent Formulations*», Fire and Materials, John Wiley & Sons, 2000, 24, 201-208
29. Edward D. Weil, «*Flame Retardancy*», Encyclopedia of Polymer Science & Technology, John Wiley & Sons, 21-54
30. «*Flame retardants for polyamides-new developments and processing concerns*», Plastics Additives & Compounding March/April, 2005, Elsevier, 22-25
31. «*Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers*», Plastics Additives & Compounding, October, 2002, Elsevier, 22-28

32. Edward D. Weil, Sergey Levchik, «*Current Practice & Recent Commercial Developments in flame retardancy of polyamides*», Journal of fire sciences, Vol. 22, May 2004, Sage Publications, 251-264
33. Rachel Cahill, «*Green Chemistry & the producer: flame retardants*», MRes in Clean Chemical Technology, 2004-2005, 1-91
34. <http://ulstandardsinfontet.ul.com>
35. Yuan Liu, Qi Wang, Guoxia Fei, Yinghong Chen, «*Preparation of Polyamide Resin-Encapsulated Melamine Cyanurate/Melamine Phosphate Composite Flame Retardants and the Fire-Resistance to Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6*», Journal of Applied Polymer Science, Wiley Periodicals, 2006, Vol. 102, 1773-1779
36. Rick D. Davis, Jeffery W. Gilman, David L. Vanderhart, «*Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier*», Polymer degradation and Stability, Elsevier, 2003, Vol. 79, 111-121
37. Meng Feng, Fangling Gong, Chungui Zhao, Guangming Chen, Shimin Zhang, Mingshu Yang, «*Effect of clay in the morphology of blends of poly(propylene) and polyamide 6/clay nanocomposites*», Polymer International, 2004, Vol 53, 1529-1537
38. Seong Woo Kim, Won Ho Jo, Moo Sung Lee, Moon Bae Ko, Jae Young Jho, «*Effect of shear on Melt exfoliation of Clay in Preparation of Nylon 6/Organoclay Nanocomposites*», Polymer Journal, 2002, Vol. 34, No.3, 103-111
39. A. Casu, G. Camino, M. De Giorgi, D. Flath, v. Morone, R. Zenoni, «*Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurated polyamide copolymer*», Polymer degradation and Stability, Elsevier, 1997, Vol 58, 297-302
40. Liang Shen, Qiangguo Du, Haitao Wang, Wei Zhong, Yuliang Yang, «*In situ polymerization and characterization of polyamide-6/ silica nanocomposites derived from water glass*», Polymer International, 2004, Vol. 53, 1153-1160

41. Xiaohui Liu, Qiuju Wu, Lars A. Berglund, Zongneng Qi, «*Investigation on Unusual Crystallization Behavior in Polyamide 6/ Montmorillonite Nanocomposites*», *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, Vol 287, 515-522
42. «*Irganox B1171: Antioxidant Blend for Processing and Long-Term Thermal Stabilization*», Ciba Specialty Chemicals, 2004.
43. «*Nylon resin : Zytel 7301 NCO10*», DuPont, 2005
44. www.plastics.dupont.com
45. Yuan Hu, Shaofeng Wang, Zhihua Ling, Yonglong Zhuang, Zuyao Chen, Weicheng Fan, «*Preparation and Combustion properties of Flame Retardant Nylon6/ Montmorillonite Nanocomposite*», *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, Vol. 288, 272-276
46. ASTM/D1238-73: *Flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer*
47. ASTM/D2857-70: *Standard Test Method of Dilute Solution Viscosity of polymers*
48. ASTM/D3801-00: *Standard Test Method for Measuring the Comparative Burning Characteristics of Solid Plastics in a Vertical Position.*
49. ANSI/ASTM/D638-76: *Standard Test Method for Tensile properties of plastics.*
50. R. J. Young, P. A. Lovell, «*Introduction to Polymers*», second edition, Chapman & Hall, 1991, 195-199
51. Α. Γ. Ανδρέουπουλος (Καθηγητής Ε.Μ.Π), «*Επεξεργασία Πολυμερών & Σχεδιασμός προϊόντων*», εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004
52. Π. Α. Ταραντίλη (λέκτορας; Ε.Μ.Π), Σημειώσεις του μαθήματος «*Τεχνική των Πολυμερών*», εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2005
53. Κ. Δ. Παπασπυρίδης, *Επιλογή Εργαστηριακών Ασκήσεων κατεύθυνσης*

Πολυμερών (θεωρία- πείραμα-κατ 'οίκον εργασία), Αθήνα, 1998

54. http://www.etpolymers.com/april_may06Itecllnology.htm
55. Κ. Παναγιώτου, «*Επιστήμη και Τεχνολογία πολυμερών*», 2η έκδοση, Θεσσαλονίκη, 2000
56. Francois Dabrowski, Serge Bourbigot, Rene Delobel, Michael Le Bras. «*Kinetic modeling of the thermal degradation of polyamide 6 (PA6) nanocomposites*», European Polymer Journal, 2000
57. J.Tudor, L. Willington, T. Sun. «*Polymer matrix degradation and color formation in melt processed Nylon 6/clay nanocomposites*», polymer science, 2001, 7545-7556
58. L. M. Liu, Z. N. Qi, X. G. Zhu. «*Studies on Nylon 6 clay nanocomposites by melt intercalation process*», Apl. Polymer Science, 1999, Vol. 73, 1133-1138
59. Zhong-Zhen Yu, Cheng Yan, Mingshu Yang and Yü- Wing Mai. «*Mechanical and dynamic mechanical properties of nylon 6,6/montmorillonite nanocomposites/ fabricated by melt compounding*», Polymer International, 2004, 15-18
60. Xiaohui Liu, Qiuju Wu. «*Polyamide 6,6/Clay Nanocomposites via Melt Intercalation*», Macromolecular Material and Engineering, 2002, 180-186
61. Michael Alexandre, Philippe Dubois. «*Polymer - layered silicate nanocomposites :preparation, properties and uses of a new class of materials*», MaterialsScienceand Engineering, 2000, 1-63
62. T.D. Fomes, P.J. Yoon, H. Keskkula, D.R. Paul «*Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*», Polymer, 2001, 9929-9940
63. Alexandre M, Dubois P, «*Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*», Materials Science and Engineering R, 2000, 1-63
64. Vaia RA, Wagner HD, «*Framework for Nanocomposites*», Materials Today, November, 2004, Vol. 7, 32-37

65. Alexander B.Morgan, «*Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems*», *Polymers for advanced technologies*, 206-217
66. Ginzburg vv, Singh C, Balazs AC, «*Theoretical phase diagrams of polymer/ clay composites: the role of grafted organic modifiers*», *Macromolecules*, 2000, Vol, 33, 1089-1099.
67. Osman MA. Mittal V, Lusti HR, «*The aspect ratio and gas permeation in polymer-layered silicate nanocomposites*», *Macromolecular Rapid Communication*, 2004, Vol. 25, 1145-1149
68. Balazs AC, Singh C, Zhulina E, Lyatskaya Y, «*Modeling the phase behavior of polymer/ clay nanocomposites*», *Accounts of Chemical Research*, 1999, 1607-1616
69. Lincoln DM, Vaia RA, Wang Z-G, Hsiao BS, «*Secondary structure and elevated temperature crystallite morphology of nylon 6/ layered silicate nanocomposites*», *Polymer*, 2001, Vol.42, 1621-1631
70. Vaia RA, Giannelis EP, «*Liquid crystal polymer nanocomposites: direct intercalation of thermotropic liquid crystalline polymers into layered silicates*», *Polymer*, 2001, Vol.42, 1281-1285
71. Fomes TD, Yoon PJ, Keskkula H, paul DR, «*Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*», *Polymer* 2001, 9929-9940
72. Cho JW, Paul DR, «*Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*», *Polymer* 2001, 1083-1094
73. Shelley JS, Mather PT, DeYries KL, «*Reinforcement and environmental degradation of nylon6/ clay nanocomposites*», *Polymer*, 2001, Vol 42, 5849-5858
74. Chin I-J, Thum-Albrecht T, Kim H-C, Russell TP, Wang J, «*On exfoliation of montmorillonite in epoxy*», *Polymer*, 2001, Vol. 42, 5947-5952

75. Miranda-Trevino JC ,Coles CA, «*Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on PH*», Applied Clay Science, 2003, Vol. 23, 133-139
76. Χαϊδω-Στεφανία Καραγιάννη (επικ. Καθ.), «*Φυσικοχημεία II Καταστάσεις της Υλης Συστήματα*», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2004
77. Σ. Α. Πολυμένης, «*Υπολογιστικές Ασκήσεις Φυσικοχημείας*», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2003
78. J. Kim, T.S. Creasy, «*Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite*», Polymer Testing 23, 2004, 629-636
79. T. Fomes, P. Yoon, D. Paul, «*Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites*», Polymer 44,2003, 7545-7556
80. S. Κίπι, W. Io, M. Lee, M. Ko, J. Jho, «*Effects of shear on melt exfoliation of clay in preparation of nylon 6/ Organoclay nanocomposites*», Polymer Journal 34, 2002, 103-111
81. S. Jahromi, W. Gabrielse, A. Braam, «*Effect of melamine polyphosphate on thermal degradation of polyamides: a combined X-ray diffraction and solid-state NMR study*», Polymer 44, 2003, 25-37
82. T. Fomes, P. Yoon, H. Heskkula, D. Paul, «*Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*», Polymer 42, 2001, 9929-9940
83. M. Feng, F. Gong, C. Zhao, G. Chen, S. Zhang, M. Yang, «*Effect of clay on themorphology of blends of poly(propylene) and polyamide 6/ clay nanocomposites*», Polymer International 53, 2004, 1529-1537
84. L. Shen, Q. Du, H. Wang, W. Zhong, Y. Yang, «*In situ polymerization and characterization of polyamide-6/silica nanocomposites derived from water glass*», Polymer International 53 , 2004, 1153-1160
85. S. Sinha Ray, M. Okamoto, «*Polymer - layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing*», Progress in Polymer Science 28, 2003, 1539-1641

86. A. Casu, G. Camino, M. De Giorgi, D. Flath, V. Morone, R. Zenoni, «*Fire-retardant mechanistic aspects of melamine cyanurate in polyamide copolymer*», *Polymer Degradation and Stability* 58, 1997, 297-302
87. X. Liu, Q. Wu, L. Berglund, Z. Qi, «*Investigation on unusual crystallization behavior in polyamide 6/ montmorillonite nanocomposites*», *Macromolecular Material Engineering* 287, 2002, 515-522
88. S. Tjong, S. Bao, «*Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polyamide 6/ montmorillonite nanocomposites*», *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 42, 2004, 2878-2891
89. Y. Chen, Q. Wang, W. Yan, H. Tang, «*Preparation of flame retardant polyamide 6 composite with melamine cyanurate nanoparticles in situ formed in extrusion processes*», *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 1-12
90. I Phang, T. Liu, A. Mohamed, K. Pramoda, L. Chen, L. Shen, S. Chow, C. He, X. Lu, X. Hu, «*Morphology, thermal and mechanical properties of nylon 12/ organoclay nanocomposites prepared by melt compounding*», *Polymer International* 54, 2005, 456-464
91. D. Shia, C. Hui, S. Bumside, E. Giannelis, «*An interface model for the prediction of Young modulus of layered silicate-elastomer nanocomposites*», *Polymer Composites* 19, 1998, 608-15
92. ISO Multipurpose Test Specimen, «*ISO 3167 & UL94 Flammability Test Specimen*»