



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**Πολυμερικά Πολυμίγματα Συμπολυμερών
Πολυστυρενίου: Παραγωγή, Χαρακτηρισμός και Μελέτη
Εφαρμογών τους.**

ΜΑΡΙΟΣ ΓΑΒΡΙΗΛ

Επίβλεψη: Π.Α. Ταραντίλη
Επικ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2013

Στην οικογένεια μου

Θερμές Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Επίκουρη Καθηγήτρια Κα Πετρούλα Α. Ταραντίλη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ και να διευρύνω τις γνώσεις μου στο τομέα των πολυμερών, για την ανάθεση, την επίβλεψη και την συνεχή καθοδήγηση της στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Ακόμα, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στην ΥΔ Μαριάννα Τριάντου, για την πολύτιμη βοήθεια της όσο αφορά το πειραματικό μέρος της εκπόνησης της εργασίας αυτής, καθώς και την συνεχή παρακολούθηση και καθοδήγηση της όλων αυτών των καιρών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Κο Δημήτρη Κορρέ, ΙΔΑΧ, Δρ. Σώζων Βασιλάκο και ΥΔ Θάνο Πορφύρη, για την καθοριστική βοήθεια τους στην διεξαγωγή των πειραμάτων αυτής της εργασίας, καθώς και σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ!

Από την παρούσα διπλωματική εργασία έχουν προκύψει οι ακόλουθες δημοσιεύσεις σε επιστημονικά συνέδρια:

Προφορική ανακοίνωση

1. M.I. Triantou, M. Gavriel, P. Sakellaris, P.A. Tarantili, “*The Effect of Compatibilization Method on the Morphology and Thermomechanical Properties of Polypropylene /Poly(acrylonitrilebutadiene-styrene) Blends Reinforced with Montmorillonite nanoparticles*”, SPE Eurotec, July 4-5 2013, Lyon, France.

Αναρτημένες ανακοινώσεις

2. Triantou M.I., Gavriel M., Tarantili P.A. “*Property improvement of styrene copolymers blends. A simulation of its recycling from engineering plastic waste materials*”, 4^ο Διεθνές Συνέδριο της ΕΕΔΣΑ “*Διαχείριση στερεών αποβλήτων σε κρίση: Νέες προκλήσεις και προοπτικές*”, 30/11-1/12 2012, ΕΜΠ, Αθήνα.
3. Μ. Τριάντου, Μ. Γαβριήλ, Π. Σακελλάρης, Π.Α. Ταραντίλη, “*Συνεργιστική δράση συμβατοποιητών με φυλλοπυριτικά μέσα ενίσχυσης, για την αναβάθμιση ιδιοτήτων σε μίγματα μηχανολογικών πολυμερών*”, 9^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής 23-25/5/2013, ΕΜΠ, Αθήνα.
Έχει βραβευτεί με έπαινο ως μια από τις καλύτερες αναρτημένες εργασίες του συνεδρίου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	III
Abstract	VII

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

1.1	Εισαγωγή	XII
1.2	Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου/στυρενίου (ABS)	2
1.3	Συμπολυμερή στυρενίου/ακρυλονιτριλίου (SAN).....	4
1.4	Πολυ (ανθρακικοί εστέρες) (PC)	6
1.5	Πολυπροπυλένιο (PP)	7
1.6	Μίγματα ABS/SAN	9
1.7	Μίγματα PC/SAN	10
1.8	Μίγματα ABS/PP.....	11
	Βιβλιογραφία 1 ^ο Κεφαλαίου:.....	14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΜΙΞΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ.....

2.1	Εισαγωγή	XXVIII
2.2	Μέθοδοι παρασκευής πολυμιγμάτων	XXIX
2.3	Εξοπλισμός Ανάμιξης.....	XXX
2.3.1	Συσκευές προανάμιξης	XXX
2.3.2	Ακίνητοι αναμεικτές.....	XXXI
2.3.3	Κυλινδρόμυλος ανάμιξης	XXXII
2.3.4	Εσωτερικοί εντατικοί αναμεικτήρες.....	XXXIII
2.3.5	Εκβολή.....	XXXIV
2.4	Είδη πολυμερικών μιγμάτων	24
2.4.1	Συμβατά πολυμερή	XXXVI
2.4.2	Μη συμβατά πολυμερή.....	XXXVII
2.5	Συμβατοποίηση μιγμάτων.....	XXXVIII
2.5.1	Συμβατοποιητές	XXXIX
2.6	Πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά.....	XXXIX
2.6.1	Δομή και χαρακτηριστικά αργίλων	XLII
2.6.2	Οργανική τροποποίηση αργίλων	XLIV
	Βιβλιογραφία 2 ^ο Κεφαλαίου.....	XLVI

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	XLVIII
3.1 Εισαγωγή	XLVIII
3.2 Πρώτες Ύλες.....	XLVIII
3.2.1 ABS (Ακρυλονιτρίλιο – Βουταδιένιο – Στυρένιο)	XLVIII
3.2.2 SAN (Στυρένιο – Ακρυλονιτρίλιο).....	XLIX
3.2.3 PC (Πολυανθρακικά).....	L
3.2.4 PP (Πολυπροπυλένιο).....	39
3.2.5 Cloisite 30B (Νανοσύνθετο)	39
3.2.6 ABS-g-MAH (Συμβατοποιητής)	40
3.3 Πειραματικές Διατάξεις.....	42
3.3.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής	LIV
3.3.2 Κοκκοποιητής.....	LVII
3.3.3 Μονάδα Έγχυσης.....	LVIII
3.3.4 Υδραυλική θερμοπρέσσα	52
3.3.5 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD).....	LXIV
3.3.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	54
3.3.7 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	56
3.3.8 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI)	LXVIII
3.3.9 Δοκιμή σε Εφελκυσμό.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝLXXIV

4.1 Πολυμίγματα ABS/SAN.....	LXXIV
4.1.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής	LXXIV
4.1.2 Δείκτης Ροής Τήγματος	LXXXI
4.1.3 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X.....	LXXXII
4.1.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	LXXXIII
4.1.5 Θερμοσταθμική Ανάλυση	LXXXV
4.1.6 Δοκιμές Εφελκυσμού	LXXXIX
4.2 Πολυμίγματα PC/SAN.....	XCII
4.2.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής	XCII
4.2.2 Δείκτης Ροής Τήγματος	C
4.2.3 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X.....	CII
4.2.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	CIV
4.2.5 Θερμοσταθμική Ανάλυση	CVII
4.2.6 Δοκιμές Εφελκυσμού	CXIII
4.3 Πολυμίγματα ABS/PP	CXVI
4.3.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής	CXVI
4.3.2 Δείκτης Ροής Τήγματος	CXXI
4.3.3 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X.....	CXXII
4.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	CXXIV
4.3.5 Θερμοσταθμική Ανάλυση	CXXVIII
4.3.6 Δοκιμές Εφελκυσμού	CXXXIII

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Διάφορα πολυμίγματα.....	CXLII
5.1.1 Δείκτης ροής τήγματος	CXLII
5.1.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση	CXLIV
5.1.3 Δοκιμές Εφελκυσμού	CXLIX
Βιβλιογραφία 5 ^ο Κεφαλαίου.....	CLIII

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε μελέτη της παραγωγής πολυμιγμάτων συμπολυμερών πολυστυρενίου και αναβάθμιση των ιδιοτήτων τους με καθιερωμένες τεχνικές συμβατοποίησης καθώς και με πιο καινοτομικές μεθόδους μέσω της ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων ορυκτής αργίλου. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της δομής, των ρεολογικών και θερμομηχανικών ιδιοτήτων των υβριδικών αυτών συστημάτων και η μελέτη εφαρμογών τους.

Τα πολυμερή που μελετήθηκαν χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (HHE), με την προοπτική ανάπτυξης τεχνογνωσίας για τη μηχανική ανακύκλωση των απορριμμάτων τους. Συγκεκριμένα, εξετάστηκαν τα συστήματα: Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS) με Στυρένιο-Ακρυλονιτρίλιο (SAN), Πολυανθρακικά (PC) με Στυρένιο-Ακρυλονιτρίλιο (SAN) και Πολυπροπυλένιο (PP) με Ακρυλονιτρίλιο-Βουταδιένιο-Στυρένιο (ABS).

Για την παρασκευή των προαναφερθέντων υβριδικών συστημάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του δικόχλιου εκβολέα, ενώ για τη μορφοποίησή τους η μονάδα έγχυσης και η υδραυλική θερμόπρεσσα. Για το χαρακτηρισμό των μιγμάτων που ελήφθησαν χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων X (XRD), της ανάλυσης με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και της θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA). Επίσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού και μετρήσεις του δείκτη ροής τήγματος (MFI).

Το μέσο ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία ήταν εμπορική οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος με την ονομασία Cloisite 30B, που είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης που έχει υποστεί οργανική τροποποίηση. Ο συμβατοποιητής που εξετάστηκε ήταν ABS εμβολιασμένο με μαλεϊκό ανυδρίτη (ABS-g-MAH) με την εμπορική ονομασία GPM400AB.

Από τα αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος για τα συστήματα των μιγμάτων ABS/SAN, διαπιστώθηκε ότι οι τιμές του μειώνονται όσο αυξάνεται η αναλογία σε SAN με βάση τον κανόνα των μιγμάτων. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου μειώνει ακόμη περισσότερο την τιμή του δείκτη, λόγω της παρεμπόδισης στη ροή που επιφέρουν τα πλακίδια του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Για τα εξεταζόμενα συστήματα PC/SAN παρατηρήθηκε πως η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου αυξάνει την τιμή μόνο στις αναλογίες 70/30 και 50/50 w/w. Η προσθήκη από την άλλη του συμβατοποιητή προκαλεί σημαντική μείωση στις τιμές του δείκτη, ενώ η προσθήκη επιπλέον ορυκτής αργίλου στα συμβατοποιημένα μίγματα δεν επιφέρει διαφοροποίηση στη ρεολογική συμπεριφορά των αντιστοιχών νανοσυνθέτων. Όσον αφορά τα συστήματα ABS/PP, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PP αυξάνεται και η τιμή του δείκτη ροής τήγματος, το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των νανοσυνθέτων των μιγμάτων ABS/PP με ελαφρώς μειωμένη τιμή σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά μίγματα. Η προσθήκη του συμβατοποιητή ABS-g-MAH επιφέρει μικρή μείωση στις τιμές του δείκτη ροής τήγματος, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη συμβατοποιημένα

μίγματα. Η ταυτόχρονη ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του δείκτη ροής τήγματος για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

Τα αποτελέσματα από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X (XRD), έδειξαν πως όλα τα νανοσύνθετα των πολυμιγμάτων που παρασκευάστηκαν είχαν μικτές εμφωλιασμένες/αποφωλιδομένες δομές.

Κατά την ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) διαπιστώθηκε πως για το μίγμα ABS/SAN η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του SAN στο ABS έχει μικρότερη τιμή από αυτή του καθαρού SAN, λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση και της ελαστομερικής φάσης του πολυβουταδιενίου του ABS. Για τα μίγματα PC/SAN οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του SAN μετατοπίζονται προς υψηλότερες θερμοκρασίες στα μίγματα PC/SAN, σε σχέση με το καθαρό SAN, ενώ αυτές της φάσης του PC προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το καθαρό PC. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι για τον καθαρό συμβατοποιητή ABS-g-MAH παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη σε σύγκριση με το ABS, συμπεριφορά που συνδέεται με την αυξημένη πολικότητα των αλυσίδων του τροποποιημένου αυτού πολυμερούς που οδηγεί σε αυξημένη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή ABS-g-MAH στα μίγματα PC/SAN επιφέρει μικρή πτώση στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά μίγματά τους. Η προσθήκη συμβατοποιητή στα μίγματα ABS/PP επιφέρει μέχρι και 2°C αύξηση στη θερμοκρασία κρυστάλλωσής τους σε σχέση αυτή του συστήματος ABS-g-MAH/PP. Η τροποποίηση των παραπάνω μιγμάτων με ορυκτή άργιλο ή συμβατοποιητή καθώς και το συνδυασμό τους οδηγεί σε μείωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης και τήξης και κατά συνέπεια της κρυσταλλικότητας, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη τροποποιημένα συστήματα.

Η θερμοσταθμική ανάλυση έδειξε ότι, η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα των πολυμιγμάτων. Η ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας γίνεται αισθητή στα μίγματα, σε σύγκριση με τα καθαρά πολυμερή, γεγονός που συνδυάζεται με ενδεχόμενη συμβατοποιητική δράση του φυλλοπυριτικού μέσου στη διεπιφάνεια των πολυμερικών μιγμάτων. Ακόμη, η σημαντική αύξηση του υπολείμματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων συνδέεται με τη μεταβολή στον μηχανισμό θερμικής αποδόμησης που επέρχεται με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου στη μάζα της πολυμερικής μήτρας και με διαδικασίες προστασίας των πολυμερικών αλυσίδων που εμφωλιάζουν στα αργιλικά πλακίδια. Επίσης μεταβάλλεται ο ρυθμός διάχυσης των αερίων της καύσης αλλά και ο ρυθμός διάχυσης της εκλυόμενης από την καύση θερμότητας.

Για το σύστημα PC/SAN παρατηρούνται δύο κορυφές θερμικής αποδόμησης στα φάσματα του ρυθμού αποδόμησης σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, που αντιστοιχούν στη φάση του SAN (περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών) και στη φάση του PC (περιοχή υψηλότερων θερμοκρασιών). Η ενσωμάτωση συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου φαίνεται να ενισχύει τις θερμοκρασίες έναρξης και μέγιστου ρυθμού θερμικής αποδόμησης κυρίως της φάσης του SAN. Δύο κορυφές λαμβάνονται και από τα

μίγματα ABS/PP, που αντιστοιχούν στη φάση του ABS (περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών) και στη φάση του PP (περιοχή υψηλότερων θερμοκρασιών). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υβριδικά συστήματα της αναλογίας ABS/PP 30/70 w/w που δίνουν τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες T_{peak} ακόμη και από το καθαρό PP, γεγονός που πιθανά συνδέεται με την παρουσία β-μορφής κρυσταλλωμένου PP η οποία παρουσιάζει αυξημένη θερμική σταθερότητα.

Από τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό συμπεραίνεται ότι στο σύστημα PC/SAN, η χρήση ορυκτής αργίλου και συμβατοποιητή δεν βελτιώνει καθόλου την αντοχή σε εφελκυσμό αλλά σε κάποιες περιπτώσεις την μειώνουν σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη τροποποιημένα μίγματα. Μια μικρή βελτίωση της αντοχής με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου εμφανίζει το σύστημα ABS/SAN. Επίσης η αντοχή σε εφελκυσμό για τα υβριδικά συστήματα ABS/PP δεν φαίνεται να βελτιώνεται με την χρήση των εξεταζομένων μέσων τροποποίησης. Τελικά τα δύο αυτά μέσα τροποποίησης δεν επιφέρουν βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό για τα εξεταζόμενα στην εργασία αυτή πολυμίγματα μηχανολογικών πολυμερών.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το μέτρο ελαστικότητας το οποίο φαίνεται να βελτιώνεται αισθητά με την ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου για όλα τα εξεταζόμενα μίγματα. Η χρήση του συγκεκριμένου συμβατοποιητή δεν φαίνεται να αναβαθμίζει το μέτρο ελαστικότητας, αφού για το σύστημα PC/SAN κυμαίνεται κοντά στη τιμή του μέτρου ελαστικότητας του καθαρού μίγματος, ενώ μόνο στο ABS/PP αυξάνει την τιμή του μέτρου ελαστικότητας για μίγματα με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 50% σε PP. Εν τούτοις, η ταυτόχρονη χρήση μέσου ενίσχυσης και συμβατοποιητή βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας μόνο για το σύστημα ABS/PP με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 50% σε PP. Άρα τελικά, για την βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας των εξεταζομένων πολυμιγμάτων ενδείκνυται κυρίως η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου.

Όσον αφορά την επιμήκυνση στο σημείο θραύσης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό, για τα μίγματα ABS/SAN η χρήση της ορυκτής αργίλου δημιουργεί τάση μείωσης των τιμών της. Για το σύστημα PC/SAN η επιμήκυνση στη θραύση φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά στις περιπτώσεις που γίνεται προσθήκη συμβατοποιητή αλλά και όταν γίνεται ταυτόχρονη χρήση των δύο μέσων τροποποίησης. Για τα μίγματα του ABS/PP η χρήση των μέσων τροποποίησης μειώνει την τιμή της επιμήκυνσης, ιδιαίτερα όταν γίνεται συνδυασμός τους.

Συνοψίζοντας, από την εργασία αυτή συμπεραίνεται ότι η προσθήκη των μέσων ενίσχυσης οδηγούν σε πολυμίγματα με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες με μεγάλο εύρος εφαρμογών. Πολυμερικά πολυμίγματα με βάση συμπολυμερή του στυρενίου (ABS, SAN) σε συνδυασμό με άλλα μηχανολογικά πολυμερή (PC) ή πολυμερή ευρείας κατανάλωσης (PP), παρουσιάζουν καλή επεξεργασιμότητα με τις τεχνικές της εκβολής και της έγχυσης και οδηγούν σε προϊόντα με ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και μηχανικές ιδιότητες. Η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει δυσκολία στην εκβολή των μιγμάτων με υψηλό περιεχόμενο σε SAN. Η προσθήκη νανοσωματιδίων ορυκτής αργίλου βελτιώνει τη θερμική τους σταθερότητα σε αδρανές περιβάλλον αζώτου, αναπτύσσοντας μηχανισμούς προστασίας στη θερμική αποδόμηση γεγονός που

οδηγεί σε αυξημένο υπόλειμμα καύσης των αντίστοιχων νανοσυνθέτων. Επίσης βελτιώνει σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας των εξεταζομένων μιγμάτων κατά τη δοκιμή τους σε εφελκυσμό. Η χρήση συμβατοποιητή ABS-g-MAH δεν επιφέρει ουσιαστική αναβάθμιση στα εξεταζόμενα μίγματα PC/SAN και ABS/PP και δεν παρατηρήθηκε, στις περισσότερες περιπτώσεις, συνεργιστική δράση με τα νανοσωματίδια ορυκτής αργίλου. Τα προαναφερθέντα πολυμίγματα, τα οποία μπορεί να προέρχονται από απορρίμματα ΗΗΕ, και ιδιαίτερα τα νανοςύνθετά τους με ορυκτή άργιλο μπορούν να αξιοποιηθούν ξανά στην παραγωγή με έγχυση προϊόντων για ανάλογες εφαρμογές καθώς και στον κατασκευαστικό τομέα με δεδομένο το συνδυασμό ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων και θερμικής σταθερότητας.

Λέξεις κλειδιά: ABS, SAN, PC, PP, ορυκτή άργιλος, ABS-g-MAH, συμβατότητα, νανοςύνθετα, μηχανικές ιδιότητες.

Abstract

The aim of this diploma thesis is the production and the upgrading of engineering thermoplastics polyblends, the characterization of structure, rheological and thermomechanical properties of these systems and to examine their potential applications.

These polymers are used in electrical and electronic equipment (EEE) applications. Specifically, the following systems were studied: Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) and Styrene-Acrylonitrile (SAN), Polycarbonate (PC) and Styrene-Acrylonitrile (SAN) and Polypropylene (PP) with Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS).

For the preparation of the above mentioned hybrid systems melt mixing in a twin screw extruder was applied and specimens for characterization were prepared by injection moulding and a heated plates hydraulic press. The prepared polyblends were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), tensile test and melt flow index (MFI) measurements.

The nanoparticle reinforcement used in this work was a commercial organically modified organoclay under the trade name Cloisite 30B, which is a natural montmorillonite that has been subjected to organic modification. The examined compatibilizer was based on ABS matrix grafted with maleic anhydride (ABS-g-MAH), under the tradename GPM400AB.

Taking into consideration the results derived from this work, we concluded that the suggested modification of the examined polyblends lead to improved mechanical performance for a wide range of applications. Polymeric polyblends based on styrenic copolymers (ABS, SAN) in combination with other engineering (PC) or commodity plastics (PP), exhibit good processability during extrusion and injection moulding leading to products with good mechanical performance and enhanced thermal stability. However the incorporation of clay nanoparticles presented difficulties during extrusion of mixtures with high SAN content. The addition of organoclay nanoparticles improves the thermal stability during TGA in inert atmosphere of the respective polyblend nanocomposites, developing a protective mechanism to thermal degradation which leads to increased residue after degradation process. A significant improvement in tensile modulus of elasticity of the examined polyblend nanocomposites was also observed. The use of ABS-g-MAH compatibilizer does not have any obvious positive effect on the properties of the examined mixtures (PC/SAN and ABS/PP) and no synergistic effect with organoclay nanoparticles was noticed.

Keywords: ABS, SAN, PC, PP, Cloisite 30B, ABS-g-MAH, compatibility, nanocomposites, mechanical properties.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ

1.1 Εισαγωγή

Οι διεργασίες παραγωγής πολυμερών αποτελούν ένα σημαντικό κεφάλαιο της επιστήμης των πολυμερών και αυτό γιατί σήμερα η παγκόσμια παραγωγή τους ανέρχεται σε πάνω από 120 εκατομμύρια τόνους ετησίως.

Δύο είναι τα κύρια χαρακτηριστικά των διεργασιών παραγωγής πολυμερών. Το πρώτο έχει να κάνει με το γεγονός ότι ο τρόπος με τον οποίο παράγονται τα πολυμερή στη βιομηχανία, έχει αλλάξει σημαντικά. Έτσι, κατά τα πρώτα χρόνια της βιομηχανικής παραγωγής πολυμερών, συνήθως οι χρησιμοποιούμενες διεργασίες ήταν απλές και βασίζονταν μόνο στη μεταφορά αντιστοιχών εργαστηριακών τεχνικών σε μεγάλη κλίμακα. Σήμερα όμως, οι αυξημένες απαιτήσεις της αγοράς έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη αρκετά πολύπλοκων και εξειδικευμένων διεργασιών για την παραγωγή των διαφόρων τύπων πολυμερών. Το δεύτερο χαρακτηριστικό αφορά την επίδραση της διεργασίας παραγωγής ενός πολυμερούς στις τελικές του ιδιότητες. Είναι γνωστό ότι οι τελικές ιδιότητες ενός πολυμερούς εξαρτώνται από τη χημική του σύσταση, καθώς επίσης και από άλλες ιδιότητες όπως η κατανομή μοριακών βαρών (molecular weight distribution, MWD), η κατανομή αριθμού διακλαδώσεων (στη περίπτωση μη-γραμμικών πολυμερών), η κατανομή σύστασης (στη περίπτωση συμπολυμερών), κ.α. Το σημαντικό εδώ είναι ότι το ίδιο μονομερές μπορεί να δώσει πολυμερές με τελείως διαφορετικές ιδιότητες όχι μόνο ακολουθώντας διαφορετικό μηχανισμό αντίδρασης, αλλά και χρησιμοποιώντας διαφορετικό τύπο αντιδραστήρα.

Πλαστικά χαρακτηρίζονται τα πολυμερή εκείνα που μορφοποιούνται με διεργασίες πλαστικής ροής εν θερμώ. Με βάση τον τρόπο μορφοποίησης αυτό, τα πλαστικά διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά (thermoplastics) και τα θερμοσκληραινόμενα (thermosettings).

Τα θερμοπλαστικά είναι πολυμερή, που όταν θερμαίνονται πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g), εφόσον είναι άμορφα, ή πάνω από τη θερμοκρασία τήξης, εφόσον είναι κρυσταλλικά μαλακώνουν και στη συνέχεια λιώνουν και με την εφαρμογή πίεσης αποκτούν το επιθυμητό σχήμα. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται μέσα σε μήτρες (καλούπια) για την παραγωγή συγκεκριμένων αντικειμένων, ή με συνεχή διέλευση του μαλακού πλαστικού μέσα από μήτρα για την παραγωγή συνεχούς προϊόντος (ίνες, μεμβράνες, σωλήνες). Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή και διατηρούν τη δομή αυτή και μετά τη μορφοποίηση. Έτσι κακότεχνα αντικείμενα επαναμορφοποιούνται και μάλιστα αυτό μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές.

Τα θερμοσκληραινόμενα πλαστικά μορφοποιούνται επίσης με την επίδραση θερμότητας, πίεσης και κάποιου καταλύτη, αλλά σε αντίθεση με τα θερμοπλαστικά δεν διατηρούν την ίδια χημική δομή και μετά τη μορφοποίηση. Κατά τη διάρκεια της μορφοποίησης δημιουργούνται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων σταυροδεσμοί, οπότε το νέο πολυμερές δεν μπορεί να μαλακώσει ξανά με θέρμανση, ούτε να διαλυθεί στους διαλύτες που προηγούμενα διαλύονταν. Μερικές φορές, ιδιαίτερα όταν η διασταύρωση των μακρομορίων δεν έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό, μπορεί να παρατηρηθεί μόνο μια ελαφρά διόγκωση κατά την επαφή του πολυμερούς με κάποιο διαλύτη. Είναι φανερό ότι τα κακότεχνα αντικείμενα από την προαναφερθείσα διαδικασία απορρίπτονται.

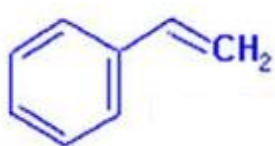
Λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας, η βιομηχανία αναζητεί και χρησιμοποιεί όλο και ελαφρύτερα, ανθεκτικότερα, αποδοτικότερα και ασφαλέστερα υλικά. Στόχος, αποτελεί τόσο η αύξηση του οικονομικού της οφέλους όσο και η ικανοποίηση των προδιαγραφών που αφορούν στο σχεδιασμό των προϊόντων της.

Τα τελευταία χρόνια, έχει παρατηρηθεί ανάπτυξη της επιστήμης και της τεχνολογίας των πολυμερών, η οποία έχει οδηγήσει στην δημιουργία διαφόρων τύπων πολυμερών υψηλής απόδοσης. Οι περισσότερες εφαρμογές για αυτά, είναι ως κατασκευαστικά υλικά. Στην κατασκευή των διαφόρων τμημάτων του ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, χρησιμοποιούνται κυρίως τα συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου/στυρενίου ABS, πολυ (ανθρακικοί εστέρες) PC, πολυπροπυλένιο PP κ.α.

Επίσης, μεγάλο ενδιαφέρον, έχει υπάρξει τα τελευταία χρόνια, στα υβριδικά συστήματα νανοσυνθέτων, στα οποία το μέσο ενίσχυσης έχει τουλάχιστον μια διάσταση στην κλίμακα των νανομέτρων. Η πρόσφατη εξέλιξη του τομέα αυτού, οφείλεται στην βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών με την ενσωμάτωση του μέσου ενίσχυσης. Οι ιδιότητες που έχουν βελτιωθεί είναι η ακαμψία, η σκληρότητα, η θερμική σταθερότητα, η επιβράδυνση καύσης, η ιοντική αγωγιμότητα κ.α.

1.2 Συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου/στυρενίου (ABS)

Το ακρυλονιτρίλιο/βουταδιένιο/στυρένιο είναι ένα τριπολυμερές που ανήκει στην κατηγορία των θερμοπλαστικών και ονομάζεται σε συντομία ABS.



(α) Στυρένιο



(β) Ακρυλονιτρίλιο

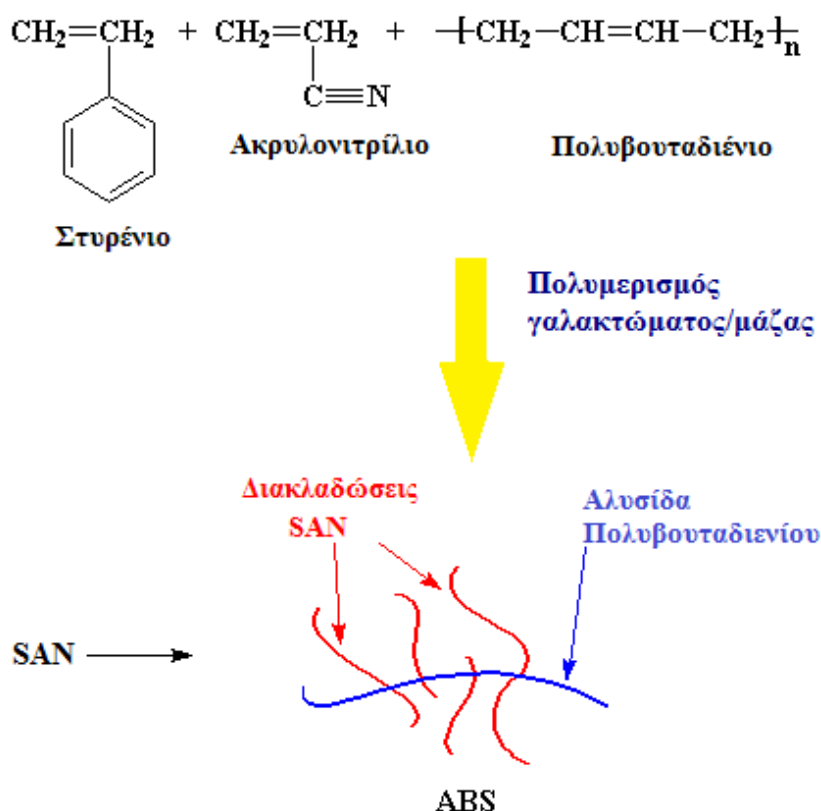


(γ) Βουταδιένιο

Εικόνα 1.1: Τα μονομερή με τα οποία παράγεται το ABS.

Οι αναλογίες των μονομερών μπορούν να κυμαίνονται μεταξύ 15-30% για το ακρυλονιτρίλιο, 5-30% το βουταδιένιο και 40-60% το στυρένιο (εικόνα 1.1). Κάθε συστατικό επηρεάζει το σύνολο των ιδιοτήτων στο συμπολυμερές. Το ακρυλονιτρίλιο αρχικά προσφέρει χημική αντοχή και θερμική σταθερότητα. Το βουταδιένιο δίνει αντοχή και ισχύ στην κρούση και ελαστικότητα ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες και το στυρένιο δίνει δυσκαμψία, ικανότητα για μορφοποίηση και μια λεία αδιαπέραστη επιφάνεια.

Τα συμπολυμέρη ABS αποτελούν ένα διφασικό σύστημα, που περιέχει μικρά σταγονίδια πολυβουταδιενίου διεσπαρμένα στη κύρια μήτρα του SAN. Στην πραγματικότητα εκείνο που συμβαίνει, είναι ότι μικρές ποσότητες στυρενίου και ακρυλονιτρίλιου συμπολυμερίζονται και εμβολιάζονται επάνω στα μακρομόρια του πολυβουταδιενίου (εικόνα 1.2). Η μορφολογία του ABS καθορίζεται κατά κύριο λόγο με *in situ* διαδικασία παρασκευής πολυμερισμού που μπορεί να είναι είτε μάζας είτε γαλακτώματος. Η τελευταία μέθοδος είναι και ως επί το πλείστον χρησιμοποιούμενη βιομηχανική μέθοδος.



Εικόνα 1.2: Η παραγωγή του ABS.

Τα συμπολυμέρη ABS είναι ανθεκτικά σε υδατικά διαλύματα οξέων, πυκνό υδροχλωρικό και φωσφορικό οξύ, αλκάλια, αλκοόλες και ζωικά, φυτικά και ορυκτά έλαια, αλλά διογκώνονται από το οξικό οξύ, τον τετραχλωράνθρακα και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και προσβάλλονται από πυκνό θειικό και νιτρικό οξύ.

Είναι διαλυτά σε εστέρες, κετόνες, αιθυλενοδιχλωρίδιο και ακετόνη. Η αντοχή του, στις καιρικές συνθήκες εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε πολυβουταδιένιο, γι' αυτό προσθέτονται και αντιοξειδωτικά για την προστασία του. Το κόστος παραγωγής του ABS είναι σχεδόν διπλάσιο από αυτό του πολυστυρενίου, αλλά υπερτερεί αυτού στην σκληρότητα, τη γυαλάδα, την αντοχή και τις ηλεκτρομονωτικές ιδιότητες.

Από την άλλη πλευρά, το μεγαλύτερο μέρος του πολυμερισμού δίδει ένα χοντρό μέγεθος σωματιδίου πολλαπλής ενσωμάτωσης που είναι αναποτελεσματικό για πολυμερισμό μάζας ABS. Τα βιομηχανικώς παρασκευασμένα ABS έχουν συνήθως 25% ακρυλονιτρίλιο στη φάση SAN και μέγεθος σωματιδίου από ελαστομερούς μέσα στο εύρος 0,1-1 μm.

Οι κύριοι παράγοντες που καθορίζουν την μορφολογία του ABS είναι οι εξής:

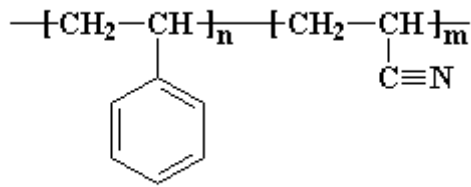
- η σύνθεση και το μοριακό βάρος του SAN,
- το είδος από το ελαστομερές, συνήθως από πολυβουταδιένιο, αιθυλένιο προπυλένιο διένιο μονομερές ελαστομερούς (EPDM, για ακρυλονιτρίλιο EPDM ελαστομερούς στυρενίου [AES]), ή ελαστομερούς πολυακρυλικού (για ακρυλονιτρίλιο-στυρένιο-ακρυλικό τριπολυμερές ελαστομερούς [ASA]),
- το κλάσμα όγκου της φάσης του ελαστομερούς,
- το μέγεθος των σωματιδίων ελαστομερούς και των σωματιδίων εσωτερικής δομής,
- η πυκνότητα των διασταυρώσεων του ελαστομερούς.

Στον πολυμερισμό γαλακτώματος, η κατανομή του μεγέθους των τεμαχιδίων ελαστομερούς προσδιορίζεται από τον τύπο και την συγκέντρωση του παράγοντα γαλακτωματοποίησης. Το τελικό μέγεθος των σωματιδίων του ελαστομερούς καθορίζεται από τις τεχνικές συσσωμάτωσης του λατέξ.

Η χρήση του ABS, ως τροποποιητής στα θερμοπλαστικά, ιδιαίτερα στα πλαστικά με μηχανική ανάμιξη τήγατος χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Μερικά παραδείγματα είναι τα: πολυ(χλωριούχο βινύλιο)/ABS, δισφαινόλη-A πολυανθρακικά(PC)/SAN, nylon-6/ABS, πολυ (τερεφθαλικό βουτυλένιο)/ABS και πολυ (προπυλένιο οξειδίο)/ABS. Η συμπεριφορά θραύσης των μιγμάτων αυτών μπορεί να περιλαμβάνει αρκετά σύνθετους μηχανισμούς σκλήρυνσης σε σύγκριση με εκείνους που βρέθηκαν σε ορισμένα ελαστομερή, όπως HIPS, RTPMMA και ελαστομερή σκληρωμένο από πολυολεφίνες. Για μια καλύτερη κατανόηση του ρόλου που διαδραματίζει το ABS ως τροποποιητής είναι απαραίτητο να γίνει αλλαγή στην μορφολογία και να παρατηρηθεί η επίδραση στη συμπεριφορά θραύσης. ^[1]

1.3 Συμπολυμερή στυρενίου/ακρυλονιτρίλιου (SAN)

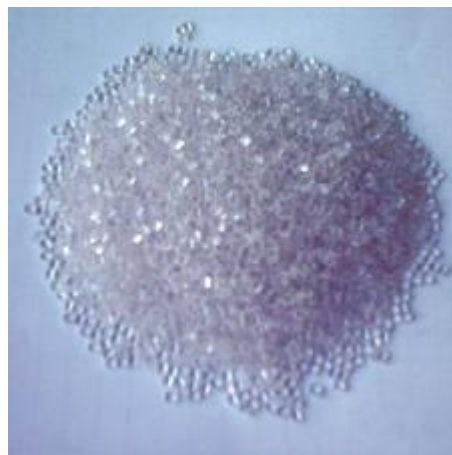
Το SAN ανήκει στην μεγάλη κατηγορία των θερμοπλαστικών πολυμερών. Είναι συμπολυμερές το πολυστυρενίου-PS και του ακρυλονιτρίλιου-AN (εικόνα 1.3).



SAN

Εικόνα 1.3: Μοριακός τύπος του SAN.

Τα συμπολυμερή αυτά είναι σκληρά, δύσκαμπτα και διαφανή υλικά (εικόνα 1.4), η περιεκτικότητα των οποίων σε ακρυλονιτρίλιο κυμαίνεται μεταξύ 20-30% και επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες.



Εικόνα 1.4: Κόκκοι SAN.

Είναι ανθεκτικό στη θέρμανση και τα χημικά αντιδραστήρια. Προσβάλλεται από ορισμένους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, κετόνες, εστέρες και χλωριωμένους υδρογονάνθρακες. Η μεθυλοαιθυλοκετόνη, το τριχλωροαιθυλένιο και το μεθυλενοχλωρίδιο είναι καλοί διαλύτες του SAN. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται σημαντικά από το φορτίο, το χημικό περιβάλλον και το βαθμό προσανατολισμού, ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ασφαλώς μέχρι τους 85°C. Η αντοχή του στον εφελκυσμό κυμαίνεται από 70-85 MPa. Γενικά έχει μεγάλη αντοχή στην κάμψη και υψηλό μέτρο ελαστικότητας.

Η διαπερατότητα του φωτός είναι μεγαλύτερη από 90%, οπότε ο συνδυασμός της διαφάνειας και της αντοχής του σε λίπη και έλαια, καθώς και καθαριστικά υγρά το κάνει πολύ κατάλληλο για τα είδη κουζίνας, όπως δοχεία των μίξερ, ράφια και λεκάνες για τα ψυγεία και δοχεία αποθήκευσης για παντός είδους τρόφιμα. Η ωραία του εμφάνιση, ιδιαίτερα όταν είναι χρωματισμένο, και η ευκολία εκτύπωσης επέτρεψε τη χρησιμοποίησή του σε είδη μπάνιου (οδοντόβουρτσες και εξαρτήματα) και τη συσκευασία καλλυντικών. Επίσης επειδή αντέχει στη φθορά χρησιμοποιείται σε είδη γραφείου και στη βιομηχανία σε διάφορες εφαρμογές, εξωτερικά καλύμματα όλων των τύπων, όπως εκτυπωτών, υπολογιστών, οργάνων και λυχνιών.

Τα πλεονεκτήματα του SAN είναι:

- Η εύκολη μορφοποίηση με τις κλασικές μεθόδους,
- Η καλύτερη αντοχή στους διαλύτες σε σχέση με το πολυστυρένιο,
- Είναι δύσκαμπτο και διαφανές.

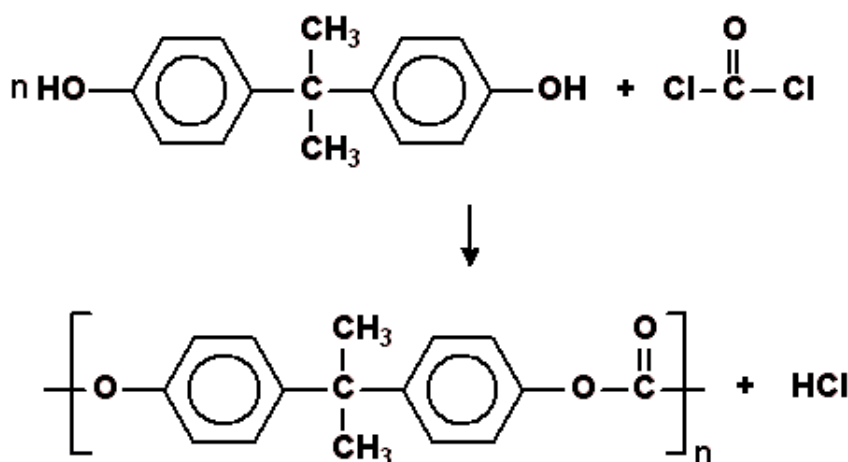
Τα μειονεκτήματα του SAN είναι:

- Η μεγαλύτερη απορρόφηση υγρασίας από ότι το πολυστυρένιο,
- Η χαμηλή θερμική αντοχή,
- Η χαμηλή αντοχή στην κρούση.

1.4 Πολυ (ανθρακικοί εστέρες) (PC)

Τα Πολυανθρακικά (PC) είναι γραμμικοί άμορφοι πολυεστέρες του ανθρακικού οξέος με διάφορες δισφαινόλες. Το PC είναι ένα από τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην μηχανική πλαστικών, καθώς έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και υψηλή διεπιφάνεια.

Ο σημαντικότερος εμπορικός πολυ(ανθρακικός πολυεστέρας) παρασκευάζεται από τη δισφαινόλη-A και το φωσγένιο (εικόνα 1.5).



Εικόνα 1.5: Η αντίδραση προς παραγωγή PC

Η ανθρακική ομάδα κάνει τους πολυ(ανθρακικούς εστέρες) ένα από τα πιο ανθεκτικά πλαστικά, ενώ η ομάδα της δισφαινόλης συνεισφέρει στο υψηλό $T_g=150^\circ\text{C}$. Τα μοριακά βάρη για τα συνήθη εμπορικά δείγματα κυμαίνονται από 20.000-35.000 με ένα δείκτη πολυδιασποράς $(M_w/M_n)=2.2-2.5$.

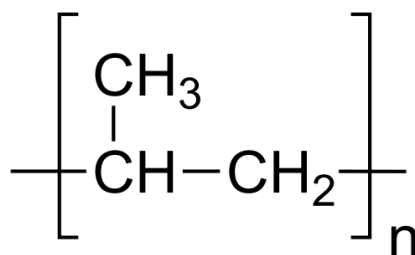
Οι πολυ(ανθρακικοί εστέρες) μορφοποιούνται με όλες τις συνήθεις θερμοπλαστικές μεθόδους. Η υψηλή θερμοκρασία τήγματος απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες μορφοποίησης. Επειδή όμως είναι ευαίσθητοι στην υδρόλυση στις υψηλές

θερμοκρασίες μορφοποίησης θα πρέπει να προξηραίνονται καλά. Έχουν υψηλή αντοχή στην κρούση, διαφάνεια, εξαιρετική αντοχή στον ερπυσμό, ευρέα όρια θερμοκρασιών χρησιμοποίησης, υψηλή σταθερότητα διαστάσεων. Χρησιμοποιούνται σε φακούς, φιλμς, μπαμμπρίζ αυτοκινήτων, βάσεις λαμπτήρων, δοχεία, σωλήνες, κ.α.

Η ανακύκλωση του πλαστικού υλικού μετά το τέλος του πρώτου κύκλου ζωής του λαμβάνει αυξανόμενης προσοχής. Μειονεκτήματα του PC είναι ότι εμφανίζει υψηλό ιξώδες τήγματος και ευαισθησία κατά την εγκοπή του. Επίσης το PC συνήθως καταπονείται από το φως, την ακτινοβολία, και τις χημικές ουσίες που υπάρχουν στο περιβάλλον που επιδεινώνουν το πρόβλημα της ευαισθησίας στην επίδραση της εγκοπής. Ο συγγραφέας Elmaghor ^[2] αναφέρει ότι οι εξελίξεις που αποσκοπούν στη μείωση της επίδρασης της ευαισθησίας στην εγκοπή και για την βελτίωση στις συνθήκες διαδικασίας, χωρίς μείωση της σκληρότητας, το PC πρέπει να αναμειχθεί με άλλα θερμοπλαστικά, όπως το ακρυλονιτρίλιο-βουταδιένιο-στυρένιο (ABS).

1.5 Πολυπροπυλένιο (PP)

Το πολυπροπυλένιο παράγεται με πολυμερισμό του προπυλενίου κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης παρουσία οργανομεταλλικών καταλυτών Ziegler-Natta. Ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα που θα χρησιμοποιηθεί παράγεται το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP), το συνδυοτακτικό πολυπροπυλένιο (syn-PP) και το ατακτικό πολυπροπυλένιο (a-PP). Στο ισοτακτικό όλες οι μεθυλοομάδες βρίσκονται από την ίδια πλευρά του επιπέδου της κύριας ανθρακικής αλυσίδας του πολυμερούς, γεγονός που το κάνει ικανό να κρυσταλλώνεται εύκολα. Η κρυσταλλική φύση του ισοτακτικού, του δίνει αντοχή στους διαλύτες και τη θέρμανση.



Εικόνα 1.6: Χημική δομή Πολυπροπυλενίου

Το εμπορικό PP είναι κυρίως ισοτακτικό (90-95%) και έχει ένα μέσο μοριακό βάρος σε αριθμό 40.000-60.000 με δείκτη πολυδιασποράς 6-12. Το ομοπολυμερές PP αποτελείται συνήθως από ένα μίγμα άμορφου και κρυσταλλικού υλικού σε αναλογία 50:50 με πυκνότητα 0,85 και 0,94 αντίστοιχα. Η πυκνότητα επομένως του εμπορικού PP είναι γύρω στο 0.90 πάντα μικρότερη του νερού, άρα σχοινιά από PP επιπλέουν στη θάλασσα.

Το ομοπολυμερές πολυπροπυλενίου (PP-H) έχει πολλά κοινά σημεία με το πολυαιθυλένιο, υψηλής πυκνότητας αλλά και διαφορές όπως μεγαλύτερο σημείο τήξης, σκληρότητα, αντοχή στον εφελκυσμό, αλλά χαμηλότερη αντοχή στην κρούση και υψηλότερο κόστος.

Στους 0°C γίνεται εύθραστο γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται τα συμπολυμερή του με 5-15% συστάδες αιθυλενίου στη μακρομοριακή αλυσίδα. Με το συμπολυμερισμό η κρυσταλλικότητα μειώνεται αισθητά και κατά συνέπεια το σημείο τήξης και όταν το ποσοστό του συμπολυμεριζόμενου αιθυλενίου ξεπεράσει το 15% πλέον αναφερόμεθα στο ελαστομερές αιθυλενίου/προπυλενίου (EPR).

Το PP έχει πολύ καλή αντοχή στους διαλύτες, και υψηλή ηλεκτρική αντίσταση. Ωστόσο, η παρουσία του τριτοταγούς υδρογόνου σε κάθε επαναλαμβανόμενη μονάδα το κάνει ευαίσθητο στην οξειδωτική αποικοδόμηση. Το PP είναι συνήθως αδιαφανές, με τη μορφή όμως διαξονικά προσανατολισμένων φιλμς (BOPP) γίνεται διαφανές με πολλές εφαρμογές. Το μονοαξονικό προσανατολισμένο φιλμ (UOPA) σχίζεται εύκολα κατά την κατεύθυνση του προσανατολισμού οπότε παράγονται ταινίες ή νήματα.

Το πολυπροπυλένιο παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- μορφοποιείται με όλες τις θερμοπλαστικές μεθόδους,
- έχει χαμηλό συντελεστή τριβής,
- εξαιρετική ηλεκτρική μόνωση,
- αντοχή στην τριβή,
- καλή αντοχή στην κόπωση,
- εξαιρετική αντοχή στην υγρασία,
- διαθεσιμότητα σε καλή ποιότητα,
- πολύ καλή χημική αντοχή,
- εξαιρετική αντοχή στην κάμψη,
- καλή αντοχή στην κρούση.

Έχει όμως και τα παρακάτω μειονεκτήματα:

- διασπάται από την υπεριώδη ακτινοβολία,
- έχει μικρή αντοχή στη γήρανση με τον καιρό,
- είναι εύφλεκτο (ωστόσο κυκλοφορούν και άφλεκτες ποιότητες),
- προσβάλλεται από χλωριωμένους και αρωματικούς διαλύτες,
- δύσκολα κολλά με άλλα υποστρώματα,
- υφίσταται οξειδωτική διάσπαση καταλυόμενη από διάφορα μέταλλα.

Σε ότι αφορά τις χρήσεις του πολυπροπυλενίου αυτό ανταγωνίζεται το πολυαιθυλένιο. Συνήθεις εφαρμογές είναι: ιατρικά εξαρτήματα που μπορούν να αποστειρωθούν, δοχεία και γενικά οικιακά σκεύη, είδη εξοχής, εξαρτήματα πλυντηρίων πιάτων, εσωτερικά τμήματα αυτοκινήτων. Σημαντική επίσης εφαρμογή του PP είναι αυτή με τη μορφή ινών επειδή βάφεται εύκολα και είναι ανθεκτικό στη φθορά και τα χημικά και είναι φθηνό υλικό. Μερικές ίνες βρίσκουν αυξανόμενη εφαρμογή για υφάσματα και για ταπέτα εξωτερικού χώρου ή αυτοκινήτων. Τα φιλμ (προσανατολισμένα και μη) είναι η

επόμενη χρησιμοποίηση του στην εύκαμπτη και δύσκαμπτη συσκευασία. Τα εύκαμπτα φιλμ πολυπροπυλενίου πλεονεκτούν σε σύγκριση με το σελλοφάν και το χαρτί και χρησιμοποιούνται στοιβαζόμενα καφάσια που επιτρέπουν την εύκολη αποθήκευση και μεταφορά προϊόντων. Δοχεία από PP χρησιμοποιούνται για την συσκευασία αρτυμάτων, απορρυπαντικών και ειδών προσωπικής υγιεινής, λεπτότοιχα δοχεία πολυπροπυλενίου, όπως στη συσκευασία γιαουρτίου είναι πλέον συνηθισμένα.

1.6 Μίγματα ABS/SAN

Τα πειραματικά αποτελέσματα για την αντοχή σε εφελκυσμό έδειξαν ότι το μίγμα ABS/SAN ακολουθεί την συμπεριφορά που παρατηρήθηκε από τους Kim και Shin, όπου η τάση διαρροής μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ελαστομερές.

Σύμφωνα με τον Bucknall ^[3] και τους συνεργάτες του, η απόδοση της αντοχής σε εφελκυσμό μπορεί να συσχετισθεί με το μέγεθος των σωματιδίων ελαστομερούς και με την πυκνότητα των διασταυρώσεων. Η ακαμψία των μιγμάτων αυξήθηκε όταν αυξήθηκε και η περιεκτικότητα σε SAN. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη, δεδομένου ότι η φάση του SAN είναι πολύ πιο σκληρή από την ελαστική φάση του ABS. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τις δοκιμές κρούσης με τη μέθοδο Izod παρουσίασαν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς έτειναν σε ένα μέγιστο στην αντοχή σε κρούση συνάρτηση της περιεκτικότητας SAN που προστίθεται στο ABS. Οι ανώτερες τιμές στην αντοχή σε κρούση ήταν για μίγματα με 40 έως 50% σε SAN, συμπεριφορά που πιθανώς να αποδίδεται στην αλλαγή της μορφολογίας του ABS με την προσθήκη του συμπολυμερούς SAN. Η προσθήκη 60% κ.β. σε SAN στο μίγμα απέδωσε τιμή σε αντοχή κοντά σε αυτή των αρχικών ABS, με μία εξαιρετική ισορροπία ακαμψίας-σκληρότητας. Για τα μίγματα πάνω από το 70% σε SAN, παρατηρήθηκε ότι η επίδραση στην αραίωση του περιεχομένου ελαστικού μείωσε σημαντικά την αντοχή σε κρούση. Με άλλα λόγια, η περιεκτικότητα ελαστικού δεν ήταν αρκετή για να σκληρύνει τη μήτρα ABS. Όπως αναμενόταν, τα αποτελέσματα από ρεόμετρο ροπής έδειξαν μια μείωση στο ιξώδες του ABS με την προσθήκη του SAN, διότι παρουσιάζει πολύ χαμηλότερο ιξώδες.

Τα μίγματα ABS/SAN, περιέχουν ένα ελαστομερές με υψηλή περιεκτικότητα ABS με μορφολογία φάσης που αποτελείται από ένα συνεχές πλέγμα πολυβουταδιενίου. Διαπιστώθηκε ότι η ενσωμάτωση του SAN σε ABS οδήγησε σε ένα συμβατικό ελαστικό-πλαστικό μορφολογίας, δηλαδή, μια άκαμπτη μήτρα SAN με διεσπαρμένα ελαστικά σωματίδια πλούσια σε πολυβουταδιένιο. Η σχέση δομής-ιδιοτήτων μεταξύ των μορφολογικών παραμέτρων και τις μηχανικές ιδιότητες για τα μίγματα ABS/SAN επιτρέπουν ορισμένα σημαντικά συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά του ABS. Στην πραγματικότητα, η σκληρότητα του ABS φαινόταν να εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιεχόμενο ελαστομερούς. Επίσης παρατηρήθηκαν αλλαγές στους μηχανισμούς σκλήρυνσης από διάτμηση σε διαστολή με την αύξηση της περιεκτικότητας SAN στο μίγμα.^[1]

Τα πολυμερή που αναμειγνύονται με μοντμοριλλονίτη (MMT) μπορούν να σχηματίσουν νανοσύνθετα και να αποδώσουν μια πιο βελτιωμένη συμπεριφορά σαν επιβραδυντικά καύσης, καθώς και μια πιο βελτιωμένη ισορροπία στις φυσικές ιδιότητες, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στο μίγμα. Ειδικότερα, τα μίγματα του πολυ (ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου) ABS με μοντμοριλλονίτη μπορεί να έχει πολλές εφαρμογές, όπως επιβραδυντικά καύσης για ανακυκλώσιμα περιβλήματα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Οι διασπαρμένες δομές των αργιλικών σωματιδίων είναι σίγουρα το βασικό κλειδί για την ενίσχυση των ιδιοτήτων του μίγματος ABS/MMT, ωστόσο, η κατανόηση του πώς να ελεγχθεί η διασπαρμένη δομή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του τήγματος είναι ακόμα μια αναπτυσσόμενη επιστήμη. Το ABS είναι ένα πολλαπλών φάσεων υλικό στο οποίο τα σωματίδια ελαστομερούς είναι ενσωματωμένα σε μια μήτρα από SAN. Ως εκ τούτου, οι μελέτες για μίγματα SAN/MMT χρησιμεύει ως πρότυπο για τα πιο πολύπλοκα ABS/MMT συστήματα. ^[4]

1.7 Μίγματα PC/SAN

Το PC έχει υψηλό ιξώδες τήγματος και αντοχή τήγματος, από την άλλη πλευρά, το ABS είναι περισσότερο ρευστό. Οι Valea et al ^[5] αναφέρουν ότι η παρουσία του ABS, ακόμη και σε χαμηλό ποσοστό, μειώνει σημαντικά το ιξώδες του ABS/PC μίγματος.

Σε ABS αναλογίες ίσες ή μεγαλύτερες από 35%, παρατηρήθηκε ότι η τιμή του ιξώδους τήγματος για ABS/PC είναι κοντά ή ακόμη χαμηλότερα από εκείνη την τιμή του καθαρού ABS (ανάλογα με τον τύπο του ABS και ιδιαίτερα το ποσό του πολυβουταδιενίου - PB στο ABS).

Είναι σημαντική η μελέτη των ιδιοτήτων των μιγμάτων αυτών και έχει μεγάλη σημασία για το μέλλον της ανακύκλωσης των αποβλήτων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού (ΑΗΗΕ). Η παραγωγή και η χρήση των ειδών ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, όπως οι τηλεοράσεις, οι υπολογιστές, τα κινητά τηλέφωνα και πολλά άλλα καθημερινής χρήσης εξοπλισμού αυξήθηκε σημαντικά κατά τα τελευταία χρόνια. Μέχρι πριν από λίγο καιρό αυτά τα υλικά κόβονταν και τοποθετούνταν σε χώρους υγειονομικής ταφής, μετά την αφαίρεση μόνο μερικών μεταλλικών μερών.

Πολλά πολυμερικά υλικά χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές, δύο από τα πιο σημαντικά είναι το PC και το ABS, τα οποία χρησιμοποιούνται και ως μίγμα. Το PC και το μίγμα ABS/PC εμφανίζουν πολύ καλές ιδιότητες. Το PC έχει καλή σταθερότητα διαστάσεων, αντίσταση στη φλόγα, καλή απόδοση και υψηλή αντοχή σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα μίγματα ABS/PC, είναι μη αναμίξιμα υλικά, έχουν ωστόσο καλές ιδιότητες κρούσεως και καλές μηχανικές ιδιότητες. Οι Balart et al ^[6] αναφέρουν ότι το ακρυλονιτριλίο του ABS παρέχει την χημική αντίσταση στη θερμότητα και στην σκληρότητα, ενώ το βουταδιένιο και το στυρένιο του ABS παρέχουν, ακαμψία και εύκολη επεξεργασία. Εκτός από το χαμηλό κόστος του ABS, το

καθιστά και ένα ιδανικό υλικό για να αναμειχθεί με μηχανική ανάμιξη. Και τα δύο υλικά μπορούν να βρεθούν χωριστά ή και ως εμπορικά μίγματα σε πολλά είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού. Ενώ τα χαρακτηριστικά του μίγματος ABS/PC έχουν μελετηθεί ευρέως, λίγα μόνο άρθρα στη βιβλιογραφία έχουν εξετάσει την επίδραση της χρήσης ενός τροποποιητή. Αρκετοί συγγραφείς μελέτησαν μίγματα ABS/PC (Mc Dougle, 1967, Deeds, 1968, Jalbert, 1976, Grabowski, 1964), όπου τα μίγματα υποβλήθηκαν σε ανάλυση για την σκληρότητα, αντοχή στη θερμότητα και την ευκολία της επεξεργασίας με χαμηλότερο κόστος από ότι το καθαρό PC. Οι μελέτες αυτές έχουν δείξει ότι για το μίγμα ABS/PC μπορεί να θεωρηθεί ως ένας τρόπος για να βελτιωθεί η απόδοση του ABS, και έτσι το υλικό γίνεται ένα θερμοπλαστικό με υψηλή ανταγωνιστικότητα. Η αντοχή σε κρούση των εμπορικών μιγμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού PC. Το ποσοστό του ακρυλονιτριλίου και στυρενίου-ακρυλονιτριλίου έχει μια ισχυρή επίδραση σχετικά με την αλληλεπίδραση του ABS με το PC και μπορεί να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για τη βελτίωση της συμπεριφοράς των μιγμάτων ABS/PC. [7]

Σε μια προηγούμενη μελέτη των Kang et al. [8], δείχθηκε ότι σε ένα τυπικό μίγμα ABS/PC, όλα τα σωματίδια ελαστομερούς είναι στη φάση του SAN, και κανένα στη φάση του PC. Οι χρήσιμες ιδιότητες μπορούν να παραχθούν και χωρίς συμβατοποιητή, διότι η PC-SAN αλληλεπίδραση είναι προφανώς επαρκώς ευνοϊκή για να σχηματίσουν μια διεπαφή αρκετά ισχυρή και έτσι τα μίγματα μπορούν να αναπτύξουν χρήσιμες μηχανικές ιδιότητες. Ωστόσο, η εφαρμογή των μιγμάτων που έχουν ξεχωριστές δομές είναι συχνά περιορισμένη λόγω της ροής που προκαλεί διαστρωμάτωση και η κακή πρόσφυση κατά την συγκόλλησης. Ακόμη και αν η θερμοδυναμική αλληλεπίδραση του μίγματος PC/SAN είναι σε ένα βέλτιστο επίπεδο, όταν η περιεκτικότητα του SAN συμπολυμερούς είναι περίπου 24% κατά βάρος, η αντοχή πρόσφυσης σε συγκόλληση εξακολουθεί να μην είναι αρκετά ισχυρή. Είναι ζωτικής σημασίας να χρησιμοποιείται μια κατάλληλη για τη βελτίωση της συμβατότητας διεπιφανειακή πρόσφυση σε μίγματα ABS/PC.

1.8 Μίγματα ABS/PP

Σύμφωνα με τους Panda et al. [9] τρεις είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη μορφολογία στα πολυμερικά μίγματα: η διεπιφανειακή τάση των πολυμερών, το ιξώδες τους και η ελαστικότητα τους. Οι ιδιότητες ενός πολυμερικού μίγματος εξαρτώνται από τις ιδιότητες κάθε συστατικού του, από το βαθμό διασποράς του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη ποσότητα στο μίγμα, από την έκταση της πρόσφυσης στη διεπιφάνεια των συστατικών του και από τη μέθοδο επεξεργασίας, καθώς η ροή στις συσκευές ανάμειξης φαίνεται να επηρεάζει το σχήμα, το μέγεθος και τον προσανατολισμό της διεσπαρμένης φάσης στη μήτρα. Οι Gupta et al. [10] παρατήρησαν ότι τα μίγματα ABS/PP χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αντοχή σε κρούση σε σχέση με το PP, γεγονός που υποδηλώνει ότι το ABS επιδρά θετικά στη βελτίωση της σκληρότητας του PP. Η αντοχή σε κρούση των μιγμάτων ABS/PP λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της σε περιεκτικότητα 10 wt% ABS. Η ύπαρξη του μεγίστου

αυτού υποδεικνύει την ύπαρξη μιας κρίσιμης τιμής στο μέγεθος των σωματιδίων της διεσπαρμένης φάσης. Τα σωματίδια της διεσπαρμένης φάσης λαμβάνουν το μικρότερο μέγεθος τους όταν οι δύο φάσεις παρουσιάζουν παρόμοιο ιξώδες. Οι Frounchi et al.^[11] και οι Markin και Williams^[12] διαπίστωσαν ότι κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στα μίγματα ABS/PP, καθώς οι καμπύλες του ιξώδους συναρτήσεως του ρυθμού διάτμησης του ABS και του PP είναι παράλληλες. Ωστόσο, το ιξώδες του PP είναι μικρότερο από αυτό του ABS κατά έναν παράγοντα ίσο με 2. Το ιξώδες των δύο πολυμερών αυξάνεται, καθώς ελαττώνεται ο ρυθμός διάτμησης, όμως ο λόγος του ιξώδους τους παραμένει σταθερός. Η ψευδοπλαστικότητα του PP αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου ABS στο μίγμα ABS/PP. Η μείωση της αντοχής σε κρούση στα εξεταζόμενα αυτά μίγματα, με ποσοστό ABS μεγαλύτερο ή ίσο από 20% οφείλεται, ενδεχομένως, στη μορφή φλοιού-πυρήνα που παρουσιάζουν τα μίγματα αυτά. Οι Frounchi et al. παρατήρησαν την δομή φλοιού-πυρήνα, με το PP να κατανέμεται στην εξωτερική επιφάνεια σε όλες τις αναλογίες μιγμάτων. Η τάση του PP αποτελεί τη μήτρα ακόμα και σε υψηλές περιεκτικότητες ABS, που παρατηρήθηκε και από τους Markin και Williams, οφείλεται στο μικρότερο ιξώδες του PP συγκριτικά με το αντίστοιχο του ABS. Από την άλλη μεριά, ο χαμηλός θερμικός συντελεστής του ABS αποτρέπει την ενσωμάτωση των σωματιδίων του PP στην μήτρα ABS. Στα πλούσια σε PP μίγματα φαίνεται να υπάρχει κάποιου είδους πρόσφυση, καθώς το PP όταν ψύχεται συρρικνώνεται και εγκλωβίζει τα διεσπαρμένα σωματίδια ABS, εν αντιθέσει με τα πλούσια σε ABS μίγματα που η διεσπαρμένη φάση PP συρρικνώνεται εντονότερα από τη μήτρα. Η αντοχή σε κρούση των μιγμάτων αυτών είναι υψηλότερη από αυτή του PP αλλά παραμένει χαμηλή λόγω της έλλειψης πλήρους συμβατότητας.

Μελέτες των Hom et al.^[13] με χρήση SEM σε μίγματα ABS/PP σε διάφορες αναλογίες έδειξαν ότι όταν το ABS βρίσκεται σε αναλογία 30 wt%, παρουσιάζει μορφολογία διεσπαρμένων σταγονιδίων στο πολυμερές της μήτρας. Η μορφολογία της συνεχούς φάσης φαίνεται να παραμένει μέχρι το ποσοστό των 60 wt% του ABS στο μίγμα. Στην ίδια τους εργασία αναφέρουν ότι το PP είναι ευρείας κατανάλωσης πολυμερές με μεγάλη ευελιξία στις εφαρμογές, ενώ ένα μειονέκτημα που παρουσιάζει είναι η χαμηλή αντοχή στην κρούση. Μια συνηθισμένη βιομηχανική πρακτική για να βελτιωθεί η συμπεριφορά του κατά τη δοκιμή σε κρούση είναι η τροποποίηση του με ελαστομερή, όπως το ABS, με κατάλληλη τροποποίηση της διεπιφάνειάς τους. Εντούτοις ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη συνθέτων των μιγμάτων ABS/PP με αγώγιμα πληρωτικά υλικά τα οποία βρίσκουν εφαρμογή ως αντιστατικά, υλικά ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, πυκνωτές κτλ.

Μελέτες με τη μέθοδο SEM από τον Αιγυόγιο^[14] σε μίγματα ABS/PP σε αναλογίες 75/25, 50/50 και 25/75 έδειξαν ότι τα διεσπαρμένα πολυμερικά σωματίδια έχουν σφαιρικό σχήμα. Δεν υπάρχει προσκόλληση της ελάσσωνος φάσης στη μήτρα διότι η επιφάνεια των διεσπαρμένων σωματιδίων είναι εντελώς καθαρή. Τα κενά στις μικρογραφίες δείχνουν ότι τα σωματίδια συνδέονται μόνο με μηχανική προσκόλληση, η οποία είναι αδύναμη και άρα τα μίγματα είναι ασύμβατα.

Οι Khare et al. ^[15] παρατήρησαν ότι στα μίγματα ABS/PP 20/80 και 30/70 παρατηρείται διεσπαρμένη μήτρα και μορφολογία σταγονιδίων, και το μέγεθος των σωματιδίων του ABS αυξάνει όσο αυξάνει και η αναλογία του ABS στο μίγμα. Επίσης, παρατηρείται έγκλειση της φάσης του ABS στους συνδέσμους PP στα μίγματα, το οποίο δείχνει μορφολογία συνεχούς φάσης.

Ο Hyung Gon Lee ^[16] μελέτησε το ιξώδες του μίγματος αυτού και έδειξε ότι το ιξώδες δεν παραμένει σταθερό. Παρατηρείται ότι σε χαμηλές συχνότητες το ιξώδες αυξάνει πιο πολύ, διότι για μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης (χαμηλή συχνότητα) επηρεάζονται οι διεπιφανειακές ιδιότητες των μιγμάτων. Οι Patel et al. ^[17] αναφέρουν ότι οι μηχανικές και μορφολογικές ιδιότητες εξαρτώνται από την ομοιογένεια, την πρόσφυση και τη διασπορά των φάσεων του πολυμερικού μίγματος. Η ομοιογένεια εξαρτάται από την αμοιβαία συμβατότητα των δύο στοιχείων.

Βιβλιογραφία 1^{ου} Κεφαλαίου:

- [1] Roberto S. Yamakawa, Carlos A. Correa, Elias Hage, Jr. *Influence of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) Morphology and Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) Content on Fracture Behavior of ABS/SAN Blends.*
- [2] Fathi Elmaghor, Liye Zhang, Run Fan, Hangquan Li, *Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS*, Polymer 45, 2004, pp 6719-6724.
- [3] Clive B. Bucknall, *Fracture and failure of multiphase polymers and polymer composites*, Advances in Polymer Science Volume 27, 1978, pp 121-148.
- [4] H.A. Stretz, D.R. Paul, R. Li, H. Keskkula, P.E. Cassidy, *Intercalation and exfoliation relationships in melt-processed poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite nanocomposites.*
- [5] Valea A, Arbelaiz A, Fernandez G, Cantero R, Llano-Ponte LP, Mondragon I. *Compos A* 2005; 36:1637.
- [6] R Balart; et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 527-534.
- [7] Mauro D'Agostino, Raúl De Michellib, Adrián Botanaac, *Influencia de un modificador de impacto sobre mezclas de Policarbonato (PC) y Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS)*, Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (3iA), UNSAM, Argentina, b- Alloys SRL, Argentina ,c- INTI Plásticos, Argentina.
- [8] E.A. Kang , J. H. Kim, C. K. Kim, S. Y. Oh, H. W. Rhee, *The Effects of PC-PMMA Block Copolymer on the Compatibility and Interfacial Properties of PC/SAN Blends.*
- [9] Biswajit Panda, Arup R.Bhattacharyya, Ajit R.Kulkarni, *Morphology and Dielectric Relaxation Spectroscopy of Ternary Polymer Blends of Polyamide-6, Polypropylene and Acrylonitrile Butadiene Styrene Copolymer: Influence of Compatibilizer and Multiwall Carbon Nanotubes*, Journal of Applied Polymer Science, DOI 10.1002/pen.
- [10] R.K. Gupta, S.Agarwal, M.M.K. Khan, R.F. Liang, *Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends*, Korea-Australia Rheology Journal, 2005, Vol.17, pp 1-7.
- [11] Frounchi, M. and Burford, R. P. *Iranian Journal Polym. Sci. Technol.* 1993, 2, 59.
- [12] Charles Markin, H. Leverne Williams, *Polypropylene/ABS terpolymer blends. Mixing and mechanical properties*, 2003, DOI: 10.1002/app.1980.070251101.
- [13] Sheleena Hom, Arup R.Bhattacharyya, Rupesh A.Khare, Ajit R.Kulkarni, Madhumita Saroop, Amit Biswas, *PP/ABS Blends with Carbon Black: Morphology and Electrical Properties*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 112, 998-1004.
- [14] Eliud Arroyo, Carlos Guerrero, Virgilio Gonzalez, *Blends of ABS ans i-PP.*
- [15] Rupesh A.Khare, Arup R.Bhattacharyya, Ajit R.Kulkarni, *Melt-Mixed Polypropylene/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends with Multiwall Carbon Nanotubes: Effect of compatibilizer and Modifier on Morphology and Electrical Conductivity.* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, 72-78.

[16] Hyung Gon Lee, Yu-Taek Sung, Yun Kyun Lee, Woo Nyon Kim, *Effects of PP-g-MAH on the Mechanical, Morphological and Rheological Properties of Polypropylene and Poly(Acrylonitrile-Boutadiene-Styrene) Blends*. Macromolecular Research, Vol. 17, No. 6 pp 417-423.

[17] Alpesh C. Patel, Ragesh B. Brahmhatt, B.D. Sarawade, Surekha devi, *Morphological and Mechanical Properties of PP/ABS blends compatibilizer with PP-g-acrylic acid*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.81, 1731-1741.

[18] Gehan M. Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, *Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends*, 2004.

[19] Gehan M. Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, *Effect of shear history on the morphology and coarsening behaviour of polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile) blend*, 2004.

[20] Γ.Π. Καραγιαννίδης, Ε.Δ. Σιδερίδου, Δ.Σ.Αχιλίας, Δ.Ν. Μπικιάρης, *Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Ζητή, Θεσσαλονίκη 2009.

[21] Ε.Π. Μπόκαρης, *Τεχνολογία Ανακύκλωσης Πλαστικών*, Εκδόσεις Ζητή, Θεσσαλονίκη 2012.

[22] Α.Γ. Ανδρεόπουλος, Π.Α. Ταραντίλη, *Σημειώσεις Μαθήματος: Επιστήμη & Τεχνολογία Πολυμερών II*, ΕΜΠ, Αθήνα 2012.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΝΑΜΙΞΗ ΚΑΙ ΣΥΜΒΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Κατά το δεύτερο ήμισυ του 20^{ου} αιώνα, η παραγωγή συνθετικών πολυμερών γνώρισε εκρηκτική ανάπτυξη, με αποτέλεσμα ο συνολικός παραγόμενος όγκος των πολυμερών σήμερα, να ξεπερνά αυτόν της παραγωγής χάλυβα. Προς την κατεύθυνση αυτή συνέτειναν και τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν συγκρινόμενα με τα παραδοσιακά υλικά όπως το ξύλο, το χαρτί, τα μέταλλα και το γυαλί, καθώς και η ευκολία με την οποία μπορούν να τροποποιηθούν οι ιδιότητες τους, μεταβάλλοντας τη χημική τους σύσταση.

Οι ολοένα όμως μεγαλύτερες απαιτήσεις της αγοράς σε νέα και πιο εξελιγμένα προϊόντα, με εντελώς διαφορετικές ιδιότητες, δημιουργούν συνεχώς νέα δεδομένα στις βιομηχανίες παραγωγής πλαστικών. Μερικές φορές απαιτείται ένα υλικό να έχει κάποιες από τις ιδιότητες ενός πολυμερούς κάποιες από τις ιδιότητες ενός άλλου. Το αυξημένο κόστος παραγωγής και έρευνας για την παραγωγή νέων σύνθετων και ιδιαίτερα εξειδικευμένων πολυμερών, έδωσε μια διέξοδο στο πρόβλημα αυτό με την ανάπτυξη μιγμάτων ή κραμάτων μεταξύ διαφορετικών πολυμερών.

Ως πολυμερικά μίγματα χαρακτηρίζονται τα υλικά τα οποία παράγονται από την ανάμιξη δύο ή περισσότερων πολυμερών. Ο κύριος στόχος της παραγωγής τέτοιων μιγμάτων, είναι να αξιοποιηθούν στο έπακρο οι αρχικές ιδιότητες των επιμέρους συστατικών και να παραχθούν προϊόντα με συνδυασμένες ιδιότητες, οι οποίες πολλές φορές μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις αρχικές. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των πολυμερικών μιγμάτων είναι ότι οι ιδιότητες των παραγόμενων υλικών εξαρτώνται από το συνδυασμό των επιμέρους πολυμερών, αλλά και την μεταξύ τους κατά βάρος αναλογία.^[1]

Η ανάμιξη δύο ή περισσότερων πολυμερών μαζί είναι ένας εύκολος τρόπος για να επιτευχθούν καθορισμένες ιδιότητες χωρίς την ανάγκη σύνθεσης εξειδικευμένων συστημάτων πολυμερούς. Ο σχεδιασμός, η επιλογή και η απόδοση των μιγμάτων αυτών εξαρτάται καθοριστικά από την ικανότητα να προβλέψει κανείς και να μπορεί να ελέγξει τη συμπεριφορά φάσης και μορφολογίας των μιγμάτων. Ένας μεγάλος αριθμός μελετών έχουν αφιερωθεί στην κατανόηση των παραμέτρων που διέπουν την αναμιξιμότητα και έχουν προσπαθήσει να αποκτήσουν μια καλή γνώση της θερμοδυναμικής των μιγμάτων. Αυτή η προσέγγιση παρέχει ποσοτικά τις σχέσεις μεταξύ της συμπεριφορά φάσης των μιγμάτων και τις ενέργειες αλληλεπίδρασης πολυμερούς-πολυμερούς και συνεπώς να προσεγγίζεται μια πρόβλεψη για το αν τα δύο συστατικά θα σχηματίσουν αναμίξιμα ή μη αναμίξιμα μίγματα. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο πολυμερών επηρεάζει τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του αναμιξιμού συστήματος, όμως, καθορίζει τη φύση και το πλάτος της

διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των δύο συστατικών. Η αναμιξιμότητα των πολυμερικών μιγμάτων θα μπορούσε πειραματικά να προβλεφθεί από ένα μεγάλο αριθμό τεχνικών. Για παράδειγμα, η μορφολογία του μίγματος και η κινητική της φάσης του διαχωρισμού μπορεί να διερευνηθεί με μικροσκοπία ηλεκτρονίων και μέτρηση του χρόνου από σκέδαση του φωτός, ωστόσο, άλλες τεχνικές, όπως η σκέδαση νετρονίων μικρής γωνίας, ελλειπομετρία, και ανάκλασης νετρονίων επιτρέπουν τον προσδιορισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε αναμίξιμο και μη αναμίξιμο συστήμα. ^[2]

Τα περισσότερα πολυμερικά μίγματα είναι μη αναμίξιμα μεταξύ τους και διαχωρίζονται σε μορφολογία δυο φάσεων. Δεν αναμιγνύονται τα μίγματα με χοντρά, ακανόνιστα και ασταθή μεγέθη και με αιχμηρή και αδύναμη διεπιφάνεια γιατί παράγονται μίγματα με υποβαθμισμένες ιδιότητες και πρακτικά ασύμβατα μεταξύ τους. Ωστόσο, όταν ένα διφασικό μίγμα έχει καλές φυσικές ιδιότητες και είναι πρακτικά συμβατό, επιδιώκεται η παραγωγή μιγμάτων με μερική αναμιξιμότητα. Η συμβατότητα των πολυμερικών μιγμάτων μπορεί να βελτιωθεί με τον έλεγχο της θερμοκρασίας επεξεργασίας, δηλ. των συνθηκών της διάτμησης ροής και του χρόνου ανάμιξης κατά την διάρκεια της μηχανικής ανάμιξης. Η τελική μορφολογία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τους πιο πάνω παράγοντες και τα τελικά προϊόντα μπορεί να μην ‘παγώσουν’ όλα στις ίδιες συνθήκες. Αυτό το γεγονός αποτελεί μεγάλης σημασίας για την βιομηχανία των πολυμερικών μιγμάτων κατά το στάδιο της εξώθησης τήγματος ή μηχανής έγχυσης, οι οποίες παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά παραμόρφωσης. Για αυτό και η συμπεριφορά των μιγμάτων αυτών στον τομέα ροής είναι μεγάλου ενδιαφέροντος και επίσης τεχνολογικά σημαντικό αφού η παραμόρφωση και οι συναφείς καταπονήσεις είναι αναπόφευκτες σε πολλά στάδια επεξεργασίας. ^[3]

2.2 Μέθοδοι παρασκευής πολυμιγμάτων

Τα τελευταία χρόνια, στην αγορά μπορεί κανείς να βρει ‘tailor-made’ πλαστικά υλικά με χαμηλό κόστος, που έχουν οδηγήσει στην ανάμιξη πολυμερικών μιγμάτων, τα οποία σήμερα είναι ένας από τους κύριους τομείς της ακαδημαϊκής και βιομηχανικής έρευνας. Τα περισσότερα πολυμερικά μίγματα παρασκευάζονται με μηχανική ανάμιξη λόγω κυρίως της απλότητας και του χαμηλού κόστους. Οι Valea et al προτείνουν ότι για τα πολυμερικά μίγματα που συνδυάζουν αναμιξιμότητα δεν ακολουθούν το κριτήριο της χρησιμότητας, καθώς υπάρχουν πολλά εμπορικά μίγματα πολυμερών με συγκεκριμένες και χρήσιμες εφαρμογές που παρουσιάζουν τις δύο φάσεις συμπεριφοράς. ^[4,5]

Η δυνατότητα ανάμιξης δύο πολυμερών ή συμπολυμερών για την παραγωγή ενός νέου και χρήσιμου προϊόντος είναι πολύ σημαντική. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την παραγωγή των μιγμάτων:

- Η ανάμιξη τήγματος πολυμερών,
- Η διάλυση των πολυμερών σε κοινό διαλύτη και στην συνέχεια απομάκρυνσης του,
- Η ανάμιξη πολυμερικών γαλακτωμάτων,
- Η φυσική ανάμιξη με χρήση σκόνης πολυμερών,

- Η χρήση μονομερούς ως διαλύτη-πολυμερισμός.

Από αυτές, η τεχνική ανάμιξης τήγματος και εξάτμισης κοινού διαλύτη, χρησιμοποιούνται εκτεταμένα για την παραγωγή των μιγμάτων και ανάλογα με τα χαρακτηριστικά των προς ανάμιξη πολυμερών επιλέγεται η καταλληλότερη.

- Ανάμιξη τήγματος: τα δύο πολυμερή αναμιγνύονται και οδηγούνται σε αναμείκτηρα είτε σε εκβολέα όπου επιτυγχάνεται η τήξη και η ομογενοποίηση τους με την περιστροφή του κοιλία και των υψηλών διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται. Η θερμοκρασία εξώθησης θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ή την θερμοκρασία τήξης των δύο πολυμερών ώστε τα δύο πολυμερή να μπορούν να είναι αναμίξιμα στο τήγμα τους, δηλ. να δημιουργήσουν μια φάση. Το μίγμα εξωθείται από τη μήτρα για παραπέρα χρήση. Τα πλεονεκτήματα της διεργασίας είναι η ομοιομορφία των παραγόμενων προϊόντων, η υψηλή ταχύτητα παραγωγής, το χαμηλό κόστος και η ευκολία εφαρμογής σε βιομηχανικό επίπεδο.
- Χρήση κοινού διαλύτη των πολυμερών: το μίγμα σε αυτή την τεχνική λαμβάνεται με τη μορφή φιλμ μετά τη συμπύκνωση και εξάτμιση του διαλύτη. Η εφαρμογή της μεθόδου σε βιομηχανικό επίπεδο παρουσιάζει υψηλό κόστος λόγω διαλυτών, καθώς και της επίδρασης των διαλυτών στο περιβάλλον λόγω τοξικότητας. Γι' αυτό εφαρμόζεται σε εξειδικευμένες χρήσεις όπως οι επικαλύψεις των δισκίων φαρμάκων με λεπτά υμένια από πολυμερικό φιλμ.

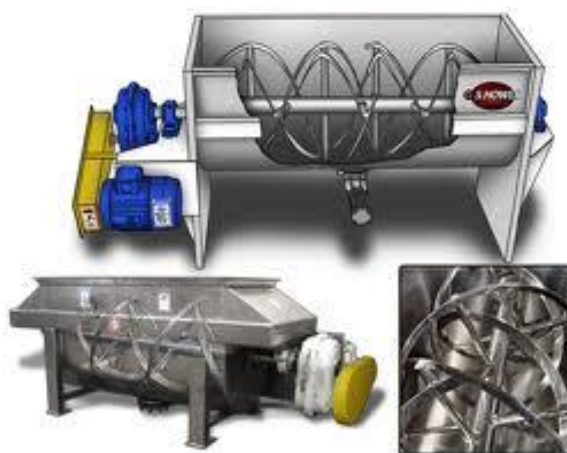
2.3 Εξοπλισμός Ανάμιξης

2.3.1 Συσκευές προανάμιξης

Σε πολλές περιπτώσεις πριν από την κυρία ανάμιξη, υπάρχει η φάση της *προανάμιξης* όπου το κοκκόμορφο πολυμερές αναμειγνύεται με τα πολυμερικά πρόσθετα σε ειδικούς αναμεικτήρες με μηχανισμούς ανακατανομής. Στους αναμεικτήρες αυτούς η ανάμιξη γίνεται με τυχαία ανακατανομή του δευτερεύοντος συστατικού και δεν αναπτύσσονται ισχυρές διατμητικές τάσεις. Στην κατηγορία αυτή των αναμεικτών, που καλούνται *blenders*, ανήκουν οι *αναστρεφόμενοι κάδοι*. Κάδοι, μερικά πληρωμένοι με τα συστατικά του μίγματος, τοποθετούνται σε συστήματα με περιστρεφόμενα στελέχη ως προς τους οριζόντιους άξονες. Μια τροποποίηση της διάταξης αποτελεί το σύστημα όπου το ζεύγος των κάδων συνδέεται υπό κλίση με το περιστρεφόμενο στέλεχος.

Ένας τύπος αναμείκτη που χρησιμοποιείται συχνά στις διεργασίες μορφοποίησης πολυμερών είναι οι *αναμεικτήρες με ταινία* (εικόνα 2.1), οι οποίοι αποτελούνται από ένα μεγάλο κυλινδρικό κέλυφος, σχεδόν πληρωμένο με το προς ανάμιξη υλικό, στο οποίο

περιστρέφεται ένα στέλεχος με περιελιγμένες δύο ελικοειδής ταινίες. Η περιστροφή του στελέχους με τις συγκολλημένες ταινίες προκαλεί καλή ανάμιξη προς όλες τις κατευθύνσεις στον κύλινδρο.



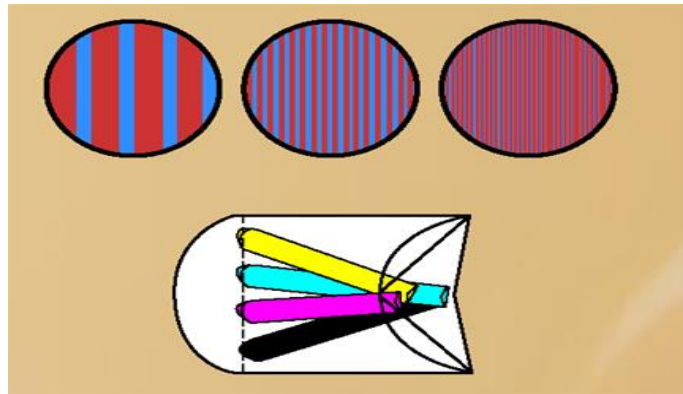
Εικόνα 2.1: Απεικόνιση αναμεικτήρα με ταινία.

2.3.2 Ακίνητοι αναμείκτες

Ο όρος *ακίνητοι αναμεικτήρες* προέρχεται από το γεγονός ότι σε αυτούς τους αναμεικτήρες η ανάμιξη επιτυγχάνεται χωρίς την κίνηση κάποιου τμήματος τους. Το εισερχόμενο ρευστό αναμιγνύεται λόγω της γεωμετρίας του αναμεικτήρα, η οποία εξαναγκάζει τη ροή σε συνεχή υποδιαίρεση και ανακατανομή. Με τον τρόπο αυτό κάθε φορά που το ρευστό μίγμα περνά μέσα, από το επαναλαμβανόμενο στοιχείο ανάμειξης του ακίνητου αναμεικτήρα, αυξάνεται σημαντικά όπως είναι αναμενόμενο, η διεπιφάνεια κύριου και δευτερεύοντος συστατικού.

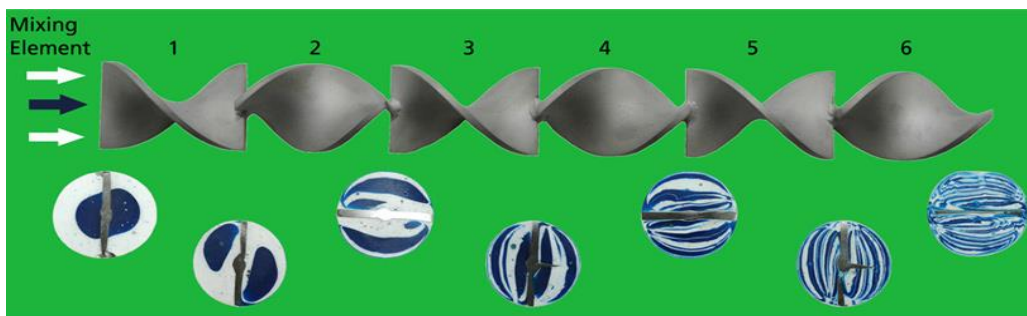
Οι σημαντικότεροι ακίνητοι αναμείκτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία μορφοποίησης πολυμερών είναι οι αναμείκτες Ross ISG (interfacial surface generator) και ο στατικός αναμεικτήρας Kenics.

- i. Ο αναμεικτήρας Ross ISG (interfacial surface generator): αποτελείται από μια σειρά στοιχείων όπως αυτά που απεικονίζονται στην εικόνα 2.2. Σε κάθε στοιχείο υπάρχουν τέσσερις κυλινδρικές οπές διατεταγμένες κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο άξονας των οπών εισόδου να είναι κάθετος στον άξονα των οπών εξόδου. Τα ακρά των στοιχείων είναι έτσι διαμορφωμένα ώστε μεταξύ δύο διαδοχικών στοιχείων να υπάρχει ένα τετραεδρικός χώρος, που ενώνονται οι εξερχόμενες ροές του πρώτου στοιχείου δημιουργώντας νέες διεπιφάνειες πριν εισέλθουν στις οπές εισόδου του επόμενου στοιχείου. Προκαλείται έτσι μια αποτελεσματική ακτινική ανάμιξη.



Εικόνα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας ανάμιξης σε αναμείκτη Ross ISG για κάθε στοιχείο και ο τετραεδρικός χώρος μεταξύ των στοιχείων.

- ii. Ο αναμείκτης Kenics: αποτελείται από έναν κυλινδρικό σωλήνα μέσα στον οποίο είναι τοποθετημένα μια σειρά από μικρά ελικοειδή στοιχεία με εναλλασσόμενο δεξιόστροφο και αριστερόστροφο βήμα έλικας (εικόνα 2.3). Τα στοιχεία είναι συγκολλημένα μεταξύ τους ώστε οι διατομές τους στο σημείο συγκόλλησης να είναι κάθετες μεταξύ τους. Το ελικοειδές σχήμα των στοιχείων οδηγεί στην εμφάνιση μιας εγκάρσιας ροής προς τον άξονα του κυλίνδρου, με αποτέλεσμα τη μεταφορά ρευστού από τον άξονα στην περιφέρεια και το αντίστροφο, οδηγώντας σε ακτινική ανάμιξη.



Εικόνα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού ενός αναμείκτης Kenics και η αναμενόμενη διαδοχική λωρίδωση στα ελικοειδή στοιχεία.

2.3.3 Κυλινδρόμυλος ανάμιξης

Οι κυλινδρόμυλοι είναι διατάξεις που χρησιμοποιούνται τόσο για τη μορφοποίηση όσο και για την ανάμιξη πολυμερών. Ο κυλινδρόμυλος ανάμιξης είναι μια διάταξη διαλείποντος έργου, αποτελούμενη από δυο ετερόστροφα περιστρεφόμενους με διαφορετική ταχύτητα κυλίνδρους (εικόνα 2.4). Η απόσταση μεταξύ των αξόνων των κυλίνδρων ρυθμίζεται ώστε να μην εφάπτονται αλλά να δημιουργείται ένα διάκενο. Η διαδικασία της ανάμιξης προβλέπει αρχικά την τοποθέτηση του προς ανάμιξη προϊόντος μεταξύ των περιστρεφόμενων κυλίνδρων, οι οποίοι το οδηγούν να διέλθει μέσω του διάκενου όπου υφίσταται την έντονη παραμόρφωση. Η λειτουργία του κυλινδρόμυλου εξαρτάται από την πρόσφυση του μαστιχοποιημένου υλικού σε έναν από τους δυο κυλίνδρους, υπό μορφή συνεχούς φύλλου.

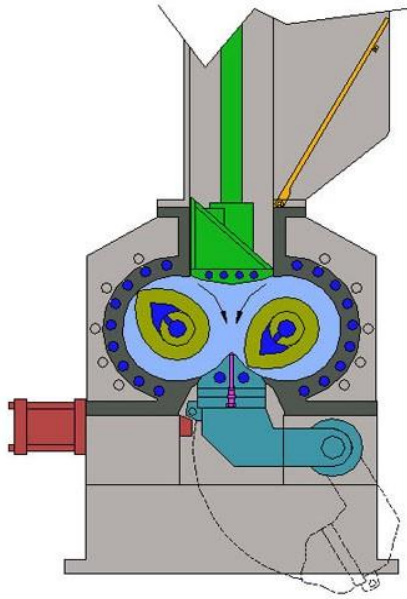
Κατά τη λειτουργία του κυλινδρόμυλου δεν υπάρχει δυνατότητα για αισθητή μεταφορά μάζας κατά μήκος των κυλίνδρων με αποτέλεσμα η ανάμειξη και η ομογένεια να επιτυγχάνονται σε μικρής έκτασης διαδοχικές ζώνες. Για να γίνει δυνατή μια ικανοποιητική ομοιογένεια απαιτείται να εφαρμοσθεί μια τεχνική που να εξασφαλίζει ανάμειξη σε τρεις κατευθύνσεις.



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση ενός κυλινδρόμυλου ανάμιξης

2.3.4 Εσωτερικοί εντατικοί αναμεικτήρες

Οι εσωτερικοί αναμεικτήρες είναι συστήματα αναμίξεως που αναπτύχθηκαν ειδικά για την περίπτωση πολυμερών. Ένας από τους παλαιότερους εντατικούς αναμεικτές είναι ο τύπου *Banbury* (εικόνα 2.5), ο οποίος χρησιμοποιήθηκε αρχικά στην ανάμειξη και τροποποίηση φυσικού ελαστικού. Ο θάλαμος ανάμιξης αποτελείται από δυο παράλληλα έγκοιλα συνδυσασμένα σε σχήμα οριζόντιου «8». Στον κάθε κύλινδρο εισχωρεί ένας σπειροδής ρότορας ο οποίος προκαλεί αξονική και ακτινική ροή στο πλαστικό. Το μίγμα τροφοδοτείται στο θάλαμο μέσω μιας κατακόρυφης εισόδου, στην οποία βρίσκεται ένα έμβολο για τη φραγή της με άσκηση πνευματικής πίεσης. Το κατώτερο μέρος του εμβόλου είναι τμήμα του θαλάμου ανάμιξης. Μεταξύ των ροτόρων, οι οποίοι συνήθως περιστρέφονται με διαφορετικές ταχύτητες, δημιουργείται ένα μικρό διάκενο όπου λαμβάνει χώρα η διασπαρτική ανάμειξη. Επίσης διασπαρτική ανάμειξη λαμβάνει χώρα μεταξύ των ροτόρων και του τοιχώματος του θαλάμου ανάμιξης.



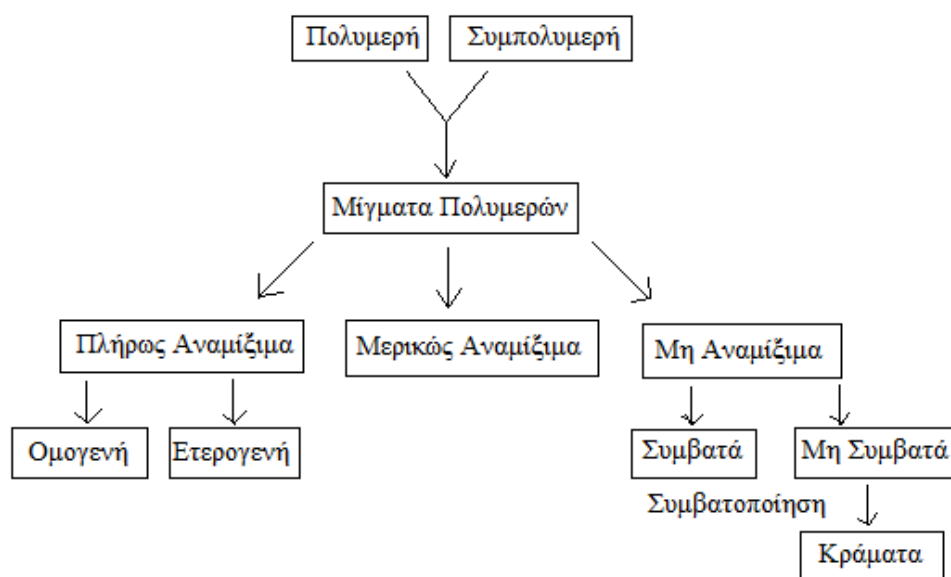
Εικόνα 2.5: Σχηματική παράσταση ενός αναμείκτη τύπου Banbury.

2.3.5 Εκβολή

Η εκβολή αποτελεί μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές τόσο για τη μορφοποίηση όσο και για την ανάμειξη πολυμερών. Περίπου το 60% των πλαστικών παγκοσμίως μορφοποιούνται με τη μέθοδο της εκβολής. Στα προϊόντα που μορφοποιούνται με εκβολή ανήκουν οι σωλήνες, ράβδοι, προφίλ, φιλμ, ίνες, μονωμένα καλώδια για ηλεκτρικές εφαρμογές. Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίστανται στη μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείτε με ομοιόμορφο ρυθμό σε μία μήτρα. Διακρίνουμε συστήματα εκβολής ενός κοιλία και δύο κοιλίων. (περισσότερα για την μέθοδο της εκβολής αναπτύσσονται στην ενότητα της πειραματικής μεθοδολογία).^[6,7]

2.4 Είδη πολυμερικών μιγμάτων

Τα πολυμερικά μίγματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες (Σχήμα 2.6):



Σχήμα 2.6: Είδη πολυμερικών μιγμάτων.

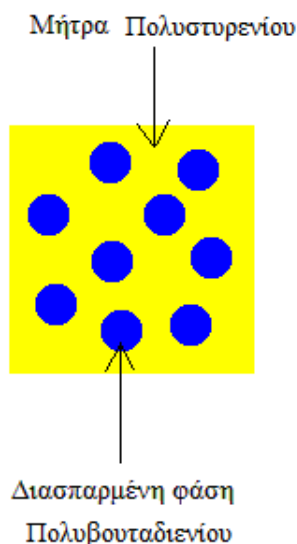
- i. Πλήρως αναμιζιμα μίγματα: χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία σχηματίζεται μία μόνο φάση μετά την ανάμιξη των πολυμερών και διακρίνονται σε ομογενή και ετερογενή. Ομογενή είναι τα μίγματα τα οποία προέρχονται από την ανάμιξη ίδιων πολυμερών αλλά με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως π.χ. η ανάμιξη πολυαιθυλενίων με διαφορετικά μοριακά βάρη. Ετερογενή είναι τα μίγματα τα οποία προέρχονται από την ανάμιξη δύο διαφορετικών πολυμερών. Η ομοιογένεια των επιμέρους συστατικών παρατηρείται τουλάχιστον σε κλίμακα νανομέτρων. Οι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν εάν ένα μίγμα θα είναι αναμιξιμο ή όχι εξαρτώνται από τη χημική δομή, την κατανομή μοριακών βαρών, τη μοριακή διαμόρφωση, καθώς και από την ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφορετικών ομάδων που περιέχουν τα πολυμερή. Οι μηχανικές ιδιότητες των μιγμάτων αυτών μεταβάλλονται ανάλογα, δηλ. μπορεί να έχουμε μια γραμμική μεταβολή αυτών με τη σύσταση, μπορεί να έχουμε μια συνεργιστική δράση μεταξύ των πολυμερών και σαφώς υψηλότερες ιδιότητες από τη γραμμική μεταβολή ή χαμηλότερες από αυτή. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα δυο πολυμερή δεσμεύονται λιγότερο έντονα το ένα με το άλλο από ότι όταν είναι μόνα τους. Έτσι οι θερμοκρασίες ναλώδους μετάβασης των μιγμάτων είναι συνήθως λίγο χαμηλότερες από τις αναμενόμενες. Ακόμη, το μέτρο ελαστικότητας όσο και η αντοχή στον εφελκυσμό των αναμιξιμων πολυμερικών μιγμάτων εμφανίζουν ένα μικρό μέγιστο σε κάποιες ενδιάμεσες συστάσεις του μίγματος, ενώ η αντοχή στην κρούση και η διαπερατότητα ένα ελάχιστο.

- ii. Μερικώς αναμίξιμα μίγματα: χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία τα πολυμερή σχηματίζουν διαφορετικές φάσεις αλλά η κάθε φάση περιέχει και ένα μικρό ποσοστό του άλλου πολυμερούς. Κατά συνέπεια υπάρχει μια μικρή διαλυτότητα και αναμιξιμότητα του ενός πολυμερούς με το άλλο. Τα μίγματα αυτά διακρίνονται από ιδιαίτερη λεπτή κατανομή της διασπειρόμενης φάσης στην πολυμερική μήτρα, η οποία είναι μικρότερη από 1 μm. Το ποσοστό του πολυμερούς που θα διαλυθεί σε κάθε φάση εξαρτάται από την έκταση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ αυτών. Σε αυτήν την περίπτωση, η ενδιάμεση φάση είναι ευρεία και η διεπιφανειακή πρόσφυση σχετικά καλή. Εξαιτίας αυτού, το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε διασπορά μέσα στην πολυμερική μήτρα σχηματίζει πάρα πολύ μικρά σφαιρίδια τα οποία είναι συνήθως μικρότερα από 1 μm. Τα μίγματα αυτά εμφανίζουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες.
- iii. Μη αναμίξιμα μίγματα: χαρακτηρίζονται τα μίγματα στα οποία επέρχεται πλήρης διαχωρισμός των πολυμερών και το καθένα διατηρεί αναλλοίωτη τη φάση του. Τα μίγματα αυτά είναι διφασικά και διακρίνονται σε *συμβατά* τα οποία έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων και σε *μη συμβατά*, τα οποία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σχηματίζει τη μήτρα ενώ αυτό που είναι σε μικρότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε διασπορά. Το μέγεθος των σωματιδίων που βρίσκονται σε διασπορά εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική συνάφεια των δύο πολυμερών, αλλά και τη διεπιφανειακή τάση. Κάθε φάση διατηρεί αμετάβλητη την αρχική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των επιμέρους συστατικών ή τη θερμοκρασία τήξης εάν αυτά είναι ημικρυσταλλικά. Θεωρητικά, έχει γίνει σαφές ότι η δυνατότητα ανάμιξης των πολυμερών καθορίζεται κυρίως από τη χημική τους δομή, τη σύσταση και το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού.

2.4.1 Συμβατά πολυμερή

Τα συμβατά πολυμερή είναι μη αναμίξιμα και διακρίνονται σε δύο χωριστές φάσεις, ωστόσο έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή χρήσιμων προϊόντων. Ένα τέτοιο μίγμα αποτελούν το πολυστυρένιο με το πολυβουταδιένιο.

Εάν αναμιχθούν τα δύο αυτά πολυμερή η φάση του πολυβουταδιενίου θα ξεχωρίσει από την φάση του πολυστυρενίου με τη μορφή σφαιριδίων μέσα στην πολυμερική μήτρα του πολυστυρενίου (εικόνα 2.7). Ωστόσο, παρόλο που τα πολυμερή είναι μη συμβατά μεταξύ τους, αυτές οι μικρές σφαίρες του πολυβουταδιενίου προσφέρουν σημαντική βελτίωση στο υλικό.



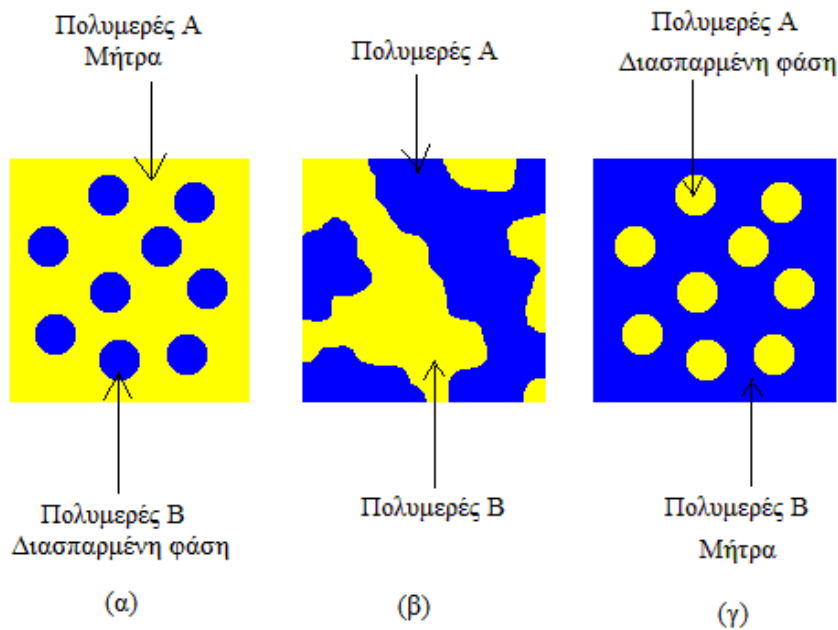
Εικόνα 2.7: Μορφολογία μη αναμίξιμων μιγμάτων πολυστυρενίου/πολυβουταδιενίου.

Το πολυστυρένιο είναι ένα εύθραστο πολυμερές, ενώ το πολυβουταδιένιο είναι ελαστομερές που μπορεί να απορροφήσει την ενέργεια κρούσης με αποτέλεσμα το μίγμα αυτό να καταστεί άθραυστο.

Ένα άλλο μη αναμίξιμο μίγμα παράγεται από την ανάμιξη του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) με τη πολυ(βινιλική αλκοόλη).

2.4.2 Μη συμβατά πολυμερή

Τα περισσότερα από τα μη αναμίξιμα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως μη συμβατά μεταξύ τους αφού είναι ιδιαίτερα ψαθυρά και δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή κάποιου προϊόντος. Εκτός από τα διαφορετικά πολυμερή σημαντική επίδραση στη μορφολογία έχει και η σύσταση του μίγματος. Εάν για παράδειγμα αναμιχθούν δύο πολυμερή Α και Β, όπου το Β θα είναι σε πολύ μικρή αναλογία, τότε αυτό θα διασπαρεί στην πολυμερική μήτρα με μορφή σφαιριδίων (εικόνα 2.8α). Το πολυμερές το οποίο βρίσκεται σε περίσσεια θα δημιουργήσει φυσικά τη μήτρα. Εάν αυξηθεί η ποσότητα του πολυμερούς Β στο μίγμα, οι σφαίρες θα γίνουν όλο και μεγαλύτερες έως ότου ενωθούν μεταξύ τους. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχουν απομονωμένες σφαίρες αλλά μια συνεχής φάσης. Τότε είναι πολύ δύσκολο να σχηματιστούν σφαιρίδια σε κάποιο πολυμερές και σχηματίζονται μεγάλες και ακανόνιστες φάσεις όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.8β. Όταν κυριαρχήσει το πολυμερές Β σε ποσότητα τότε αυτό θα σχηματίσει τη μήτρα και το πολυμερές Α θα βρεθεί σε διασπορά με μορφή σωματιδίων (εικόνα 2.8γ).



Εικόνα 2.8: Μορφολογία μη αναμίξιμων και μη συμβατών μιγμάτων σε σχέση με την περιεκτικότητα των δύο πολυμερών.

Στα μη συμβατά μίγματα δεδομένου ότι τα δύο συστατικά διαχωρίζονται στις επιμέρους φάσεις, η κάθε μια φάση διατηρεί τη δική της θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Εάν εμφανίζονται δύο T_g , τότε σίγουρα το μίγμα θεωρείται ως μη αναμίξιμο, ενώ όταν καταγράφεται ένα μόνο T_g τότε το μίγμα πιθανό να είναι αναμίξιμο.

2.5 Συμβατοποίηση μιγμάτων

Σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη βελτιωμένων και καινούργιων τεχνολογιών ανάμιξης, έπαιξε η τεχνολογία της συμβατοποίησης. Η συμβατοποίηση είναι ένας θαυμάσιος τρόπος ώστε να δοθεί η δυνατότητα σε ένα πολυμερές με μικρή ή χωρίς καθόλου συμβατότητα με ένα άλλο, να σχηματίσουν από κοινού τήγμα, το οποίο να διαθέτει ένα χρήσιμο συνδυασμό ιδιοτήτων. Η προσθήκη συμβατοποιητών είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη τεχνολογία και οδηγεί σε υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.

Η χρήση συμβατοποιητών σε ανακυκλωμένα μίγματα πλαστικών έδωσε μια σημαντική ώθηση στην ανακύκλωση ανάμικτων πλαστικών. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η πρόσθετη και δαπανηρή διαδικασία διαχωρισμού των ανάμικτων πλαστικών η οποία δεν είναι πάντα αποδοτική. Τα μίγματα αυτά μπορούν να επεξεργαστούν σε υπάρχουσες γραμμές παραγωγής πλαστικών (π.χ. εκβολείς) με συνέπεια το κόστος των διεργασιών αυτών να παραμένει χαμηλό. Η συμβατότητα αυτών των μιγμάτων επιτυγχάνεται είτε με τον σχηματισμό του συμβατοποιητή κατά την διάρκεια της ανάμιξης (in situ), είτε με την προσθήκη συμβατοποιητών του εμπορίου (ready-to-use).

Τέλος η κατανάλωση ενός κατάλληλου συμβατοποιητή είναι περίπου 3-5% κ.β.. Με δεδομένο ότι η τιμή του συμβατοποιητή κυμαίνεται μεταξύ 15-30 euro/kg το κόστος του δεν φαίνεται να είναι σοβαρό εμπόδιο.

2.5.1 Συμβατοποιητές

Ένας από τους πιο ενδιαφέροντες τρόπους να γίνουν τα μη αναμίξιμα μίγματα ισχυρότερα και κατά συνέπεια χρήσιμα είναι να προστεθεί ένας συμβατοποιητής (compatibilizer). Δηλαδή μία ένωση η οποία παίζει το ρόλο του γαλακτωματοποιητή στα υδατικά διαλύματα και βοηθά να συνδεθούν οι δύο φάσεις πιο ισχυρά μεταξύ τους. Ουσιαστικά ο ρόλος του συμβατοποιητή είναι να αυξηθεί η διεπιφανειακή τάση και να μειωθεί το μέγεθος της διασπειρόμενης φάσης στην πολυμερική μήτρα. Τέτοιοι συμβατοποιητές αποτελούν συχνά τα συσταδικά συμπολυμερή, τα οποία αποτελούν το μη αναμίξιμο μίγμα. Για παράδειγμα εάν θέλουμε να συμβατοποιήσουμε ένα μίγμα πολυαιθυλενίου/πολυπροπυλενίου μπορούμε να προσθέσουμε ένα συμπολυμερές αιθυλενίου/προπυλενίου. Στην περίπτωση αυτή το τμήμα του συμπολυμερούς αποτελούμενο από συστάδα αιθυλενίου θα διεισδύσει στη φάση του πολυαιθυλενίου και η άλλη συστάδα στη φάση του πολυπροπυλενίου. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ των δύο φάσεων και τα συμπολυμερή επιτρέπουν την ενέργεια να μεταφερθεί από την μία φάση στην άλλη.

Εμβολιασμένα συμπολυμερή χρησιμοποιούνται επίσης ως συμβατοποιητές. Για παράδειγμα στην περίπτωση των μιγμάτων PET/PP τα οποία είναι μη συμβατά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως συμβατοποιητής το εμβολιασμένο συμπολυμερές του PP με μαλεϊκό ανυδρίτη (PP-g-MAH). Το αποτέλεσμα είναι να μειωθεί σημαντικά το μέγεθος των διεσπειρόμενων φάσεων. Έτσι ενώ σε ένα μίγμα PET/PP 80/20 w/w οι σφαίρες του είναι περίπου 5-10 μm σε διάμετρο, όταν χρησιμοποιηθεί το συμπολυμερές PP-g-MAH τότε το μέγεθος των σφαιριδίων πολυπροπυλενίου μειώνεται σε περίπου 1 μm. Αυτό γίνεται γιατί οι ακραίες υδροξυλικές ομάδες PET αντιδρούν με τις μαλεϊκές ομάδες του ανυδρίτη και παράγεται ένα εμβολιασμένο συμπολυμερές με μακρομοριακές αλυσίδες PP και διακλαδώσεις από μακρομόρια PET. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του μη αναμίξιμου μίγματος.

2.6 Πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά

Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται εκείνα στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως έγκλεισμα κάποιο σωματίδιο το οποίο έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων (1-100 nm). Τέτοιου είδους υλικά έχουν προσελκύσει, τις τελευταίες δύο δεκαετίες, το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και της βιομηχανίας, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που δύναται να προσφέρουν σε διάφορες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί ότι η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται σε πολύ χαμηλές

περιεκτικότητες (συνήθως <5% κβ), σε αντίθεση με τα μακρο-σύνθετα όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης ήταν αναπόφευκτος. Εκτός από τη βελτίωση των ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας, συχνά επιδιώκεται ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο φάσεων που αναμείχθηκαν αρχικά, ή ακόμα και η εμφάνιση νέων, οι οποίες δεν προϋπάρχουν σε καμία από τις συνιστώσες, ως αποτέλεσμα της συνέργειας αυτών.

Η αιτία που κατά γενική ομολογία κάνει τα νανοσύνθετα υλικά να ξεχωρίζουν, σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα, είναι η εξαιρετικά μεγάλη διεπιφάνεια (interface). Ως διεπιφάνεια ορίζεται η κοινή επιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Η επίδραση αυτής της περιοχής εκτείνεται μέσα στο υλικό σε μια περιοχή του χώρου, πάχους μερικών νανομέτρων, η οποία ονομάζεται μεσοφάση (interphase ή mesophase). Το πάχος της ποικίλει ανάλογα με την ένταση των χημικών αλληλεπιδράσεων και την υπό μελέτη ιδιότητα. Οι ιδιότητες της μεσοφάσης είναι διαφορετικές σε σχέση με εκείνες της καθαρής μήτρας. Παράλληλα, ο ρόλος της είναι καθοριστικός καθώς είναι αυτή που διαμεσολαβεί μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων. Για παράδειγμα, όσο καλύτερα και αν είναι οι μηχανικές ιδιότητες του εγκλείσματος, αν δε μπορούν να μεταφερθούν σε αυτό αποτελεσματικά οι ασκούμενες δυνάμεις από τη μήτρα μέσω της μεσοφάσης, τότε η τελική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων στο σύνθετο είναι ανεπαίσθητη.

Τα σύνθετα υλικά, διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: στα σύνθετα υλικά με ενίσχυση κόκκων, τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών και στα πολύστρωτα σύνθετα υλικά ή σύνθετα τύπου σάντουιτς. Μία ειδική περίπτωση των συνθέτων υλικών, αποτελούν τα νανοσύνθετα υλικά (Nanocomposite materials). Τα σύνθετα υλικά, κατασκευάζονται με μηχανικό τρόπο και αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά με διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, συνδεδεμένα μεταξύ τους μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα πολυφασικό σύστημα, που έχει μεν φυσικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των αρχικών υλικών, αλλά μπορεί και διατηρεί και κάποιες από τις αρχικές φυσικές ιδιότητες. Τα δομικά αυτά υλικά του σύνθετου υλικού, παραμένουν διακριτά σε μακροσκοπικό αλλά και μικροσκοπικό επίπεδο (νανοσύνθετα).

Τα υλικά της ενίσχυσης, μπορεί να έχουν τη μορφή κόκκων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατων πλεγμάτων. Συνήθη υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία είναι η Αιθάλη και η Πυριτία, υλικά τα οποία, συνήθως χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά, εντός μήτρας ελαστομερών πολυμερικών υλικών. Αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (διαστάσεων 10-90 nm) και συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματιδίων).

Επίσης χρησιμοποιούνται κεραμικά νανοσωματίδια που παρασκευάζονται, επί τόπου στην πολυμερική μήτρα με τεχνικές Sol-Gel (Πυριτία, Αλούμινα, Τιτανία). Ακόμα γίνεται χρήση Φυλλόμορφων πηλών ως υλικού ενίσχυσης. Οι Φυλλόμορφοι πηλοί είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά και αποτελούνται από φύλλα πάχους περί το 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες με κατιόντα Na⁺ στα διάκενά τους. Χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα υλικά αφού τροποποιηθούν, ώστε οι στοίβες να διαχωριστούν σε

μεμονωμένα στρώματα. Οι Φυλλόμορφοι πηλοί συμβάλλουν, λόγω του μικρού πάχους και της μεγάλης τους επιφάνειας, στη βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου υλικού.

Επιπροσθέτως, χρησιμοποιούνται Φουλερένια και POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxane). Τα Φουλερένια, αποτελούνται συνήθως από εξήντα άτομα άνθρακα που σχηματίζουν μία δομή διαμέτρου 0,78 nm, ενώ το POSS έχει τη μορφή κύβου, με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου, στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται αντίστοιχα, σε εφαρμογές οπτικο-ηλεκτρονικής και βελτίωσης της μηχανικής αντοχής. Τέλος υπάρχει η εφαρμογή Νανοσωλήνων Άνθρακα, υπό μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες, διότι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Ένας από τους πρωταρχικούς λόγους για τους οποίους προστίθενται υλικά εντός της πολυμερικής μήτρας, στοχεύει στη βελτίωση της μηχανικής επίδοσης του πολυμερικού νανοσύνθετου υλικού. Για παράδειγμα, η προσθήκη υλικών πλήρωσης υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high-modulus fillers), αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας και την αντοχή του πολυμερούς.

Ο διεπιφανειακός όγκος, αποτελεί επίσης μια παράμετρο που τελικά επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού. Οι διεπιφανειακές περιοχές μπορούν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του καθαρού πολυμερούς, κάτι που δείχνει ότι ολόκληρο το νανοσύνθετο στην πραγματικότητα μπορεί να συμπεριφέρεται σαν μια διεπιφανειακή περιοχή. Με άλλα λόγια, οι ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας του νανοσυνθέτου διαφέρουν από αυτές του καθαρού πολυμερούς, ως προς το βαθμό πολυμερισμού, τη μορφολογία των πολυμερικών αλυσίδων, το βαθμό κρυσταλλικότητας κ.ο.κ.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στο πολυμερικό τήγμα μεταβάλλει και τη φασική συμπεριφορά των νανοσυνθέτων υλικών και προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g του πολυμερούς στο οποίο έγινε η διασπορά τους.^[5] Παρατηρήθηκε μεταβολή της T_g που οδηγούσε σε αύξηση της, όπως επίσης διαπιστώθηκαν και περιπτώσεις μείωσης της T_g με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Είτε πρόκειται για αύξηση, είτε για μείωση της τιμής της T_g , το καθαυτό γεγονός της μεταβολής της, αποδίδεται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του νανοσωματιδίου. Επομένως οι μεταβολές που θα παρατηρηθούν στις τιμές της T_g εξαρτώνται από τη φύση των νανοσωματιδίων που θα εισαχθούν στην πολυμερική μήτρα και από τη φύση του ίδιου του πολυμερούς και έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες για διάφορα υλικά πλήρωσεως και πολυμερικές μήτρες, αντίστοιχα.^[6] Επίσης δύναται να παρατηρηθεί μια αρχική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, η οποία μπορεί στη συνέχεια να ακολουθηθεί από μείωση της T_g με μεγαλύτερη προσθήκη υλικού πλήρωσεως, όπως και αντίθετα δύναται να παρουσιαστεί αρχικά μείωση της τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης η οποία ακολουθείται από αύξηση της T_g με προσθήκη περισσότερου υλικού πλήρωσεως. Επίσης υπάρχει και η σπανιότερη περίπτωση, η προσθήκη νανοσωματιδίων να μην

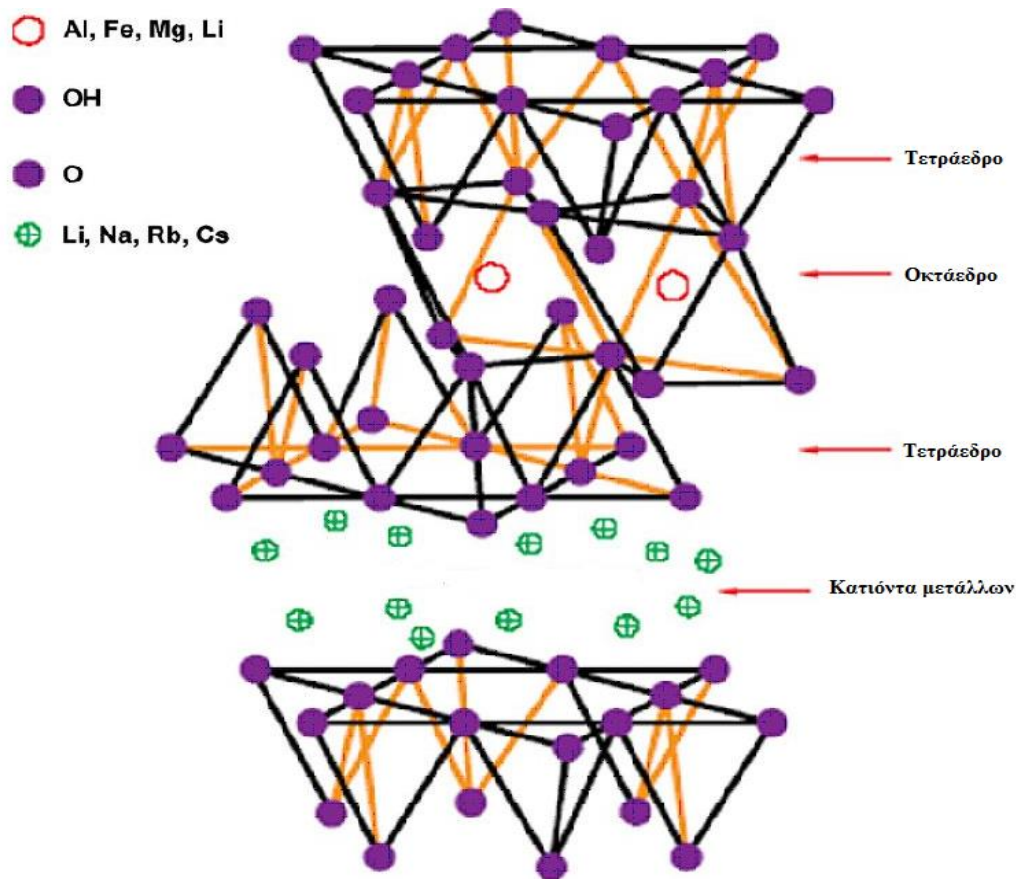
επιφέρει κάποια αξιοσημείωτη αλλαγή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς.^[7]

2.6.1 Δομή και χαρακτηριστικά αργίλων

Τα σημαντικότερα υλικά νανοσυνθέτων είναι τα νανοσύνθετα πολυμερών-ορυκτών αργίλου. Τα πιο διαδεδομένα ορυκτά αργίλου που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσυνθέτων ανήκουν στην οικογένεια των 2:1 φυλλοπυριτιτών. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από δισδιάστατα στρώματα που περιλαμβάνουν ένα οκταεδρικό φύλλο αλουμινίου ή μαγνησίου συνδεδεμένο με δύο τετράεδρα πυριτίας. Το πάχος κάθε πλακιδίου είναι περίπου 1 nm, ενώ οι πλευρικές διαστάσεις κυμαίνονται μεταξύ 30 nm μέχρι και μερικά μm.

Ο κρύσταλλος τους αποτελείται από δισδιάστατα στρώματα, τα οποία σχηματίζονται από δύο εξωτερικά τετράεδρα πυριτίου (Si) που μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου με ένα οκταεδρικό φύλλο αλουμινίου (Al) παρεμβαλλόμενου ανάμεσα τους. Το πάχος κάθε στρώματος είναι περίπου 1 nm και οι πλευρικές του διαστάσεις κυμαίνονται από 300 Å μέχρι και μερικά μm, με συνέπεια ο λόγος των πλευρών του (λόγος μήκους/πάχους) να είναι ιδιαίτερα υψηλός, με τιμές ανώτερες του 1000. Η οργάνωση των στρωμάτων σε στοίβες οδηγεί σε κανονικό κενό van der Waals μεταξύ τους, το οποίο καλείται ενδιάμεσο στρώμα (gallery).

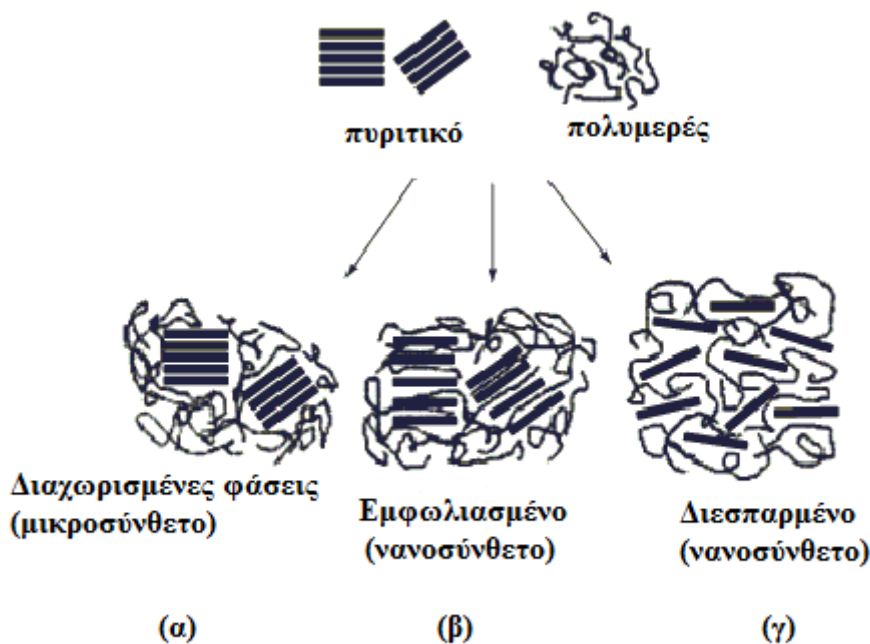
Οι ορυκτές άργιλοι που χρησιμοποιούνται ευρύτερα για την παρασκευή νανοσυνθέτων είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο εκτορίτης και ο σαπωνίτης. Η κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη (montmorillonite, MMT) αποτελείται από τα τρισθενή κατιόντα αλουμινίου των οκταεδρικών στρωμάτων είναι μερικώς υποκατεστημένα από δισθενή κατιόντα μαγνησίου (Mg). Είναι το κύριο συστατικό του μπεντονίτη (bentonite), ορυκτού που έλκει την καταγωγή του από την ηφαιστειακή στάχτη. Ο γενικός χημικός τύπος του μοντμοριλλονίτη είναι $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, όπου το σύμβολο M αναφέρεται στα ένυδρα κατιόντα αλκαλικών μετάλλων, κατιόντα νατρίου (Na) ή ασβεστίου (Ca), που καταλαμβάνουν τα υπερώα για να ισοσταθμίσουν το συνολικό αρνητικό φορτίο που δημιουργείται από την ισόμορφη υποκατάσταση, ο βαθμός υποκατάστασης (x) κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0.5 και 1.3. Επειδή το μέγεθος των ιόντων Na και Ca δεν είναι κατάλληλο για να καλύψει τις οπές που δημιουργούνται από τα τετραεδρικά φύλλα, προσφέρεται χώρος σε μόρια νερού ή άλλα πολικά μόρια για να εισέλθουν ενδιάμεσα των στρωμάτων.



Σχήμα 2.9: Κρυσταλλική δομή 2:1 φυλλοπηριτικών

Η ανάμειξη ενός πολυμερούς με μια άργιλο δεν οδηγεί απαραίτητα στην παραγωγή νανοσυνθέτων, στη διασπορά δηλ. των πλακιδίων της άργιλου στην πολυμερική μήτρα. Ανάλογα με τα συστατικά που χρησιμοποιούνται, τις συνθήκες και τη μέθοδο παρασκευής μπορεί να ληφθούν οι ακόλουθοι τύποι νανοσυνθέτων πολυμερούς-ορυκτής άργιλου:

- i. Το πολυμερές δεν μπορεί να διεισδύσει μεταξύ των αργιλικών πλακιδίων, οπότε λαμβάνονται διακριτές φάσεις. Λαμβάνονται *μικροσύνθετα* με διαχωρισμένες φάσεις και ιδιότητες ανάλογες με αυτές των συμβατικών συνθέτων.
- ii. Όταν κάποιες πολυμερικές αλυσίδες διεισδύσουν ανάμεσα στα αργιλικά πλακίδια οπότε προκύπτουν *διογκωμένα ή εμφωλιασμένα* νανοςύνθετα. Η δομή αυτή χαρακτηρίζεται από τακτική πολυστρωματική δομή αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα.
- iii. Τα αργιλικά πλακίδια διασπείρονται πλήρως και ομοιόμορφα στην πολυμερική μήτρα και σχηματίζονται *διεσπαρμένες* δομές.
- iv. Τα αργιλικά πλακίδια *συσσωματώνονται* εξαιτίας των μεταξύ τους αλληλεπιδράσεων.

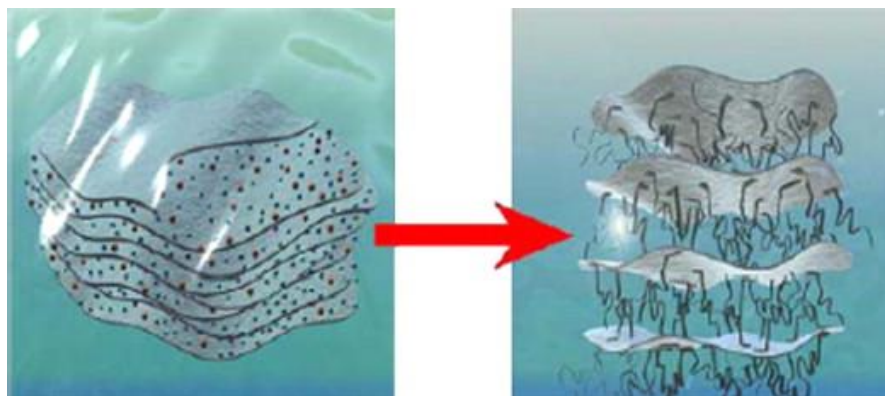


Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση διαφόρων δομών σύνθετων υλικών που προκύπτουν από το διαφορετικό τρόπο ενσωμάτωσης του φυλλόμορφου αργιλλοπυριτικού ορυκτού. (α) μικροσύνθετο υλικό που προκύπτει από διαχωρισμό φάσεων, (β) νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει από απομάκρυνση των φυλλιδίων και παρεμβολή πολυμερικού υλικού ανάμεσα τους (εμφωλιασμένη δομή) και (γ) νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει από την πλήρη διαχωρισμό-απολέπιση των φυλλιδίων και ενσωμάτωση τους μέσα στην πολυμερική μήτρα (διεσπαρμένη δομή).

2.6.2 Οργανική τροποποίηση αργίλων

Η παρουσία φορτίων στο εσωτερικό των στρωμάτων αλλά και στα διαστρωματικά κενά προσδίδει υδρόφιλο χαρακτήρα στα φυλλοπυριτικά, ευνοώντας την ανάμειξη τους μόνο με υδρόφιλα πολυμερή, όπως το πολυαιθυλενοξείδιο και η πολυ(βινυλική αλκοόλη). Προκειμένου να καταστεί εφικτή η διασπορά τους και στα υδρόφοβα πολυμερή, σαν το PA6, είναι απαραίτητη η αντικατάσταση των αλκαλικών κατιόντων του υπερώου (ανταλλάξιμα κατιόντα, exchangeable cations) από οργανικές επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants), λ.χ. κατιόντα αλκυλαμμωνίου (alkylammonium cations) ή αλκυλοφωσφονίου (alkylphosphonium cations). Η περίσσεια αρνητικού φορτίου και, κατ' επέκταση, η δυνατότητα ιονταλλαγής δεν είναι ομοιόμορφη αλλά ποικίλει από στρώμα σε στρώμα. Για λόγους ευχέρειας λαμβάνεται μία μέση τιμή (μονάδα μέτρησης: meq/g) η οποία εκφράζει ποσοτικά την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (cation-exchange capacity, CEC) της αργίλου. Στόχος της ιονταλλαγής είναι βασικά, η ελάττωση της επιφανειακής ενέργειας της αργίλου και η βελτίωση της διαβροχής της από τα υδρόφοβα πολυμερή. Επιπροσθέτως, οι επιφανειοδραστικές ουσίες, λόγω των μακρών αλυσίδων που φέρουν, αυξάνουν τη διαστρωματική απόσταση, διευκολύνοντας την εισχώρηση των πολυμερικών αλυσίδων. Είναι πιθανή, επίσης, η ύπαρξη σε αυτές δραστικών ομάδων, οι οποίες δύνανται να

διεγείρουν τον πολυμερισμό μονομερών ή να αντιδράσουν με το πολυμερές, αναβαθμίζοντας τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και της μήτρας.



Σχήμα 2.11: Σχηματική απεικόνιση αντίδρασης ιονταλλαγής.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.11, το θετικά φορτισμένο άτομο του οργανικού τροποποιητή πρόσκειται στην αργιλική επιφάνεια, εξαιτίας του αρνητικού της φορτίου, ενώ η αλειφατική αλυσίδα του εκτείνεται μακριά της. Ο τρόπος με τον οποίο η αλυσίδα διευθετείται στο χώρο εξαρτάται από το μήκος της, την πυκνότητα του ενδιάμεσου στρώματος αλλά και τη θερμοκρασία. Για αρκετό καιρό επικρατούσε, η στηριγμένη σε μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD), άποψη ότι οι αλυσίδες είτε προσανατολίζονται παράλληλα προς το στρώμα της αργίλου είτε διατάσσονται σε πλάγια θέση, σχηματίζοντας μονές ή διπλές στρώσεις. Μία ρεαλιστικότερη περιγραφή, η οποία υλοποιήθηκε σχετικά πρόσφατα βάσει φασματοσκοπίας υπερύθρου μετασχηματισμού Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR), υπαγορεύει, ωστόσο, ότι οι αλκυλικές αλυσίδες διευθετούνται με ποικιλόμορφους σχηματισμούς, πέραν των προαναφερθέντων. Όσο η πυκνότητα του ενδιάμεσου στρώματος ή το μήκος της αλυσίδας μειώνεται ή όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, οι αλυσίδες υιοθετούν μία άτακτη διευθέτηση, ομοιάζουσα εκείνης ενός υγρού. Οι αλυσίδες δεν είναι εντελώς άτακτες αλλά διατηρούν κάποια τάξη στον προσανατολισμό τους (όπως στην κατάσταση υγρών κρυστάλλων), όταν η διαθέσιμη επιφάνεια ανά μόριο βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος. Επίσης, η αύξηση του μήκους της αλυσίδας συνεπάγεται το σταδιακό σχηματισμό πιο τακτικών μονών στρωμάτων και στη συνέχεια άτακτων ψευδοδιπλών.

Βιβλιογραφία 2^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Gehan M. Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, 2004, *Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends*, Polymer, Vol. 45, pp 6879-6887.
- [2] Gehan M. Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, 2005, *Effect of shear history on the morphology and coarsening behaviour of polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile) blend*, Polymer, Vol. 46, pp705-712.
- [3] Mauro D'Agostino, Raúl De Michellib, Adrián Botanaac, 2012, *Influencia de un modificador de impacto sobre mezclas de Policarbonato (PC) y Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS)*, Jornadas GIRSU, pp 121-129.
- [4] Valea A, Mondragón L., González M.L., 2009, *Anales de Mecánica de la Fractura* 26, Vol. 1.
- [5] Schmidt, G.; Malwitz, M. M. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2003, 8 103–108.
- [6] Paul, D.R.; Robeson, L.M. *Polymer*, 2008, 49, 3187–3204.
- [7] Zou, H.; Wu, S.; Shen, J. *Chem. Rev.* 2008, 108, 9.
- [8] Kiliaris P., Papaspyrides CD, Pfaender R., Influence of accelerated aging on clay reinforced polyamide 6, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94:389-396.
- [9] Utracki LA, Sepehr M, Boccaleri E, Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs), *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18:1-37.
- [10] Zeng QH, Yu AB, Lu GQ, Paul DR, Clay-based polymer silicate nanocomposites: an overview, *Applied Clay Science*, 1999, 15:11-29
- [11] Κοιλίαρης, Οικολογική προσέγγιση τεχνολογικής αναβάθμισης πολυμερών συμπύκνωσης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, 2009.
- [12] Καραγιαννίδης Γ.Π., Σιδερίδου Ε.Δ., Αχιλιάς Δ.Σ., Μπικιάρης Δ.Ν., 2009, *Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Ζήτη Θεσσαλονίκης σελ. 515-529.
- [13] Ανδρεόπουλος Α.Γ., Ταραντίλη Π.Α., 2012, *Σημειώσεις Μαθήματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών II»*, ΕΜΠ, σελ. 57-94.
- [14] Ταραντίλη Π.Α., 2011, *Σημειώσεις Μαθήματος «Μηχανική Πολυμερών »*, ΕΜΠ, σελ. 163.
- [15] Μπόκαρης Ε.Π., 2012, *Τεχνολογία Ανακύκλωσης Πλαστικών*, Εκδόσεις Ζήτη Θεσσαλονίκης, σελ. 401-416.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Εισαγωγή

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η παραγωγή των πολυμερικών πολυμιγμάτων συμπολυμερών του πολυστυρενίου, που επιτυγχάνονται μέσω των πειραματικών διατάξεων: του δικόχλιου συστήματος εκβολής (ομογενοποίηση μίγματος), της μονάδας έγχυσης (δοκίμια εφελκυσμού), της υδραυλικής θερμοπρέσσας (φίλμ για XRD), καθώς και ο χαρακτηρισμός αυτών των πολυμιγμάτων μέσω των διαταξέων: της περίθλασης ακτίνων X (XRD) για τα νανοσύνθετα πολυμίγματα, της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), του δείκτη ροής τήγματος (MFI) και της δοκιμής σε εφελκυσμό.

3.2 Πρώτες Ύλες

3.2.1 ABS (Ακρυλονιτρίλιο - Βουταδιένιο - Στυρένιο)

Το ABS που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/SAN και ABS/PP, έχει την εμπορική ονομασία Terluran GP-35 και παράγεται από την εταιρεία BASF. Η μορφή του ABS που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Κόκκοι από ABS.

Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως δίνονται από την BASF, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1

Πίνακας 3.1: Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS Terluran GP-35

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

3.2.2 SAN (Στυρένιο – Ακρυλονιτρίλιο)

Το SAN που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων ABS/SAN και SAN/ PC, έχει την εμπορική ονομασία Luran 378P και παράγεται από την εταιρεία BASF. Η μορφή του SAN που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 3.2



Εικόνα 3.2: Κόκκοι από SAN.

Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως δίνονται από την BASF, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Οι κυριότερες ιδιότητες του SAN Luran 378P

Ιδιότητες του προϊόντος στους 23° C	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
Πυκνότητα	ISO 1183	kg/m ³	1080
Ρυθμός ροής τήγματος (MVR), 220°C/10Kg	ISO 1133	cm ³ /10min	20
Tensile modulus	ISO 527-1/-2	MPa	3800
Stress at break	ISO 527-1/-2	MPa	75
Strain at break	ISO 527-1/-2	%	3,5
Charpy impact strength (23° C)	ISO 179/1eU	kJ/m ²	19
Izod notched impact strength (23° C)	ISO 180/A	kJ/m ²	2

3.2.3 PC (Πολυανθρακικά)

Το PC που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των πρότυπων μιγμάτων PC/SAN έχει την εμπορική ονομασία Macrolon 2805 και παράγεται από την εταιρεία Bayer Material Science. Πρόκειται για ένα γραμμικό, μέσου ιξώδους, υψηλών αποδόσεων θερμοπλαστικό, παραγόμενο κυρίως μέσω μορφοποίησης με έγχυση. Οι κυριότερες ιδιότητές του, όπως δίνονται από την Bayer, παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 3.3).

Η μορφή του PC που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Κόκκοι από PC.

Πίνακας 3.3: Οι κυριότερες ιδιότητες του PC Macrolon 2805

Ιδιότητες του προϊόντος στους 23° C	Μέθοδος	Μονάδες	Τιμές
Πυκνότητα	D 792	g/cm ³	1,20
Ρυθμός ροής τήγματος (MFR)	D 1238	g/10min	10
Tensile stress at yield	D 638	MPa	65
Tensile stress at break	D 638	MPa	70
Tensile elongation at yield	D 638	%	6
Tensile elongation at break	D 638	%	115
Tensile modulus	D 638	GPa	2,4
Izod notched impact strength (23° C)	D 256	J/m	908

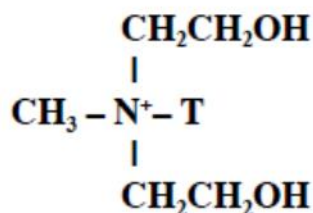
3.2.4 PP (Πολυπροπυλένιο)

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

3.2.5 Cloisite 30B (Νανοσύνθετο)

Η οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλος με την ονομασία Cloisite 30B, που παράγεται από την εταιρεία Southern Clay Products είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης που έχει υποστεί οργανική τροποποίηση. Με την τροποποίηση αυτή προστίθεται σε αυτόν ένα τετραδραστικό άλας αμμωνίου (Σχήμα 3.4). Μερικές από τις

ιδιότητες, όπως τις δίνει η εταιρία παραγωγής, για το Cloisite 30B δίνονται στον Πίνακα 3.4. Η μορφή του Cloisite 30B που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 3.4: Μοριακή δομή της οργανικής τροποποίησης του Cloisite 30B. T είναι αλειφατική αλυσίδα μεγάλου μήκους (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14).



Εικόνα 3.5: Σκόνη από Cloisite 30B.

Πίνακας 3.4: Ιδιότητες του Cloisite 30B

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

3.2.6 ABS-g-MAH (Συμβατοποιητής)

Το ABS-g-MAH που χρησιμοποιήθηκε ως συμβατοποιητής των μιγμάτων PC/SAN και ABS/PP έχει την εμπορική ονομασία GPM400AB και παράγεται από την εταιρεία Ningbo Nengzhiguang New Materials Technology Co., Ltd. Ορισμένες από τις ιδιότητές του, καθώς και ορισμένες ιδιότητες των μιγμάτων στα οποία έχει

χρησιμοποιηθεί παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 3.5). Η μορφή του ABS-g-MAH που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6: Κόκκοι από ABS-g-MAH.

Πίνακας 3.5: Οι κυριότερες ιδιότητες του ABS-g-MAH GPM400AB

Ιδιότητες του προϊόντος	Μονάδες	Τιμές	
Δείκτης ροής τήγματος	g/10min	0,5-0,8	
Βαθμός εμβολιασμού	%	1,5-1,8	
Εξετασθείσα ιδιότητα	Μονάδες	PC/ABS (70/30)	PC/ABS/ GPM400AB (70/30/10)
Αντοχή στον εφελκυσμό	MPa	59,47	56,70
Επιμήκυνση στη θραύση	%	16,11	25,72
Αντοχή στην κρούση, notched	3,2mm kJ	8,78	54,28

Η πειραματική διαδικασία, αρχικά περιλαμβάνει την ζύγιση των πρώτων υλών για την τροφοδότηση στον εκβολέα και στη συνέχεια χαρακτηρισμό των εκβαλόμενων προϊόντων. Κατά την προανάμιξη των απλών πολυμερικών μιγμάτων ζυγίστηκαν συνολικά 600g μίγματος πολυμερών. Πριν την ανάμειξη των πρώτων υλών, πραγματοποιήθηκε ξήρανση των πολυμερών σε ειδικό φούρνο για 4 ώρες στους 80 °C και υπό κενό για τα μίγματα ABS/SAN και ξήρανση στον ειδικό φούρνο για όλο το βράδυ στους 90 °C και υπό κενό για τα μίγματα PC/SAN και για ABS-g-MAH. Οι επιμέρους ποσότητες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6.

Πινάκας 3.6: Ποσότητες πρώτων υλών που ζυγίστηκαν κατά την προανάμειξη

Μίγματα ABS/SAN	ABS (g)	SAN (g)	
100/0 w/w	600	0	
70/30 w/w	420	180	
50/50 w/w	300	300	
30/70 w/w	180	420	
0/100 w/w	0	600	
Μίγματα PC/SAN	PC (g)	SAN (g)	
100/0 w/w	600	0	
70/30 w/w	420	180	
50/50 w/w	300	300	
30/70 w/w	180	420	
0/100 w/w	0	600	
Με 10% ABS-g-MAH	PC (g)	SAN (g)	ABS-g-MAH (g)
100/0 w/w	540	0	60
70/30 w/w	378	162	60
50/50 w/w	270	270	60
30/70 w/w	162	378	60
0/100 w/w	0	540	60
Με 10% ABS-g-MAH	ABS (g)	PP (g)	ABS-g-MAH (g)
100/0 w/w	540	0	60
70/30 w/w	378	162	60
50/50 w/w	270	270	60
30/70 w/w	162	378	60
0/100 w/w	0	540	60

Για τον υπολογισμό της ποσότητας του Cloisite 30B που προστέθηκε ακολουθήθηκε η εξής μεθοδολογία:

Στα 100 g πολυμερούς → 2 g ανόργανο (2phr)

Στα 600 g πολυμερούς → 12 g ανόργανο

Στα 100 g Cloisite 30B → 76.5 g ανόργανο

Στα **15.6863 g Cloisite 30B** → 12 g ανόργανο

3.3 Πειραματικές Διατάξεις

Παρακάτω δίνονται αναλυτικά οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, οι προδιαγραφές τους καθώς και οι αρχές κάθε μεθόδου, που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.

3.3.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής

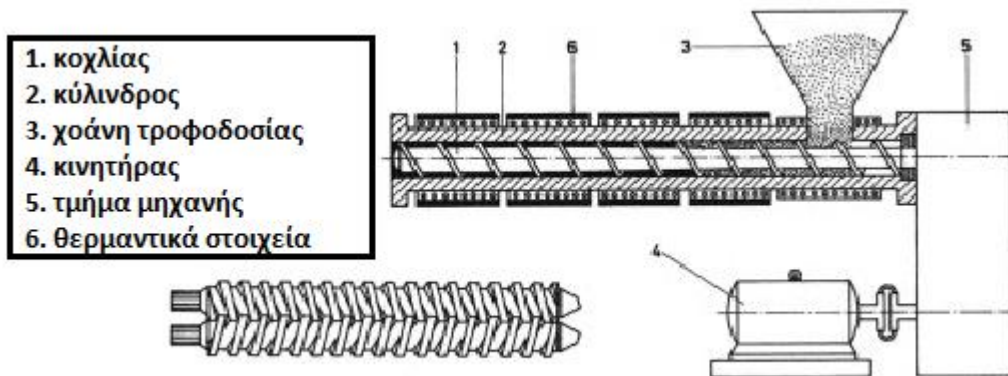
Ο εκβολέας είναι μια διάταξη τήξης, ανάμειξης και προώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας ένα ή δυο περιστρεφόμενους κοχλίες μέσα σε ένα θερμαινόμενο κύλινδρο. Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίστανται στην μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείται με ομοιόμορφο ρυθμό στην μήτρα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο δικόχλιος εκβολέας μοντέλου Haake PTW 16 (twin screw extruder), όπου οι δύο παράλληλοι κοχλίες περιστρέφονται μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο. Ακόμη, οι κοχλίες είναι ομόστροφοι, δηλ. περιστρέφονται κατά την ίδια φορά, και έτσι το υλικό μεταφέρεται από τον ένα κοχλία στον άλλο. Επιπλέον, οι κοχλίες είναι τμηματικοί. Με τον όρο τμηματικοί εννοείται ότι έχουν διαφορετική κλίση και διαφορετικό πλάτος ανά βήμα. Τέλος, οι κοχλίες είναι και συμπλεκόμενοι, δηλ. οι σπείρες του ενός κοχλία εισχωρούν στην εκγλυφή του άλλου κοχλία. Παρακάτω δίνεται η φωτογραφία του εκβολέα που χρησιμοποιήθηκε.



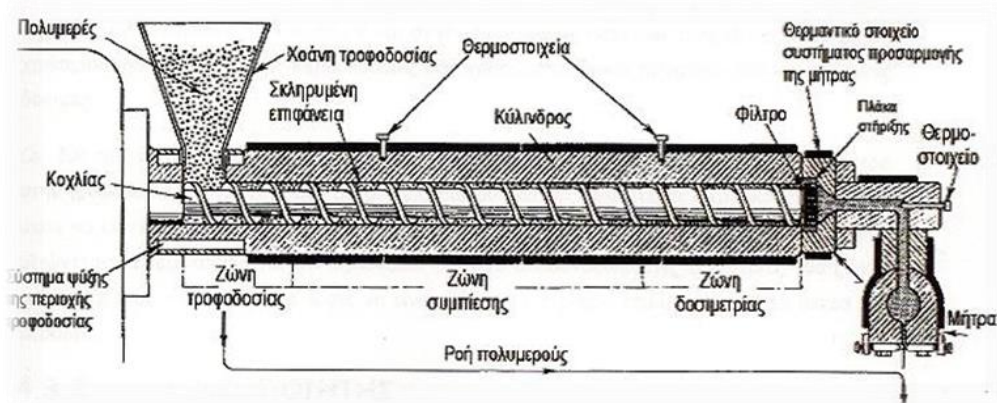
Σχήμα 3.7: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κοχλίων του εκβολέα είναι: μήκος $L=400\text{mm}$, διάμετρος $D=16\text{mm}$ και ο λόγος μήκος/διάμετρο είναι $L/D=25$. Οι στροφές ανά λεπτό που γυρνάνε οι κοχλίες ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Στα πειράματα μας χρησιμοποιήθηκαν οι 200 στροφές/λεπτό (rpm). Η τιμή αυτή βιβλιογραφικά αποτελεί τις περιοχές υψηλών διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται μέσα στον κοχλία.



Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής. Σε κάθε εκβολέα διακρίνουμε τρεις ζώνες: 1) η ζώνη τροφοδοσίας, συνίστανται στην προθέρμανση του πολυμερικού μίγματος και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη, 2) η ζώνη συμπίεσης, όπου πραγματοποιείται η τήξη του πολυμερικού μίγματος λόγω της θέρμανσης από τα θερμαντικά στοιχεία αλλά και λόγω της διάτμησης που προκαλεί η κίνηση του κοχλίας (ιξώδης θερμότητα) και τέλος 3) η ζώνη δοσιμετρίας, όπου το πολυμερικό τήγμα ομογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση να οδηγείται με σταθερή παροχή προς την μήτρα εκβολής.



Σχήμα 3.9: Τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής.

Όπως προκύπτει και από το σχήμα 3.9, ο εκβολέας χωρίζεται σε έξι θερμοκρασιακές ζώνες, όπου κάθε μία μπορεί να οριστεί ξεχωριστά η θερμοκρασία της στο λογισμικό με την βοήθεια H/Y. Ανάλογα της σύνθεσης και της περιεκτικότητας των υλικών στο μίγμα που πραγματοποιείται η εκβολή, γίνεται και η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασιακής κατανομής στις ζώνες του εκβολέα, στην ταχύτητα στρέψης των κοχλιών και στην ταχύτητα στρέψης του τροφοδότη. Οι τελικές θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από πειραματικά δεδομένα και ανάλογες δοκιμές.

Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται οι συνθήκες εκβολής που τελικά επιλέχθηκαν και εφαρμόστηκαν για κάθε μίγμα.

Πίνακας 3.7: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων ABS/SAN και των νανοσυνθέτων τους.

Cloiset e 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού
	1 ⁿ	2 ⁿ	3 ⁿ	4 ⁿ	5 ⁿ	6 ⁿ				
ABS/SAN (100/0 w/w)										
0	210	200	200	195	195	190	200	Ναι	60	Ναι
2	190	195	195	200	200	205	200	Ναι	60	Ναι
ABS/SAN (70/30 w/w)										
0	200	200	205	205	210	210	200	Ναι	40-45	Ναι
2	200	200	205	205	210	210	200	Όχι	-	Ναι
ABS/SAN (50/50 w/w)										
0	200	200	205	205	210	210	200	Ναι	45-48	Ναι
2	200	200	205	205	210	210	200	Όχι	-	Ναι
ABS/SAN (30/70 w/w)										
0	200	200	205	205	210	210	200	Ναι	42-48	Ναι
2	200	200	205	205	210	210	200	Όχι	-	Ναι
ABS/SAN (0/100 w/w)										
0	200	200	205	205	210	210	200	Ναι	40	Ναι
2	200	200	205	205	210	210	200	Όχι	-	Ναι

Πίνακας 3.8: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων PC/SAN, των συμβατοποιημένων τους και νανοσυνθέτων τους.

ABS-g- MAH	Cloiset 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλία (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού
		1 ⁿ	2 ⁿ	3 ⁿ	4 ⁿ	5 ⁿ	6 ⁿ				
PC/SAN (70/30 w/w)											
0	0	250	250	255	255	260	260	200	Ναι	40	Ναι
0	2	250	250	255	255	260	260	200	Όχι	-	Ναι
10	0	250	250	255	255	260	260	200	Ναι	40	Ναι
10	2	250	250	255	255	260	260	200	Όχι	-	Ναι
PC/SAN (50/50 w/w)											
0	0	250	250	255	255	260	260	200	Ναι	40	Ναι
0	2	250	250	255	255	260	260	200	Όχι	-	Ναι
10	0	250	250	255	255	260	260	200	Ναι	40	Ναι
10	2	250	250	255	255	260	260	200	Όχι	-	Ναι
PC/SAN (30/70 w/w)											
0	0	250	250	255	255	260	260	200	Ναι	40	Ναι
0	2	250	250	255	255	260	260	200	Όχι	-	Ναι
10	0	250	250	255	255	260	260	200	Ναι	40	Ναι
10	2	250	250	255	255	260	260	200	Όχι	-	Ναι

Πίνακας 3.9: Συνθήκες εκβολής των μιγμάτων ABS/PP, των συμβατοποιημένων τους και νανοσυνθέτων τους.

ABS/PP (w/w)	Θερμοκρασία ζωνών εκβολέα (°C)						Ταχύτητα στρέψης κοχλίου (rpm)	Εισαγωγή τροφοδότη	Ταχύτητα στρέψης τροφοδότη (rpm)	Εφαρμογή κενού	Χρήση λουτρού
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η	6 ^η					
10% ABS-g-MAH											
30/70	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
50/50	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
70/30	190	190	195	195	200	200	200	Ναι	75	Ναι	Ναι
100/0	190	195	195	200	200	205	200	Ναι	35	Ναι	Ναι
2phr CI30B + ABS-g-MAH (10%)											
30/70	190	190	195	195	200	200	200	Όχι	-	Ναι	Ναι
50/50	190	190	195	195	200	200	200	Όχι	-	Ναι	Ναι
70/30	190	190	195	195	200	200	200	Όχι	-	Ναι	Ναι
100/0	190	195	195	200	200	205	200	Όχι	-	Ναι	Ναι

3.3.2 Κοκκοποιητής

Αφού το πολυμερικό μίγμα περάσει από τον δικόχλιο εκβολέα, θα βγεί με την μορφή μακαρονιού. Αυτή η μορφή δεν είναι εύχρηστη για την περαιτέρω μορφοποίηση και επεξεργασία του υλικού γι' αυτό και έγινε χρήση του ειδικού εργαστηριακού κοκκοποιητή της εταιρίας Brabender Co, για τον υποβιβασμό του μεγέθους του επεξεργασμένου υλικού. Ο συγκεκριμένος κοκκοποιητής είναι ειδικά σχεδιασμένος για τη μετατροπή μορφοποιημένων πλαστικών τμημάτων σε κόκκους μικρού μεγέθους, οι οποίοι στην συνέχεια μπορούν να τροφοδοτηθούν σε μονάδα μορφοποίησης. Είναι εφοδιασμένος με ένα γρανάζι που φέρει αιχμηρά εξογκώματα, το οποίο λόγω της περιστροφής του προκαλεί το θρυμματισμό του υλικού, καθώς και από ένα ισχυρό κινητήρα, που περιστρέφει το γρανάζι αυτό με μέγιστη ταχύτητα 15 m/min. Στο ακόλουθο σχήμα, απεικονίζεται ο κοκκοποιητής που χρησιμοποιήθηκε στα πείραματά.

Μετά το τέλος της διαδικασίας εκβολής των πολυμιγμάτων πραγματοποιείται η κοκκοποίηση αυτών. Στα πειράματά μας η ταχύτητα περιστροφής του γραναζιού που χρησιμοποιήσαμε ήταν 11.5 – 12 m/min.

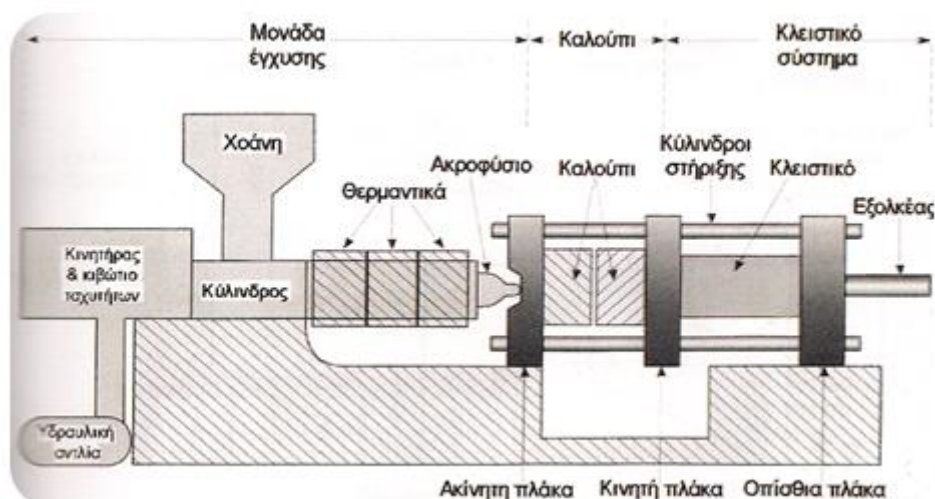
Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα μίγματα, μετά την κοκκοποίηση φυλάσσονταν σε ξηραντήρες για την απομάκρυνση της υγρασίας.



Σχήμα 3.10: Κοκκοποιητής της εταιρίας Brabender Co.

3.3.3 Μονάδα Έγχυσης

Η έγχυση χρησιμοποιείται για την παραγωγή διακριτών αντικειμένων με πολύπλοκο σχήμα και με εξωτερική επιφάνεια που χαρακτηρίζεται από ποικιλία στην υφή της. Η ευρεία χρήση οφείλεται στην πολύ καλή επαναληψιμότητα των τελικών αντικειμένων καθώς επίσης και στην δυνατότητα αυτοματοποίησης της διεργασίας που επιφέρει υψηλή απόδοση σε χαμηλό κόστος.



Σχήμα 3.11: Σχηματική απεικόνιση της μηχανής έγχυσης.

Στο Σχήμα 3.11 φαίνεται μια απεικόνιση της μηχανής έγχυσης. Η κατάλληλη ποσότητα πολυμερούς, υπό μορφή κόκκων εισέρχεται μέσω της χοάνης τροφοδοσίας στο θερμαινόμενο κύλινδρο. Το έμβολο, ενεργοποιούμενο με υδραυλική πίεση ωθεί το υλικό κατά μήκος του κυλίνδρου όπου θερμαίνεται και τήκεται υπό πίεση προκειμένου

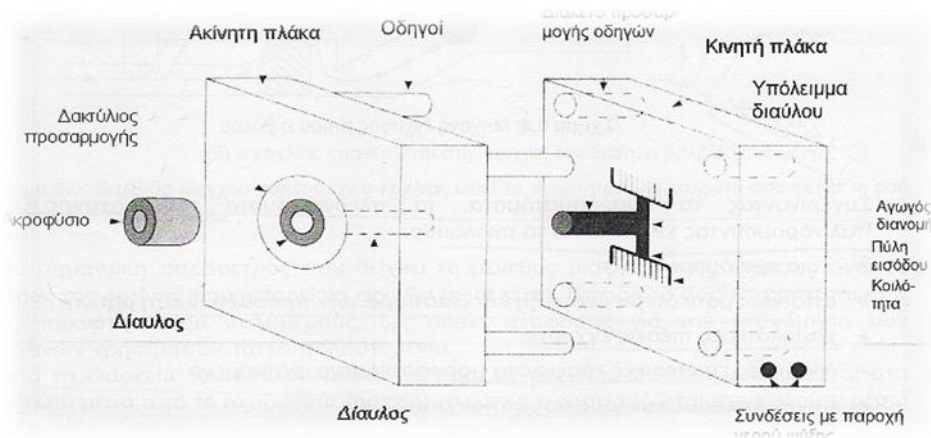
να εγχυθεί στη μήτρα μορφοποίησης. Το τήγμα ωθείται μέσω ενός ακροφύσιου μέσα στην κοιλότητα ενός καλούπιου. Η πίεση διατηρείται μέχρι να στερεοποιηθεί το τήγμα. Τέλος το κινητό μέρος της μήτρας απομακρύνεται και το αντικείμενο ελευθερώνεται και είναι έτοιμο για περισσότερες φορές για χρήση. Το καλούπι κλείνει ξανά και ο κύκλος επαναλαμβάνεται.

Τα κύρια μέρη μιας μονάδας έγχυσης είναι:

- Η μονάδα έγχυσης
- Το καλούπι
- Το κλειστικό σύστημα.

Στην μονάδα έγχυσης βρίσκεται η χοάνη, μέσα στην οποία τοποθετείται το υλικό, υπό μορφή κόκκων. Στην συνέχεια το υλικό λιώνει με την βοήθεια των θερμαντικών στοιχείων και τροφοδοτείται στον κοχλία. Ο κοχλίας έχει παρόμοια δομή με αυτήν ενός συστήματος εκβολής. Δηλαδή υπάρχουν τρεις ζώνες: ζώνη τροφοδοσίας, συμπίεσης και δοσιμετρίας. Οι τυπικές τιμές του λόγου L/D είναι από 12:1 έως 20:1. Ο κοχλίας έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται για να μεταφέρει το υλικό στο εμπρόσθιο μέρος του και παράλληλα να μετακινείται κατά τον άξονά του, ώστε να τροφοδοτεί και να συμπιέζει το υλικό στο καλούπι.

Το καλούπι μορφοποίησης αποτελείται από δύο μέρη, το κινητό και το ακίνητο, στα οποία είναι χαραγμένη η μορφή του δοκιμίου που επιθυμείτε (κοιλότητα μορφοποίησης).



Σχήμα 3.12: Μορφολογία καλούπιού μορφοποίησης της μηχανής έγχυσης.

Όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα η κοιλότητα μορφοποίησης του καλούπιου και το ακροφύσιο επικοινωνούν μέσω ενός διαύλου. Μέσα από τον διάυλο το τήγμα διοχετεύεται μέσω των αγωγών διανομής στις κοιλότητες μορφοποίησης. Το ακροφύσιο θερμαίνεται από τον κύλινδρο του κοχλίας, σε αυτό το σημείο γίνεται και η αποκοπή του τελικού προϊόντος κατά την ψύξη του. Το σχήμα της κοιλότητας μορφοποίησης επηρεάζει σημαντικά τον τρόπο πλήρωσης και τις διαστάσεις του τελικού προϊόντος. Ο αγωγός έγχυσης συνδέεται με την κοιλότητα μορφοποίησης μέσω της πύλης εισόδου. Ο σχεδιασμός αυτής, αποτελεί σημαντικό μέρος του καλούπιου καθώς θα πρέπει να

επιτρέπει την ομαλή ροή του τήγματος στο καλούπι αλλά και να είναι εύκολη η αποκοπή των προϊόντων από τους αγωγούς μετά την μορφοποίηση τους. Οι αγωγοί διανομής του τήγματος πρέπει να έχουν το απαραίτητο μέγεθος ώστε να διασφαλίζεται η ομαλή ροή του τήγματος προς τις κοιλότητες μορφοποίησης. Εάν για παράδειγμα οι αγωγοί έχουν μικρή διάμετρο και μεγάλο μήκος τότε θα παρατηρηθεί η στερεοποίηση του πολυμερικού τήγματος με αποτέλεσμα την μη ορθή πλήρωση του καλουπιού μορφοποίησης. Αντίθετα αν έχει μεγάλη διάμετρο, θα πρέπει να εγχυθεί μεγαλύτερη ποσότητα υλικού για την πλήρωση του καλουπιού, οπότε θα αυξηθεί και ο χρόνος του κύκλου μορφοποίησης. Στην περίπτωση όπου το καλούπι μορφοποίησης έχει παραπάνω από μία κοιλότητες τότε οι αγωγοί θα πρέπει να είναι έτσι σχεδιασμένοι ώστε να γίνεται ομοιόμορφα η πλήρωση των καλουπιών.

Όταν έχει γίνει η τήξη του πολυμερούς και η έγχυσή του στο καλούπι, πρέπει να επέλθει και η αποβολή του από αυτό. Η εξώλκευση του προϊόντος γίνεται με την βοήθεια των εξωλκείων. Οι εξωλκείς είναι ένα σύστημα προσαρμοσμένο στο καλούπι, το οποίο αποτελείται από βελόνες οι οποίες και ωθούν το προϊόν έξω από την κοιλότητα μορφοποίησης.

Το κλειστικό σύστημα ασκεί την απαραίτητη πίεση ώστε να μην υπάρχουν διαρροές του τήγματος, από την περιοχή επαφής των δύο τμημάτων του καλουπιού μορφοποίησης, τόσο κατά την διάρκεια της έγχυσης όσο και μετά από αυτήν και μέχρι την ψύξη του υλικού.

Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την διαδικασία της έγχυσης είναι:

1. Η θερμοκρασία του τήγματος.
2. Η θερμοκρασία του καλουπιού.
3. Η πίεση έγχυσης.
4. Η χρονική διάρκεια του κάθε στάδιου.

Κατά την παραγωγή προϊόντων με την διαδικασία της έγχυσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλες παράμετροι των υλικών. Για παράδειγμα η πυκνότητα των πολυμερών μεταβάλλεται με την θερμοκρασία και την πίεση. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του πολυμερούς, η πυκνότητά του είναι σημαντικά χαμηλότερη από αυτήν που έχει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Άρα εάν η παραγωγή του προϊόντος γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις τότε είναι αναμενόμενη η 'συρρίκνωση' του προϊόντος κατά την μετάβαση του στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όσο περισσότερο διατηρείται υψηλή η πίεση έγχυσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του υλικού που επιτρέπεται να εισέλθει στην κοιλότητα μορφοποίησης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι πιο συμπαγές και με καλύτερη επιφάνεια το τελικό προϊόν, αλλά περιορίζεται και το φαινόμενο της μεταβολής των διαστάσεων του κατά την ψύξη.

Έχει παρατηρηθεί πως σχεδόν σε όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή, που έχουν μορφοποιηθεί με έγχυση, υπάρχει μια ανισοτροπία στις μηχανικές τους ιδιότητες. Αυτή οφείλεται στον προσανατολισμό που παρουσιάζουν τα παραγόμενα δείγματα λόγω της ροής του τήγματος μέσα στις κοιλότητες μορφοποίησης. Όσο μεγαλύτερο

προσανατολισμό παρουσιάζει ένα πολυμερές τόσο μεγαλύτερη είναι και η ανισοτροπία του. Ο προσανατολισμός εξαρτάται από τις διατμητικές τάσης, τον ρυθμό ψύξης και από τα ροϊκά πεδία που αναπτύσσονται. Μια ακόμα παράμετρος είναι η θερμοκρασία του τήγματος. Χαμηλή θερμοκρασία τήγματος συνεπάγεται υψηλό ιξώδες και αυτό έχει σαν συνέπεια την αύξηση των διατμητικών τάσεων στο πολυμερές. Αυτή η αύξηση των τάσεων επάγει με την σειρά της την αύξηση του προσανατολισμού κατά την διεύθυνση της ροής του τήγματος. Το ίδιο αποτέλεσμα λαμβάνεται εάν έχουμε γρήγορους ρυθμούς έγχυσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μηχανή έγχυσης ARBURG 221K ALLROUNDER. Η συγκεκριμένη συσκευή αποτελείται από παλινδρομούν κοχλία διαμέτρου 25mm και δύναμη κλειστικού 350kN. Η διαδικασία της έγχυσης γίνεται αυτοματοποιημένα μέσω λογισμικού και οι παράμετροι της έγχυσης επιλέγονται από τον χειριστή. Υπάρχει επίσης και επιλογή χειροκίνητης χρήσης της συσκευής. Οι συνθήκες της συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Η συγκεκριμένη διάταξη έγχυσης δεν είναι εργαστηριακού αλλά βιομηχανικού επιπέδου.



Σχήμα 3.13: Μονάδα έγχυσης τύπου ARBURG 221K ALLROUNDER.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε έγχυση των πολυμιγμάτων που προήλθαν από την διαδικασία της εκβολής. Ο χειρισμός της έγχυσης συνοψίζεται παρακάτω:

- Αρχικά το μηχάνημα τίθενται σε λειτουργία.
- Φορτώνονται οι δισκέτες λογισμικού που συνοδεύουν το μηχάνημα.
- Εισάγεται η δισκέτα που περιέχει τα προγράμματα με τις τιμές των παραμέτρων έγχυσης για κάθε υλικό. Από τα προγράμματα αυτά, επιλέγεται κάθε φορά εκείνο που αντιστοιχεί στο τροφοδοτούμενο υλικό ή σε υλικό με περίπου ίδιες ποσότητες με το τροφοδοτούμενο. Οι τιμές των παραμέτρων προσδιορίζονται μέσω της δοκιμής και σφάλματος, βασιζόμενες στις τιμές των παραμέτρων που

χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκβολή των αντίστοιχων υλικών. Οι παράμετροι επιλέγονται τελικά και αποθηκεύονται σε δισκέτα που φέρει το κατάλληλο λογισμικό, ούτως ώστε να μπορεί να επαναληφθεί η διαδικασία με αυτές τις συνθήκες.

- Τίθενται σε λειτουργία ο κινητήρας που κινεί τον κοχλία και τα θερμαντικά στοιχεία που θερμαίνουν το κύλινδρο.
- Διατίθενται ο απαραίτητος χρόνος για την θέρμανση του κυλίνδρου στις προβλεπόμενες θερμοκρασίες. Τροφοδοτείται το υλικό στην χοάνη.
- Πρώτα γίνεται η διαδικασία του καθαρισμού του κυλίνδρου.
- Ακολουθούν οι κύκλοι έγχυσης.
- Ελέγχονται τα δοκίμια να μην φέρουν ατέλειες στην μορφή τους. Απορρίπτονται όσα εμφανίζουν ατέλειες ή ασπρίλλες στον λαιμό και κρατώνται όσων δεν εμφανίζουν τέτοιες ατέλειες για την επόμενη διαδικασία του εφέκυσμού.

Οι παράμετροι έγχυσης για τα πολυμίγματα εμφανίζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3.10: Συνθήκες έγχυσης των μιγμάτων ABS/SAN και των νανοσυνθέτων τους.

Cloisite 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών μηχανής έγχυσης (°C)					Πίεση έγχυσης (8 ccm) (bar)	Πίεση έγχυσης (10 ccm) (bar)	Πίεση συμπίεσης (bar)
	1η	2η	3η	4η	5η			
ABS/SAN (100/0 w/w)								
0	260	260	260	260	265	1000	1150	500
2	260	260	260	260	265	1000	1150	500
ABS/SAN (70/30 w/w)								
0	220	220	220	220	225	1000	1150	500
2	220	220	220	220	225	1000	1150	500
ABS/SAN (50/50 w/w)								
0	220	220	220	220	225	1000	1150	500
2	220	220	220	220	225	1000	1150	500
ABS/SAN (30/70 w/w)								
0	220	220	220	220	225	1000	1150	500
2	220	220	220	220	225	1000	1150	500
ABS/SAN (0/100 w/w)								
0	220	220	220	220	225	1000	1150	500

Πίνακας 3.11: Συνθήκες έγχυσης των μιγμάτων PC/SAN, των συμβατοποιημένων τους και ναοσυνθέτων τους.

ABS-g- MAH	Cloiset 30B (phr)	Θερμοκρασία ζωνών μηχανής έγχυσης (°C)					Πίεση έγχυσης (8 ccm) (bar)	Πίεση έγχυσης (10 ccm) (bar)	Πίεση συμπίεσης (bar)
		1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η			
PC/SAN (70/30 w/w)									
0	0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
0	2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
10	0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
10	2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
PC/SAN (50/50 w/w)									
0	0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
0	2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
10	0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
10	2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
PC/SAN (30/70 w/w)									
0	0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
0	2	260	260	260	260	265	1250	1400	800
10	0	260	260	260	260	265	1250	1400	800
10	2	260	260	260	260	265	1250	1400	800

Πίνακας 3.12: Συνθήκες έγχυσης των μιγμάτων ABS/PP, των συμβατοποιημένων τους και ναοσυνθέτων τους.

ABS/PP (w/w)	Θερμοκρασία ζωνών μηχανής έγχυσης (°C)					Πίεση έγχυσης (8 ccm) (bar)	Πίεση έγχυσης (10 ccm) (bar)	Πίεση συμπίεσης (bar)
	1 ^η	2 ^η	3 ^η	4 ^η	5 ^η			
10% ABS-g-MAH								
30/70	190	190	190	195	195	1400	1350	650
50/50	190	190	190	195	195	1400	1350	650
70/30	190	190	190	195	195	1400	1350	650
100/0	260	260	260	260	265	1000	1150	500
2 phr CI30B + 10% ABS-g-MAH								
30/70	190	190	190	195	195	1400	1350	650
50/50	190	190	190	195	195	1400	1350	650
70/30	190	190	190	195	195	1400	1350	650
100/0	260	260	260	260	265	1000	1150	500

3.3.4 Υδραυλική θερμοπρέσσα

Με την υδραυλική θερμοπρέσσα εκτελείται η μορφοποίηση των κόκκων των ναοσυνθέτων σε μορφή λεπτών μεμβρανών, οι οποίες προορίζονται για την ανάλυση XRD. Η μορφοποίηση γίνεται υπό πίεση και θερμοκρασία. Η συσκευή αποτελείται από δύο θερμαινόμενες πλάκες, όπου η άνω πλάκα κινείται με την βοήθεια υδραυλικού

συστήματος. Ο έλεγχος της θερμοπρέσσας είναι χειροκίνητος και η θέρμανση των πλακών γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων και είναι ανεξάρτητη για κάθε πλάκα. Τέλος η ψύξη των πλακών γίνεται μέσω κυκλώματος νερού.



Σχήμα 3.14: Υδραυλική θερμοπρέσσα

Για την δημιουργία φιλμ, ζυγίστηκαν 3gr από το κάθε μίγμα (μόνο για το ναοσύνθετο κάθε αναλογίας) και μορφοποιήθηκαν στην θερμοπρέσσα. Η θερμοκρασία των πλακών ήταν 220°C για τα μίγματα ABS/SAN, 260°C για τα μίγματα PC/SAN και 210 °C για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δυο αντικολλητικά φύλλα από τεφλόν. Το υλικό μαζί με τα φύλλα τοποθετείται ανάμεσα στις θερμαινόμενες πλάκες, όπου και παραμένει για ένα λεπτό, ώστε να γίνει τήγμα ο όγκος του υλικού. Στην συνέχεια μετακινούνται οι πλάκες και συμπιέζουν το τήγμα του ναοσυνθέτου ανάμεσα στα φύλλα του τεφλόν για ακόμη ένα λεπτό. Τέλος ακολουθεί η ψύξη μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος.

3.3.5 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD)

Με την τεχνική της περίθλασης των ακτίνων X λαμβάνεται η πληροφορία για την μικροδομή των υλικών που μελετώνται. Στα ναοσύνθετα πολυολεφινών με ενίσχυση πυριτικής αργίλου λαμβάνεται η πληροφορία για την δομή της πυριτικής αργίλου στο εσωτερικό της μήτρας.

Στην τεχνική αυτή το προς μέτρηση δοκίμιο είναι σε μορφή λεπτού φύλλου. Η μέτρηση βασίζεται στο φαινόμενο όπου μια μονοχρωματική ακτινοβολία ακτίνων X, με γνωστό μήκος κύματος λ , προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που μελετάται και περιθλάται σε γωνία θ . Η μέτρηση που λαμβάνεται είναι η ένταση της ακτινοβολίας των ακτίνων συναρτήσει της γωνίας περίθλασης.

Στα υλικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία, μέσω της τεχνικής αυτής υπολογίζεται το διάκενο μεταξύ των επιπέδων της πυριτικής αργίλου μέσω της εξίσωσης του Bragg:

$$n\lambda = 2d\eta\mu\theta \quad (\text{εξ. 3.1})$$

όπου: $n=0,1,2,3\dots$, λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας και d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων του υλικού που μελετάται.

Από τα φάσματα της μεθόδου αυτής μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την μικροδομή του νανοσυνθέτου. Ακόμα κάνοντας την κατάλληλη βαθμονόμηση, μέσω της έντασης, μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό της κάθε δομής μέσα στα νανοςύνθετα.

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των νανοςύνθετων αυτής της εργασίας ήταν το μοντέλο 5000 Diffractometer της εταιρίας Siemens.



Σχήμα 3.15: Συσκευή περίθλασης ακτίνων X τύπου 5000 Diffractometer.

Τα φιλμ που παρασκευάστηκαν, κόπηκαν σε ένα μικρότερο κομμάτι, προσέχοντας να επιλεγεί μια ομοιόμορφη και αντιπροσωπευτική επιφάνεια του. Στην συνέχεια τοποθετήθηκαν, σε τετραγωνικά πλακίδια και μελετήθηκε η δομή τους με ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (XRD). Η μέτρηση του φάσματος εκτελέστηκε σε γωνίες από 2 έως 10 μοίρες. Το αποτέλεσμα της ήταν η λήψη ενός φάσματος το οποίο περιείχε κορυφές που αντιστοιχούσαν στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο 001 της αργίλου, όπου η ένταση της κορυφής καθώς και η γωνία εμφάνισης της συσχετίζονται με την δομή που είχε η άργιλος μέσα στην πολυμερική μήτρα.

3.3.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μια τεχνική που προσδιορίζει τις θερμικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται. Σε μια μέτρηση DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα ροής θερμότητας προς την θερμοκρασία.

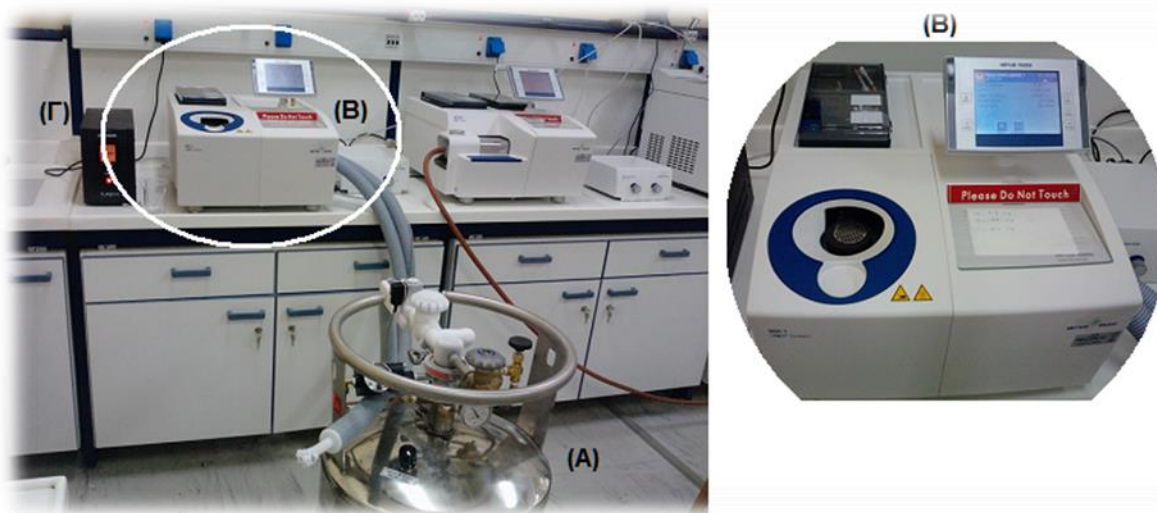
Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε πολυμερικά υλικά είναι αρκετά συνηθισμένη και εφαρμόσιμη. Και σε πολυολεφίνες, όπως και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην

παρούσα εργασία, έχει εφαρμοστεί για να διερευνηθούν οι θερμικές μεταπτώσεις τους. Πιο συγκεκριμένα γίνεται ο προσδιορισμός των θερμοκρασιών τήξης (T_m), υαλώδους μετάπτωσης (T_g) και κρυστάλλωσης (T_c). Αυτές οι θερμοκρασίες καθορίζουν και τις αλλαγές φάσεων στα πολυμερικά υλικά. Επειδή η πολυολεφίνες είναι ημικρυσταλλικά υλικά και το μέγεθος των κρυστάλλων στο εσωτερικό τους ποικίλει, παρατηρείται μια θερμοκρασιακή περιοχή τήξης και κρυστάλλωσης. Το μέγιστο και το ελάχιστο αυτών των περιοχών καθορίζει την T_m και T_c , αντίστοιχα.

Η κορυφή της καμπύλης τήξης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς τήκεται. Το πλάτος της καμπύλης τήξης του πολυμερούς δείχνει την κατανομή του μεγέθους των κρυστάλλων που υπάρχουν μέσα στο δείγμα. Μια κορυφή μεγαλύτερου πλάτους πιθανώς να σημαίνει πως οι κρύσταλλοι του πολυμερούς έχουν μικρότερο μέγεθος από αυτούς που θα είχε το πολυμερές εάν εμφάνιζε πιο οξεία καμπύλη. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης δείχνει την ενέργεια που απαιτείται για να γίνει το πολυμερές από στερεό τήγμα. Όσο μεγαλύτερο εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η τήξη του πολυμερούς και αντίστροφα.

Η κορυφή της καμπύλης κρυστάλλωσης δείχνει την θερμοκρασία στην οποία το μεγαλύτερο ποσοστό του πολυμερούς κρυσταλλώνεται από την κατάσταση του τήγματος. Το εμβαδόν της καμπύλης τήξης είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδόν τόσο πιο δύσκολη είναι η κρυστάλλωση του πολυμερούς και αντίστροφα.

Η συσκευή DSC του εργαστηρίου ήταν της εταιρίας Hellamco, μοντέλο METTLER TOLEDO (STARe System).



Σχήμα 3.16: Πειραματική διάταξη DSC: A) Σύστημα ψύξης, για παροχή υγρού αζώτου, B) κύρια μονάδα DSC (φούρνος και πίνακας ελέγχου), Γ) Σύστημα σταθεροποίησης ηλεκτρικής τάσης.

Αρχικά ζυγίστηκαν δείγματα μάζας 8-10 mg, η οποία εγκλείστηκε στο ειδικό καψίδιο και στην συνέχεια τοποθετήθηκε στην θέση του DSC. Αφού, ανοίχτηκαν οι παροχές αζώτου και νερού ψύξης, εισάγονται στον υπολογιστή οι παράμετροι της μέτρησης, το βάρος του δείγματος, θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης και δίνεται η εντολή για εκκίνηση. Στο τέλος της ανάλυσης, ο υπολογιστής παρουσιάζει την καμπύλη DSC και από τα δεδομένα που παίρνουμε από αυτήν την τεχνική προσδιορίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για τα μίγματα ABS/SAN και PC/SAN και η θερμοκρασία τήξης, κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH.

Ο κύκλος της μεθόδου DSC που εκτελέστηκε για το χαρακτηρισμό των πολυμερικών μιγμάτων, των ναοσυνθέτων και των συμβατοποιημένων της εργασίας, περιελάμβανε από τα παρακάτω βήματα:

1. θέρμανση από την θερμοκρασία δωματίου (30°C) στους 250°C για ABS/SAN και PC/SAN και 30°C-200°C για ABS/PP/ABS-g-MAH, με ρυθμό +10°C/min, με σκοπό την ομογενοποίηση του δείγματος κατά την τήξη του και την εξάλειψη της θερμικής ιστορίας του υλικού,
2. παραμονή για 3 λεπτά στους 250°C,
3. ψύξη στους 30°C με ρυθμό -10°C/min,
4. και τέλος θέρμανση από τους 30°C στους 250°C με ρυθμό +10°C.
5. παραμονή για 3 λεπτά στους 250°C για ABS/SAN και PC/SAN και στους 200 °C για ABS/PP.

3.3.7 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά οξειδωσης και αποδόμησης των δειγμάτων που εξετάζονται. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική TGA το δείγμα θερμαίνεται και παράλληλα μετράται το βάρος του κατά την διάρκεια της θέρμανσης του. Η θέρμανση του δοκιμίου γίνεται κυρίως υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης και το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή).

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

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

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

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

Τα δείγματα ήταν της τάξης των 8-10 mg και οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασιακό εύρος 25°C-800°C για ABS/SAN και PC/SAN και 25°C-600°C για ABS/PP/ABS-g-MAH, με ρυθμό αύξησης 10 °C/min και με παράλληλη διοχέτευση αδρανούς αερίου αζώτου με παροχή 10ml/min. Στο τέλος της κάθε ανάλυσης λαμβάνεται η γραφική παράσταση του βάρους του σώματος σε συναρτήσει με την θερμοκρασία.

3.3.8 Δείκτης Ροής Τήγματος (MFI)

Ο δείκτης ροής τήγματος είναι μια ιδιότητα που χρησιμοποιείται ευρύτατα στην πράξη κατά την επεξεργασία των πολυμερών. Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του MFI είναι ένα τριχοειδές ιξωδόμετρο ή ακριβέστερα ένας εμβολοφόρος εκβολέας. Το δείγμα του πολυμερούς θερμαίνεται στο κυλινδρικό αποθηκευτικό δοχείο και στη συνέχεια εξωθείται μέσω προτύπου τριχοειδούς μήτρας χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο βάρος στο έμβολο. Ο δείκτης ροής τήγματος είναι το ποσό του πολυμερούς σε γραμμάρια, το οποίο εξέρχεται από τον τριχοειδή κύλινδρο σε 10 λεπτά από την εφαρμογή του πρότυπου βάρους.

Το MFI δίνει μια ένδειξη για το μοριακό βάρος και το ιξώδες των πολυμερών, αλλά δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα. Υπάρχουν πολυμερή που έχουν την ίδια τιμή MFI αλλά διαφορετικές τιμές ιξώδους. Παρόλα αυτά οι πολυμερικές ρητίνες κατηγοριοποιούνται με βάση τις τιμές του MFI. Σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D1238 οι διαστάσεις της μήτρας είναι: D=2.095 mm, L=8 mm. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ήταν το μοντέλο 4004 KAYENEES της εταιρίας DYNISCO CO.

Στην εικόνα 3.17 φαίνεται η πειραματική διάταξη του MFI που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα μας.



Σχήμα 3.17: Πειραματική διάταξη MFI

Τέλος, από το κοκκοποιημένο υλικό, ελήφθησαν οι ακόλουθες ποσότητες: 5gr για τα μίγματα ABS/SAN και για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH και 7gr για τα μίγματα PC/SAN, όπου σε αυτές τις ποσότητες πραγματοποιήθηκε η πειραματική μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος (MFI). Πριν την μέτρηση πραγματοποιήθηκε ξήρανση των μιγμάτων στον φούρνο για 4 ώρες στο 80°C για τα μίγματα ABS/SAN και ABS/PP/ABS-g-MAH και για 4 ώρες στους 100°C για τα μίγματα PC/SAN. Για την μέτρηση του δείκτη ροής τήγματος, αρχικά, γίνεται η ρύθμιση της θερμοκρασίας του ροομέτρου στους 200°C για τα μίγματα ABS/SAN, στους 230°C για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH και στους 260°C για τα μίγματα PC/SAN. Αφού φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, γίνεται σχολαστικός καθαρισμός του κυλίνδρου ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα στο εσωτερικό του.

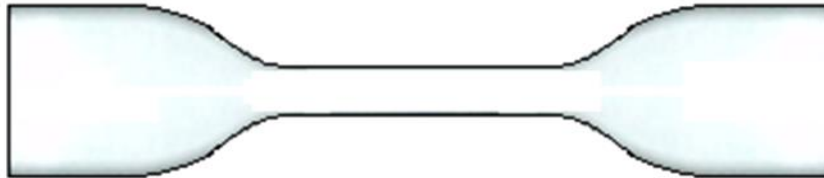
Αφού τοποθετηθεί η προζυγισμένη ποσότητα του υλικού στον κυλινδρικό αποθηκευτικό χώρο, τοποθετείται το έμβολο και το βάρος (5 kg για τα μίγματα ABS/SAN και 2.160kg για τα μίγματα PC/SAN και ABS/PP/ABS-g-MAH) και προθερμαίνονται για 240 δευτερόλεπτα. Όταν το έμβολο φτάσει στην επιθυμητή χαραγή, αρχίζει να συλλέγεται η ποσότητα που εκβάλλεται κάθε 60 δευτερόλεπτα για τα μίγματα ABS/SAN και 10 δευτερόλεπτα για τα μίγματα PC/SAN και ABS/PP/ABS-g-MAH. Μόλις συλλεχθούν τα δείγματα, απομακρύνεται το διάφραγμα με τυχόν υπόλοιπο του υλικού και καθαρίζεται η συσκευή. Στα εκβαλλόμενα δείγματα αφού αφεθούν στην θερμοκρασία περιβάλλοντος για ψύξη, ακολουθεί η ζύγιση τους.

3.3.9 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι μια διαδικασία προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο εφελκυσμός είναι η διαδικασία με την οποία το δοκίμιο που εξετάζεται τανύζεται και παράλληλα μετρώνται κάποιες μηχανικές του ιδιότητες.

Μερικές από αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus), η τάση θραύσης, το όριο διαρροής, η μέγιστη παραμόρφωση κ.α.

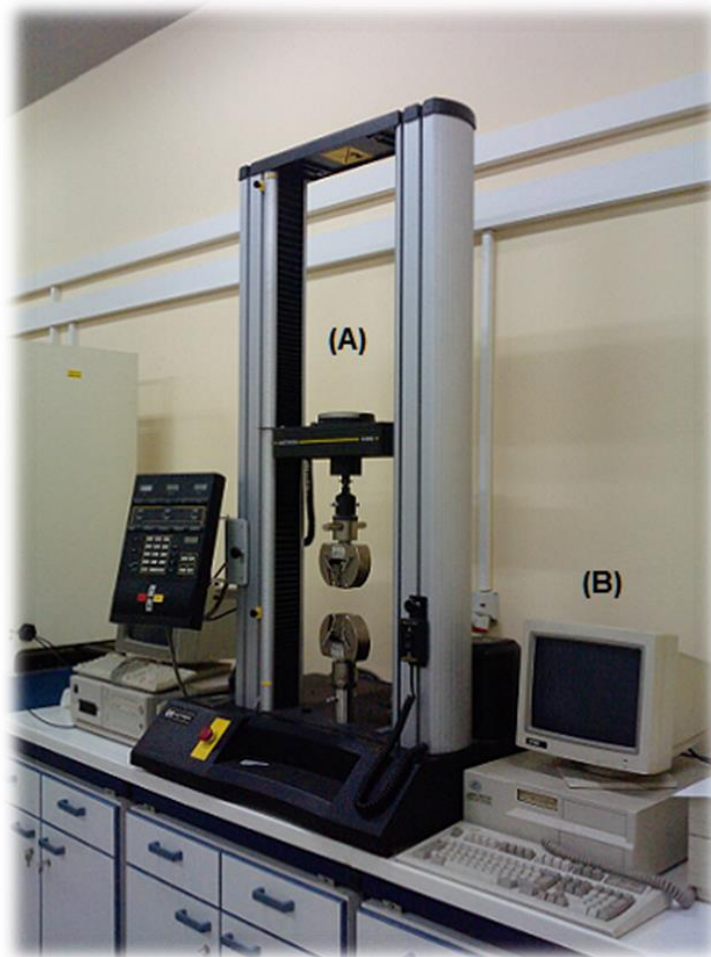
Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, η οποία ακολουθεί το πρότυπο ASTM D638-03 και την λαμβάνουμε υπόψη μας στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά την μέτρησή του. Η πιο συνηθισμένη γεωμετρία είναι αυτή του σχήματος 3.18. Οι διαστάσεις του δοκιμίου ποικίλουν και καθορίζονται από το πρότυπο το οποίο ακολουθείται κατά την μέτρηση.



Σχήμα 3.18: Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.

Η μηχανή εφελκυσμού είναι της εταιρίας Instron (μοντέλο: 4466) και αποτελείται από δύο αρπάγες (ή σφικτήρες), στις οποίες και σταθεροποιείται το δοκίμιο για να μετρηθεί, όπου η μία είναι σταθερά τοποθετημένη και η άλλη κινείται με την βοήθεια μοτέρ. Η κίνηση είναι κατακόρυφη και μπορεί είτε να απομακρύνεται η μια από την άλλη (δοκιμή εφελκυσμού) είτε να πλησιάζει (δοκιμή θλίψης). Η δύναμη και η ταχύτητα με την οποία κινείται η αρπάγη καθορίζεται μέσω προγράμματος από τον χρήστη. Η μηχανή του εφελκυσμού συνοδεύεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή στον οποίο υπάρχει το κατάλληλο λογισμικό για τον υπολογισμό των διαφόρων ιδιοτήτων των δοκιμίων καθώς και για την εισαγωγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων.

Το αποτέλεσμα της μέτρησης αυτής είναι ένας αναλυτικός πίνακας με τα στοιχεία των μετρήσεων και τα ανάλογα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης για το δοκίμιο που μετρήθηκε.



Σχήμα 3.19: Μηχανή εφελκυσμού Instron. A) κεντρική μονάδα Instron, B) ηλεκτρονικός υπολογιστής καταγραφής και χειρισμού της μηχανής.

Τα δοκίμια που μορφοποιήθηκαν με έγχυση υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού τουλάχιστον μετά από μια ημέρα, για να μπορέσουν να σταθεροποιηθούν οι διαστάσεις τους. Αυτό έγινε διότι κατά την παραγωγή τους τα δοκίμια ήταν σε υψηλή θερμοκρασία και όταν ψύχονται είναι πιθανό να μην ολοκληρωθεί το φαινόμενο της συστολής τους, με συνέπεια την διαφοροποίηση στις διαστάσεις τους. Σε όλα τα δοκίμια εκτελέστηκε η δοκιμή του εφελκυσμού. Για κάθε εξεταζόμενο δοκίμιο εκτελέστηκαν 4 δοκιμές εφελκυσμού για να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και εξασκήθηκε εφελκυστική τάση μέχρι την θραύση τους. Από την διαδικασία αυτή λήφθηκε το διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης των δοκιμίων και οι τιμές για τις διάφορες μηχανικές ιδιότητες των υλικών (όπως: μέτρο ελαστικότητας, αντοχή σε θραύση, όριο διαρροής κ.α.).



Σχήμα 3.20: Πραγματοποίηση πειραμάτων εφελκυσμού με τη συγκεκριμένη συσκευή Instron

Μια εικόνα απεικόνισης, των δοκιμίων εφελκυσμού που κατασκευάστηκαν στην μηχανή έγχυσης δίνεται στην παρακάτω φωτογραφία:



Εικόνα 3.21: Δοκίμια εφελκυσμού των μίγματος ABS/SAN σε όλες τις αναλογίες.

Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές σε εφελκυσμό. Για την πραγματοποίηση μιας δοκιμής εφελκυσμού, μετριούνται το πάχος του λαιμού του δοκιμίου σε τρία σημεία (πάνω, κάτω και μέση) και υπολογίζεται ο μέσος όρος.

Πρώτα όμως ακολουθεί η ζήρανση των μιγμάτων στον φούρνο για 4 ώρες στους 80°C για τα μίγματα ABS/SAN και ABS/PP/ABS-g-MAH και για 6 ώρες στους 90 °C για τα μίγματα PC/SAN. Το κάθε δοκίμιο τοποθετείται στις αρπαγές αφού προηγουμένως έχει ρυθμιστεί η σωστή απόσταση μεταξύ τους. Ο κύριος άξονας κατά μήκος του δοκιμίου ευθυγραμμίζεται όσο το δυνατόν καλύτερα με τις αρπαγές. Κάθε φορά προτού ξεκινήσει μια δοκιμή μηδενίζονται οι ενδείξεις του φορτίου και της επιμήκυνσης από τον πίνακα ελέγχου. Μέσω του μεταβιβαστή (interface) γίνεται η εισαγωγή δεδομένων στο πρόγραμμα της μέτρησης όπου καταγράφεται το όνομα του δοκιμίου, το πάχος και το πλάτος του, καθώς επίσης δίνεται κάθε φορά η εντολή για την έναρξη της προεπιλεγμένης δοκιμής εφελκυσμού (start test). Μετά το τέλος κάθε δοκιμής απομακρύνεται το δείγμα και το κινητό μέρος επανέρχεται στην αρχική του θέση. Τελικά, παίρνουμε από τον υπολογιστή τα αρχεία με τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και τις χαρακτηριστικές τιμές για τις αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες.

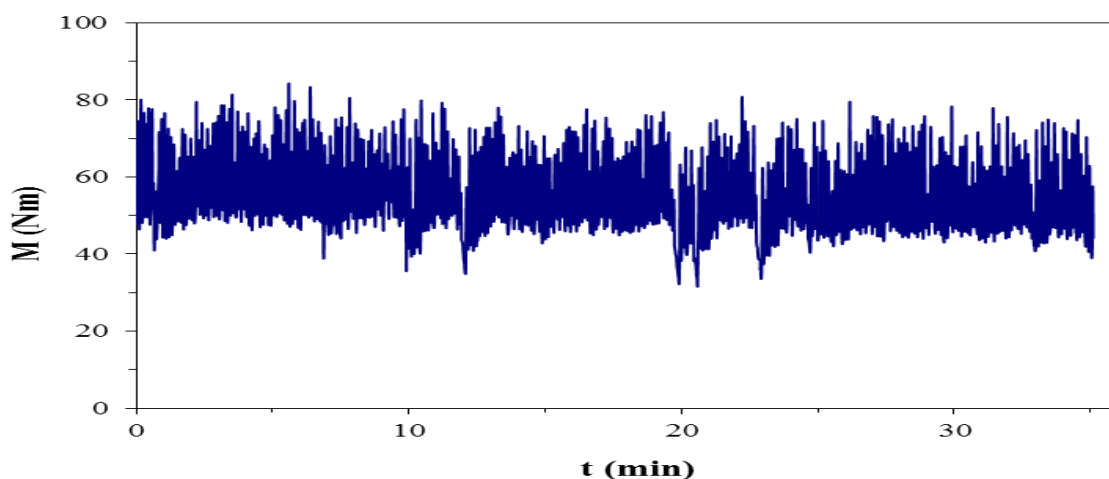
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Πολυμίγματα ABS/SAN

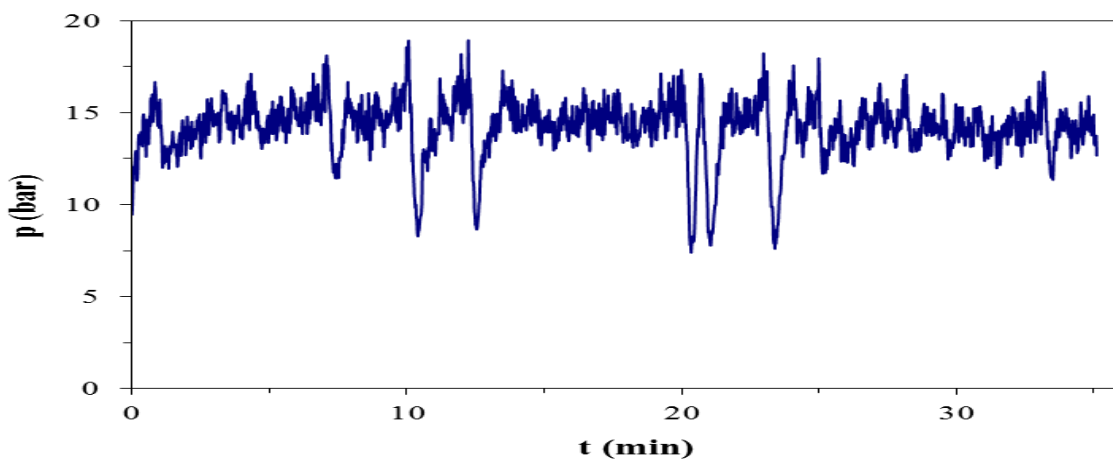
Στην πρώτη ενότητα του κεφαλαίου αυτού θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα και θα γίνει ο σχολιασμός αυτών για τα εξεταζόμενα πολυμίγματα ABS/SAN.

4.1.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής

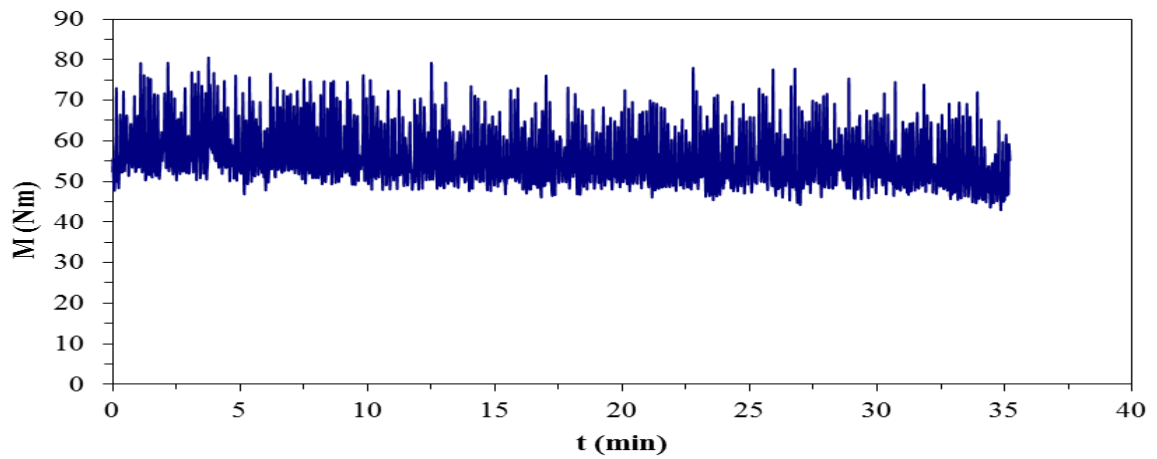
Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου της διαδικασίας εκβολής καθώς και οι γραφικές παραστάσεις της πίεσης συναρτήση του χρόνου εκβολής.



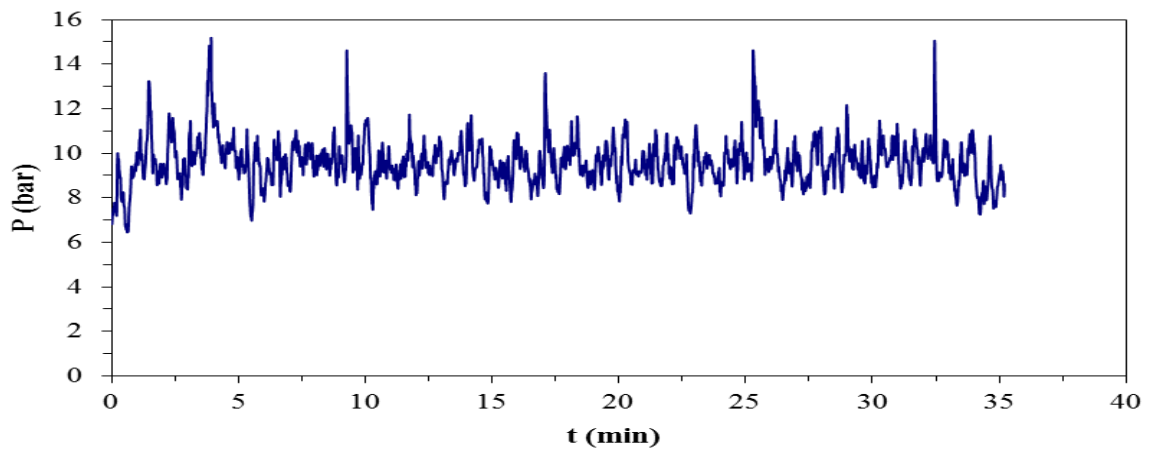
Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 100/0 w/w.



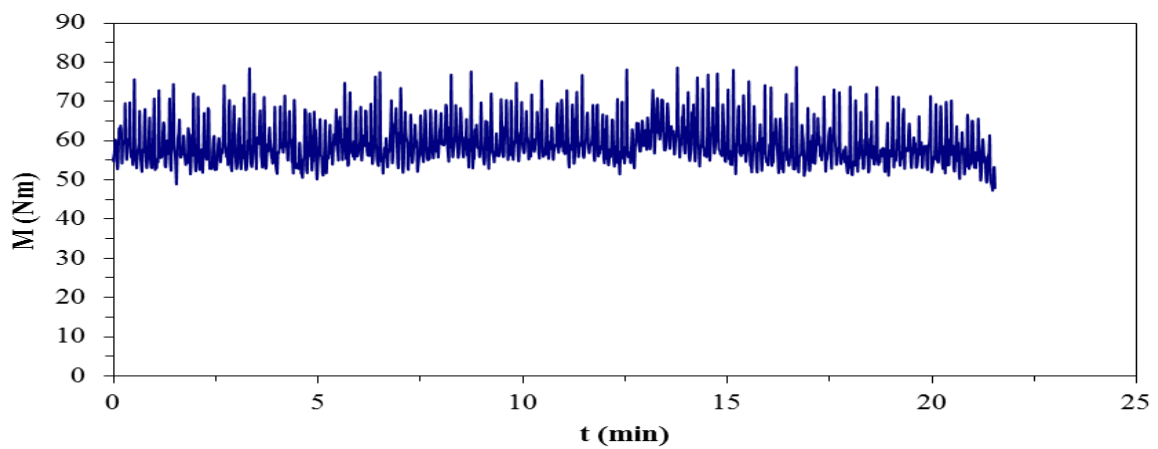
Σχήμα 4.2: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 100/0 w/w.



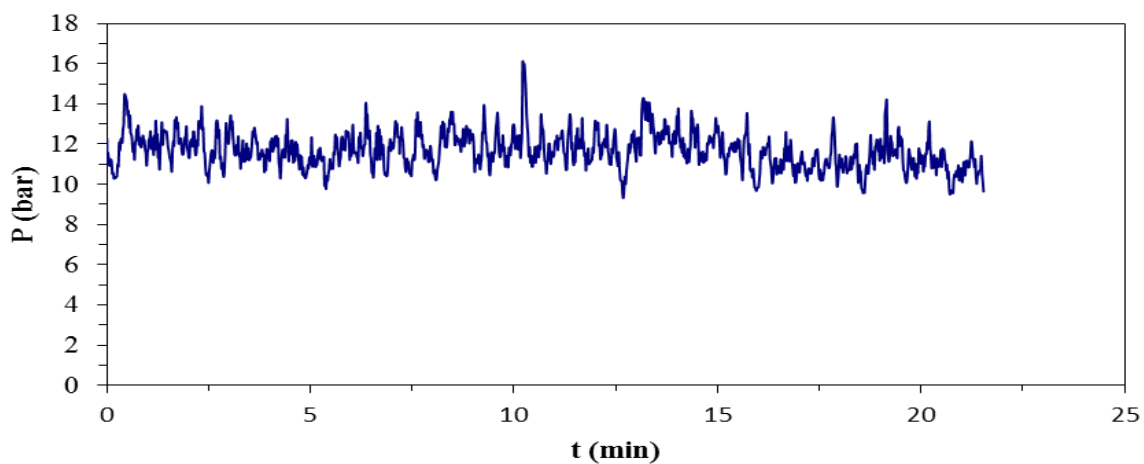
Σχήμα 4.3: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 70/30 w/w.



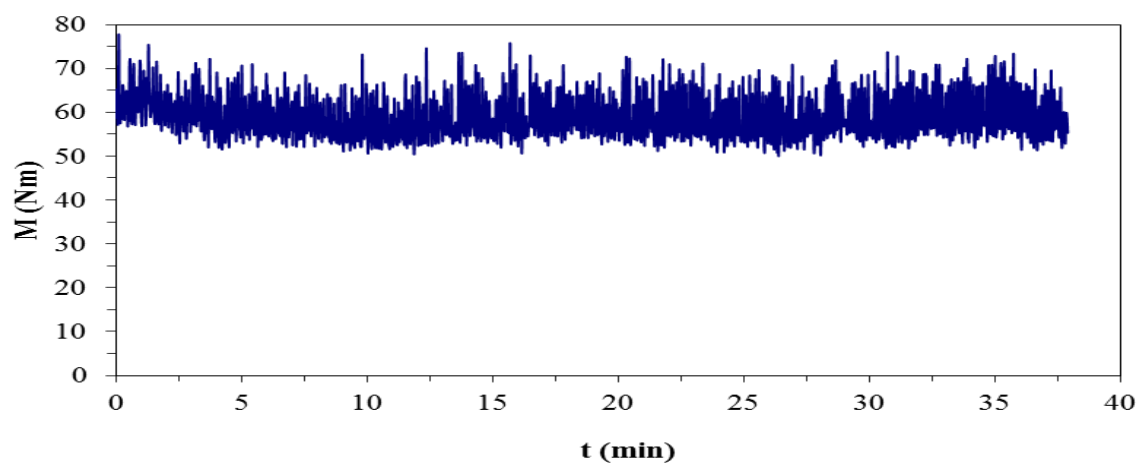
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 70/30 w/w.



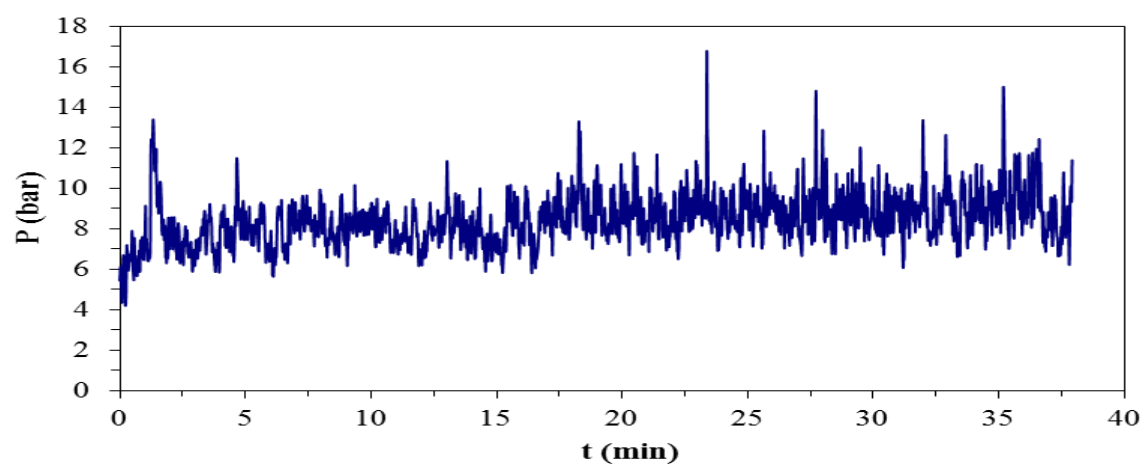
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 50/50 w/w.



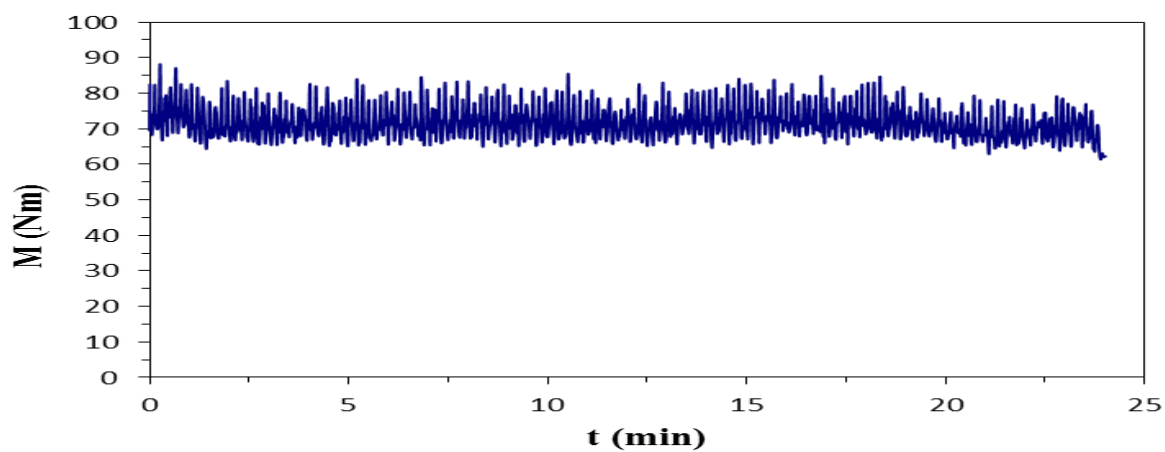
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 50/50 w/w.



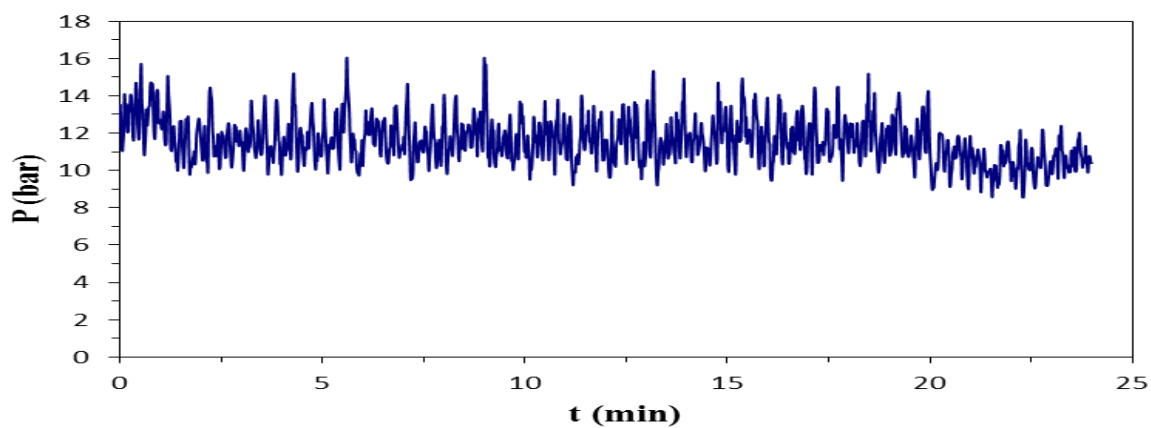
Σχήμα 4.7: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 30/70 w/w.



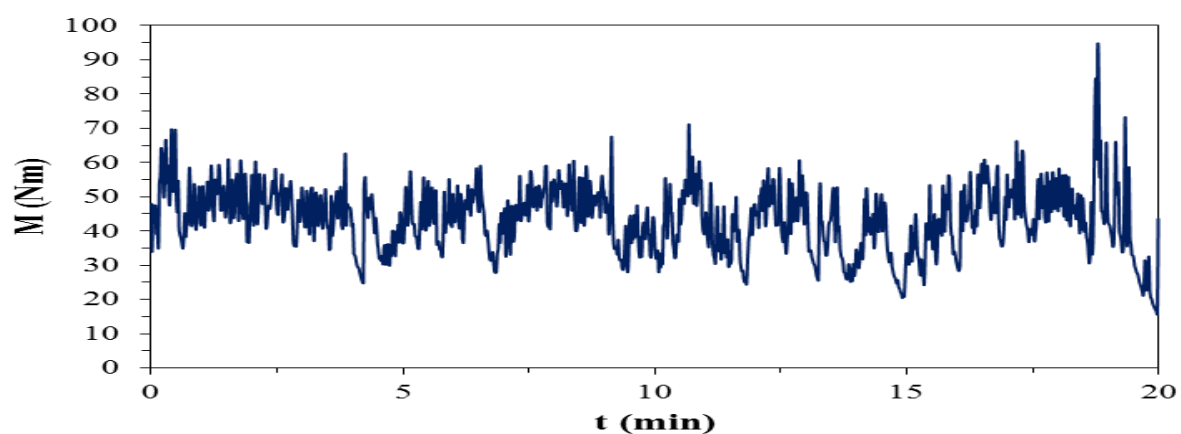
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 30/70 w/w.



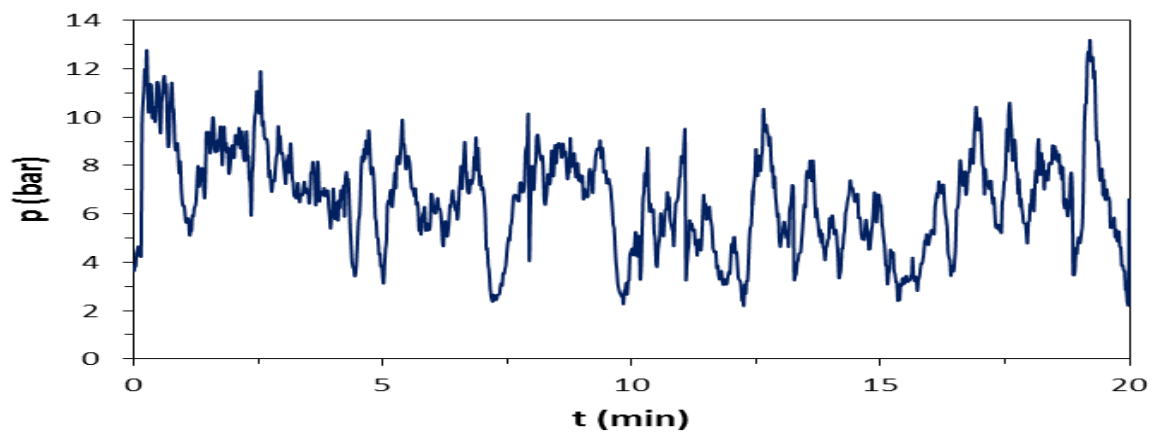
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 0/100 w/w.



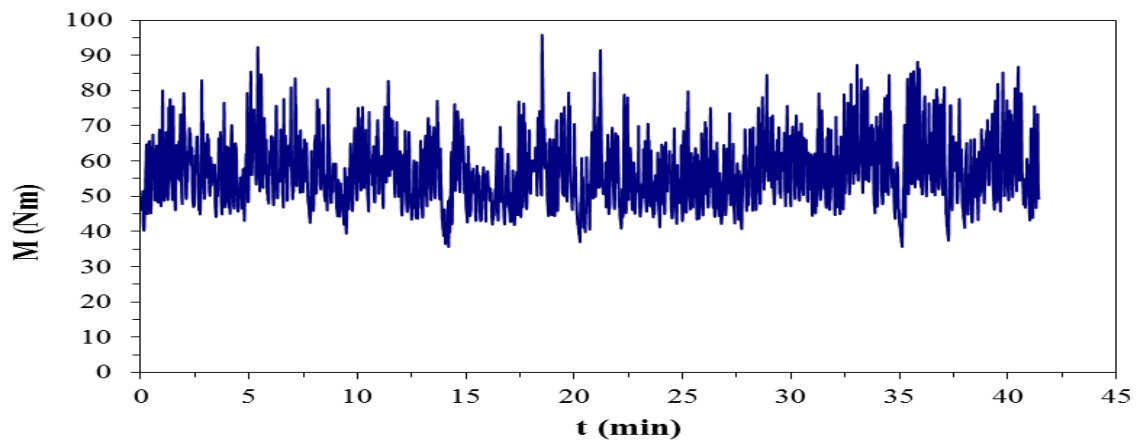
Σχήμα 4.10: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα ABS/SAN 0/100 w/w.



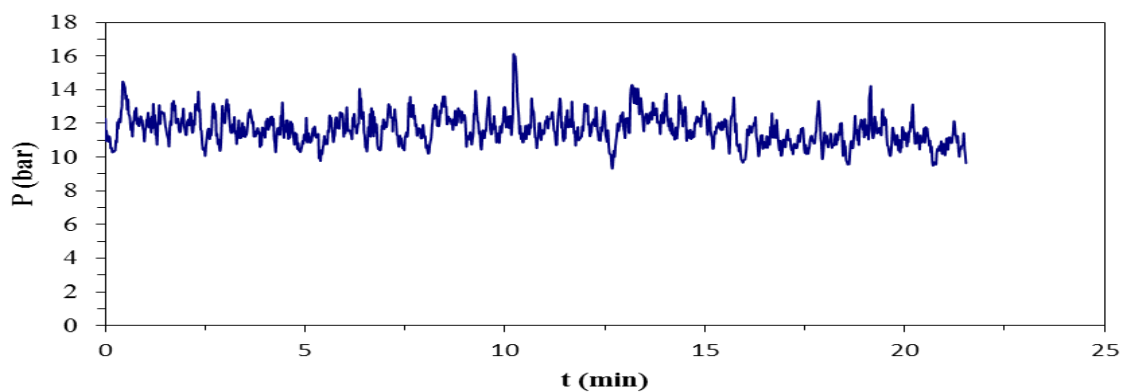
Σχήμα 4.11: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr C130B ABS/SAN 100/0 w/w.



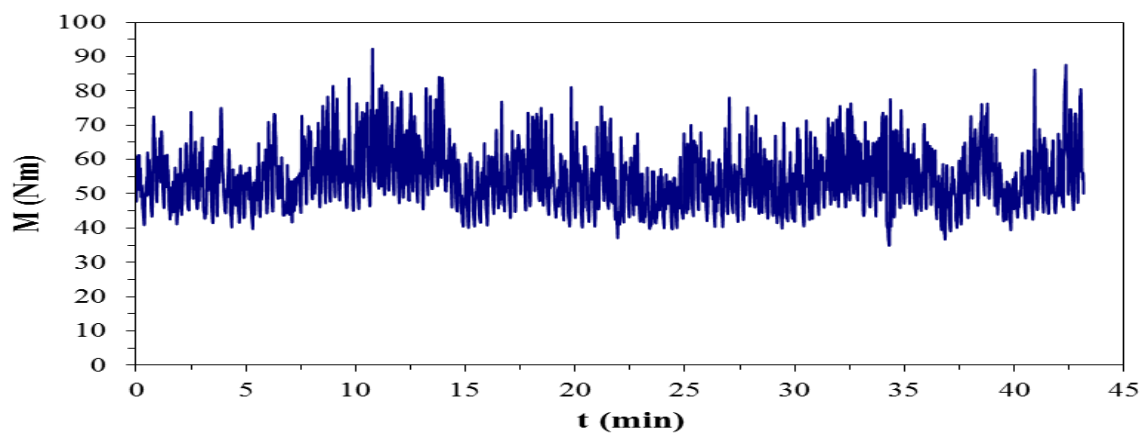
Σχήμα 4.12: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B ABS/SAN 100/0 w/w.



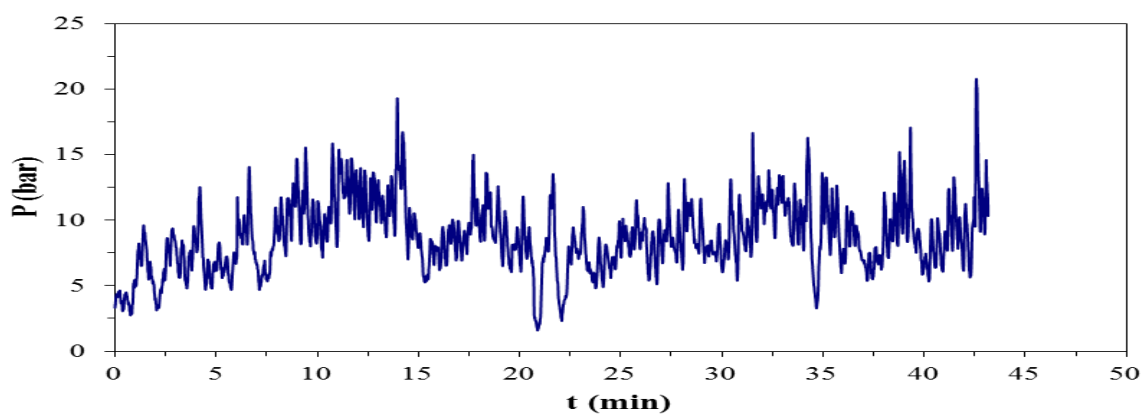
Σχήμα 4.13: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B ABS/SAN 70/30 w/w.



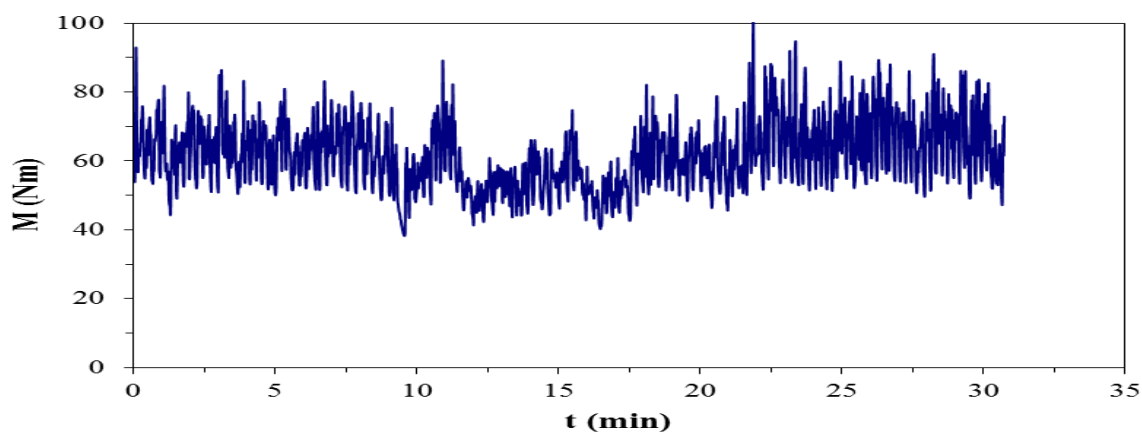
Σχήμα 4.14: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B ABS/SAN 70/30 w/w.



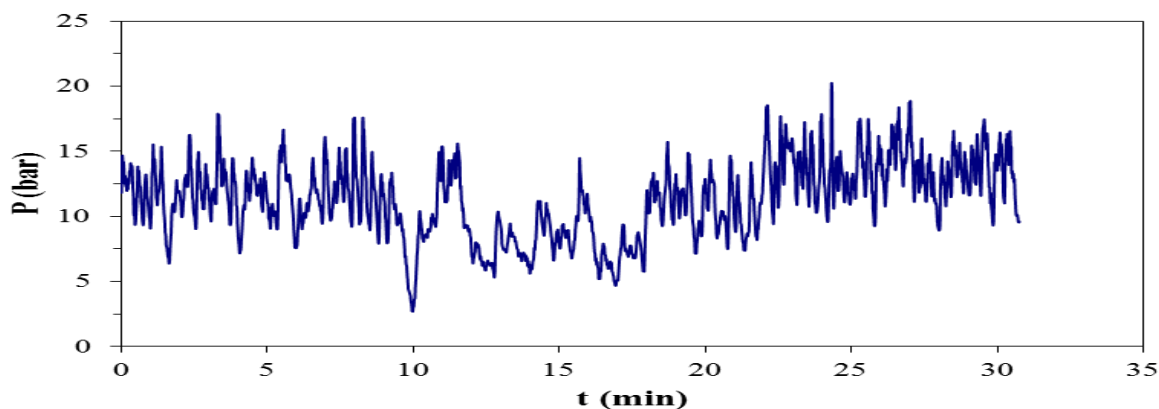
Σχήμα 4.15: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 ρhr CI30B ABS/SAN 50/50 w/w.



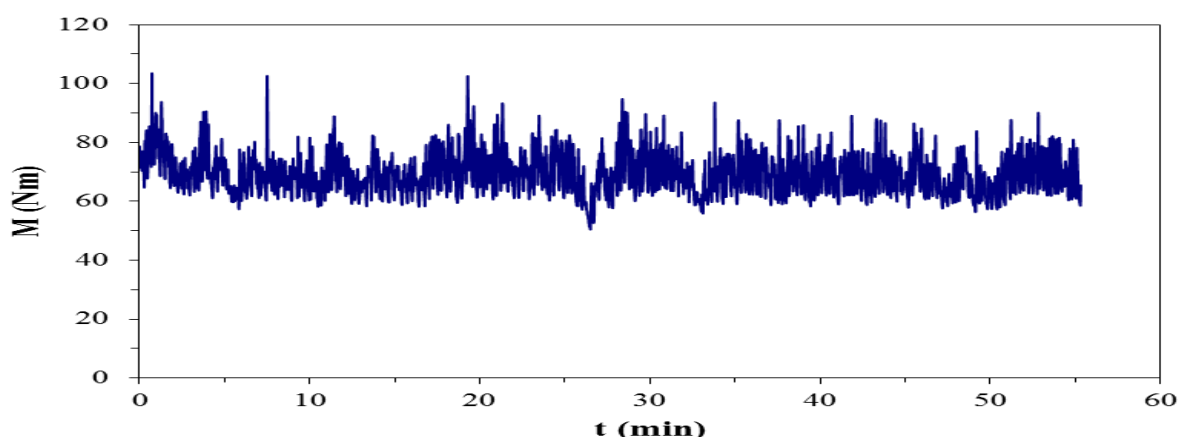
Σχήμα 4.16: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 ρhr CI30B ABS/SAN 50/50 w/w.



Σχήμα 4.17: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 ρhr CI30B ABS/SAN 30/70 w/w.



Σχήμα 4.18: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B ABS/SAN 30/70 w/w.



Σχήμα 4.19: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B ABS/SAN 0/100 w/w.

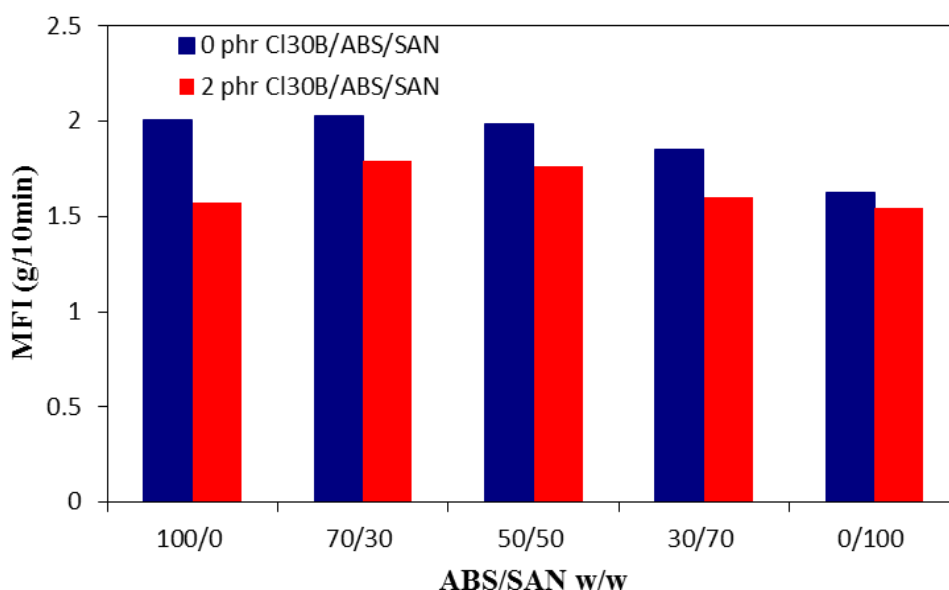
Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για όλες τις αναλογίες η ροπή στρέψης του κοχλίου κυμαίνεται μεταξύ 55-70 Nm ενώ για τις αντίστοιχες αναλογίες των νανοσυνθέτων μιγμάτων παρατηρείται ελαφριά αύξηση της ροπής στρέψης από 60-80 Nm. Αντίστοιχα για τιμές της πίεσης του κοχλίου έχουμε για τα καθαρά μίγματα από 7-11 bar και για τα αντίστοιχα νανοσύνθετα πάλι μια αύξηση στο εύρος τιμής από 11-13 bar. Αυτό συμβαίνει διότι, στα νανοσύνθετα κατά την παρασκευή τους εκβολέα δεν χρησιμοποιήθηκε τροφοδότης και συνεπώς ο ρυθμός τροφοδοσίας δεν ήταν σταθερός με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις.

Αξιοσημείωτο αποτελεί το γεγονός ότι αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε SAN αυξάνεται η ροπή στρέψης του κοχλίου στον εκβολέα. Ξεκινώντας από το καθαρό ABS με εύρος τιμής για την ροπή στρέψης στα 55-64 Nm, σε αναλογία 70/30 ABS/SAN η τιμή κυμαίνεται στα 55-61 Nm, σε αναλογία 50/50 ABS/SAN ανεβαίνει στα 59-63 Nm, σε αναλογία 30/70 ABS/SAN αυξάνεται ακόμη περισσότερο στα 61-66 Nm και τέλος για το καθαρό SAN που φτάνει σε μέγιστο στα 70-75 Nm. Ανάλογη συμπεριφορά

παρατηρείται και στο εύρος της τιμής της πίεσης του κοχλία στον εκβολέα. Συμπερασματικά αυτό που είδαμε και στην πράξη αλλά από τα αντίστοιχα γραφήματα, είναι ότι το SAN παρουσιάζει μεγαλύτερη δυσκολία κατά την μορφοποίηση στο δικόχλιο σύστημα εκβολής σε σχέση με το ABS. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται και με τις αυξημένες τιμές ιξώδους, σε σχέση με το ABS, που έχει το συγκεκριμένο πολυμερές.

4.1.2 Δείκτης Ροής Τήγματος

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος MFI, καθώς και το συγκριτικό διάγραμμα για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.



Σχήμα 4.20: Συγκριτικό Διάγραμμα Δείκτη Ροής Τήγματος για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα δείκτη ροής τήγματος για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	MFI (g/10 min) (200 °C, 5 kg)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	2.01±0.16	2.03±0.05	1.99±0.07	1.85±0.06	1.63±0.08
2	1.57±0.11	1.79±0.04	1.76±0.02	1.60±0.02	1.55±0.08
vABS			2.32±0.05		
vSAN			1.43±0.05		

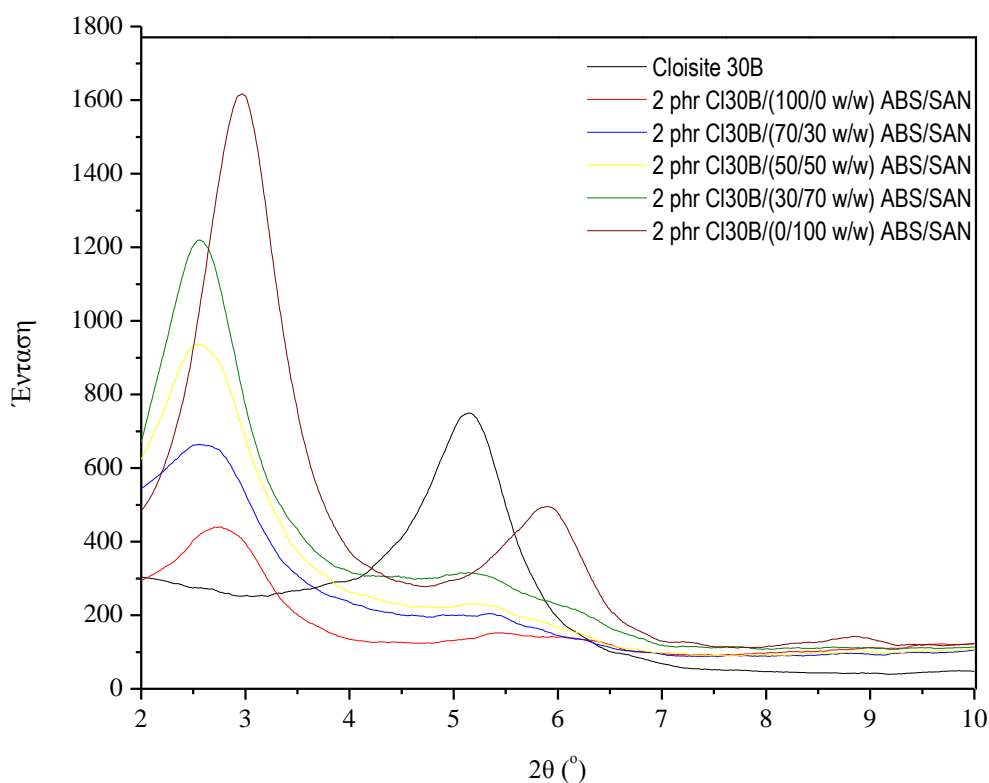
*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

Από το Σχήμα 4.20, βλέπουμε μια ελαφρία καθοδική τάση της τιμής του δείκτη ροής τήγματος όταν αυξάνεται η αναλογία σε SAN. Επίσης η τιμή του δείκτη ροής τήγματος δεν ακολουθεί τον κανόνα των μιγμάτων. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου μειώνει ακόμη περισσότερο την τιμή του δείκτη, λόγω της παρεμπόδισης στη ροή που επιφέρουν τα πλακίδια του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

4.1.3 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική μεθοδολογία, για τον χαρακτηρισμό της δομής των σύνθετων πολυμιγμάτων με οργανικά τροποποιημένη ορυκτή άργιλο (Cloisite 30B), χρειάστηκε να γίνει ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, έτσι ώστε να προσδιοριστεί το πάχος d του ενδιάμεσου στρώματος των αργιλικών πλακιδίων και η γωνία θ για να συμπεράνουμε την τελική δομή του νανοσυνθέτου του μίγματος ABS/SAN που παρασκευάστηκε.

Ακολουθεί το γράφημα XRD καθώς και ο συγκεντρωτικός πίνακας των αντίστοιχων αποτελεσμάτων για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/SAN.



Σχήμα 4.21: Γράφημα XRD για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/SAN.

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/SAN.

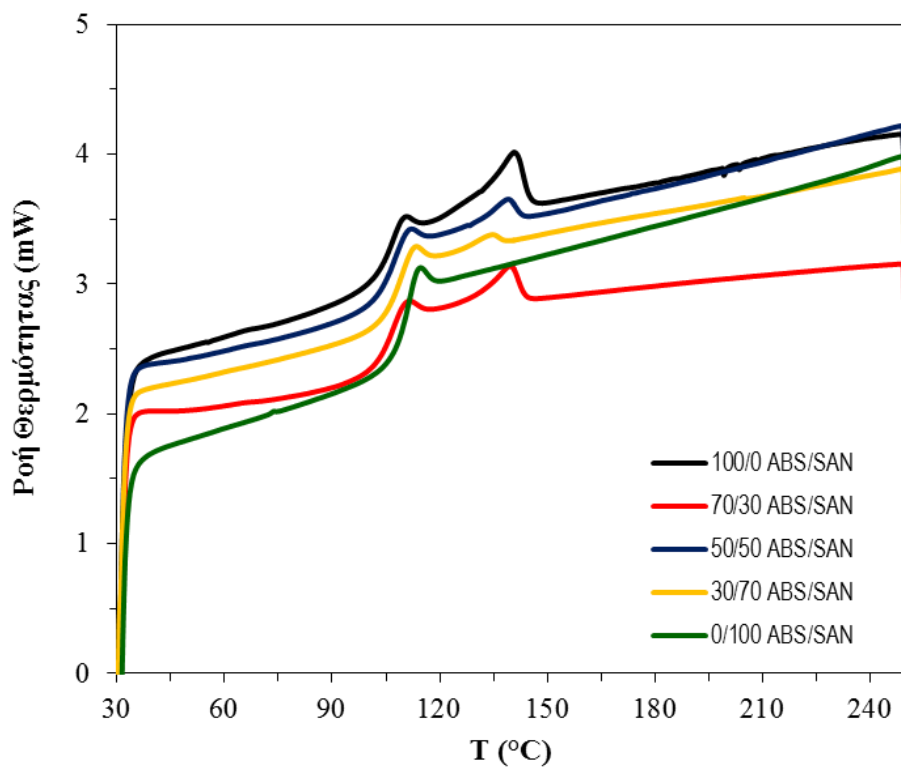
XRD characteristics	2 phr Cloisite 30B/ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
2θ (°)	2.70	2.60	2.57	2.56	2.97
d (10 ⁻¹⁰ m)	32.75	34.02	34.39	34.44	29.75
Ένταση (a.u.)	438	668	927	1220	1627

Από το παραπάνω Γράφημα 4.21, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η αρχική κορυφή διάθλασης της ορυκτής αργίλου ($2\theta=5^\circ$) μετατοπίζεται σε χαμηλότερες γωνίες ($2\theta=2.56^\circ - 2.97^\circ$) με αποτέλεσμα το νανοσύνθετο να χαρακτηρίζεται ως εμφωλιασμένο. Στην περίπτωση αυτή η διείδυση των αλυσίδων του πολυμερούς στα ενδιάμεσα στρώματα των φυλλοπυριτικών πλακιδίων προκαλεί αύξηση στο πάχος τους. Η δομή στα εμφωλιασμένα νανοσύνθετα, χαρακτηρίζεται από τακτική πολυστρωματική διαμόρφωση αποτελούμενη από εναλλασσόμενα πολυμερικά και ανόργανα στρώματα.

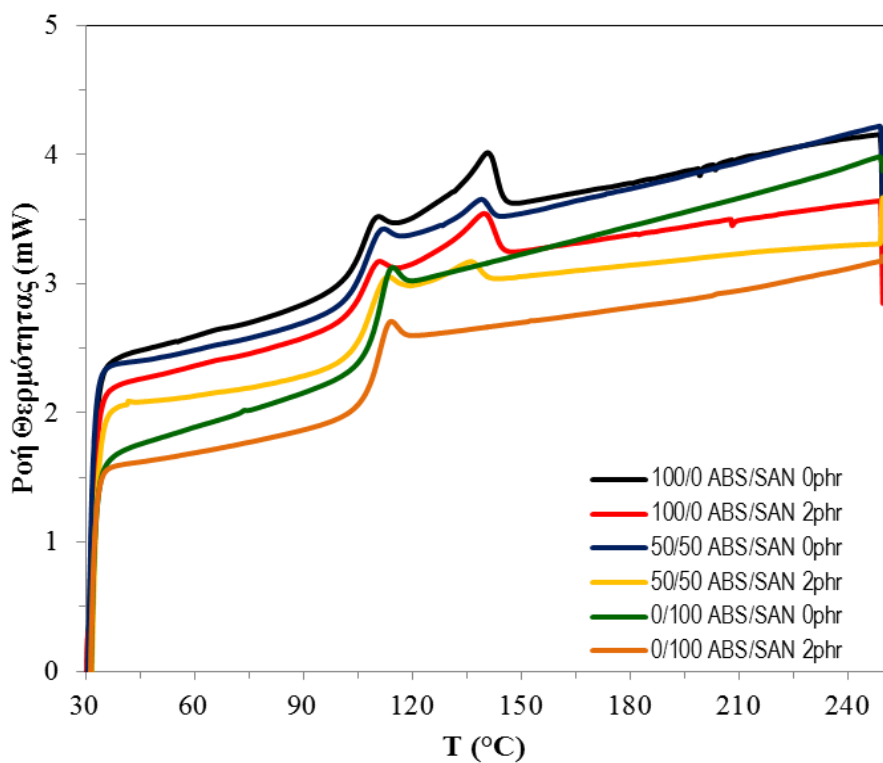
4.1.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Στο Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, από τα οποία προσδιορίστηκε η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/SAN.

Επίσης, παρουσιάζονται και τα Γραφήματα απεικόνισης DSC, της ροής θερμότητας σε συναρτήση με τη θερμοκρασία. Πρέπει να σημειωθεί, ότι στον Πίνακα 4.3 αναφέρονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.



Σχήμα 4.22: Γράφημα DSC, ροή θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/SAN.



Σχήμα 4.23: Γράφημα DSC, ροή θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/SAN, με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/SAN, με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	T_g (°C)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	105.0±0.09	105.8±0.80	105.7±0.34	107.2±0.54	109.6±0.03
		106.4*	107.3*	108.3*	
2	105.0±0.09	106.9±0.34	106.9±0.24	108.0±0.02	109.1±0.40

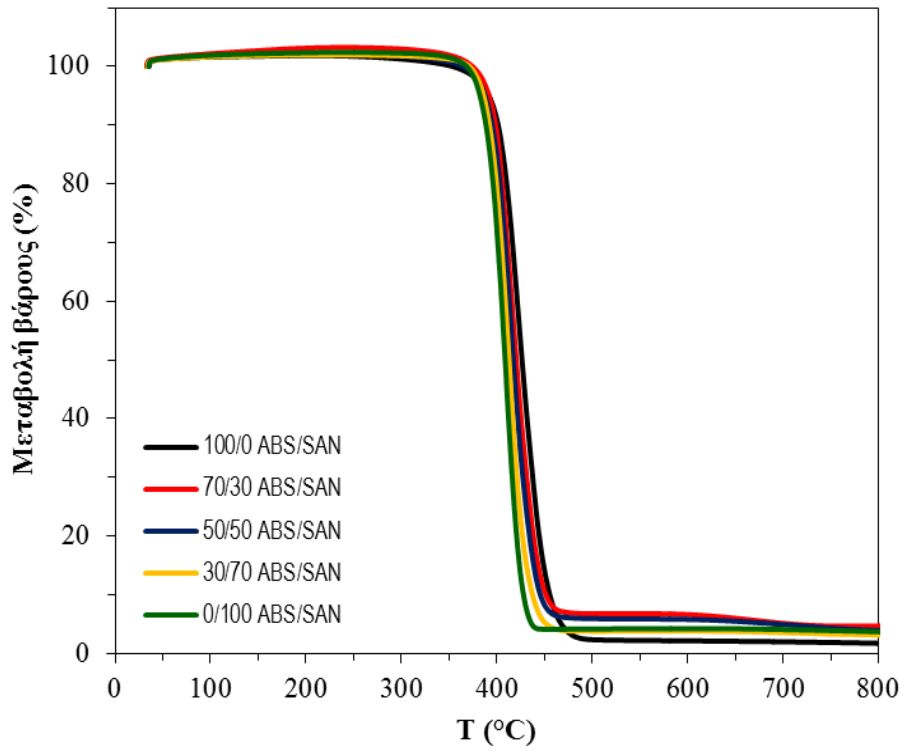
*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

Από τα πάρα πάνω αποτελέσματα, παρατηρείται πως η μεταβολή στις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης έχει μια ελαφριά αυξητική τάση όταν γίνεται χρήση της ορυκτής άργιλο. Ακόμη παρατηρείται ότι στις αναλογίες 70/30 ABS/SAN και 50/50 ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο, οι τιμές που παίρνει η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι πιο κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του καθαρού ABS. Καθώς μόνο το 30/70 ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο, πλησιάζει στην τιμή της θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του καθαρού SAN.

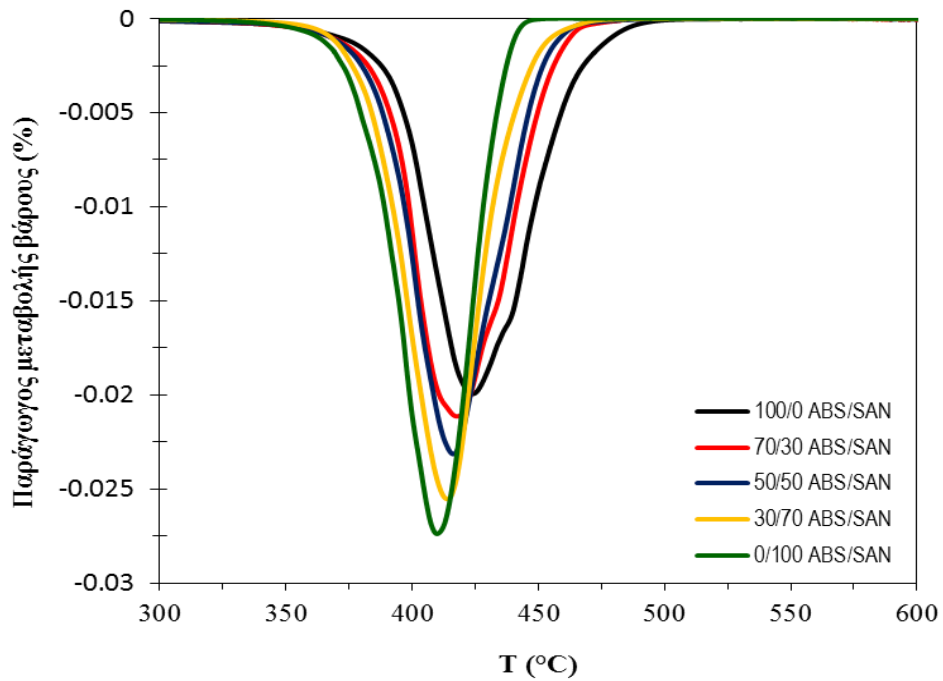
Η T_g της φάσης του SAN στο ABS έχει μικρότερη τιμή από αυτή του καθαρού SAN λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση και της φάσης του πολυβουταδιενίου στο ABS.

4.1.5 Θερμοσταθμική Ανάλυση

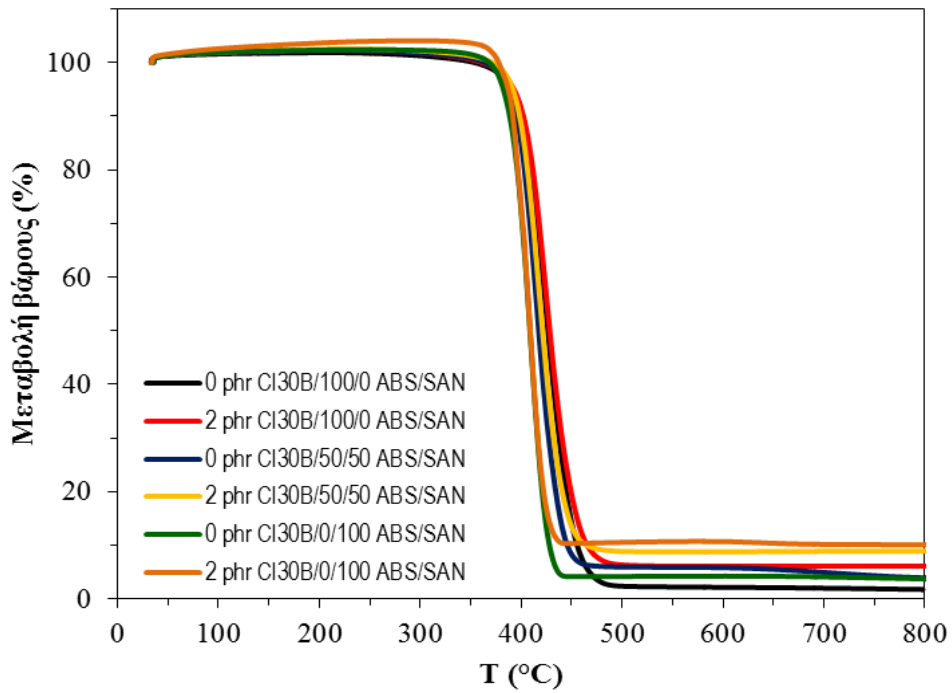
Κατά την θερμοσταθμική ανάλυση TGA, προσδιορίστηκαν: η θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης (T_{onset}), η θερμοκρασία μέγιστου βαθμού αποδόμησης (T_{peak}), και το υπόλειμμα της καύσης (Residue). Στους Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της θερμοσταθμικής ανάλυσης για όλες τις αναλογίες ABS/SAN. Επίσης παρουσιάζονται τα γραφήματα της μεταβολής βάρους (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και της παραγώγου μεταβολής βάρους (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



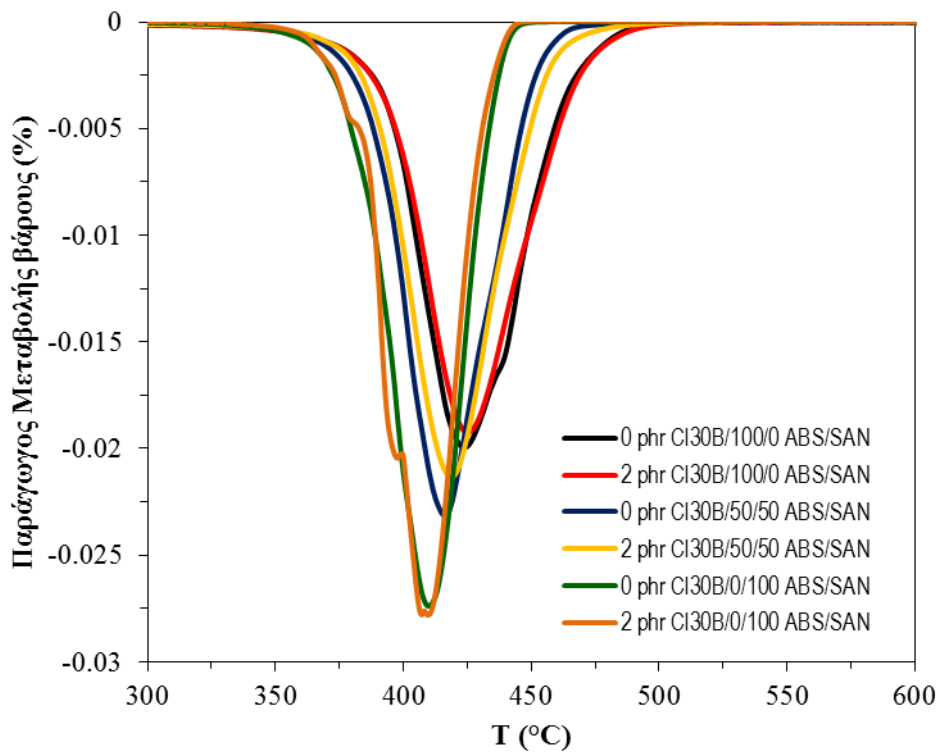
Σχήμα 4.24: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/SAN.



Σχήμα 4.25: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/SAN.



Σχήμα 4.26: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/SAN, με και χωρίς ορυκτή άργιλο.



Σχήμα 4.27: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/SAN, με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	T_{onset} (°C)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	401.6±1.14	397.5±0.98	396.5±0.38	394.1±0.32	391.0±0.40
2	402.1±0.84	398.4±0.19	397.3±0.95	397.0±0.47	391.3±1.41

*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα θερμοκρασίας μέγιστου βαθμού αποδόμησης για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	T_{peak} (°C)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	423.6±0.23	417.7±1.38	415.9±0.59	414.1±0.23	410.4±0.85
2	425.3±0.23	419.9±0.72	417.8±1.29	417.2±0.18	408.6±1.09

*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα του υπολείμματος για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	Υπόλειμμα (%)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	1.71±0.14	4.41±0.37	4.33±0.51	2.49±0.97	4.19±0.63
2	3.89±0.40	14.22±0.84	6.12±1.18	8.29±1.30	8.42±0.25

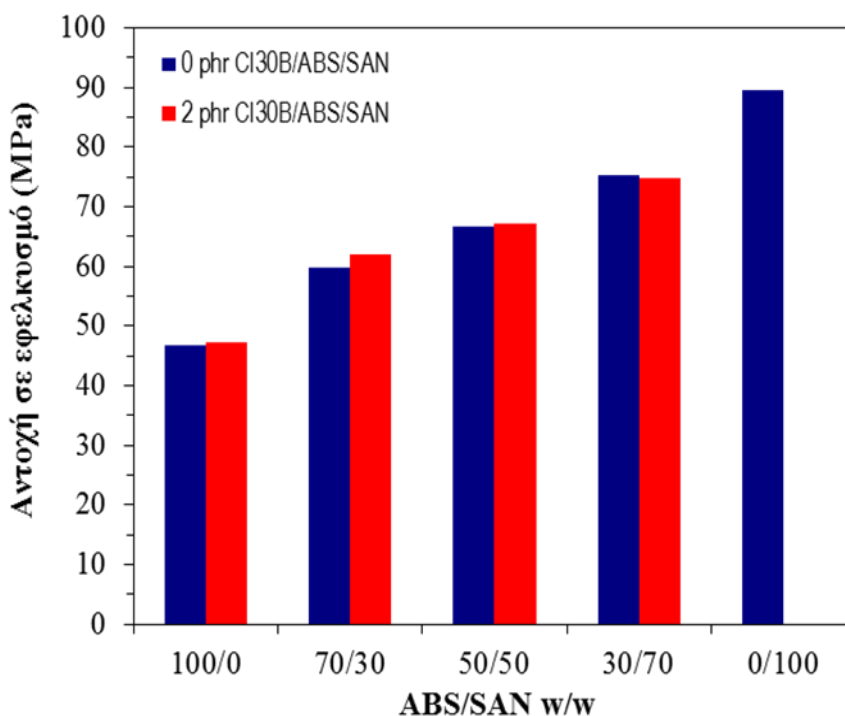
*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

Από τους παραπάνω πίνακες και σχήματα, παρατηρούμε ότι, για τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης και της θερμοκρασίας μέγιστου βαθμού αποδόμησης με και χωρίς ορυκτή άργιλο, καθώς αυξάνεται η αναλογία σε SAN μειώνονται οι τιμές και πλησιάζουν τις τιμές του καθαρού SAN. Ακόμη παρατηρείται πως οι τιμές αυτές ακολουθούν τον κανόνα μιγμάτων. Η ενσωμάτωση ορυκτής άργιλο επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοςύνθετα, εκτός από αυτά του καθαρού SAN όπου παραμένει αμετάβλητη. Η ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας γίνεται αισθητή στα μίγματα σε σύγκριση με τα καθαρά πολυμερή γεγονός που συνδυάζεται με ενδεχόμενη συμβατοποιητική δράση του φυλλοπυριτικού μέσου στη διεπιφάνεια ABS/SAN.

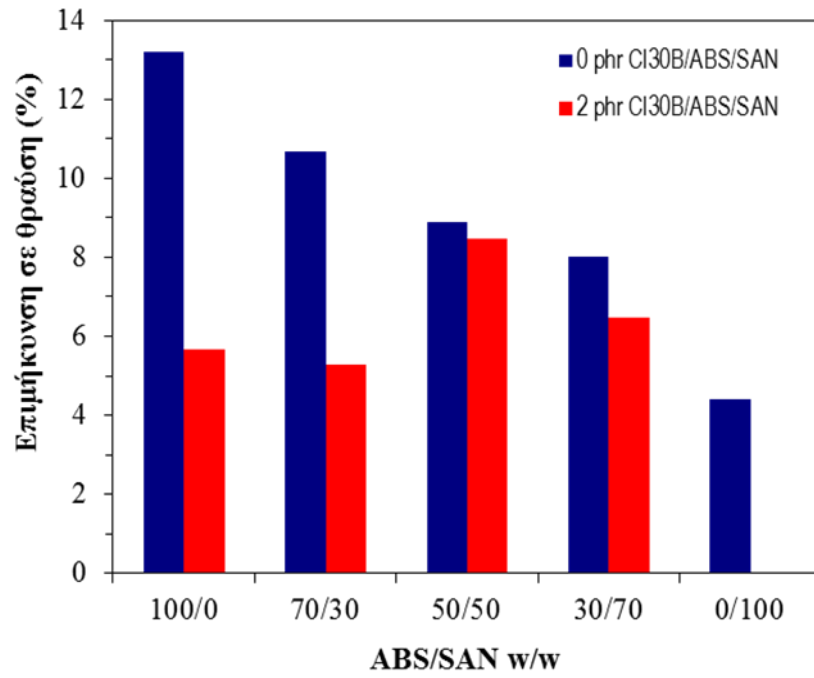
Επίσης παρατηρούμε ότι στις τιμές για το υπόλειμμα παρατηρείται μια αύξηση όταν υπάρχει ορυκτή άργιλος, ενώ αποκλίνουν από τον κανόνα των μιγμάτων. Η σημαντική αύξηση του υπολείματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων συνδέεται με τη μεταβολή στον μηχανισμό θερμικής αποδόμησης που επέρχεται με την ενσωμάτωση της ορυκτής άργιλου στη μάζα της πολυμερικής μήτρας και με διαδικασίες προστασίας των πολυμερικών αλυσίδων που εμφωλιάζουν στα αργιλικά πλακίδια. Επίσης μεταβάλεται ο ρυθμός διάχυσης των αερίων της καύσης αλλά και ο ρυθμός διάχυσης της εκλυόμενης από την καύση θερμότητας.

4.1.6 Δοκιμές Εφελκυσμού

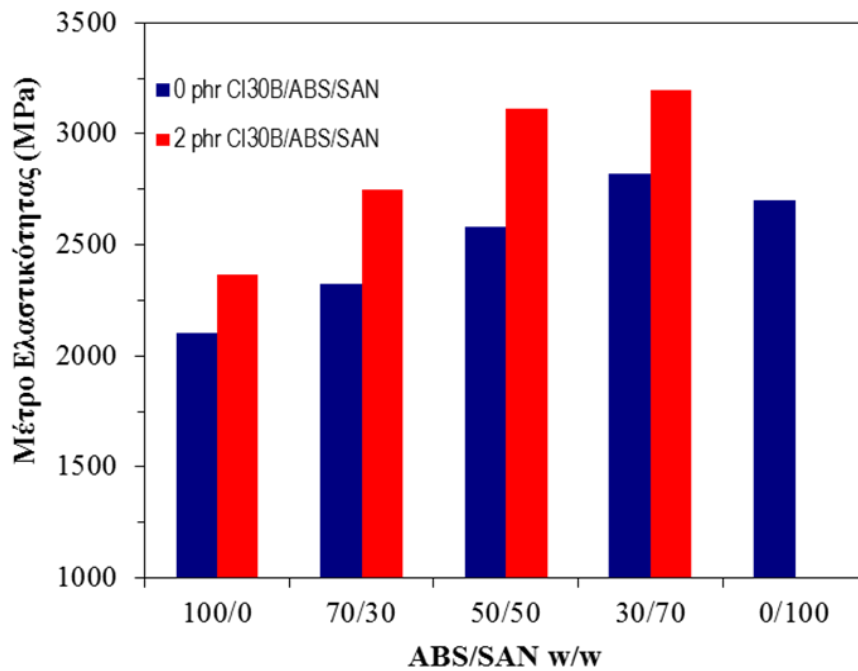
Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τις συνθήκες και τις παραμέτρους που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο. Για τα δοκίμια εφελκυσμού μελετήθηκε η αντοχή σε εφελκυσμό, η επιμήκυνση στη θραύση και το μέτρο ελαστικότητας. Για τις ιδιότητες αυτές υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για τις αντίστοιχες αναλογίες.



Σχήμα 4.28: Συγκριτικό Διάγραμμα Αντοχής σε Εφελκυσμό για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.



Σχήμα 4.29: Συγκριτικό Διάγραμμα Επιμήκυνση στη Θραύση για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.



Σχήμα 4.30: Συγκριτικό Διάγραμμα Μέτρου Ελαστικότητας για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτή άργιλο.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτό άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	46.77±0.22	59.85±0.25	66.58±1.10	75.21±0.30	89.58±1.78
		59.61*	68.18*	76.74*	
2	47.19±0.43	62.08±2.30	67.24±0.00	74.87±0.33	**

*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

**δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίησή του στην μηχανή έγχυσης λόγω αυξημένης ψαθυρότητας

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα επιμήκυνσης στη θραύση για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτό άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	Επιμήκυνση στη Θραύση (%)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	13.21±3.15	10.68±1.63	8.90±0.55	8.01±0.91	4.41±0.28
		10.57*	8.81*	7.05*	
2	5.67±1.46	5.29±0.23	8.48±1.24	6.49±0.37	**

*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

**δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίησή του στην μηχανή έγχυσης λόγω αυξημένης ψαθυρότητας

Πίνακας 4.9: Αποτελέσματα μέτρου ελαστικότητας για όλες τις αναλογίες ABS/SAN με και χωρίς ορυκτό άργιλο.

Cloisite 30B (phr)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)				
	ABS/SAN (w/w)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	2105.42±70.44	2321.47±137.25	2579.22±16.43	2822.32±106.97	2703.25±108.87
		2284.77*	2404.34*	2523.90*	
2	2366.98±42.09	2746.40±138.33	3111.11±94.30	3197.77±52.50	**

*τιμές από τον κανόνα των μιγμάτων

**δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίησή του στην μηχανή έγχυσης λόγω αυξημένης ψαθυρότητας

Με βάση τους πιο πάνω πίνακες και συγκριτικά διαγράμματα, βλέπουμε ότι, καθώς αυξάνεται η αναλογία σε SAN αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό και οι τιμές ακολουθούν τον κανόνα των μιγμάτων. Επίσης η προσθήκη ορυκτής αργίλου δεν επιφέρει κάποια σημαντική μεταβολή στην αντοχή σε εφελκυσμό. Μικρή αυξητική τάση παρατηρείται για τα μίγματα που είναι πλούσια σε ABS.

Στην επιμήκυνση στη θραύση παρατηρείται η αντίθετη τάση. Αύξηση στην αναλογία σε SAN προκαλεί μείωση στην τιμή της επιμήκυνσης σε θραύση, επίσης οι τιμές ακολουθούν τον κανόνα των μιγμάτων. Η προσθήκη τώρα, της ορυκτής αργίλου στις

αναλογίες 0/100 ABS/SAN και 70/30 ABS/SAN είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τις αντίστοιχες αναλογίες χωρίς ορυκτή άργιλο.

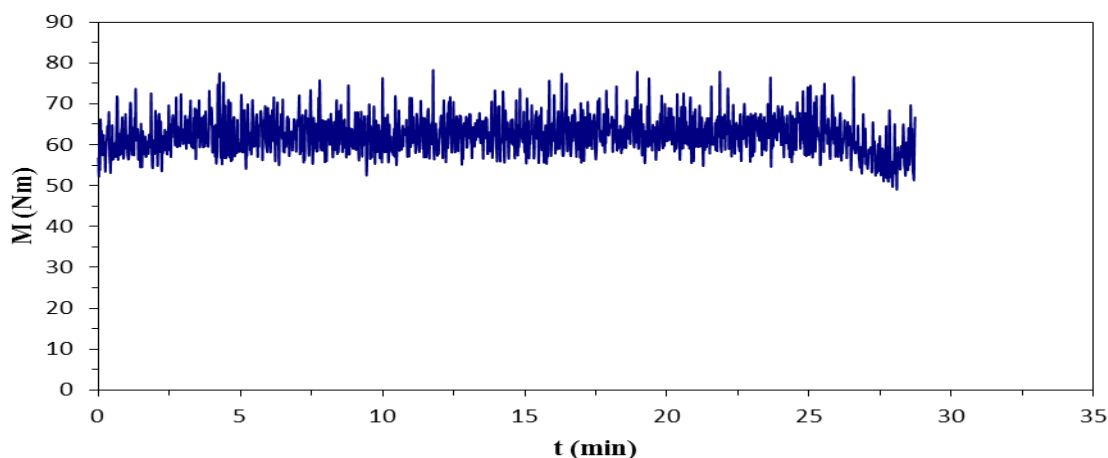
Για το μέτρο ελαστικότητας παρατηρούμε ότι, έχουμε αύξηση των τιμών με αύξηση της αναλογίας του SAN. Εδώ οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας δεν ακολουθούν τον κανόνα των μιγμάτων. Αξιοσημείωτο είναι στην περίπτωση αυτή το γεγονός πως η προσθήκη της ορυκτής άργιλου προκαλεί σημαντική αύξηση στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αποτελεσματικότερη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ ορυκτής άργιλου και πολυμερικής μήτρας, με την αύξηση της παρουσίας της πολικής φάσης SAN στο ABS μέσω της προσθήκης καθαρού SAN.

4.2 Πολυμίγματα PC/SAN

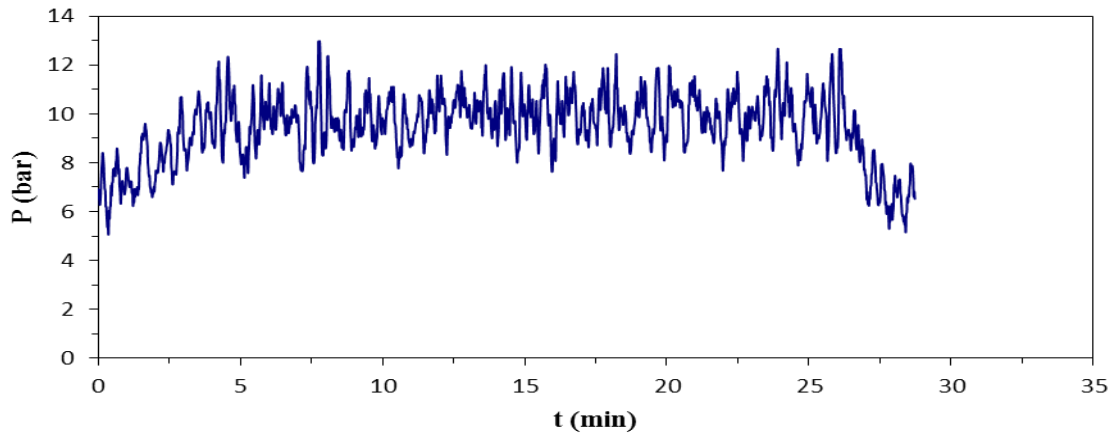
Στην δεύτερη ενότητα του κεφαλαίου αυτού θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα και θα γίνει ο σχολιασμός αυτών για τα πολυμίγματα PC/SAN.

4.2.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής

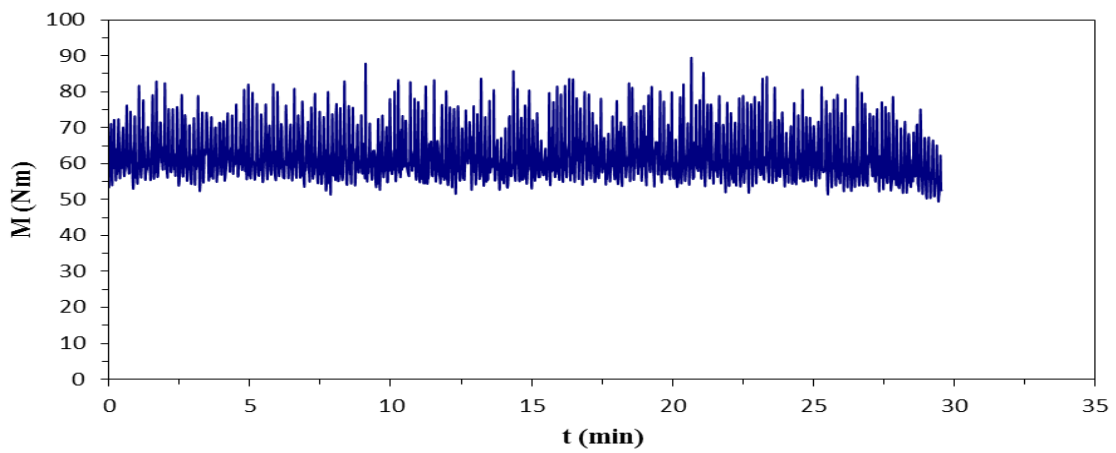
Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης του κοχλίου σε συνάρτηση με τον χρόνο της διαδικασίας εκβολής καθώς και οι γραφικές παραστάσεις της πίεσης σε συνάρτηση με τον χρόνο εκβολής για τα πολυμίγματα PC/SAN.



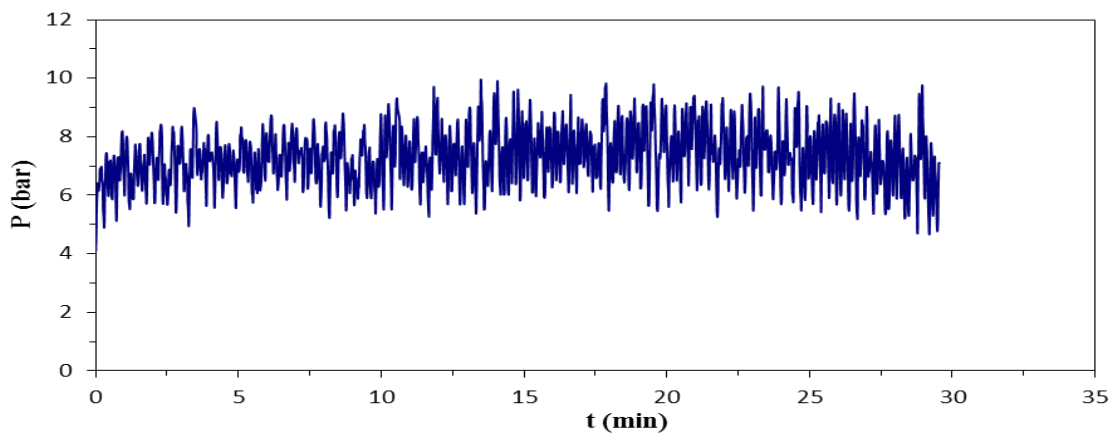
Σχήμα 4.31: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα PC/SAN 70/30 w/w.



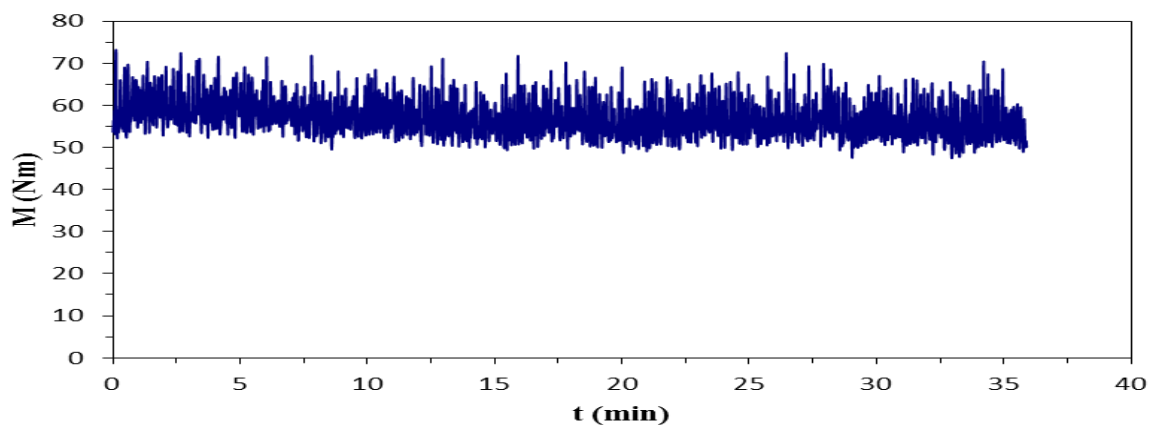
Σχήμα 4.32: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα PC/SAN 70/30 w/w.



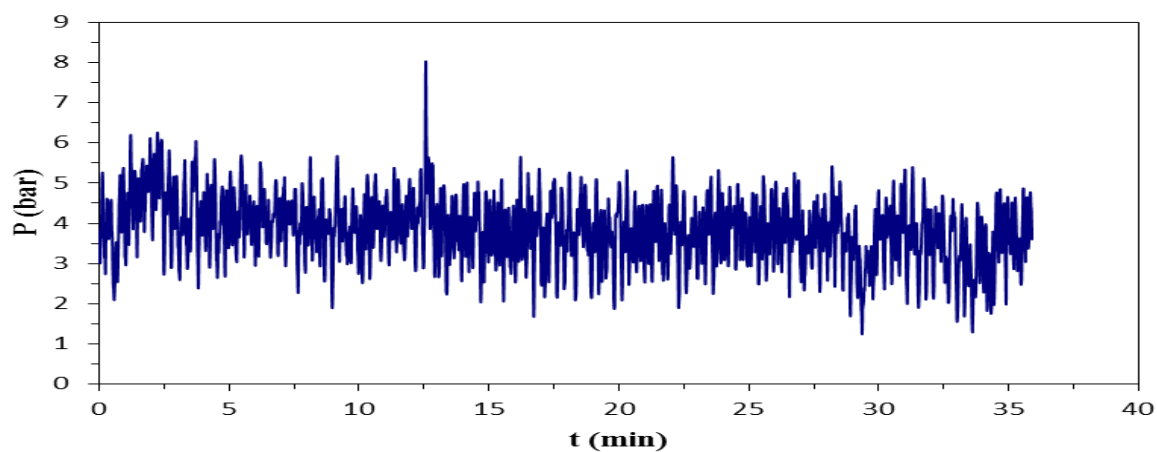
Σχήμα 4.33: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου για το μίγμα PC/SAN 50/50 w/w.



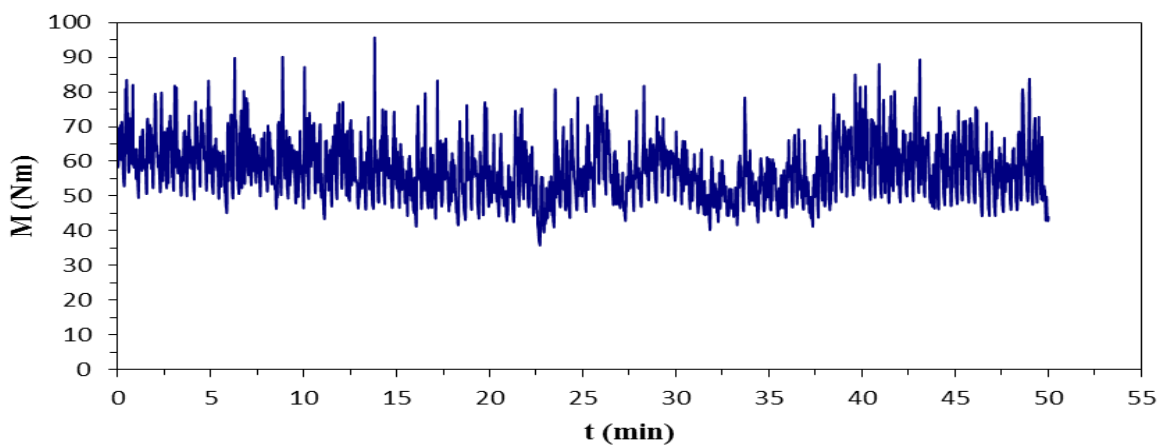
Σχήμα 4.34: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα PC/SAN 50/50 w/w.



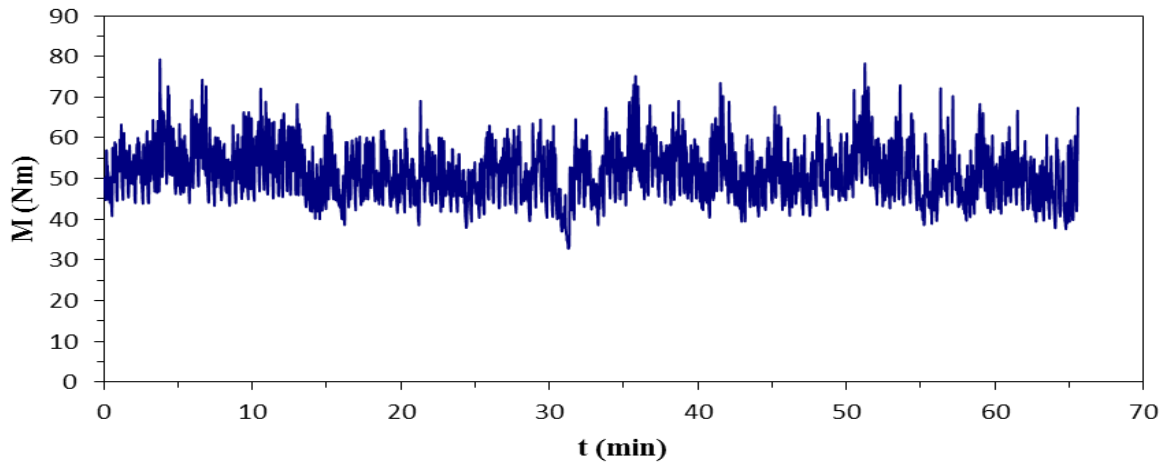
Σχήμα 4.35: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα PC/SAN 30/70 w/w.



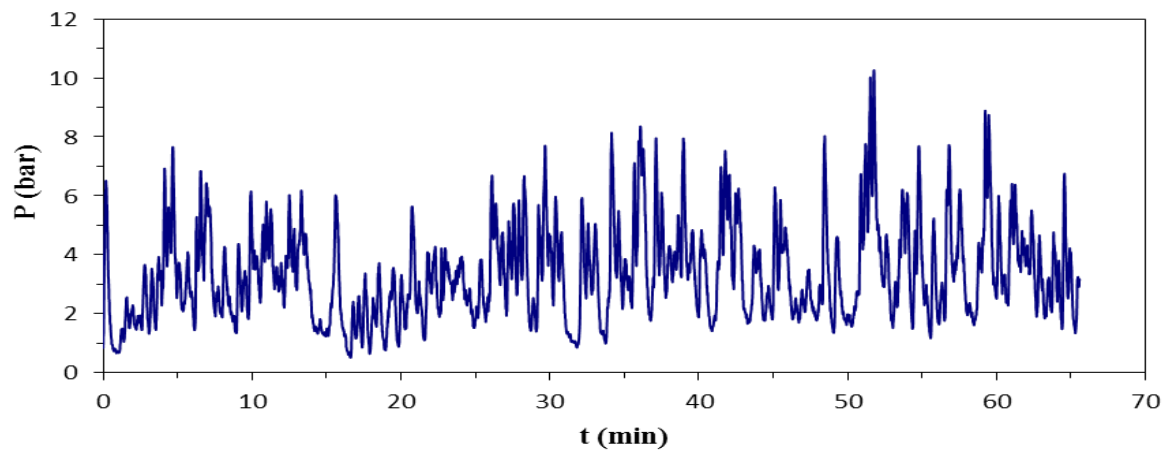
Σχήμα 4.36: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα PC/SAN 30/70 w/w.



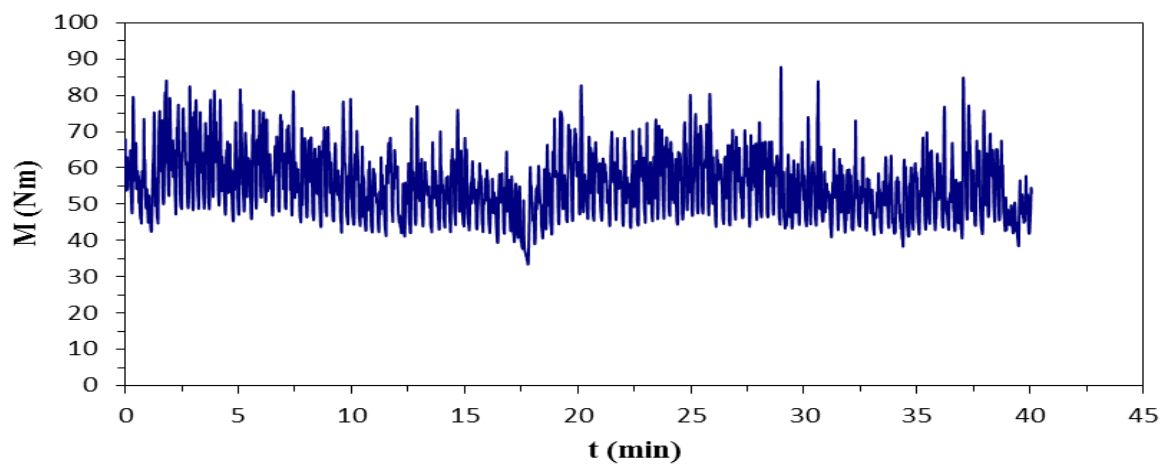
Σχήμα 4.37: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B PC/SAN 70/30 w/w.



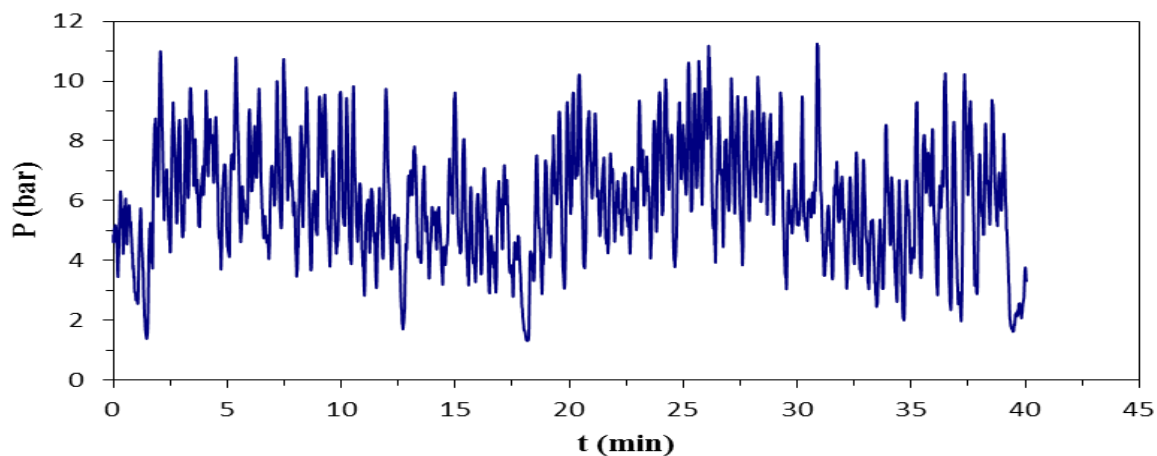
Σχήμα 4.38: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B PC/SAN 50/50 w/w.



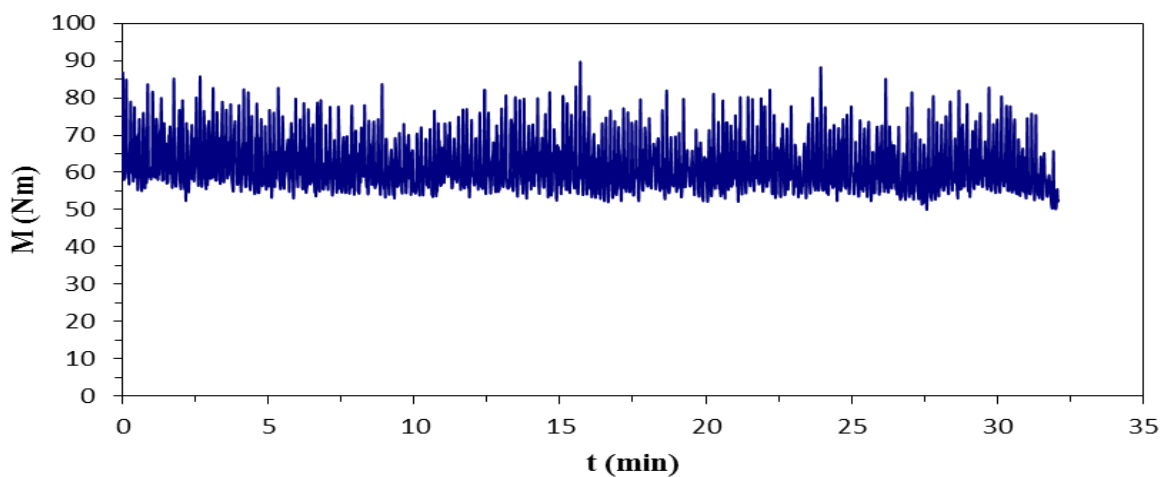
Σχήμα 4.39: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B PC/SAN 50/50 w/w.



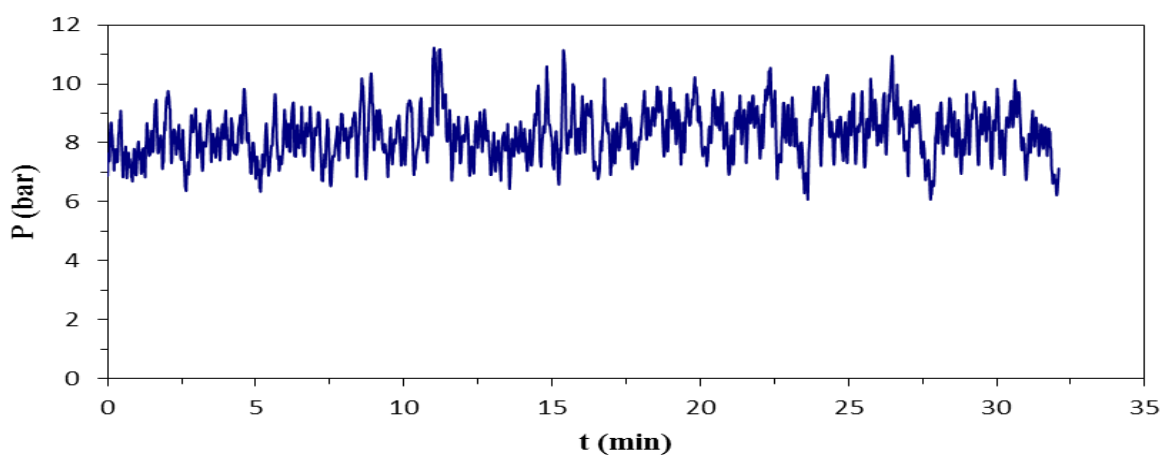
Σχήμα 4.40: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B PC/SAN 30/70 w/w.



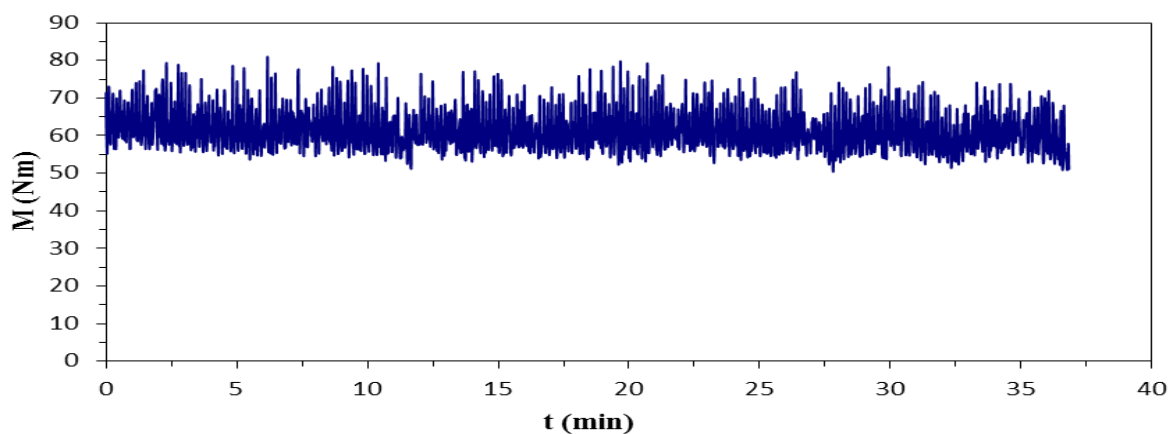
Σχήμα 4.41: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B PC/SAN 30/70 w/w.



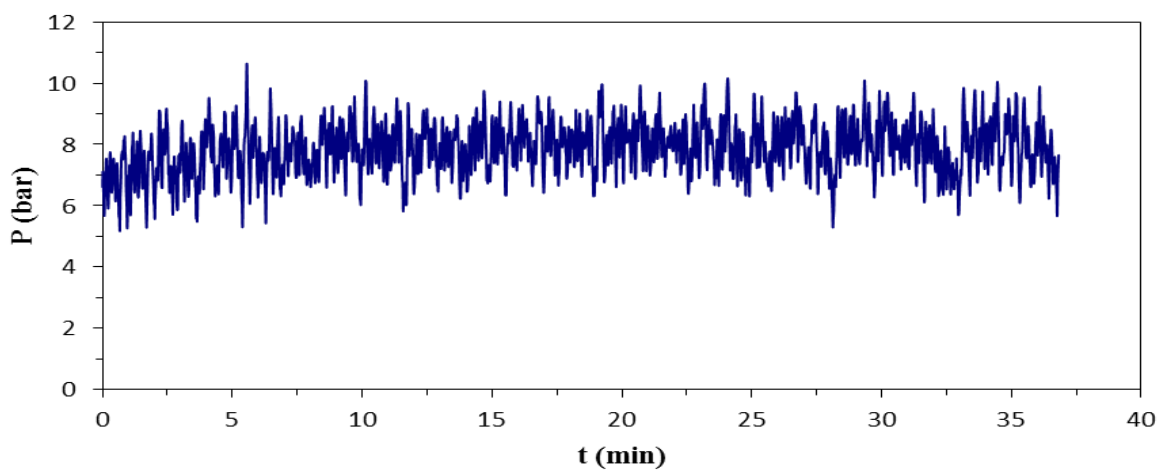
Σχήμα 4.42: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 70/30 w/w.



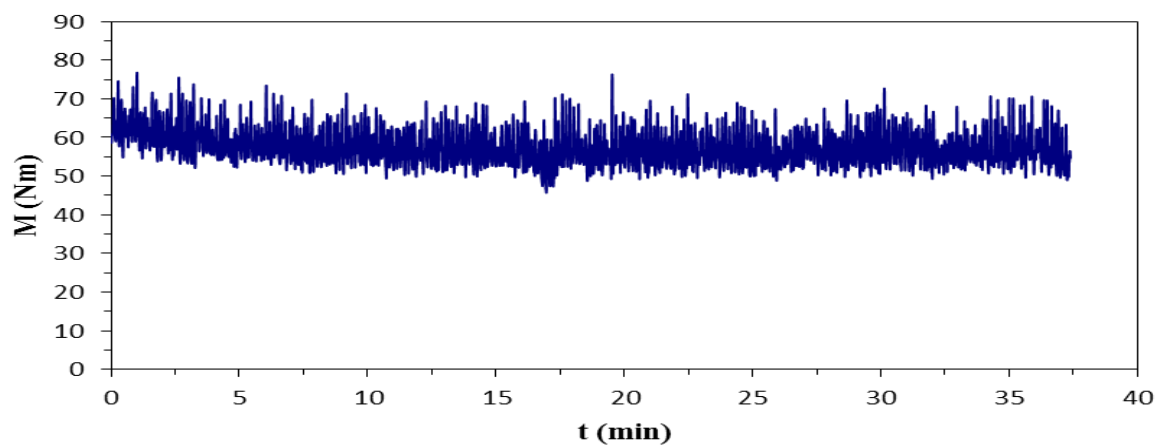
Σχήμα 4.43: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 70/30 w/w.



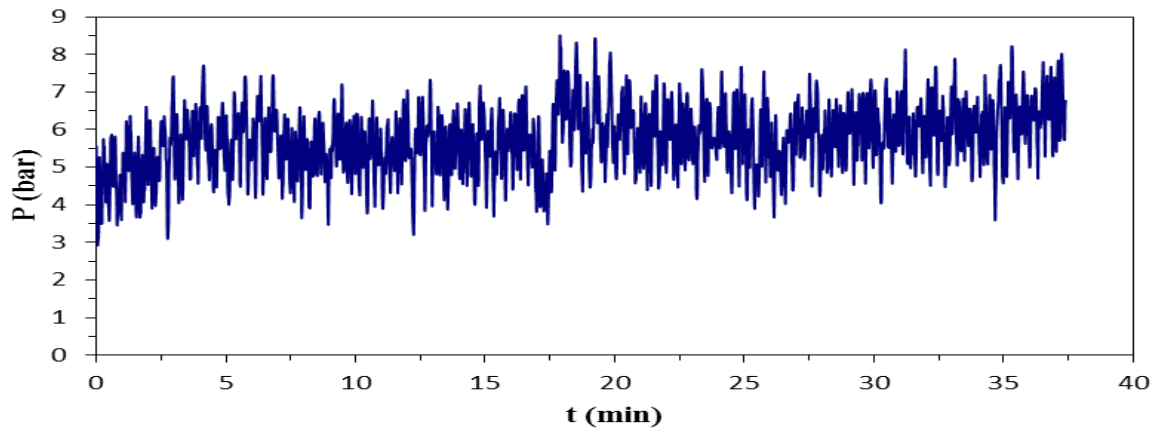
Σχήμα 4.44: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 50/50 w/w.



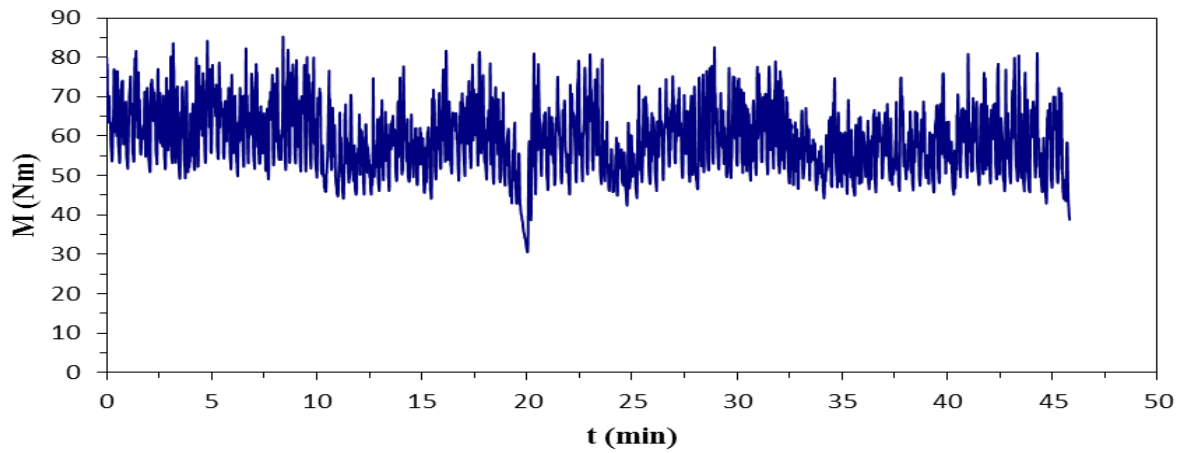
Σχήμα 4.45: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 50/50 w/w.



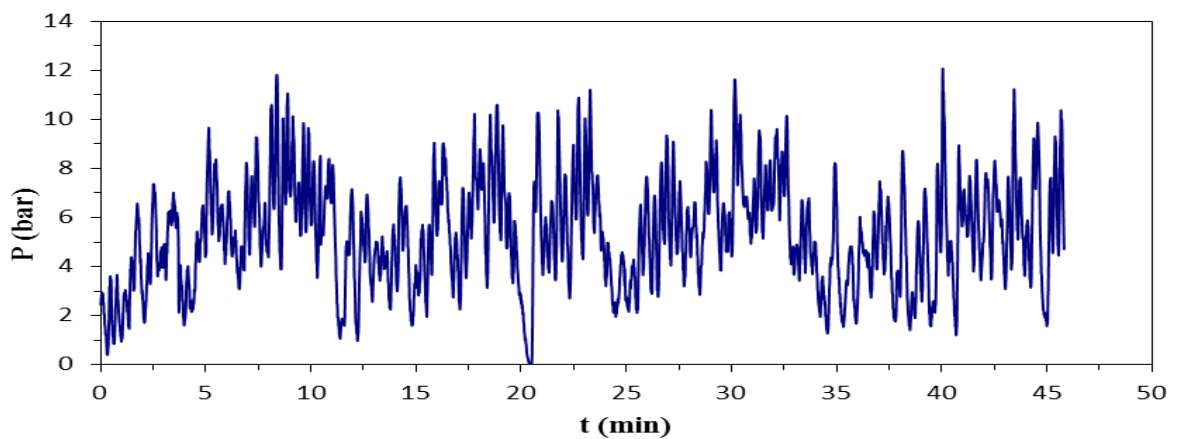
Σχήμα 4.46: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 30/70 w/w.



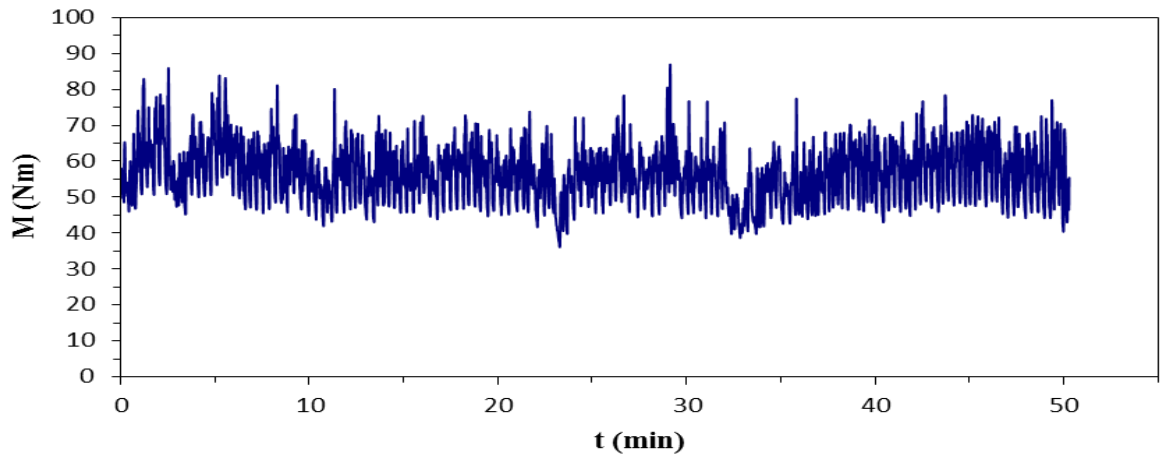
Σχήμα 4.47: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 30/70 w/w.



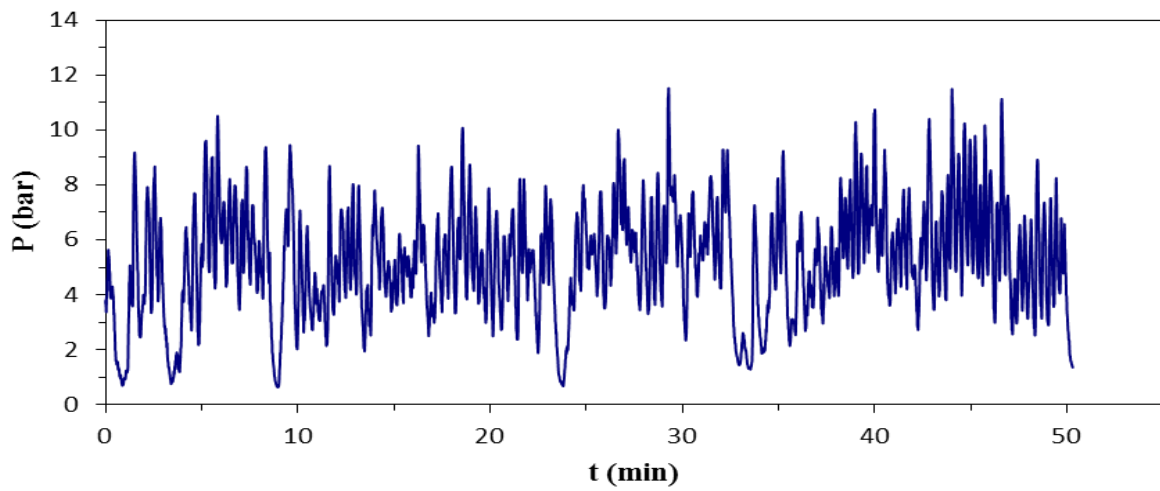
Σχήμα 4.48: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλία συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B/ 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 70/30 w/w.



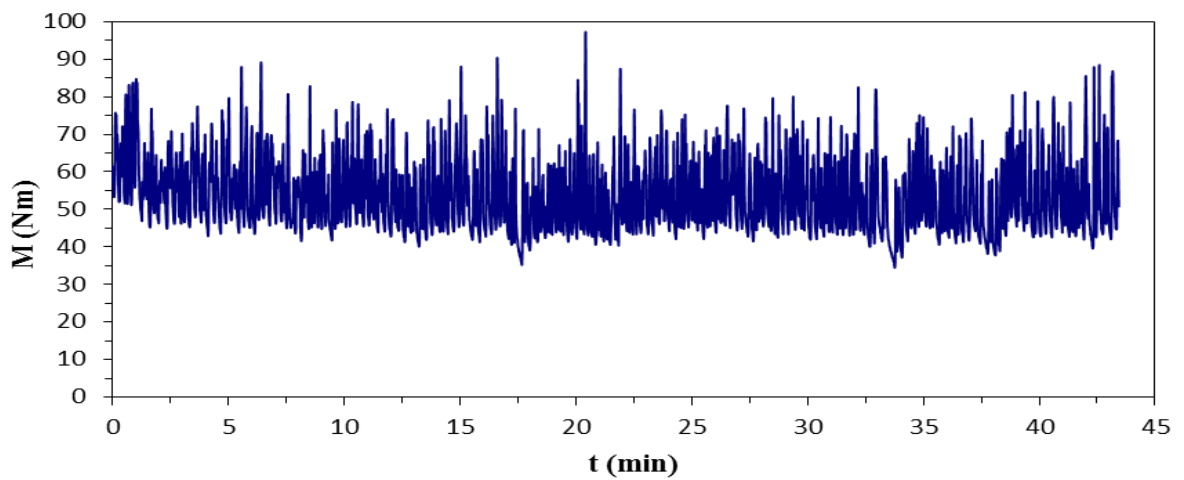
Σχήμα 4.49: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B/ 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 70/30 w/w.



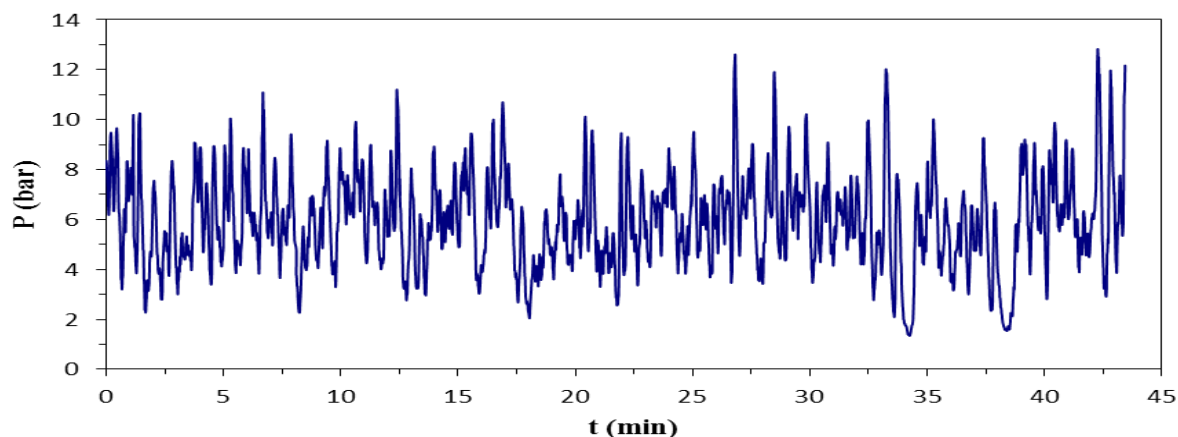
Σχήμα 4.50: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B/ 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 50/50 w/w.



Σχήμα 4.51: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B/ 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 50/50 w/w.



Σχήμα 4.52: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr CI30B/ 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 30/70 w/w.



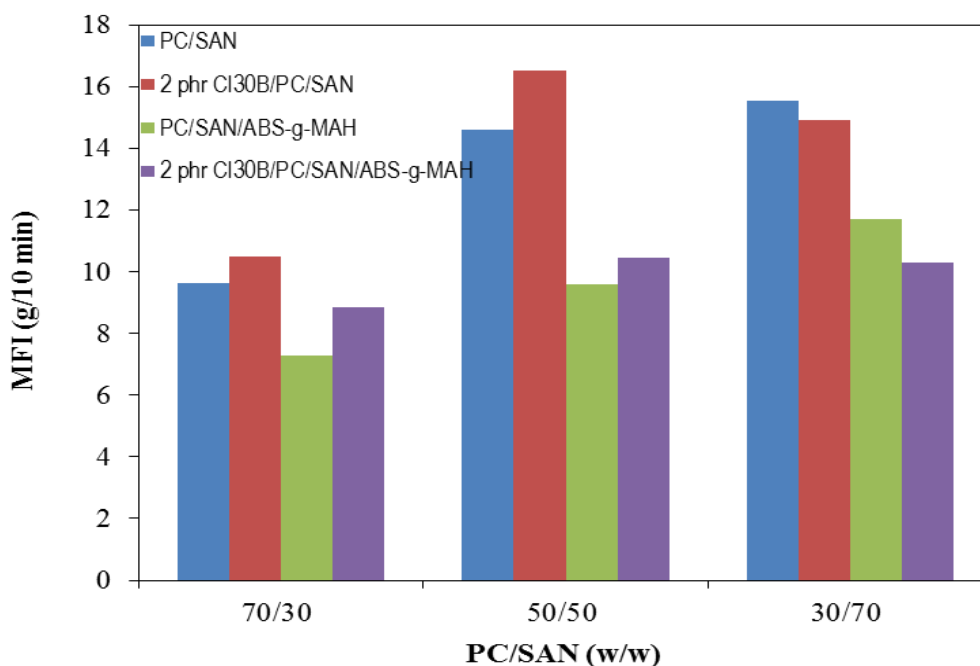
Σχήμα 4.53: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr C130B/ 10% ABS-g-MAH/ PC/SAN 30/70 w/w.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για όλες τις αναλογίες η ροπή στρέψης του κοχλίου κυμαίνεται μεταξύ 57-67 Nm ενώ για τις αντίστοιχες αναλογίες των νανοσυνθέτων μιγμάτων παρατηρείται μικρή πτώση της ροπής στρέψης από 52-63 Nm. Στα πολυμίγματα με τον συμβατοποιητή η ροπή στρέψη κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με τα αντίστοιχα αρχικά μίγματα χωρίς μέσα ενίσχυσης, ενώ στα πολυμίγματα με νανοσύνθετο και συμβατοποιητή παρατηρείται και πάλι μια πτώση στο εύρος τιμών της ροπής στρέψης του κοχλίου σε σχέση με τα αρχικά καθαρά πολυμίγματα. Αντίστοιχα ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις και στις τιμές της πίεσης του κοχλίου. Αυτό συμβαίνει διότι, στα νανοσύνθετα κατά την παρασκευή τους στον εκβολέα δεν χρησιμοποιήθηκε τροφοδότης και συνεπώς ο ρυθμός τροφοδοσίας δεν ήταν σταθερός με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις.

Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι κατά την μορφοποίηση στο δικόχλιο σύστημα εκβολής τα δυο πολυμερή PC και SAN παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Ακόμη, στα πολυμίγματα των νανοσυνθέτων PC/SAN παρουσιάστηκαν δυσκολίες κατά την μορφοποίηση αλλά αυτό οφείλεται στο Cloisite 30B, ίσως ακόμη και στο γεγονός ότι η ορυκτή άργιλος βρίσκεται σε σκόνη να δυσχερύνει ακόμη περισσότερο τη ροή του μίγματος μέσα στον εκβολέα. Αφετέρου, στα πολυμίγματα των συμβατοποιημένων PC/SAN δεν παρουσιάστηκαν αξιοσημείωτα προβλήματα κατά την μορφοποίηση και η ροή του μίγματος μέσα στον εκβολέα κυλούσε ομαλά.

4.2.2 Δείκτης Ροής Τήγματος

Στον Πίνακα 4.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος MFI, καθώς και το συγκριτικό διάγραμμα για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων PC/SAN.



Σχήμα 4.54: Συγκριτικό Διάγραμμα Δείκτη Ροής Τήγματος για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων PC/SAN.

Πίνακας 4.10: Αποτελέσματα δείκτη ροής τήγματος για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων PC/SAN.

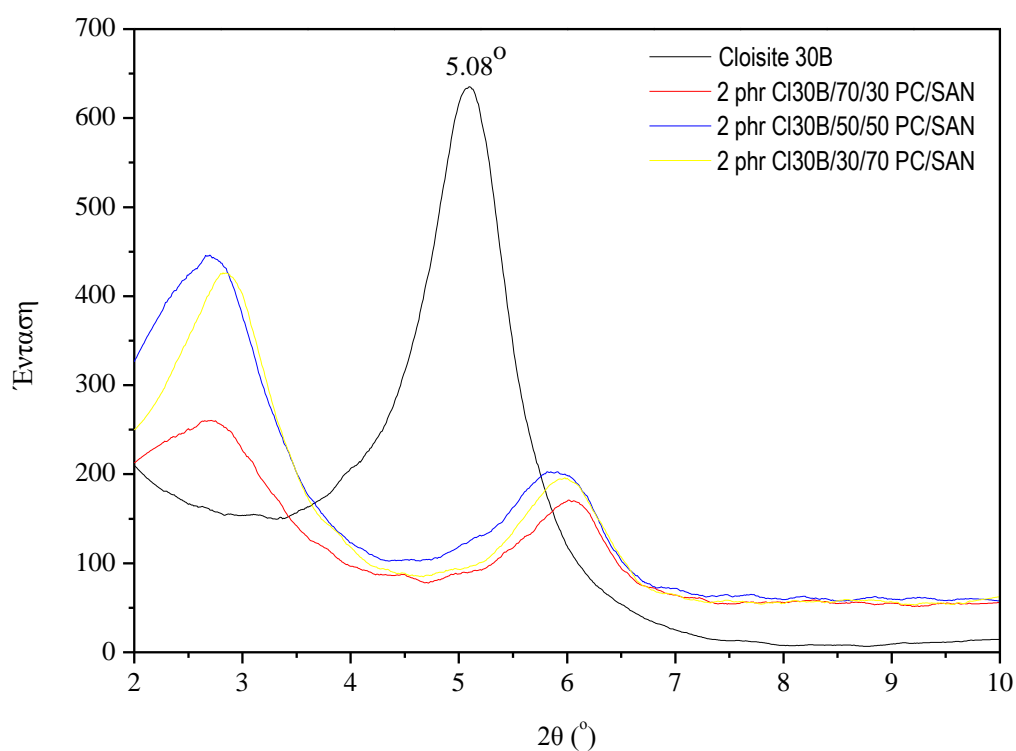
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	MFI (g/10 min) (260°C, 2.160 kg)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	9.64±0.63	14.60±0.52	15.53±0.58
0	2	10.48±0.65	16.52±0.81	14.91±0.52
10	0	7.26±0.36	9.61±0.50	11.72±0.78
10	2	8.86±0.33	10.45±0.30	10.29±0.41
	SAN		15.89±0.81	
	SAN 2phr		13.52±0.29	

Από το Σχήμα 4.54, γίνεται αντιληπτό ότι αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε SAN αυξάνεται και η τιμή του δείκτη ροής τήγματος. Η χρήση της ορυκτής αργίλου στα πολυμίγματα PC/SAN προκαλεί αύξηση στην τιμή του δείκτη ροής τήγματος για τις αναλογίες 70/30 και 50/50, ενώ για την αναλογία 30/70 η τιμή του δείκτη ροής τήγματος είναι ελαφρώς πιο χαμηλή, σε σχέση με τα αρχικά πολυμίγματα. Ακόμη η χρήση συμβατοποιητή ABS-g-MAH, επιφέρει την μεγαλύτερη πτώση στην τιμή του δείκτη και στις τρεις αναλογίες, σε σχέση με τα αρχικά πολυμίγματα. Ενώ τέλος στα ενισχυμένα και συμβατοποιημένα πολυμίγματα, παρατηρείται και πάλι μια πτώση στην τιμή του δείκτη ροής τήγματος, σε σχέση και πάλι με τα αρχικά μη ενισχυμένα και μη συμβατοποιημένα πολυμίγματα.

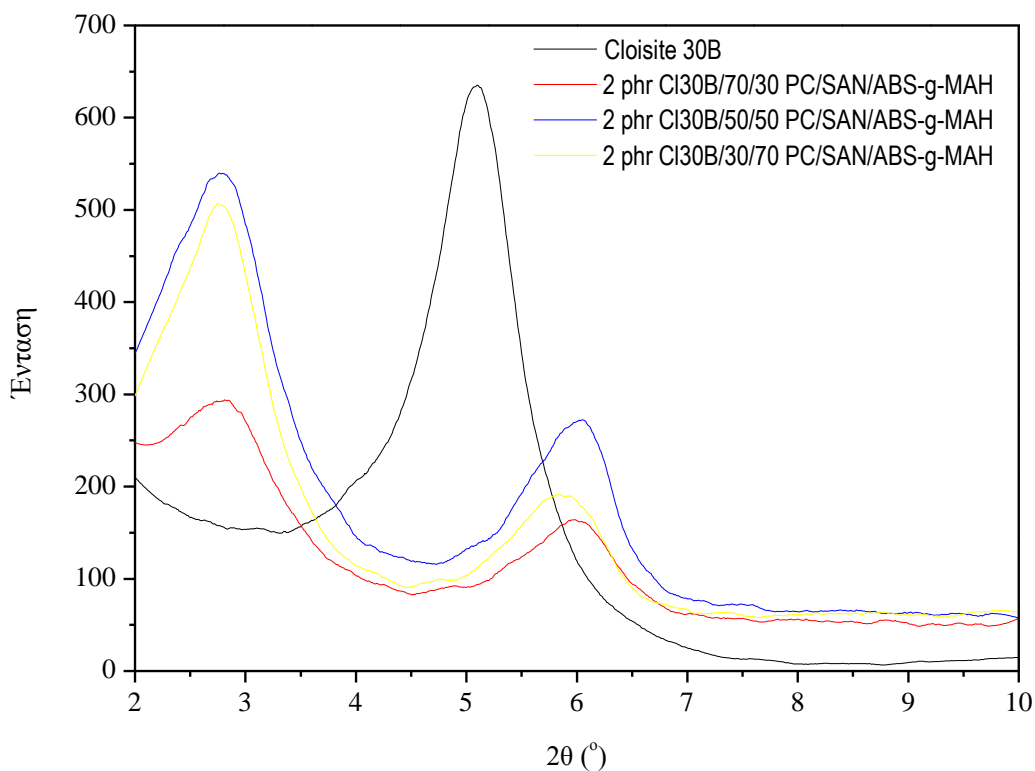
4.2.3 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων Χ

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα για τα πολυμίγματα ABS/SAN για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων πολυμιγμάτων, έτσι και για τα πολυμίγματα PC/SAN χρειάστηκε να γίνει ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ, για να προσδιοριστεί το πάχος d του ενδιάμεσου στρώματος και η γωνία θ για να συμπεράνουμε την τελική δομή των νανοσυνθέτων PC/SAN που παρασκευάστηκαν.

Ακολουθούν τα γραφήματα XRD καθώς και οι σχετικοί πίνακες αποτελεσμάτων.



Σχήμα 4.55: Γράφημα XRD των νανοσυνθέτων των πολυμιγμάτων PC/SAN.



Σχήμα 4.56: Γράφημα XRD των νανοσυνθέτων των πολυμιγμάτων PC/SAN με συμβατοποιητή ABS-g-MAH.

Πίνακας 4.11: Αποτελέσματα XRD για την γωνία 2θ των νανοσύνθετων πολυμιγμάτων PC/SAN.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	2θ (°)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	2	2.72	2.73	2.85
10	2	2.74	2.78	2.76
2 phr CI30B/SAN			2.97	
Cloisite 30B			5.08	

Πίνακας 4.12: Αποτελέσματα XRD για το πλάτος d των νανοσύνθετων πολυμιγμάτων PC/SAN.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	d (10 ⁻¹⁰ m)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	2	32.48	32.37	31.02
10	2	32.16	31.72	31.95
2 phr CI30B/SAN			29.75	
Cloisite 30B			17.38	

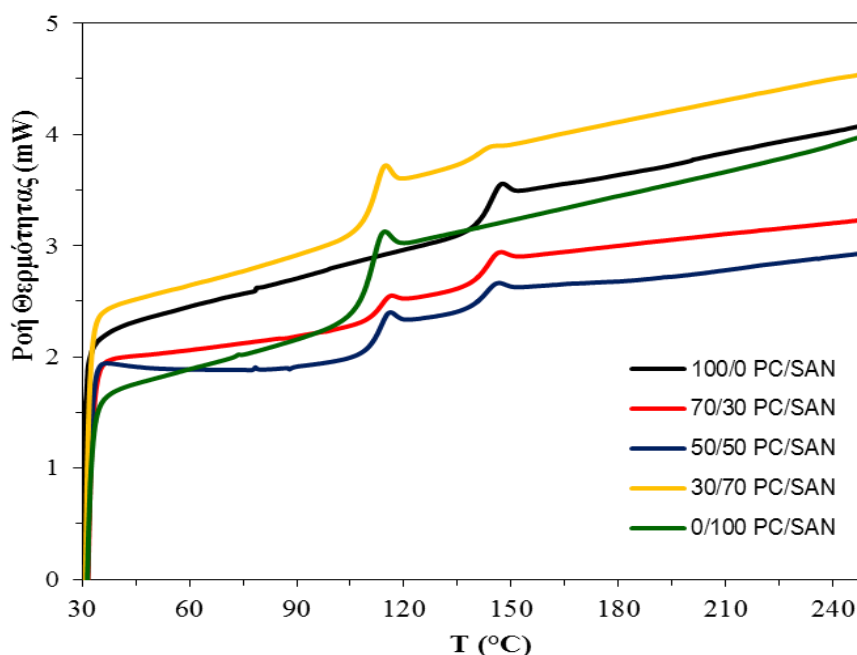
Πίνακας 4.13: Αποτελέσματα XRD για την ένταση των νανοσύνθετων πολυμιγμάτων PC/SAN.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Ένταση (a.u.)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	2	265	449	429
10	2	295	513	548
2 phr Cl30B/SAN Cloisite 30B			1627	
			639	

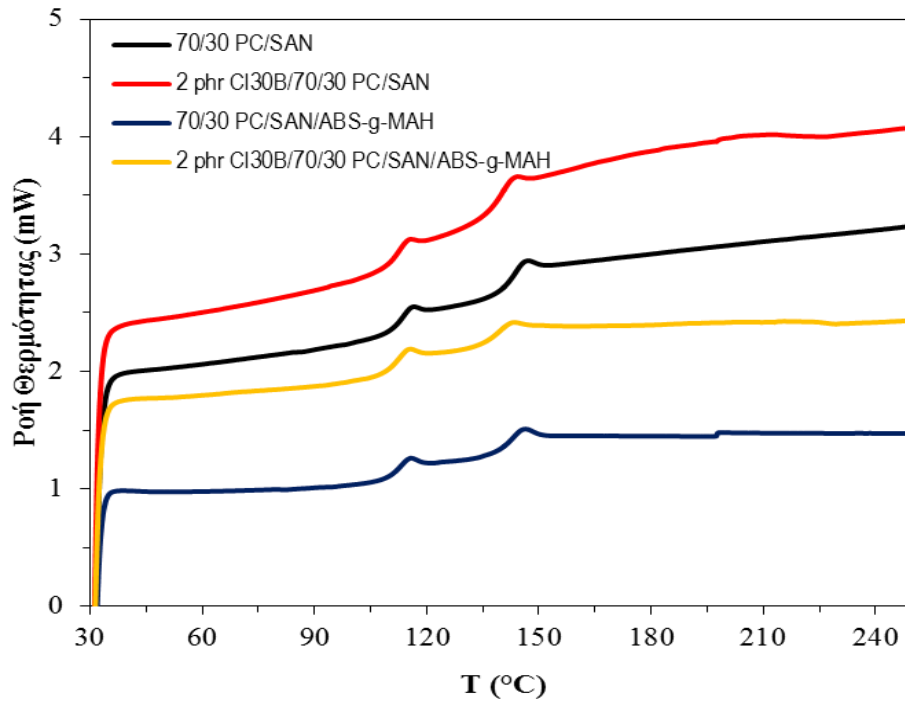
Όπως στην προηγούμενη ενότητα των πολυμιγμάτων ABS/SAN αλλά για τα πολυμίγματα PC/SAN ισχυρεί ότι η αρχική κορυφή διάθλασης της ορυκτής αργίλου μετατοπίζεται σε χαμηλότερες γωνίες, με αποτέλεσμα το νανοσύνθετο να χαρακτηρίζονται ως εμφωλιασμένο. Επίσης απο τον Πίνακα 4.12 φαίνεται ότι το πάχος d του ενδιάμεσου στρώματος είναι πολύ πιο αυξημένο σε σχέση με αντίστοιχο πάχος d της ορυκτής αργίλου. Ακόμη, η ένταση για τα πολυμίγματα PC/SAN έχει ελαττωθεί σε σχέση με αυτή της ορυκτής αργίλου, με την μεγαλύτερη πτώση να παρατηρείται στην αναλογία 70/30.

4.2.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

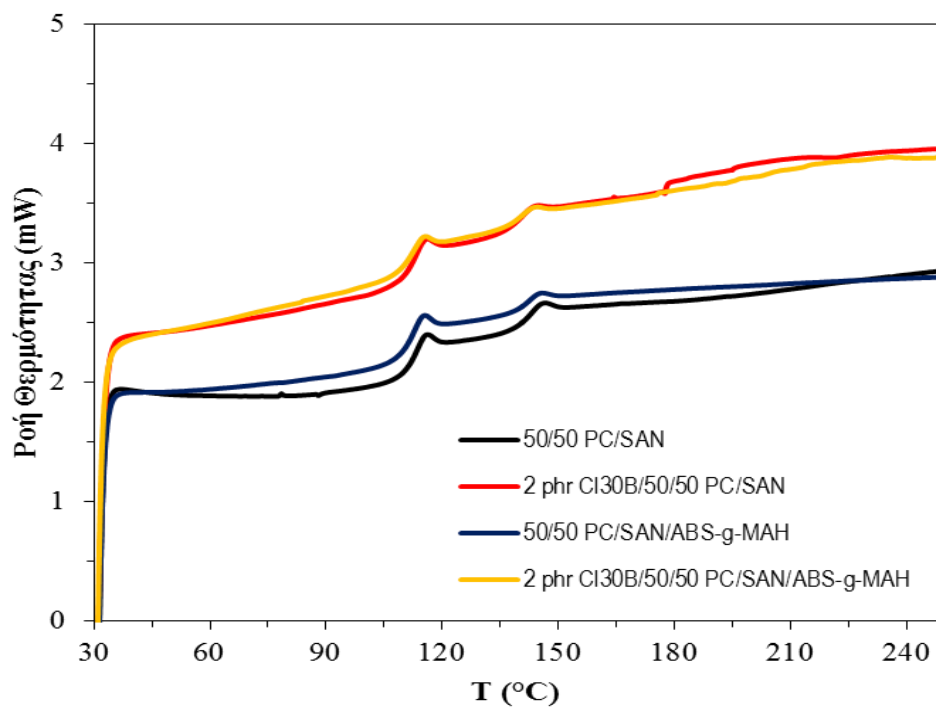
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα γραφήματα απεικόνισης DSC, της ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία καθώς και ο πίνακας με τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων PC/SAN.



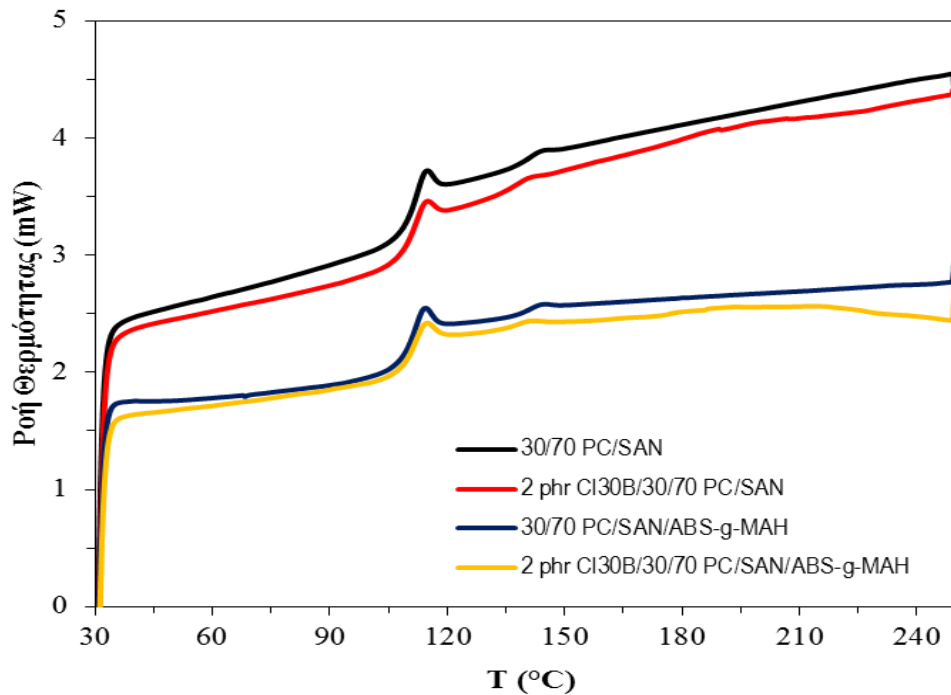
Σχήμα 4.57: Γράφημα DSC, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN.



Σχήμα 4.58: Γράφημα DSC, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC /SAN αναλογίας 70/30 w/w.



Σχήμα 4.59: Γράφημα DSC, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC /SAN αναλογίας 50/50 w/w.



Σχήμα 4.60: Γράφημα DSC, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 30/70 w/w.

Πίνακας 4.14: Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για όλες τις αναλογίες των νανοσυνθέτων και συμβατοποιημένων πολυμιγμάτων PC/SAN.

ABS-g- MAH	Cloisite 30B (phr)	T _g (°C)					
		PC/SAN (w/w)					
		70/30		50/50		30/70	
0	0	112.3	141.6	112.0	141.3	110.3	139.8
0	2	110.4	138.1	111.4	138.7	110.1	136.3
10	0	110.7	140.7	110.7	140.8	109.9	139.5
10	2	110.6	137.6	110.2	139.1	110.0	136.0
		PC		142.8			
		SAN		109.6			
		vABS-g-MAH		108.8			

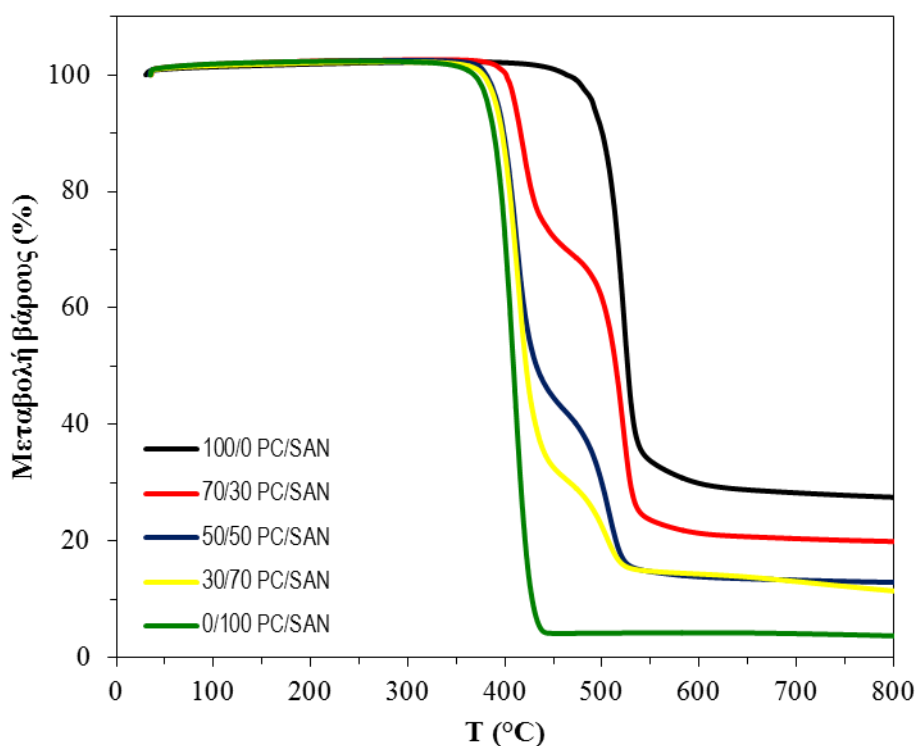
Από τον Πίνακα 4.14, λαμβάνουμε τις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για τα πολυμίγματα PC/SAN. Όπως βλέπουμε και στον Πίνακα για κάθε μίγμα λαμβάνονται δύο κορυφές, η πρώτη αντιστοιχεί στην φάση του SAN και η δεύτερη στην φάση του PC. Επίσης γίνεται αντιληπτό πως για την πρώτη κορυφή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης τείνει να σταθεροποιείται κατά 1°C μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού SAN. Ενώ για την δεύτερη κορυφή της φάσης του PC, τείνει να μειωθεί από 1°C μέχρι και 6°C.

Ο συμβατοποιητής επιφέρει μικρή μείωση στις εξεταζόμενες θερμοκρασιακές μεταπτώσεις για τα μίγματα 70/30 & 50/50 PC/SAN, ενώ τα μίγματα 30/70 δεν υφίστανται κάποια αισθητή μεταβολή. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων της ορυκτής αργίλου στα μίγματα PC/SAN μειώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της

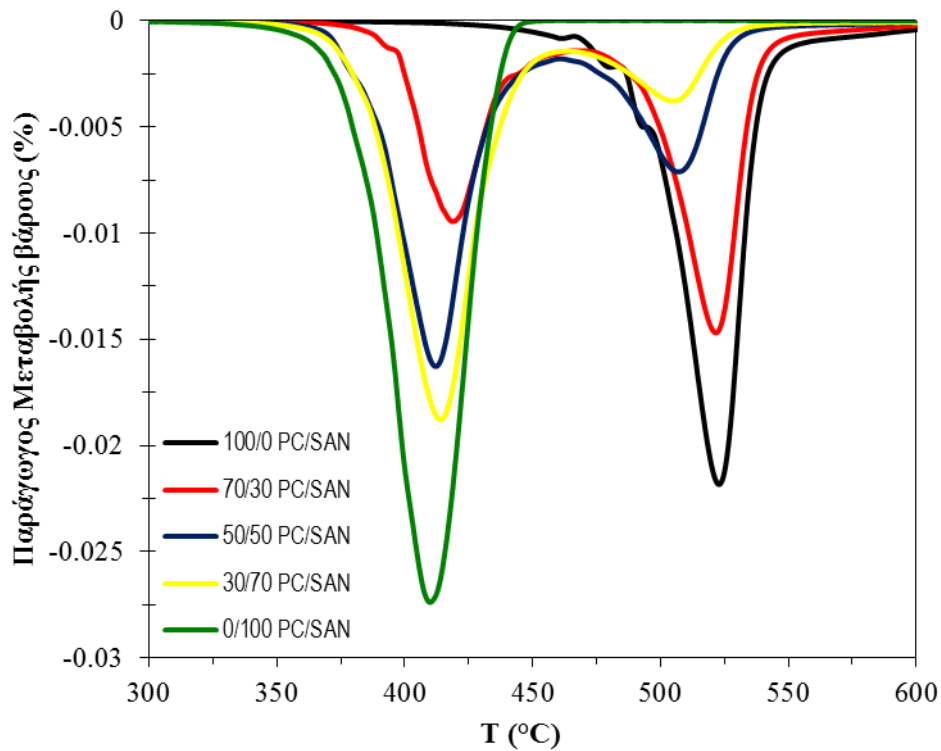
φάσης του PC κατά περίπου 3°C. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στα αντίστοιχα μίγματα που έχουν συμβατοποιηθεί με ABS-g-MAH. Επομένως εκτιμάται ότι τα σωματίδια του μέσου ενίσχυσης διευκολύνουν την κινητικότητα των άκρων των αλυσίδων του μίγματος λειτουργώντας ως «πλαστικοποιητής» μεταξύ των μακρομορίων.

4.2.5 Θερμοσταθμική Ανάλυση

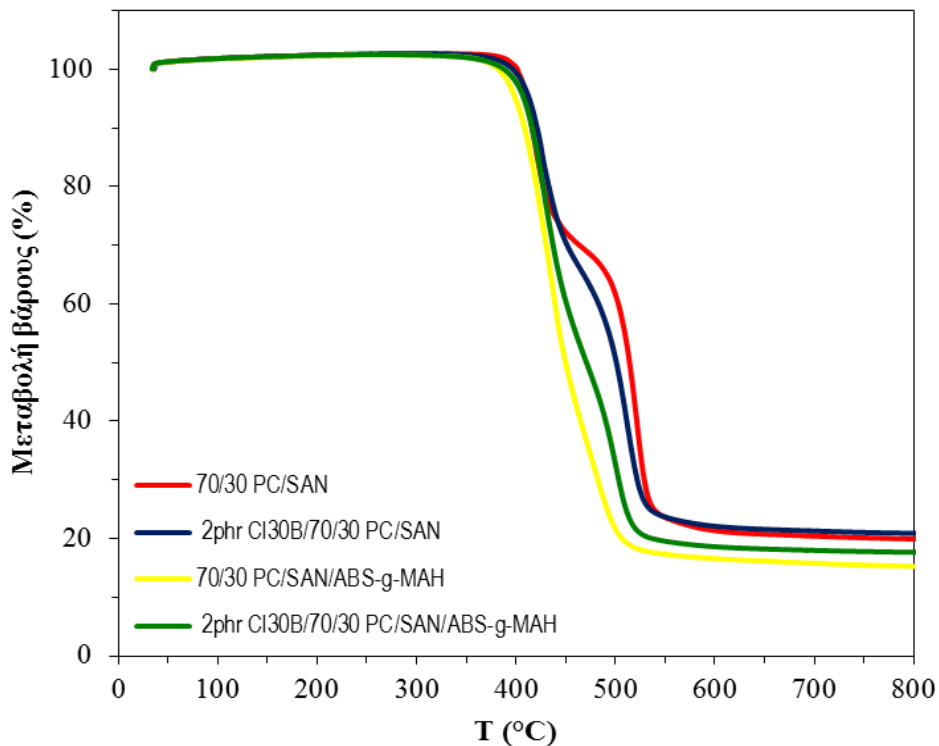
Κατά την θερμοσταθμική ανάλυση TGA, προσδιορίστηκαν: η θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης (T_{onset}), η θερμοκρασία μέγιστου βαθμού αποδόμησης (T_{peak}), και το υπόλειμμα της καύσης (Residue). Ακολουθούν, τα γραφήματα της μεταβολής βάρους (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και της παραγώγου μεταβολής βάρους (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Στους Πίνακες παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της θερμοσταθμικής ανάλυσης για όλες τις αναλογίες ABS/SAN.



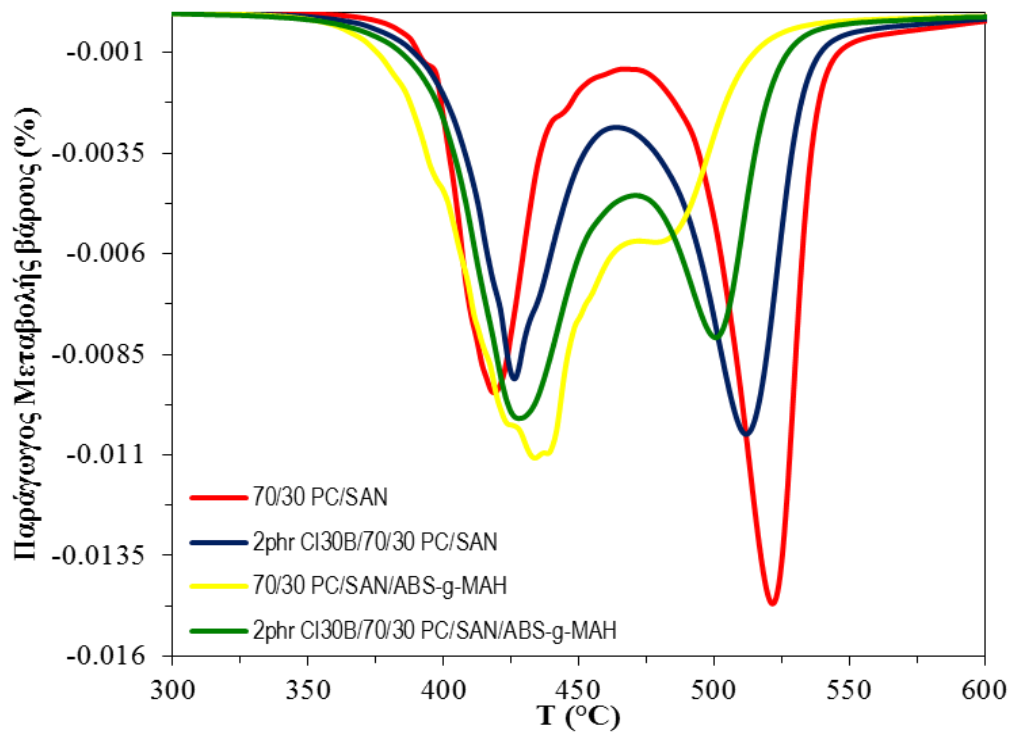
Σχήμα 4.61: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN.



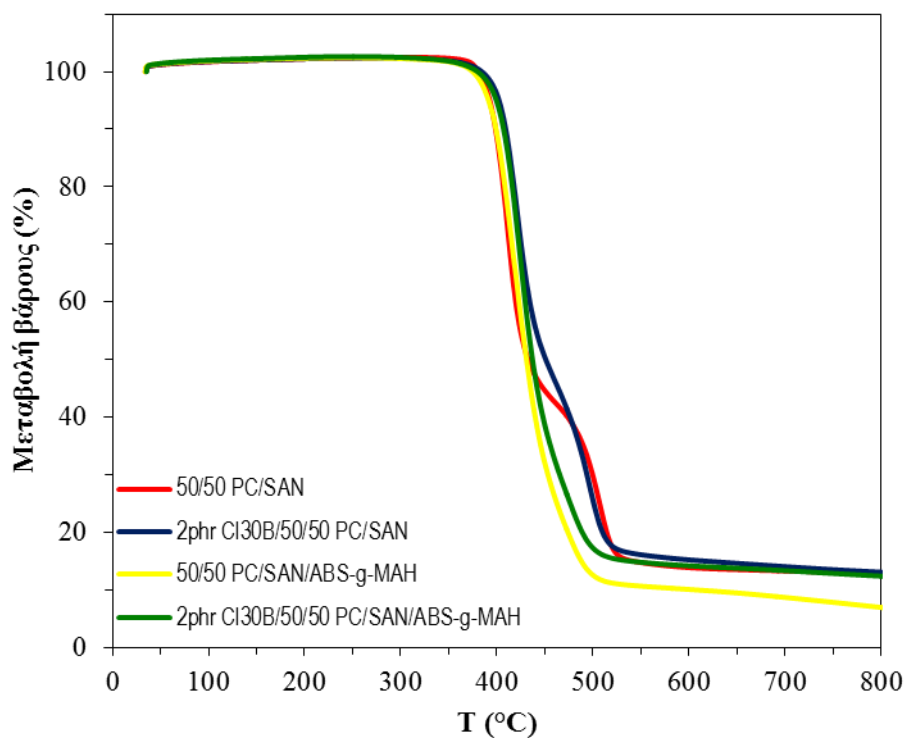
Σχήμα 4.62: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN.



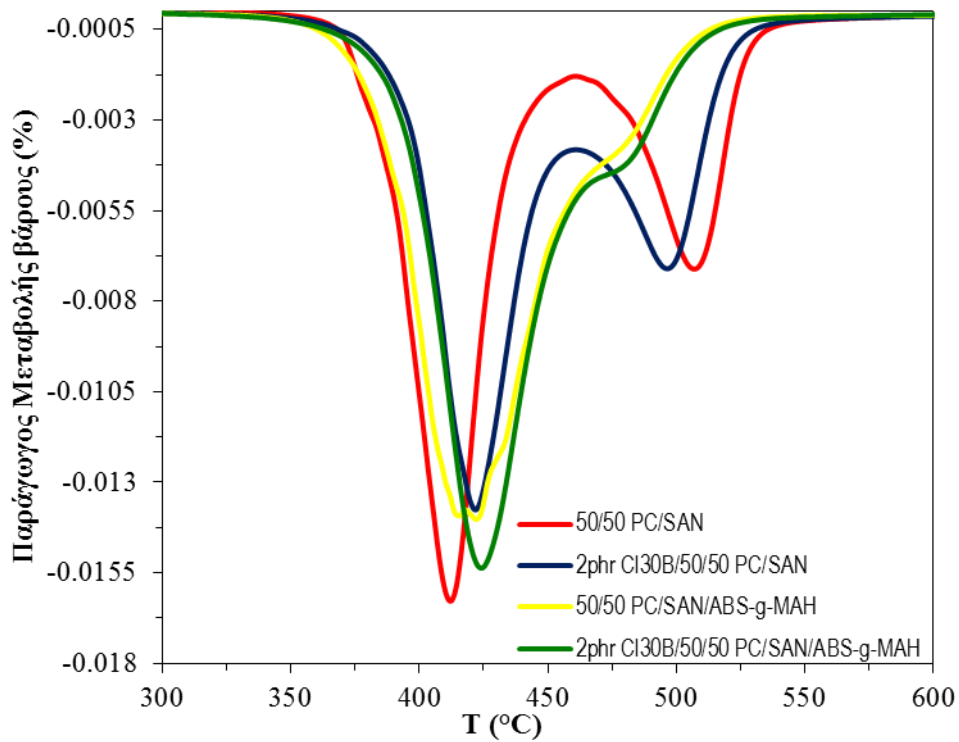
Σχήμα 4.63: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 70/30 w/w.



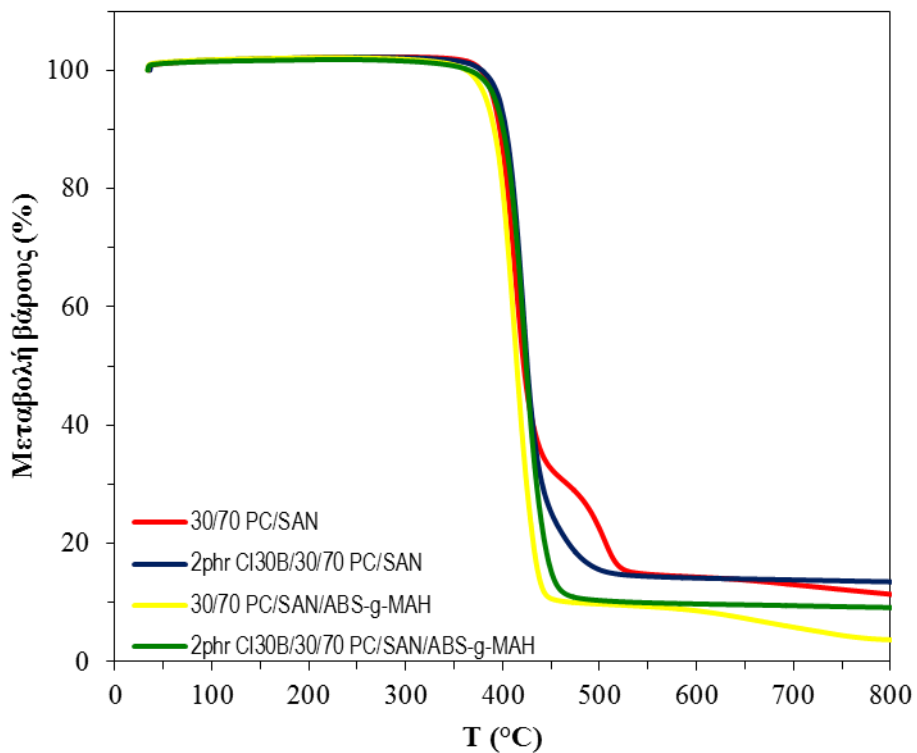
Σχήμα 4.64: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 70/30 w/w.



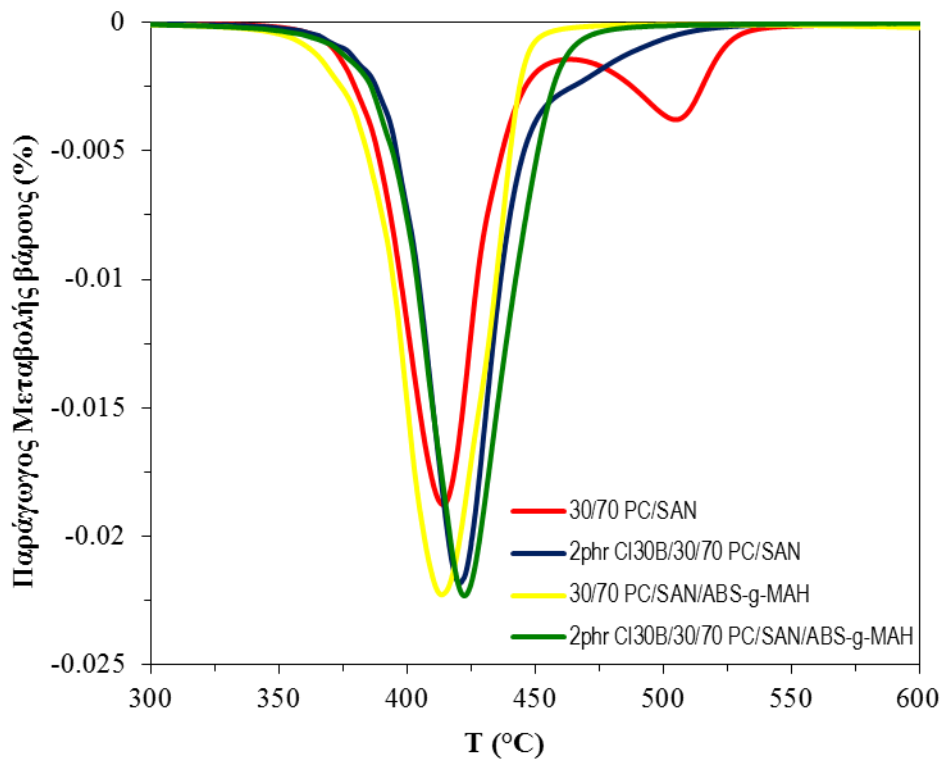
Σχήμα 4.65: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 50/50 w/w.



Σχήμα 4.66: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 50/50 w/w.



Σχήμα 4.67: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 30/70 w/w.



Σχήμα 4.68: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα PC/SAN αναλογίας 30/70 w/w.

Πίνακας 4.15: Αποτελέσματα θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN στις αντίστοιχες αναλογίες.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _{onset} (°C)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	405.3±0.50	394.6±8.77	393.7±1.38
0	2	409.6±1.21	403.3±0.32	403.0±0.25
10	0	403.2±1.05	394.3±1.52	393.1±0.40
10	2	406.4±0.01	404.2±1.22	402.5±0.29
PC			503.8±0.79	
SAN			391.0±0.40	
2 phr CI30B/SAN			391.3±1.41	
vABS-g-MAH			404.7±1.60	

Πίνακας 4.16: Αποτελέσματα θερμοκρασίας μέγιστου βαθμού αποδόμησης για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN στις αντίστοιχες αναλογίες.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _{peak} (°C)					
		PC/SAN (w/w)					
		70/30		50/50		30/70	
0	0	418.9±0.01	519.0±3.63	416.4±6.04	497.7±8.32	413.3±1.07	502.0±4.23
0	2	427.5±1.58	511.5±0.60	421.3±0.63	495.9±0.93	420.8±0.27	-
10	0	434.4±0.72	-	418.2±4.11	-	414.2±1.07	-
10	2	428.8±1.14	501.9±1.80	424.4±0.92	-	422.0±0.48	-
PC				523.0±0.33			
SAN				410.0±0.85			
2 phr CI30B/SAN				408.6±1.09			
vABS-g-MAH				441.4±0.81			

Πίνακας 4.17: Αποτελέσματα του υπολείμματος για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN στις αντίστοιχες αναλογίες.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Υπόλειμμα (%)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	18.51±1.98	12.14±1.06	11.37±0.14
0	2	18.41±0.73	11.88±0.66	10.08±2.12
10	0	14.56±0.98	7.72±0.87	5.00±1.84
10	2	14.8±1.28	10.96±0.71	7.20±0.04
PC		27.59±0.12		
SAN		4.19±0.63		
2 phr CI30B/SAN		8.42±0.25		
vABS-g-MAH		2.59±0.67		

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, γίνεται αντιληπτό ότι για τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης με και χωρίς μέσα ενίσχυσης, καθώς αυξάνεται η αναλογία σε SAN μειώνονται οι τιμές και πλησιάζουν την τιμή του καθαρού SAN. Η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, εκτός από αυτά του καθαρού SAN όπου παραμένει αμετάβλητη. Η χρήση συμβατοποιητή στα πολυμίγματα δεν επιφέρει καμία σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης. Παρόλα αυτά, όταν στα πολυμίγματα γίνεται ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή επέρχεται ξανά μια μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.

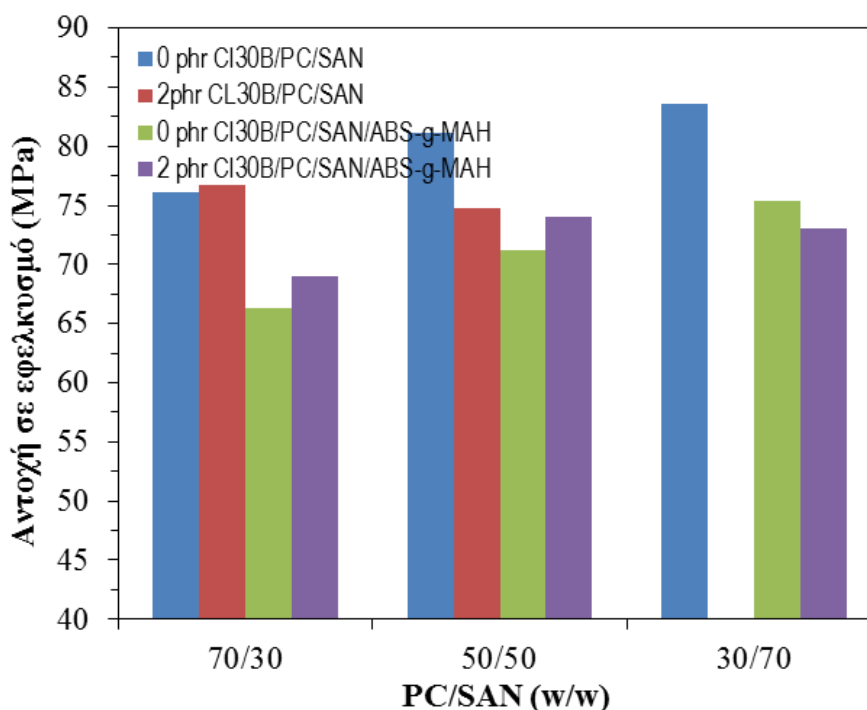
Για τη θερμοκρασία μέγιστου βαθμού αποδόμησης λαμβάνονται δυο κορυφές, η πρώτη αναφέρεται στην φάση του SAN και η δεύτερη στην φάση του PC. Δεν λήφθηκαν οι δεύτερες κορυφές στα μίγματα κυρίως με την προσθήκη των μέσων ενίσχυσης. Για όλες τις αναλογίες η πρώτη κορυφή στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, εμφανίζει αυξημένη θερμική σταθερότητα μεγαλύτερη από αυτή του

καθαρού SAN. Ενώ για τα μίγματα που λήφθηκε δεύτερη κορυφή εμφανίζει ελλάτωση των τιμών της σε σχέση με την τιμή του καθαρού PC. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου στα μίγματα αυξάνει τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης της φάσης του SAN από 5 μέχρι 9°C για τα μίγματα 70/30, 50/50 και 30/70 σε PC/SAN αντίστοιχα, ενώ μειώνεται η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη φάση του PC.

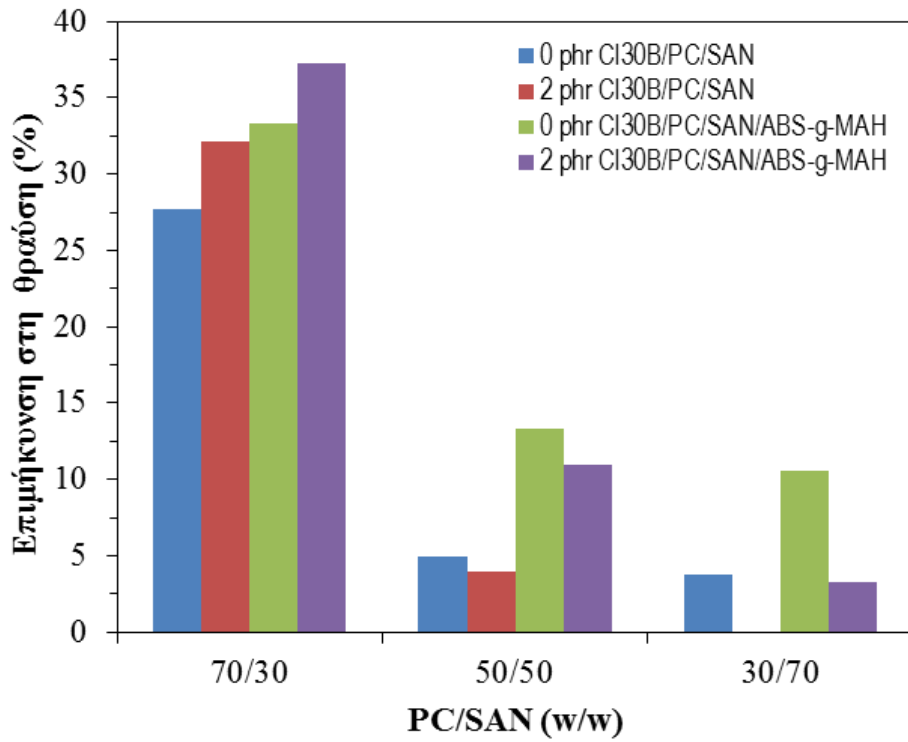
Επίσης παρατηρούμε ότι στις τιμές για το υπόλειμμα παρατηρείται μια αύξηση όταν υπάρχει ορυκτή άργιλος. Η σημαντική αύξηση του υπολείματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων συνδέεται με τη μεταβολή στο ρυθμό θερμικής αποδόμησης που επέρχεται με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου στη μάζα της πολυμερικής μήτρας και με μηχανισμούς προστασίας των πολυμερικών αλυσίδων που εμφανιάζουν στα αργιλικά πλακίδια. Επίσης μεταβάλεται ο ρυθμός διάχυσης των απαερίων της καύσης αλλά και ο ρυθμός διάχυσης της εκλυόμενης από την καύση θερμότητας.

4.2.6 Δοκιμές Εφελκυσμού

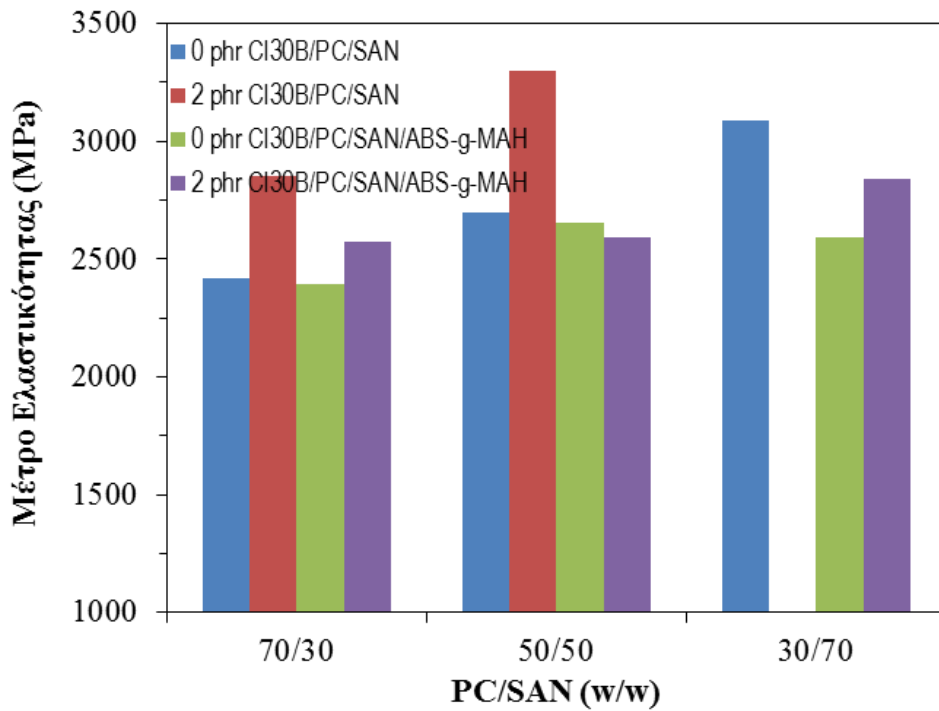
Από τη δοκιμή σε εφελκυσμό υπολογίσθηκαν η αντοχή σε εφελκυσμό, η επιμήκυνση στη θραύση και το μέτρο ελαστικότητας. Για τις ιδιότητες αυτές υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για τις εξεταζόμενες αναλογίες των υβριδικών συστημάτων.



Σχήμα 4.69: Συγκριτικό Διάγραμμα Αντοχής σε Εφελκυσμό για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN.



Σχήμα 4.70: Συγκριτικό Διάγραμμα Επιμήκυνση στη Θραύση για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN.



Σχήμα 4.71: Συγκριτικό Διάγραμμα Μέτρου Ελαστικότητας για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN.

Πίνακας 4.18: Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN.

ABS-g- MAH	Cloisite 30B (phr)	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	76.07±0.51	81.13±0.78	83.62±4.29
0	2	76.73±0.68	74.77±6.56	*
10	0	66.31±0.48	71.17±0.32	75.34±0.9
10	2	68.98±0.47	74.04±0.43	73.03±0.13
	PC		64.72±0.52	
	SAN		89.58±1.78	

*δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίησή του λόγω αυξημένης ψαθυρότητας

Πίνακας 4.19: Αποτελέσματα επιμήκυνσης στη θραύση για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN.

ABS-g- MAH	Cloisite 30B (phr)	Επιμήκυνση στη Θραύση (%)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	27.74±1.86	4.99±0.32	3.76±1.03
0	2	32.1±4.74	4.01±0.88	*
10	0	33.28±3.28	13.34±2.20	10.58±0.2
10	2	37.24±3.79	10.98±1.02	3.25±0.98
	PC		22.57±3.04	
	SAN		4.41±0.28	

*δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίησή του λόγω αυξημένης ψαθυρότητας

Πίνακας 4.20: Αποτελέσματα μέτρου ελαστικότητας για όλα τα πολυμίγματα PC/SAN.

ABS-g- MAH	Cloisite 30B (phr)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)		
		PC/SAN (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	2417.84±58.03	2699.19±138.71	3087.00±120.98
0	2	2850.57±160.45	3298.55±86.69	*
10	0	2391.91±66.24	2654.94±9.52	2589.24±83.41
10	2	2570.75±97.07	2593.40±53.90	2837.91±46.33
	PC		1933.32±87.28	
	SAN		2703.25±108.87	

*δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίησή του λόγω αυξημένης ψαθυρότητας

Από το Σχήμα 4.69, βλέπουμε ότι, καθώς αυξάνεται η αναλογία σε SAN αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό. Η προσθήκη ορυκτής αργίλου προκαλεί μικρή αύξηση για τα πολυμίγματα αναλογίας 70/30, ενώ στα πολυμίγματα αναλογίας 50/50 ελαττώνεται η αντοχή σε εφελκυσμό και τέλος δεν κατέστη δυνατή η μορφοποίηση νανοσυνθέτων αναλογίας 30/70 λόγω αυξημένης ψαθυρότητας. Η προσθήκη συμβατοποιητή στα πολυμίγματα επιφέρει μεγάλη μείωση στην τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό για όλες τις αναλογίες. Το ίδιο πράγμα παρατηρείται και όταν γίνεται ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου και συμβατοποιητή ταυτόχρονα στα πολυμίγματα.

Στην επιμήκυνση στη θραύση παρατηρείται η αντίθετη τάση. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε SAN προκαλείται μεγάλη πτώση στη τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση λόγω του ψαθυρού τρόπου θραύσης του πολυμερούς αυτού. Η προσθήκη ορυκτής αργίλου προκαλεί αύξηση για τα πολυμίγματα αναλογίας 70/30, ενώ στα πολυμίγματα αναλογίας 50/50 μικρή μείωση. Η προσθήκη συμβατοποιητή αυξάνει κατά πολύ το ποσόστο της επιμήκυνσης σε όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων PC/SAN. Ακόμη κατά την ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου και συμβατοποιητή ταυτόχρονα στα μίγματα PC/SAN, επιφέρει ακόμη μεγαλύτερη αύξηση της τιμής της επιμήκυνσης στις αναλογίες 70/30 και 50/50 σε σχέση με αντίστοιχα αρχικά μίγματα.

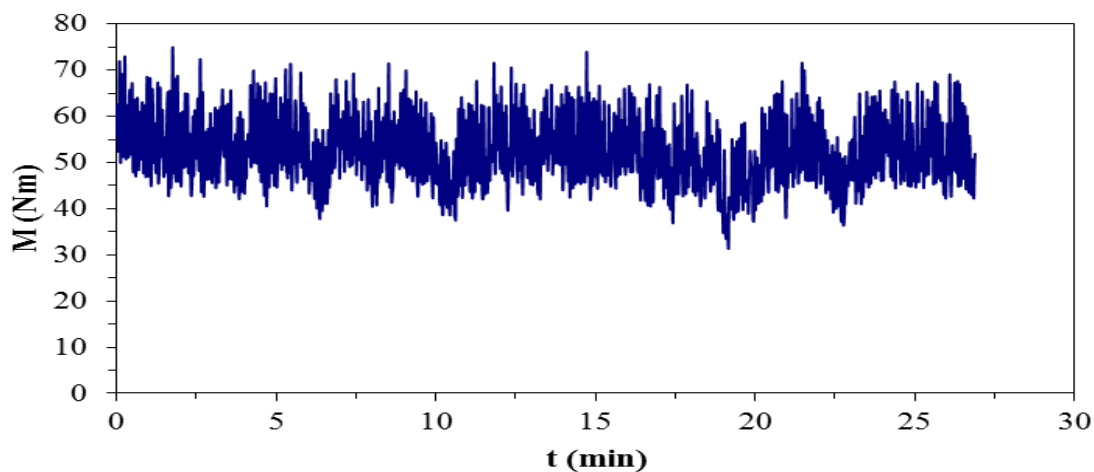
Αντίστοιχα για το μέτρο ελαστικότητας βλέπουμε ότι, όσο αυξάνεται η αναλογία του SAN στα μίγματα αντίστοιχα αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει σημαντική αύξηση στη τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αποτελεσματικότερη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ ορυκτής αργίλου και πολυμερικής μήτρας, με την αύξηση της παρουσίας της πολικής φάσης του SAN στο PC μέσω της προσθήκης καθαρού SAN. Η προσθήκη συμβατοποιητή, από την άλλη δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή για τις αναλογίες 70/30 και 50/50 καθώς είναι κοντά στην τιμή των αντίστοιχων αρχικών μιγμάτων, αλλά στη αναλογία 30/70 υπάρχει σημαντική μείωση στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με το αρχικό μίγμα. Επομένως εκτιμάται πως ο συγκεκριμένος τύπος συμβατοποιητή (ABS-g-MAH) δεν έχει συμβατοποιητική δράση στα μίγματα PC/SAN αλλά λειτουργεί ως η τρίτη φάση του συστήματος η οποία λόγω των χαμηλότερων αντοχών της μειώνει αναλογικά τις ιδιότητες του τελικού υλικού. Η ταυτόχρονη προσθήκη ορυκτής αργίλου και συμβατοποιητή προκαλεί αύξηση της τιμής του μέτρου ελαστικότητας μόνο στα πολυμίγματα αναλογίας 70/30, καθώς στα 50/50 και 30/70 μειώνεται η τιμή αυτή σε σχέση με αντίστοιχα αρχικά μίγματα.

4.3 Πολυμίγματα ABS/PP

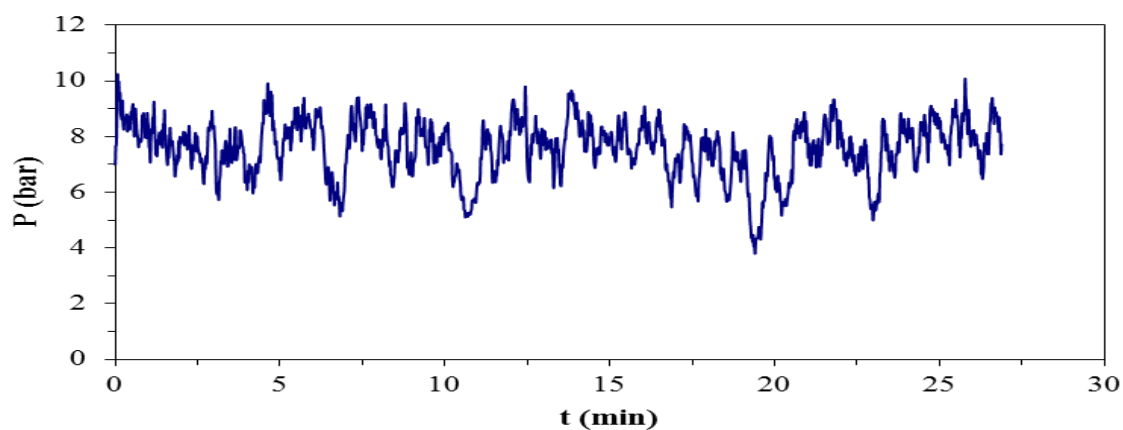
Στην τρίτη ενότητα του κεφαλαίου αυτού θα παρουσιαστούν τα πειραματικά αποτελέσματα και θα γίνει ο σχολιασμός αυτών για τα πολυμίγματα ABS/PP.

4.3.1 Δικόχλιο Σύστημα Εκβολής

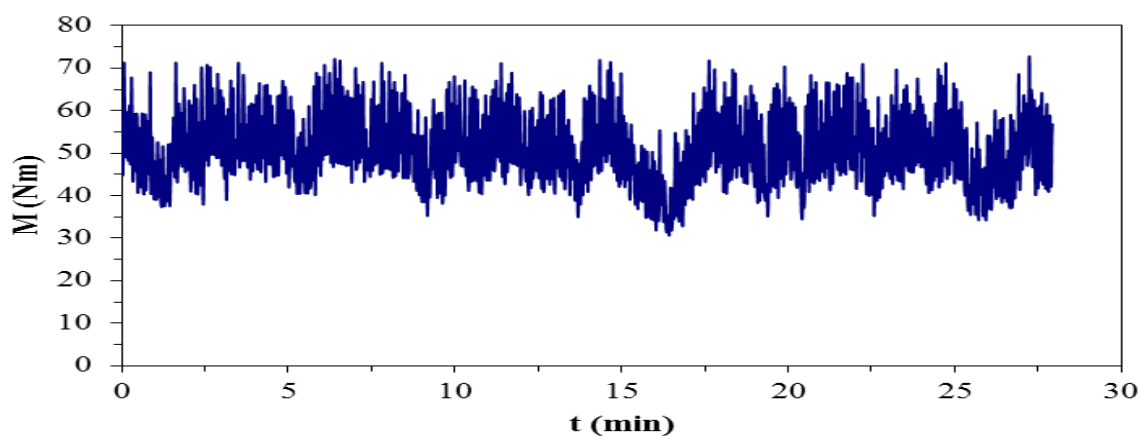
Στα ακόλουθα σχήματα παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της ροπής στρέψης του κοχλίου σε συνάρτηση με τον χρόνο της διαδικασίας εκβολής καθώς και οι γραφικές παραστάσεις της πίεσης σε συνάρτηση με τον χρόνο εκβολής για τα πολυμίγματα ABS/PP.



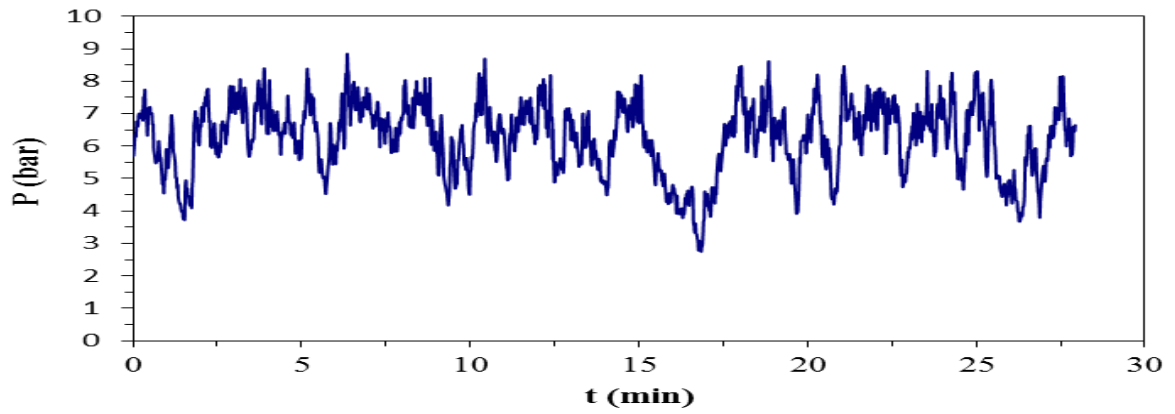
Σχήμα 4.72: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ABS/PP 70/30 w/w.



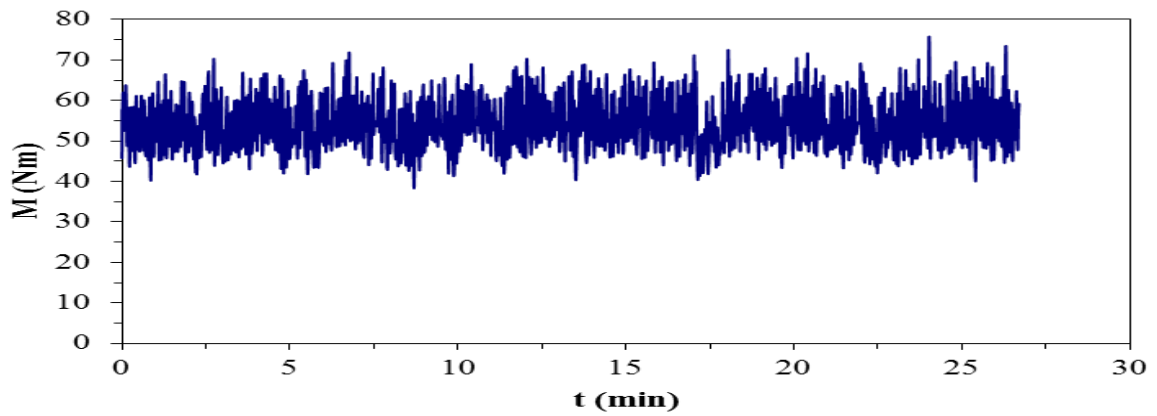
Σχήμα 4.73: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ABS/PP 70/30 w/w.



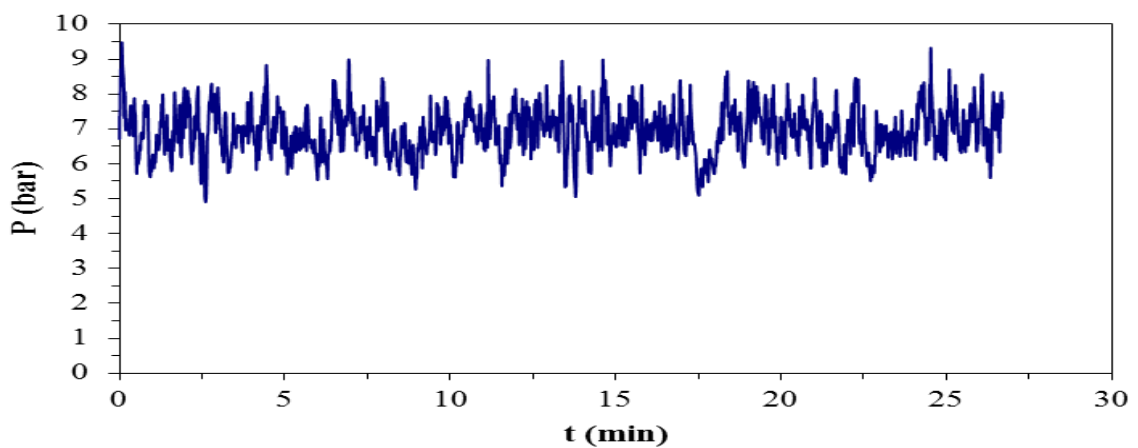
Σχήμα 4.74: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ABS/PP 50/50 w/w.



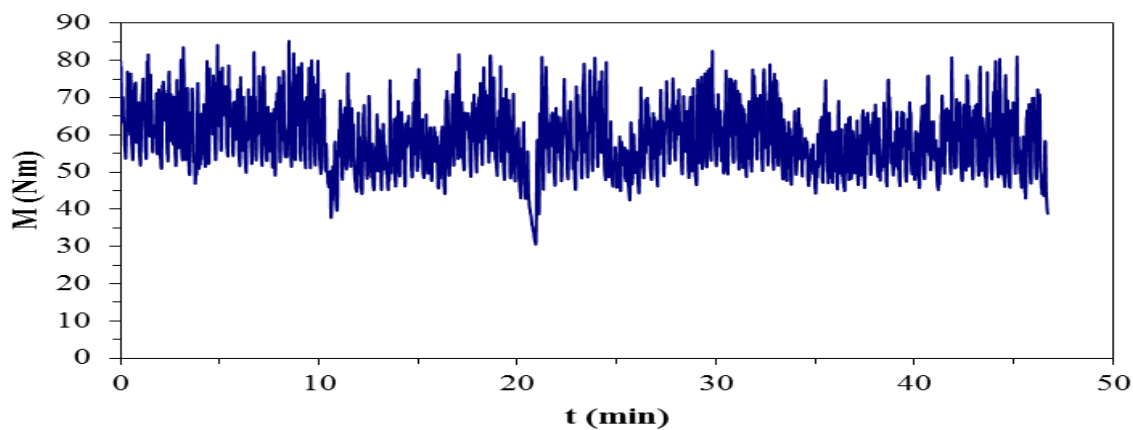
Σχήμα 4.75: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ ABS/PP 50/50 w/w.



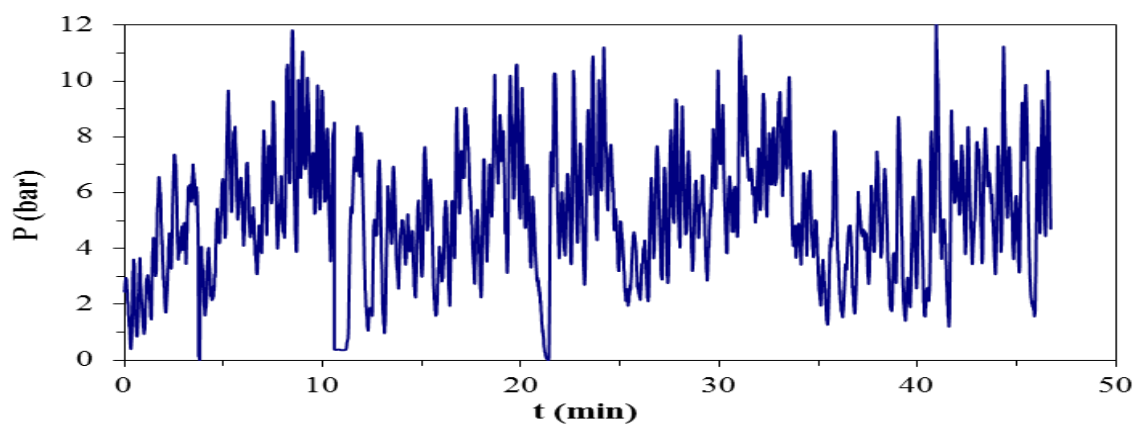
Σχήμα 4.76: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ABS/PP 30/70 w/w.



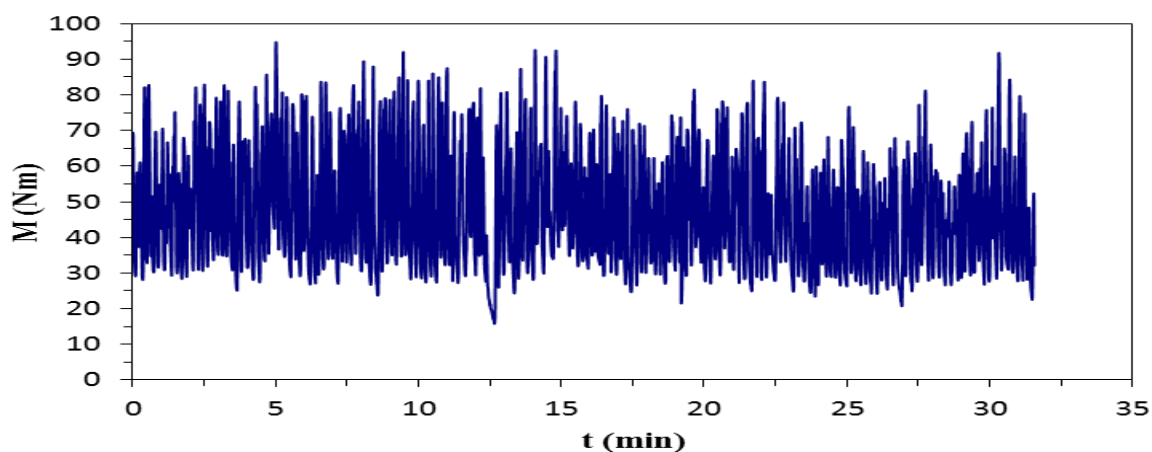
Σχήμα 4.77: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 10% ABS-g-MAH/ ABS/PP 30/70 w/w.



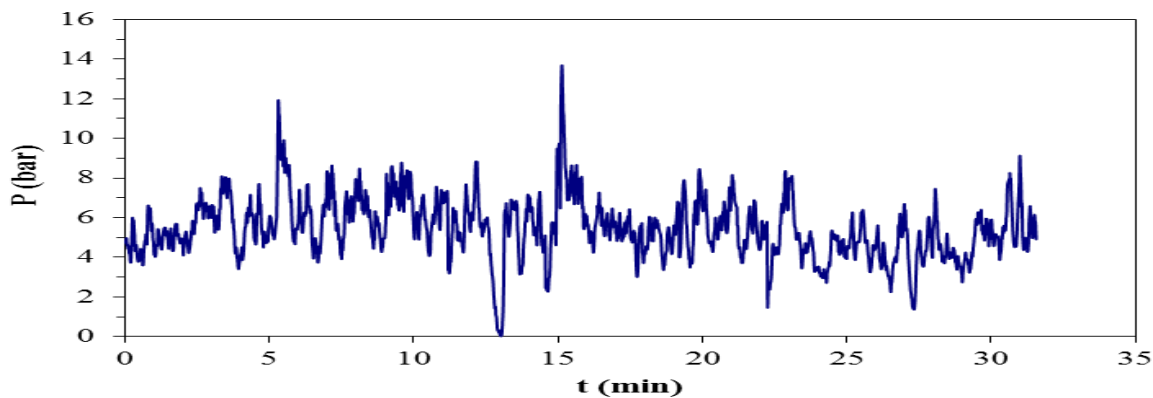
Σχήμα 4.78: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr Cl30B/10% ABS-g-MAH/ABS/PP 70/30 w/w.



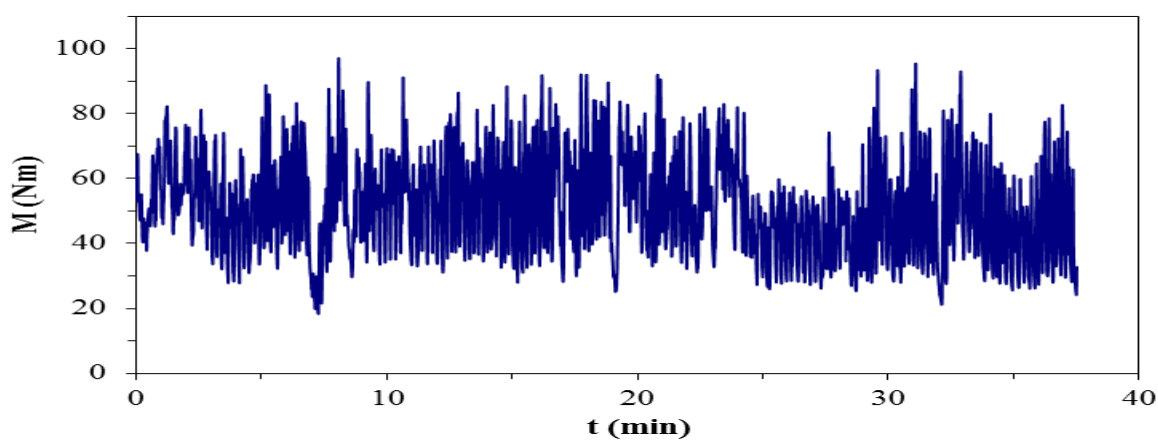
Σχήμα 4.79: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr Cl30B/10% ABS-g-MAH/ABS/PP 30/70 w/w.



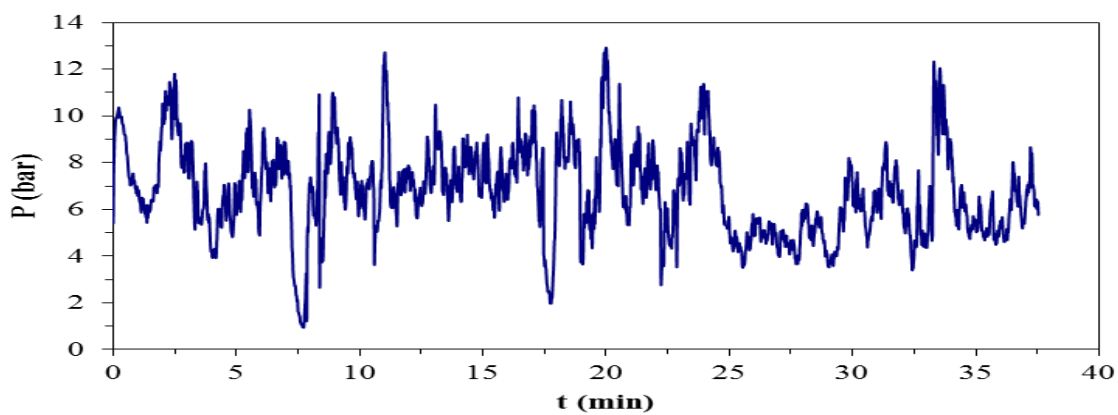
Σχήμα 4.80: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr Cl30B/10% ABS-g-MAH/ABS/PP 50/50 w/w.



Σχήμα 4.81: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr Cl30B/10% ABS-g-MAH/ABS/PP 50/50 w/w.



Σχήμα 4.81: Διάγραμμα ροπής στρέψης του κοχλίου συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr Cl30B/10% ABS-g-MAH/ABS/PP 30/70 w/w.

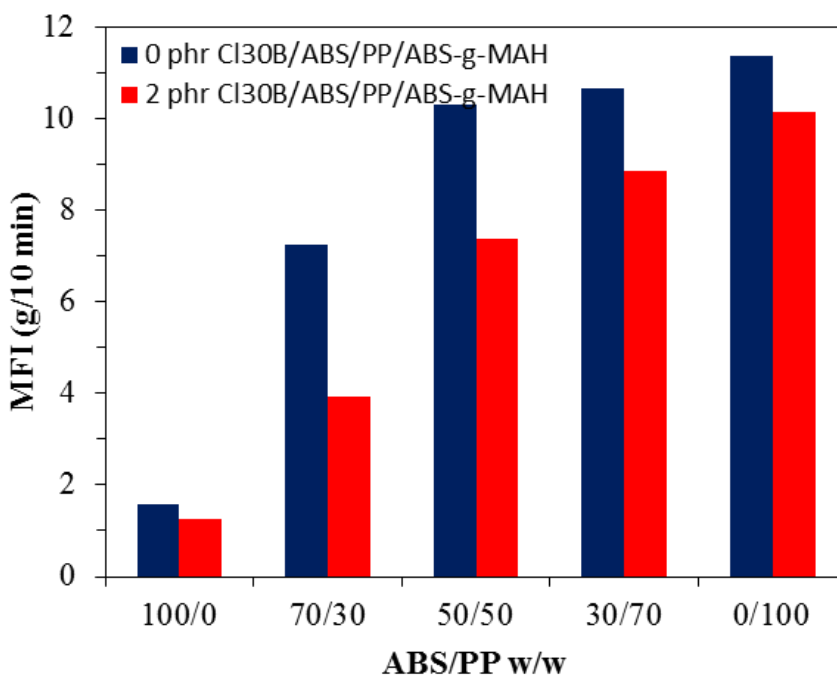


Σχήμα 4.82: Διάγραμμα πίεσης συναρτήση του χρόνου για το μίγμα 2 phr Cl30B/10% ABS-g-MAH/ABS/PP 30/70 w/w.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για όλες τις αναλογίες η ροπή στρέψης του κοχλία κυμαίνεται μεταξύ 50-58 Nm. Αντίστοιχα για τιμές της πίεσης του κοχλία έχουμε για τα καθάρα μίγματα από 7-11 bar και για τα αντίστοιχα νανοςύνθετα πάλι μια αύξηση στο εύρος τιμής από 6-8 bar. Αυτό συμβαίνει διότι, στα νανοςύνθετα κατά την παρασκευή τους εκβολέα δεν χρησιμοποιήσαμε τροφοδότη και συνεπώς ο ρυθμός τροφοδοσίας δεν ήταν σταθερός με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μεγάλες διακυμάνσεις. Κατά την παραγωγή των συμβατοποιημένων πολυμιγμάτων δεν αντιμετωπίστηκε κανένα πρόβλημα καθώς η ροή μέσα στο κύλινδρο του εκβολέα κυλούσε ομαλά. Όπως και στα άλλα δυο πολυμίγματα, που αναφέρθηκαν και πιο πάνω, υπήρξε κάποια δυσκολία στη διεργασία της εκβολής κατά την παραγωγή των νανοσυνθέτων των ελεταζόμενων μιγμάτων.

4.3.2 Δείκτης Ροής Τήγματος

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος MFI, καθώς και το συγκριτικό διάγραμμα για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.



Σχήμα 4.83: Συγκριτικό Διάγραμμα Δείκτη Ροής Τήγματος για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

Πίνακας 4.21: Αποτελέσματα δείκτη ροής τήγματος για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

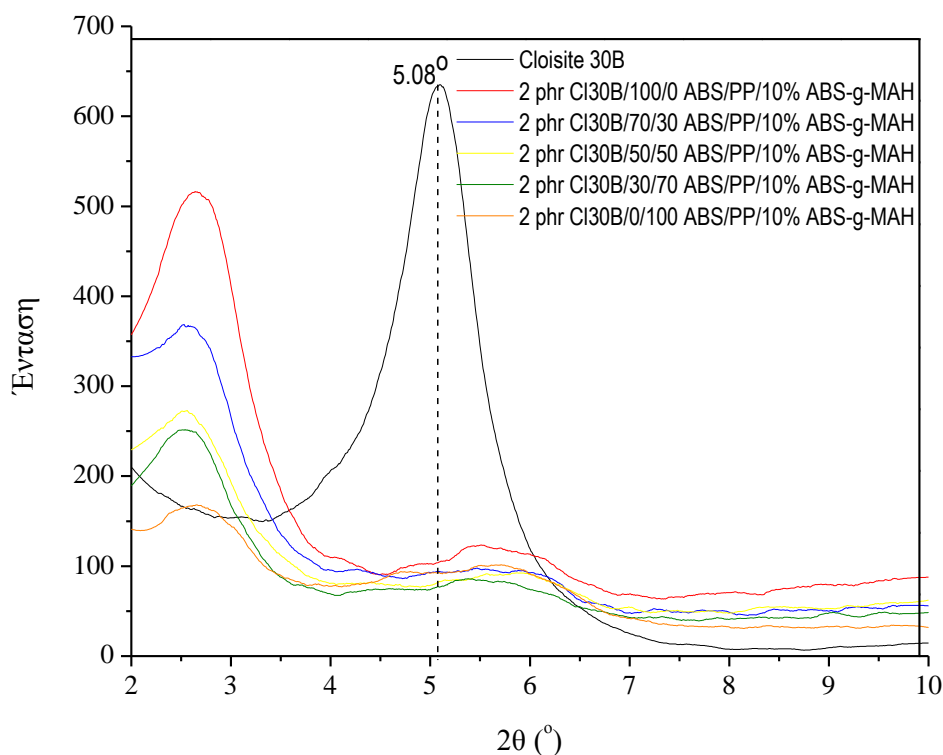
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	MFI (g/10 min) (230 °C, 2.16 kg)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0 (200 °C, 5 kg)	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	0.88±0.06	8.90±0.49	11.54±0.31	11.71±0.25	13.62±0.47
0	2	0.66±0.06	6.64±0.77	10.41±0.23	11.56±0.36	12.98±0.89
10	0	0.83±0.05	7.25±0.67	10.32±0.31	10.66±0.36	11.38±0.25
10	2	0.53±0.04	3.92±0.30	7.37±0.42	8.86±0.13	10.15 ±0.30
ABS (260 °C, 5kg)				21.52±0.75		
vABS-g-MAH (270 °C, 5kg)				5.45±0.33		

Από το Πίνακα 4.21 παρατηρούμε ότι για τα καθαρά μίγματα αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε PP αυξάνεται και η τιμή του δείκτη ροής τήγματος, το ίδιο ισχύει και στη περίπτωση των νανοσύνθετων μιγμάτων ABS/PP με ελαφρώς μειώμενη τιμή σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά μίγματα. Από το Σχήμα 4.83, γίνεται αντιληπτό ότι αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε PP/ABS-g-MAH αυξάνεται και η τιμή του δείκτη ροής τήγματος. Η χρήση της ορυκτής αργίλου στα πολυμίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH προκαλεί σημαντική μείωση στην τιμή του δείκτη ροής τήγματος για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων. Η επίδραση γίνεται πιο σημαντική στα μίγματα με υψηλό περιεχόμενο σε ABS. Αυτό συμβαίνει λόγω της παρεμπόδισης στη ροή που επιφέρουν τα πλακίδια του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

4.3.3 Ανάλυση με Περίθλαση Ακτίνων X

Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες ενότητες για τον χαρακτηρισμό της δομής των νανοσυνθέτων πολυμιγμάτων χρειάστηκε να γίνει ανάλυση περίθλασης ακτίνων X, για να προσδιοριστεί το πάχος d του ενδιάμεσου στρώματος και η γωνία θ για να συμπεράνουμε την τελική δομή των νανοσυνθέτων ABS/PP που παρασκευάστηκαν.

Ακολουθούν το γράφημα XRD καθώς και οι σχετικοί πίνακες αποτελεσμάτων.



Σχήμα 4.84: Γράφημα XRD των νανοσυνθέτων των πολυμιγμάτων ABS/PP.

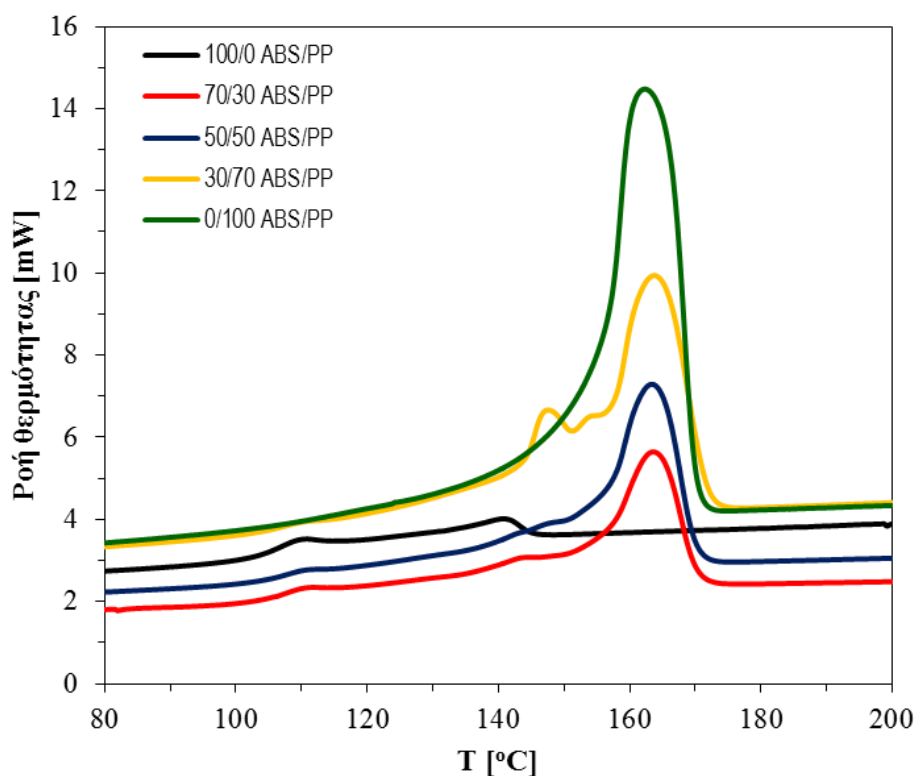
Πίνακας 4.22: Αποτελέσματα ανάλυσης με XRD για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	2θ (°)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	2	2.74	2.52	2.47	2.43	4.93
10	2	2.65	2.56	2.54	2.54	2.62
Cloisite 30B		5.08				
		d (10⁻¹⁰ m)				
0	2	32.26	35.05	35.74	36.33	17.90
10	2	33.26	34.55	34.82	34.77	33.71
Cloisite 30B		17.38				
		Ένταση (a.u.)				
0	2	460	357	331	315	251
10	2	508	366	272	253	164
Cloisite 30B		639				

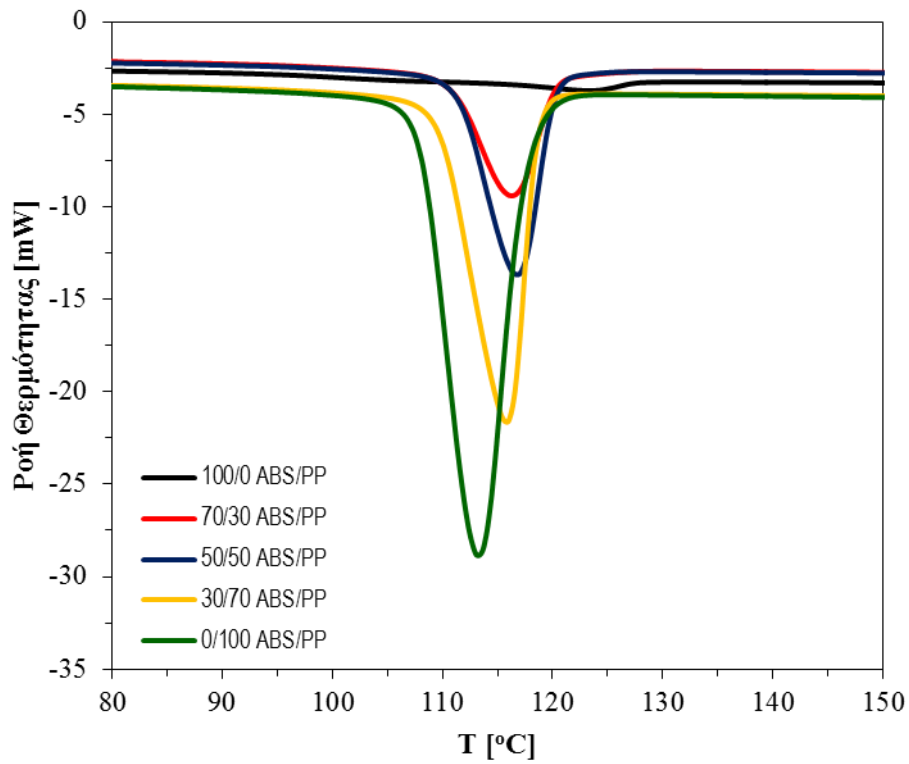
Από τα πιο πάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε, πως η κορυφή που αντιστοιχεί στη γωνία περίθλασης του Cloisite 30B ($2\theta=5.08^\circ$) μεταπίπτει σε χαμηλότερες γωνίες, καθώς και σε χαμηλότερες εντάσεις στα αντίστοιχα πολυμίγματα νανοσυνθέτων ABS/PP/ABS-g-MAH, υποδεικνύοντας το σχηματισμό εμφωλιασμένων δομών.

4.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

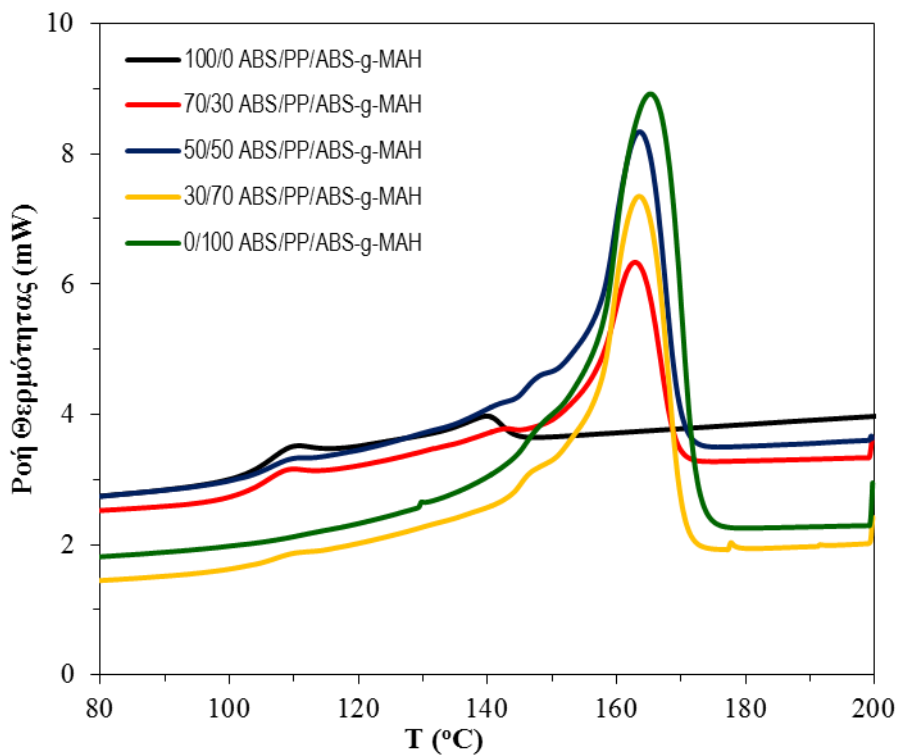
Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα γραφήματα απεικόνισης DSC, της θερμοκρασίας σε συνάρτηση με τη ροή θερμότητας καθώς και οι πίνακες με τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, τήξης, υαλώδους μετάπτωσης, ενθαπλίας κρυστάλλωσης και τήξης για όλες τις αναλογίες των εξεταζόμενων πολυμιγμάτων ABS/PP.



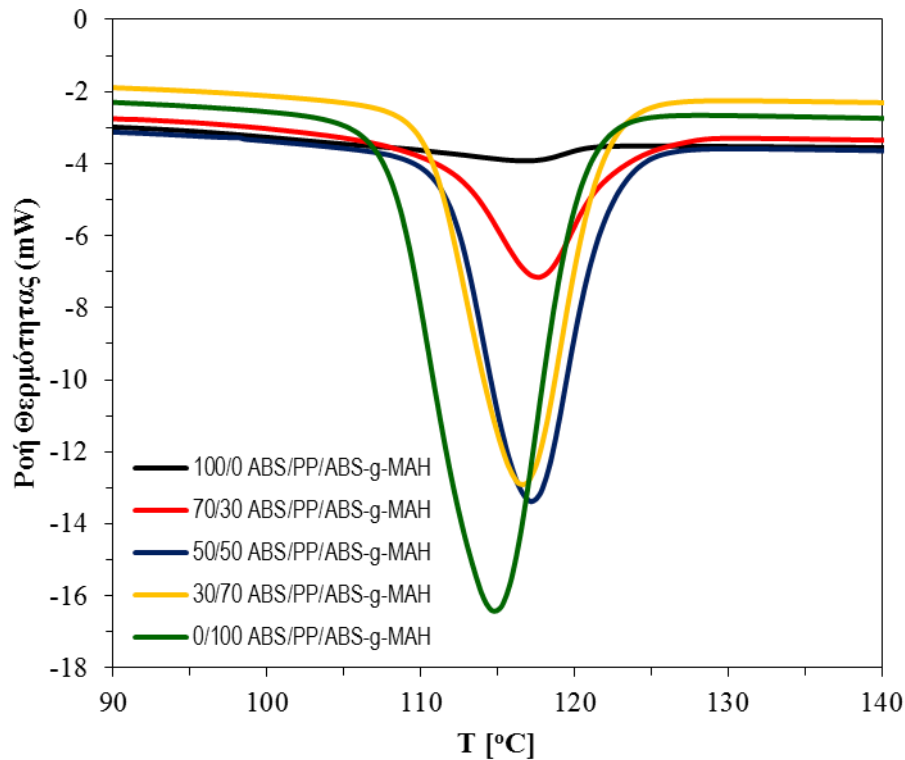
Σχήμα 4.85: Γράφημα DSC κατά τη θέρμανση, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμείγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.86: Γράφημα DSC κατά την ψύξη, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.87: Γράφημα DSC κατά τη θέρμανση, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.88: Γράφημα DSC κατά την ψύξη, ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/PP.

Πίνακας 4.23: Αποτελέσματα θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _c (°C)		
		ABS/PP (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	116.3±0.02	117.1±0.24	116.3±0.59
0	2	115.7±0.01	116.7±0.18	115.3±0.74
10	0	117.7±0.16	117.3±0.42	116.8±0.18
10	2	115.7±0.24	116.1±0.49	115.5±0.10
PP			112.9±0.34	
10% ABS-g-MAH/PP			115.0±0.28	
2phr Cloisite 30B/PP/ABS-g-MAH 10%			115.1±0.35	

Πίνακας 4.24: Αποτελέσματα ενθαλπίας κρυστάλλωσης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ΔH _c (J/g)		
		ABS/PP (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	33.30±2.72	47.81±1.33	65.13±0.64
0	2	29.44±1.31	47.03±2.07	64.94±0.36
10	0	20.11±2.48	42.43±0.22	62.14±1.50
10	2	19.79±0.19	39.20±3.81	65.58±0.23
PP			95.40±1.00	
10% ABS-g-MAH/PP			81.77±1.71	
2phr Cloisite 30B/PP/ABS-g-MAH 10%			79.30±0.11	

Πίνακας 4.25: Αποτελέσματα θερμοκρασίας τήξης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _m (°C)		
		ABS/PP (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	163.6±0.04	163.3±0.28	163.7±0.18
0	2	163.5±0.42	164.9±0.42	164.2±0.46
10	0	162.8±0.18	163.3±0.85	163.6±0.06
10	2	164.2±0.17	164.3±0.08	164.5±0.82
PP			163.5±1.07	
10% ABS-g-MAH/PP			165.2±0.17	
2phr Cloisite 30B/PP/ABS-g-MAH 10%			165.3±0.13	

Πίνακας 4.26: Αποτελέσματα ενθαλπίας τήξης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	ΔH _m (J/g)		
		ABS/PP (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	31.73±1.77	44.25±1.59	62.30±2.00
0	2	26.70±0.04	42.80±2.71	58.10±2.02
10	0	22.16±1.73	39.65±0.37	54.70±0.71
10	2	20.36±0.81	34.13±3.80	54.94±1.47
PP			88.73±3.28	
10% ABS-g-MAH/PP			75.73±1.96	
2phr Cloisite 30B/PP/ABS-g-MAH 10%			74.27±0.45	

Πίνακας 4.27: Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης για όλες τις αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _g (°C)		
		ABS/PP (w/w)		
		70/30	50/50	30/70
0	0	105.6±0.78	105.4±0.88	105.1±0.52
0	2	105.4±0.16	106.7±1.01	106.9±0.46
10	0	104.0±0.18	104.3±0.39	105.4±0.04
10	2	105.6±0.18	105.3±0.86	106.3±0.39
PP			112.9±0.34	
10% ABS-g-MAH/ABS			104.8±0.06	
2phr Cloisite 30B/ABS/ ABS-g-MAH 10%			105.8±0.17	

Για τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης παρατηρούμε πως η προσθήκη συμβατοποιητή ABS-g-MAH στα μίγματα ABS/PP επιφέρει μέχρι και 2°C αύξηση σε σχέση με αντιστοίχη τιμή της θερμοκρασίας του ABS-g-MAH/PP. Η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου δεν φαίνεται να επιφέρει κάποια σημαντική αλλαγή στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Η ενθαλπία κρυστάλλωσης σύμφωνα με τα αποτελέσματα φαίνεται ότι μειώνεται τόσο με τη χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου.

Όσο αφορά τη θερμοκρασία τήξης βλέπουμε πως η τιμή τείνει να σταθεροποιηθεί στις διάφορες αναλογίες τόσο με τη χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου.

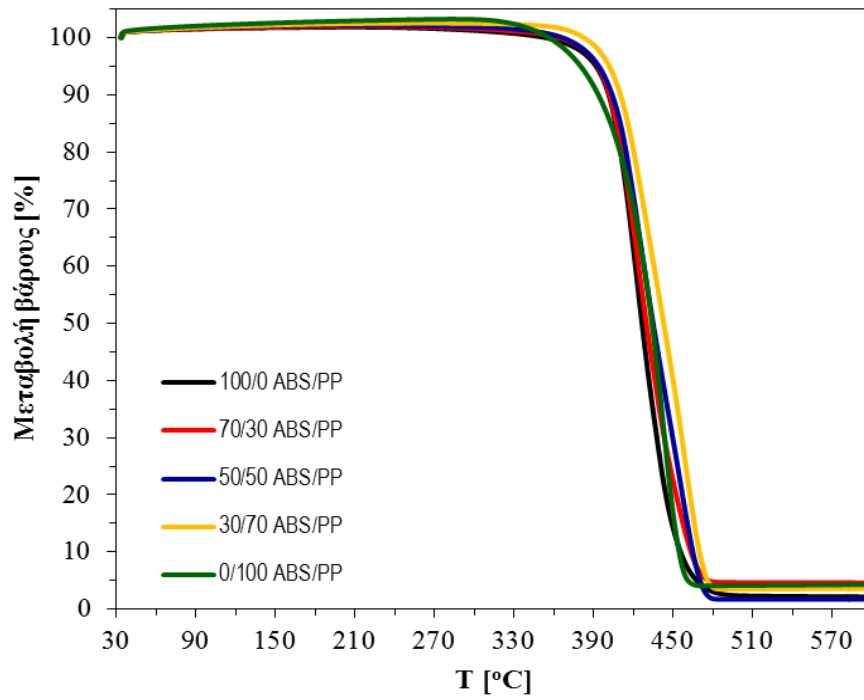
Η ενθαλπία τήξης σύμφωνα με τα αποτελέσματα φαίνεται ότι μειώνεται τόσο με τη χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου. Μόνο για την αναλογία 30/70 ABS/PP εμφανίζεται μια σχετικά υψηλή τιμή της ενθαλπίας σε σχέση με τις άλλες αναλογίες.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωση εμφανίζει παρόμοια τάση όπως και η θερμοκρασία τήξης. Η τιμή της θερμοκρασίας τείνει να σταθεροποιηθεί στις διάφορες αναλογίες τόσο με την χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου.

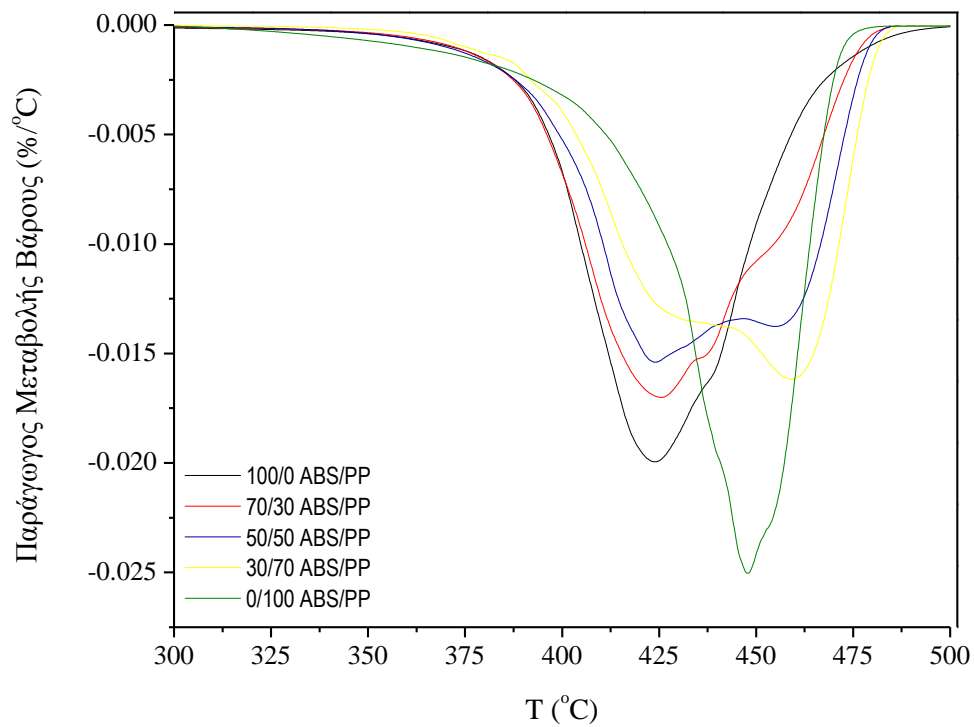
Γενικά κατά την κρυστάλλωση του PP σε μίγματα λαμβάνονται μορφές α-PP. Σε ορισμένα μίγματα ABS/PP έχει αναφερθεί και ο σχηματισμός β-PP. Μια τέτοια μορφή πιθανό να σχηματίζεται και στο μίγμα 30/70 ABS/PP όπως παρατηρείται στο σχήμα 4.85. Έχει αναφερθεί ότι η μορφή β-PP παρουσιάζει αυξημένη επιμήκυνση στη θραύση, βελτιωμένη αντοχή σε κρούση και υψηλότερη θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης. Η τάση διαρροής και το μέτρο ελαστικότητας του β-PP είναι χαμηλότερα από αυτά του α-PP.

4.3.5 Θερμοσταθμική Ανάλυση

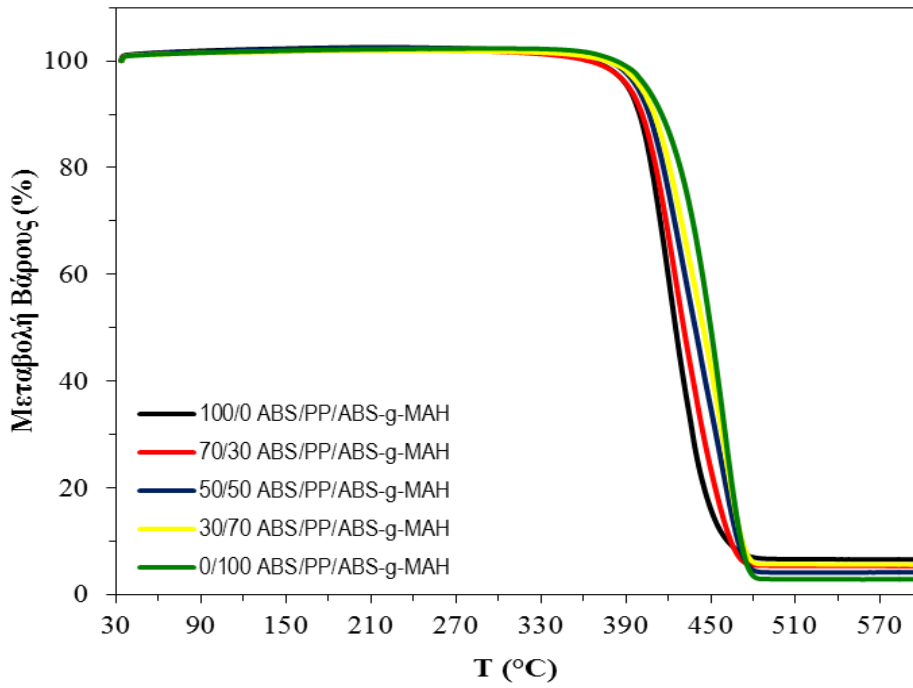
Κατά την θερμοσταθμική ανάλυση TGA, προσδιορίστηκαν: η θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης (Tonset), η θερμοκρασία μέγιστου βαθμού αποδόμησης (Tpeak), και το υπόλειμμα της καύσης (Residue). Ακολουθούν, τα γραφήματα της μεταβολής βάρους (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και της παραγώγου μεταβολής βάρους (%) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Στους Πίνακες παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων των μετρήσεων της θερμοσταθμικής ανάλυσης για όλες τις αναλογίες ABS/PP.



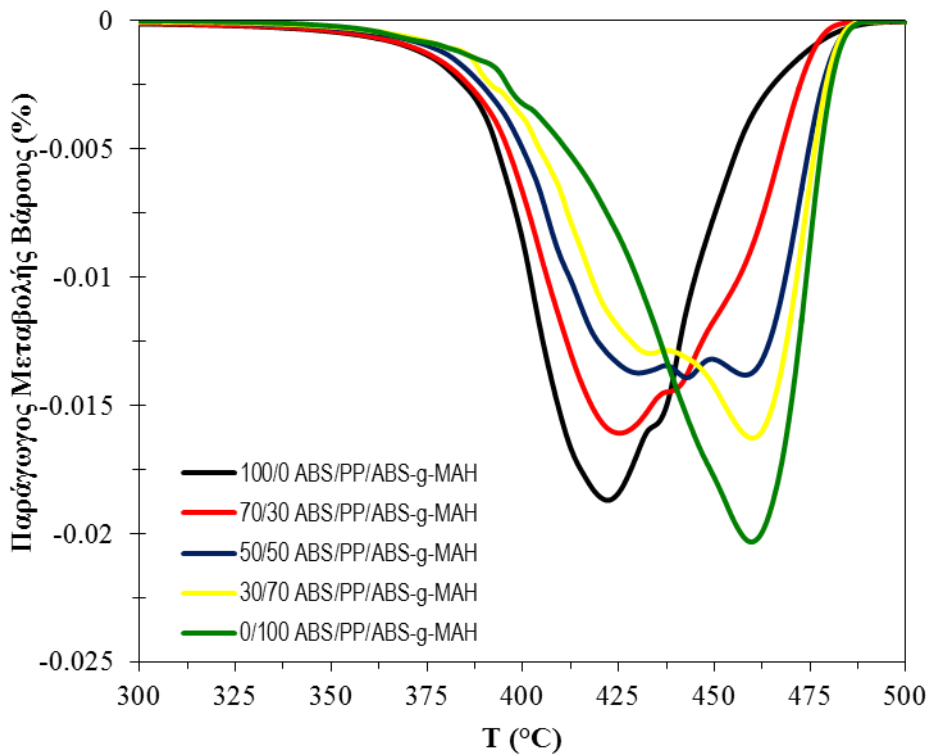
Σχήμα 4.89: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/PP.



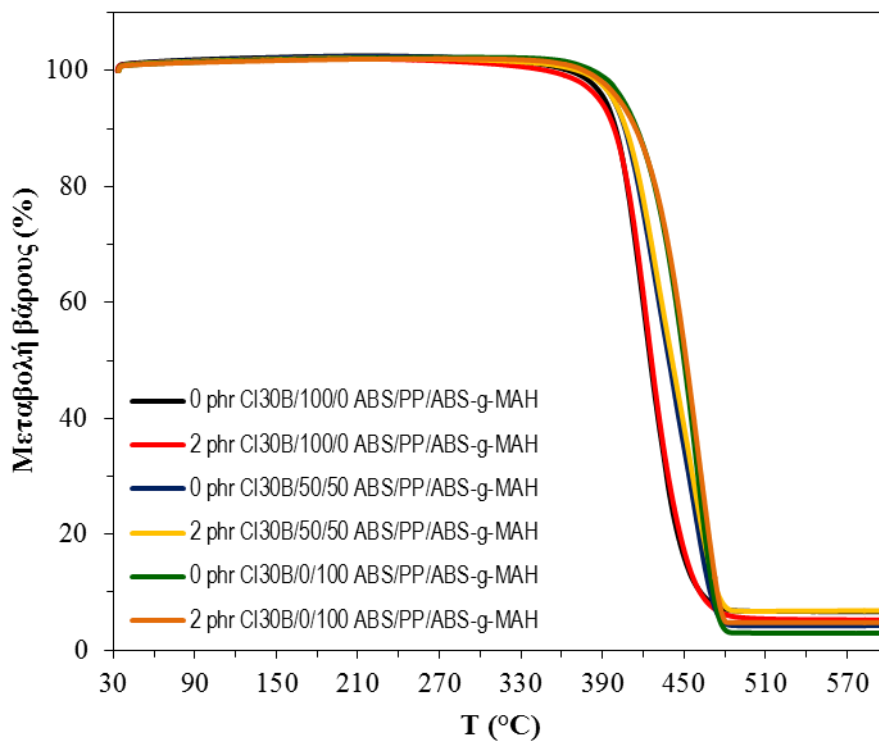
Σχήμα 4.90: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα πολυμίγματα ABS/PP.



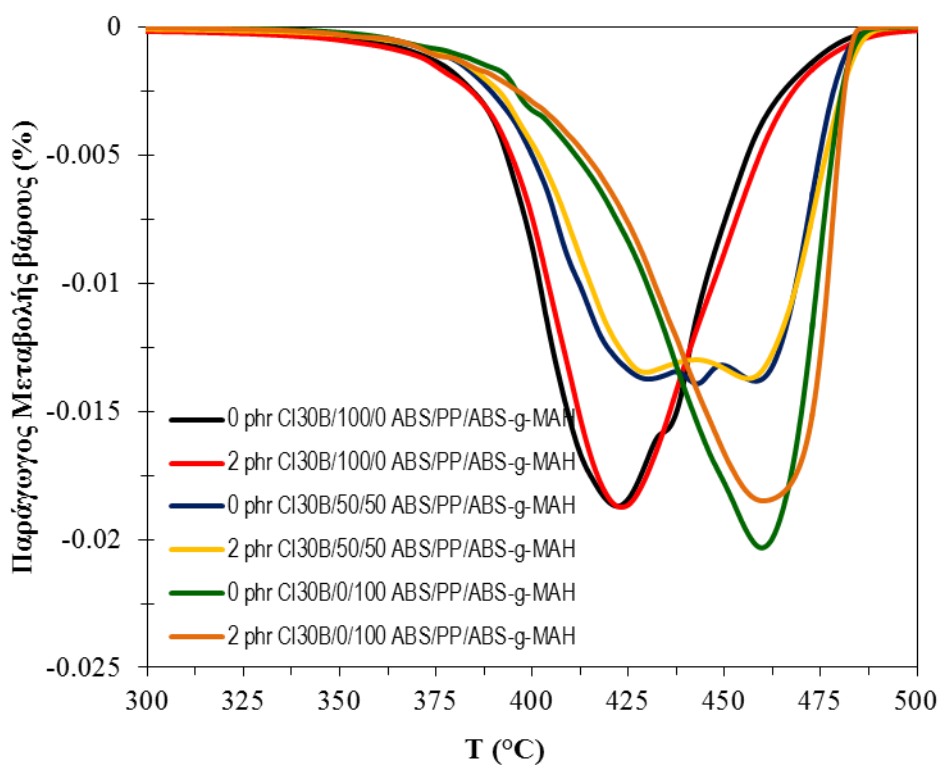
Σχήμα 4.91: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα συμβατοποιημένα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.92: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα συμβατοποιημένα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.93: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για όλα τα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.94: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για όλα τα πολυμίγματα ABS/PP.

Πίνακας 4.28: Αποτελέσματα θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης για όλα τα πολυμίγματα ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _{onset} (°C)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	401.6±1.14	399.8±1.54	402.9±1.02	413.0±0.05	423.8±10.20
0	2	402.2±0.84	401.5±0.18	403.6±0.56	411.9±1.22	425.3±0.72
10	0	398.6±0.51	400.0±0.46	403.1±0.57	415.6±0.62	427.8±2.28
10	2	399.7±0.05	400.8±0.09	404.0±1.48	415.4±1.08	414.1±16.63
vABS-g-MAH				404.7±1.60		

Πίνακας 4.29: Αποτελέσματα θερμοκρασίας μέγιστου βαθμού αποδόμησης για όλα τα πολυμίγματα ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _{peak} (°C)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	423.6±0.23	424.1±1.27	424.2±0.29/456.3±1.82	458.0±1.64	444.8±6.78
0	2	425.3±0.23	425.1±0.23	427.2±0.86/453.6±0.54	454.7±1.66	435.5±1.65
10	0	422.2±1.17	425.1±1.02	429.6±0.85/441.6±1.16/458.0±0.3	460.1±0.32	460.5±1.07
10	2	423.1±0.30	425.8±0.30	428.7±1.29/454.7±2.08	459.1±0.52	451.4±13.97
vABS-g-MAH				441.4±0.81		

Πίνακας 4.30: Αποτελέσματα του υπολείμματος για όλα τα πολυμίγματα ABS/PP.

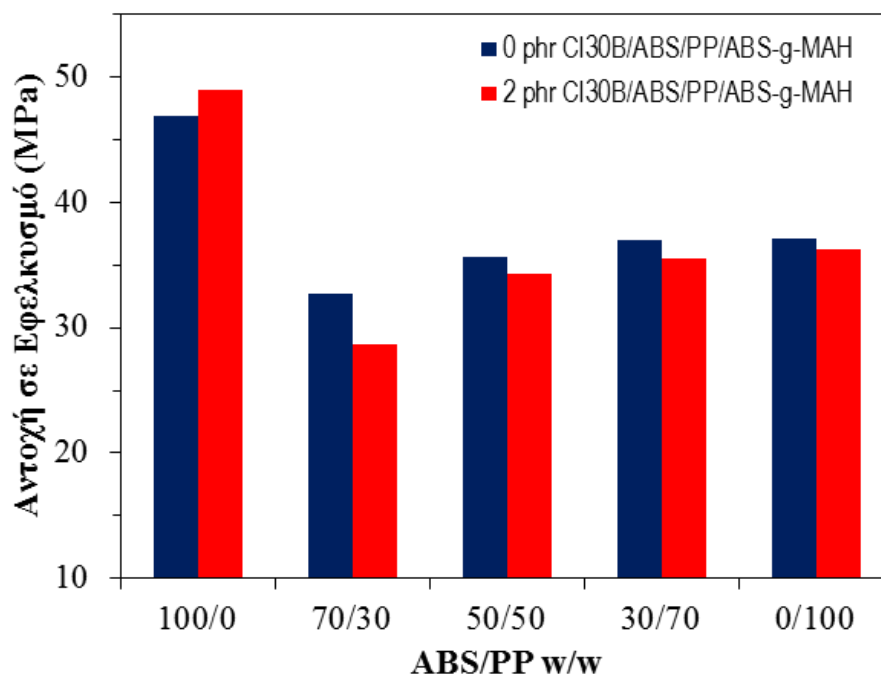
ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Υπόλειμμα (%)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	1.71±0.14	4.02±0.82	2.20±0.70	3.35±0.24	3.36±0.68
0	2	3.89±0.40	4.12±0.30	2.34±0.98	3.71±0.56	3.81±0.78
10	0	6.23±0.19	4.77±0.80	4.39±0.22	5.96±0.43	3.38±0.66
10	2	3.82±1.29	3.89±0.48	5.50±0.94	1.53±1.06	2.89±0.39
vABS-g-MAH				2.59±0.67		

Οι θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης και μέγιστου βαθμού αποδόμησης τείνουν να αυξάνονται όσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε PP στο μίγμα. Η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοςύνθετα, εκτός από αυτά του καθαρού PP όπου και μειώνεται.

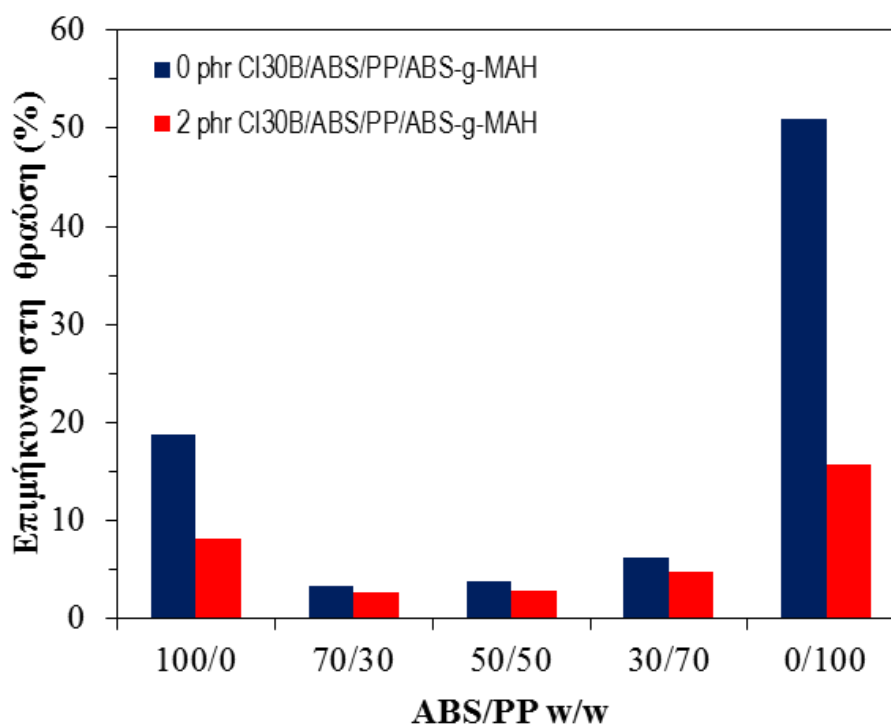
Ακόμη για τις τιμές του υπολείμματος καύσης εμφανίζεται μια μικρή διακύμανση στις διαφορές αναλογίες των μιγμάτων ABS-g-MAH/ABS/PP. Η προσθήκη ορυκτής αργίλου φαίνεται να μειώνει την τιμή του υπολείμματος στα αντίστοιχα μίγματα ABS-g-MAH/ABS/PP.

4.3.6 Δοκιμές Εφελκυσμού

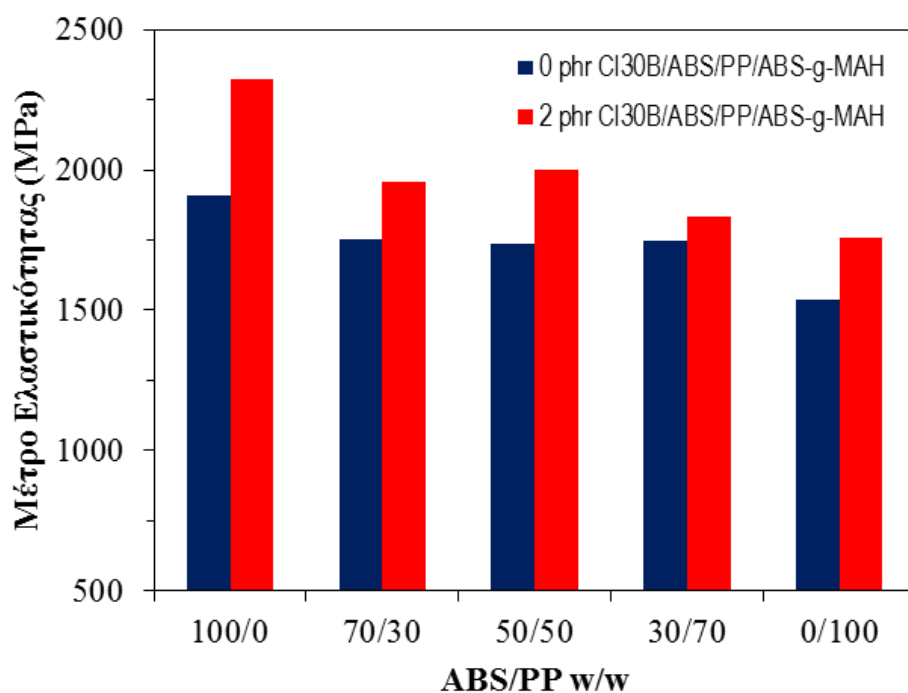
Για τα δοκίμια εφελκυσμού μελετήθηκε η αντοχή σε εφελκυσμό, η επιμήκυνση στη θραύση και το μέτρο ελαστικότητας. Για τις ιδιότητες αυτές υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση για τις αντίστοιχες αναλογίες.



Σχήμα 4.95: Συγκριτικό Διάγραμμα Αντοχής σε Εφελκυσμό για τα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.96: Συγκριτικό Διάγραμμα Επιμήκυνση στη Θραύση για τα πολυμίγματα ABS/PP.



Σχήμα 4.97: Συγκριτικό Διάγραμμα Μέτρου Ελαστικότητας για όλα τα πολυμίγματα ABS/PP.

Πίνακας 4.31: Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό για τα πολυμίγματα ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	46.77±0.22	29.97±0.95	35.31±0.69	35.79±0.74	35.36±0.47
0	2	47.19±0.43	31.20±0.45	32.98±0.43	34.50±0.28	35.48±0.54
10	0	46.94±0.33	32.76±0.36	35.65±0.42	37.01±0.26	37.15±0.31
10	2	49.02±0.43	28.68±2.53	34.36±0.18	35.51±0.23	36.27±0.13

Πίνακας 4.32: Αποτελέσματα επιμήκυνσης στη θραύση για τα πολυμίγματα ABS/PP.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Επιμήκυνση στη Θραύση (%)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	13.21±3.15	2.65±0.05	4.24±0.63	8.02±1.63	25.15±4.04
0	2	5.67±1.46	2.24±0.08	2.84±0.16	4.59±0.66	29.99±3.35
10	0	18.73±4.56	3.30±0.68	3.77±0.14	6.27±0.80	50.92±4.50
10	2	8.20±1.73	2.68±0.65	2.83±0.22	4.73±0.40	15.71±1.20

Πίνακας 4.33: Αποτελέσματα μέτρου ελαστικότητας για τα πολυμίγματα ABS/PP.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)				
		ABS/PP (w/w)				
		100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
0	0	2105.42±70.44	1882.52±16.25	1694.24±42.38	1559.86±176.51	1408.43±29.38
0	2	2366.98±42.09	2193.07±17.53	2093.24±74.58	2022.99±61.61	1464.48±88.39
10	0	1911.14±73.98	1753.73±65.61	1735.65±33.04	1745.14±79.16	1534.82±74.30
10	2	2324.7±16.81	1958.21±51.01	2002.43±61.81	1833.78±52.78	1757.02±44.77

Από το Σχήμα 4.95 και τον Πίνακα 4.31 για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PP η τιμή για την αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται και τείνει να φτάσει την τιμή του καθαρού PP/ABS-g-MAH. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση της προσθήκης ορυκτής αργίλου στα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH, με μόνη εξαίρεση την αναλογία 100/0 που εμφανίζει μια μικρή αύξηση.

Από το Σχήμα 4.96 και τον Πίνακα 4.32 βλέπουμε πως για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH η τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση εμφανίζει πολύ χαμηλές τιμές για τις αναλογίες 70/30, 50/50 και 30/70 σε σχέση με τα καθαρά μίγματα 100/0 και 0/100. Η ίδια συμπεριφορά φαίνεται και όταν γίνεται προσθήκη Cloisite 30B.

Και τέλος από το Σχήμα 4.97 και τον Πίνακα 4.33 παρατηρούμε πως υπάρχει σχετική σταθερότητα στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας για τις αναλογίες 70/30, 50/50 και 30/70 ABS/PP/ABS-g-MAH, με πιο χαμηλή τιμή να εμφανίζεται στην αναλογία 0/100 ABS/PP/ABS-g-MAH. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου στα μίγματα του ABS/PP/ABS-g-MAH επιφέρει σημαντική αύξηση σε όλες τις αναλογίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα πολυμερικά πολυμίγματα με βάση συμπολυμερή του στυρενίου (ABS, SAN) σε συνδυασμό με άλλα μηχανολογικά πολυμερή (PC) ή πολυμερή ευρείας κατανάλωσης (PP), έδειξαν ότι παρουσιάζουν καλή επεξεργασιμότητα με τις τεχνικές της εκβολής και της έγχυσης. Η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει δυσκολία στην εκβολή των μιγμάτων με υψηλό περιεχόμενο σε SAN.

Κατά την παραγωγή των πολυμιγμάτων ABS/SAN με την διαδικασία της εκβολής συμπεραίνουμε ότι, αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε SAN αυξάνεται η ροπή στρέψης του κοχλία στον εκβολέα, όπως επίσης ανάλογη συμπεριφορά παρατηρείται και στο εύρος της τιμής της πίεσης του κοχλία στον εκβολέα. Το SAN παρουσιάζει μεγαλύτερη δυσκολία κατά την μορφοποίηση στο δικόχλιο σύστημα εκβολής σε σχέση με το ABS. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται και με τις αυξημένες τιμές ιξώδους, σε σχέση με το ABS, που έχει το συγκεκριμένο πολυμερές.

Στα συστήματα πολυμερικών μιγμάτων ABS/SAN, η τιμή του δείκτη ροής τήγματος, μειώνεται όσο αυξάνεται η αναλογία σε SAN. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου μειώνει ακόμη περισσότερο την τιμή του δείκτη, λόγω της παρεμπόδισης στη ροή που επιφέρουν τα πλακίδια του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

Από την πειραματική μέθοδο ανάλυσης με περίθλασης ακτίνων X, παρατηρήθηκε ότι η αρχική κορυφή διάθλασης της ορυκτής αργίλου μετατοπίζεται σε χαμηλότερες γωνίες με αποτέλεσμα το νανοσύνθετο να χαρακτηρίζεται ως εμφωλιασμένο με μερική διασπορά των αργιλικών πλακιδίων ανάμεσα στη πολυμερική μήτρα. Στην περίπτωση αυτή η διείδυση των αλυσίδων του πολυμερούς στα ενδιάμεσα στρώματα των φυλλοπυριτικών πλακιδίων προκάλεσε αύξηση στο πάχος τους.

Κατά την ανάλυση των δειγμάτων ABS/SAN στη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, συμπεραίνουμε πως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της φάσης του SAN στο ABS έχει μικρότερη τιμή από αυτή του καθαρού SAN λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση και της φάσης του πολυβουταδιενίου στο ABS.

Ενώ από την θερμοσταθμική ανάλυση παρατηρήθηκε ότι, η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, εκτός από αυτά του καθαρού SAN όπου παραμένει αμετάβλητη. Η ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας γίνεται αισθητή στα μίγματα σε σύγκριση με τα καθαρά πολυμερή γεγονός που συνδυάζεται με ενδεχόμενη συμβατοποιητική δράση του φυλλοπυριτικού μέσου στη διεπιφάνεια ABS/SAN. Ακόμη, η σημαντική αύξηση του υπολείματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων συνδέεται με τη μεταβολή στον μηχανισμό θερμικής αποδόμησης που επέρχεται με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου στη μάζα της πολυμερικής μήτρας και με διαδικασίες προστασίας των πολυμερικών αλυσίδων που εμφωλιάζουν στα αργιλικά πλακίδια. Επίσης μεταβάλεται ο

ρυθμός διάχυσης των απαερίων της καύσης αλλά και ο ρυθμός διάχυσης της εκλυόμενης από την καύση θερμότητας.

Από τις δοκιμές εφελκυσμού που πραγματοποιήθηκαν, συμπεραίνουμε πως η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα του SAN στο πολυμίγμα ABS/SAN ακολουθώντας τον κανόνα των μιγμάτων. Από την άλλη, η προσθήκη ορυκτής αργίλου δεν επιφέρει κάποια σημαντική μεταβολή στην αντοχή σε εφελκυσμό. Στην επιμήκυνση στη θραύση παρατηρήθηκε η αντίθετη τάση, δηλ. η τιμή της επιμήκυνση στη θραύση μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητα του πιο ψαθυρού SAN στο εξεταζόμενο μίγμα ABS/SAN. Η προσθήκη τώρα, της ορυκτής αργίλου στις αναλογίες 0/100 ABS/SAN και 70/30 ABS/SAN επιφέρει σημαντική μείωση στην επιμήκυνση στη θραύση σε σχέση με τα αντίστοιχα μη ενισχυμένα μίγματα. Τέλος, για το μέτρο ελαστικότητας παρατηρήσαμε ότι έχουμε αύξηση των τιμών με αύξηση της αναλογίας του SAN. Αξιοσημείωτο είναι στην περίπτωση αυτή το γεγονός πως η προσθήκη της ορυκτής αργίλου προκαλεί σημαντική αύξηση στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας, μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπεται από τον κανόνα των μιγμάτων. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αποτελεσματικότερη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ ορυκτής αργίλου και πολυμερικής μήτρας, με την αύξηση της παρουσίας της πολικής φάσης SAN στο ABS μέσω της προσθήκης καθαρού SAN.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για τις δοκιμές σε εφελκυσμό έρχονται σε συμφωνία με την μελέτη των Zhang et al.^[1] οι οποίοι διαπίστωσαν πως στα υβριδικά νανοσύνθετα του ABS/SAN η αντοχή σε εφελκυσμό διατηρήθηκε στα ίδια επίπεδα σε σχέση με τα μίγματα ABS/SAN χωρίς την προσθήκης ορυκτής αργίλου, ενώ το μέτρο ελαστικότητας ενισχύθηκε κατά πολύ στα νανοσύνθετα ABS/SAN. Σύμφωνα με τον Bucknall^[2] και τους συνεργάτες του, η απόδοση της αντοχή σε εφελκυσμό μπορεί να συσχετισθεί με το μέγεθος των σωματιδίων ελαστομερούς και με την πυκνότητα των διασταυρώσεων. Η ακαμψία των μιγμάτων αυξήθηκε όταν αυξήθηκε και η περιεκτικότητα σε SAN. Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη, δεδομένου ότι η φάση του SAN είναι πολύ πιο σκληρή από την ελαστική φάση του ABS.

Η ρεολογική συμπεριφορά των πολυμερών PC και SAN στην μορφοποίηση με εκβολέα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά. Δυσκολίες παρουσιάστηκαν μόνο κατά την μορφοποίηση με την προσθήκη ορυκτής αργίλου. Αφετέρου, στα πολυμίγματα των συμβατοποιημένων PC/SAN δεν παρουσιάστηκαν αξιοσημείωτα προβλήματα κατά την μορφοποίηση και η ροή του μίγματος μέσα στον εκβολέα κυλούσε ομαλά. Άρα μπορούμε να πούμε πως τα μίγματα PC/SAN παρουσιάζουν πολύ καλή επεξεργασιμότητα σε διατάξεις εκβολής.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος (MFI) για τα συστήματα PC/SAN συμπεραίνουμε πως η ενσωμάτωση της ορυκτής άργιλου αυξάνει την τιμή μόνο στις αναλογίες 70/30 και 50/50. Η προσθήκη από την άλλη του συμβατοποιητή προκαλεί μεγάλη μείωση στις τιμές του MFI σε σχέση με τα καθαρά μίγματα, ενώ η προσθήκη ορυκτής αργίλου στο συμβατοποιημένο μίγμα αυξάνει την

τιμή του MFI μόνο στις αναλογίες 70/30 και 50/50 σε σχέση με τα αντίστοιχα συμβατοποιημένα συστήματα.

Όπως και στα προηγούμενα υβριδικά συστήματα έτσι και στα συστήματα του PC/SAN, από την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων X, συμπεραίνουμε ότι τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα συστήματα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίζονται ως εμφωλιασμένα νανοσύνθετα με κάποιες πολυμερικές αλυσίδες διεσπαρμένες στα αργιλικά πλακίδια. Ακόμη το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος είναι αυξημένο και η ένταση απορρόφησης έχει μειωθεί πολύ σε σχέση με αυτά της ορυκτής αργίλου.

Κατά την ανάλυση σε DSC παρατηρήθηκε πως για κάθε μίγμα λαμβάνονται δύο κορυφές για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, όπου η πρώτη αντιστοιχεί στην φάση του SAN και η δεύτερη στην φάση του PC. Αυτό μας δείχνει πως τα δυο αυτά πολυμερή δεν είναι πλήρως αναμίξιμα και συμβατοποιημένα γιατί αν ήταν θα εμφανιζόταν μόνο μια κορυφή. Η ενσωμάτωση των σωματιδίων της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή ABS-g-MAH στα μίγματα PC/SAN επιφέρουν μικρή πτώση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά μίγματα PC/SAN. Επομένως εκτιμάται ότι τα σωματίδια του μέσου ενίσχυσης διευκολύνουν την κινητικότητα των άκρων των αλυσίδων του μίγματος λειτουργώντας ως «πλαστικοποιητής» μεταξύ των μακρομορίων.

Επιπλέον, οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στη φάση του SAN μετατοπίζονται προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά την σύνθεση του μίγματος PC/SAN σε σχέση με το καθαρό SAN, ενώ αυτές της φάσης του PC προς χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με το καθαρό PC, και σύμφωνα με τους Hanafy et al. ^[3] μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το SAN είναι περισσότερο διαλυτό στο PC παρά το PC στο SAN. Αυτό το επιβεβαιώνουν και οι Kim και Burns ^[6] κατά την θερμική ανάλυση πολυμυμάτων PC/SAN που έχουν δείξει ότι τα δύο αυτά πολυμερή είναι μη αναμίξιμα μεταξύ τους και ότι η T_g της φάσης του PC στο μίγμα PC/SAN παρατηρείται να μειώνεται με την αύξηση του κλάσματος βάρους σε SAN και από τα αποτελέσματα συμπεράναν ότι το SAN φαίνεται να διαλύεται περισσότερο στην PC-πλούσια φάση από ό,τι το PC στην SAN-πλούσια φάση. Επίσης οι Keitz ^[5] και οι συνεργάτες του μελέτησαν διάφορες μηχανικές ιδιότητες του PC/SAN και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η πρόσφυση μεταξύ του PC και συμπολυμερή SAN παρουσιάζει μέγιστο όταν το SAN περιέχει 25% κ.β. AN. Ενώ όλα τα μίγματα έδειξαν δύο φάσεων στην μορφολογία από μικρογραφήματα σάρωσης ηλεκτρονίων, τα αποτελέσματα της θερμιδομετρίας διαφορικής σάρωσης (DSC) υποδεικνύουν μερική αναμιξιμότητα μεταξύ των δύο πολυμερών. Η διαλυτότητα του PC στο SAN είναι μέγιστη όταν το SAN συμπολυμερές έχει περιεκτικότητα σε 25% κ.β. AN προκαλώντας την μέγιστη πρόσφυση. Πιστεύεται ότι αυτή η μερική διαλυτότητα είναι υπεύθυνη για τα αποτελέσματα που παρατηρούνται στην πρόσφυση.

Από την ανάλυση σε TGA, συμπεραίνουμε ότι για τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, εκτός από αυτά του

καθαρού SAN όπου παραμένει αμετάβλητη. Η χρήση συμβατοποιητή στα πολυμίγματα δεν επιφέρει καμία σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης. Παρόλα αυτά, όταν στα πολυμίγματα γίνεται ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή επέρχεται ξανά μια μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Για τη θερμοκρασία μέγιστου βαθμού αποδόμησης η πρώτη κορυφή στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, εμφανίζει αυξημένη θερμική σταθερότητα μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού SAN. Ενώ για τα μίγματα που λήφθηκε δεύτερη κορυφή εμφανίζει ελάττωση των τιμών της σε σχέση με την τιμή του καθαρού PC. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου στα μίγματα αυξάνει τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης της φάσης του SAN από 5 μέχρι 9°C για τα μίγματα 70/30, 50/50 και 30/70 σε PC/SAN αντίστοιχα, ενώ μειώνεται η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη φάση του PC. Η σημαντική αύξηση του υπολείμματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων συνδέεται με τη μεταβολή στο ρυθμό θερμικής αποδόμησης που επέρχεται με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου στη μάζα της πολυμερικής μήτρας και με μηχανισμούς προστασίας των πολυμερικών αλυσίδων που εμφωλιάζουν στα αργιλικά πλακίδια. Επίσης μεταβάλλεται ο ρυθμός διάχυσης των απαερίων της καύσης αλλά και ο ρυθμός διάχυσης της εκλυόμενης από την καύση θερμότητας.

Από τις δοκιμές σε εφελκυσμό συμπεραίνουμε πως για τα εξεταζόμενα συστήματα PC/SAN καθώς αυξάνεται η αναλογία σε SAN αυξάνεται η αντοχή σε εφελκυσμό. Επίσης, η αντοχή σε εφελκυσμό δεν βελτιώθηκε με την χρήση της ορυκτής αργίλου αλλά ούτε και με την προσθήκη του συμβατοποιητή στα αντίστοιχα αυτά μίγματα. Τα πειραματικά αποτελέσματα για την αντοχή σε εφελκυσμό έρχονται σε συμφωνία με τους Skochdopole et al.^[4] οι οποίοι παρατήρησαν μια γραμμική αύξηση στη τιμή της αντοχής σε εφελκυσμό καθώς αυξάνοταν η περιεκτικότητα του SAN στο μίγμα. Και οι Huang et al.^[7] παρατήρησαν αντίστοιχα πως η αντοχή σε εφελκυσμό κατά τη θραύση των μιγμάτων αυξάνεται με αύξηση της αναλογίας του SAN μίγμα.

Από την άλλη μεριά, παρατηρήθηκε βελτίωση στις τιμές της επιμήκυνσης στη θραύση όταν έγινε ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου και προσθήκη συμβατοποιητή στα εξεταζόμενα υβριδικά αυτά συστήματα. Ακόμη οι Skochdopole et al. ^[4] παρατήρησαν ότι για την επιμήκυνση στη θραύση στην αναλογία PC/SAN 70/30 w/w η τιμή της επιμήκυνσης είναι περίπου σταθερή στα 50% και μέχρι 30% στην αναλογία PC/SAN 50/50 w/w. Στα πειραματικά αποτελέσματα αυτής της διπλωματικής, διαπιστώθηκε πως η τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση είναι περίπου στα 30% και 5% για τις αντίστοιχες αναλογίες. Η επίδοση αυτή συσχετίζεται, όπως αναφέρουν οι Skochdopole et al.^[4], σε μεγάλο βαθμό με την περιοχή της σύνθεσης, όπου το PC παραμένει ως η συνεχής φάση του μίγματος και θα πρέπει να αναμένεται να έχουν καλή επιμήκυνση στη θραύση ως τελικό μίγμα. Και οι Huang et al.^[7] παρατήρησαν αντίστοιχα ότι για την επιμήκυνση στη θραύση απότομη μείωση όταν το SAN προστίθεται στο PC.

Αντίστοιχα για το μέτρο ελαστικότητας διαπιστώθηκε ότι, όσο αυξάνεται η αναλογία του SAN στα μίγματα αντίστοιχα αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός πως η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει σημαντική αύξηση

στη τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αποτελεσματικότερη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ ορυκτής αργίλου και πολυμερικής μήτρας, με την αύξηση της παρουσίας της πολικής φάσης του SAN στο PC μέσω της προσθήκης καθαρού SAN. Η προσθήκη συμβατοποιητή, από την άλλη δεν επιφέρει σημαντική αλλαγή. Επομένως εκτιμάται πως ο συγκεκριμένος τύπος συμβατοποιητή (ABS-g-MAH) δεν έχει συμβατοποιητική δράση στα μίγματα PC/SAN αλλά λειτουργεί ως η τρίτη φάση του συστήματος η οποία λόγω των χαμηλότερων αντοχών της μειώνει αναλογικά τις ιδιότητες του τελικού υλικού. Η ταυτόχρονη προσθήκη ορυκτής αργίλου και συμβατοποιητή προκαλεί αύξηση της τιμής του μέτρου ελαστικότητας μόνο στα πολυμίγματα αναλογίας 70/30, καθώς στα 50/50 και 30/70 μειώνεται η τιμή αυτή σε σχέση με αντίστοιχα αρχικά μίγματα.

Τα υβριδικά συστήματα των ABS/PP παρουσίασαν τις χαμηλότερες τιμές ροπής στρέψης και πίεσης στο κοιλία του εκβολέα σε σχέση με άλλα δύο πιο πάνω εξεταζόμενα συστήματα. Τα δύο αυτά πολυμερή φαίνεται να έχουν μια πολύ καλή συμπεριφορά κατά την μορφοποίηση τους στον εκβολέα.

Από τα αποτελέσματα του δείκτη ροής τήγματος διαπιστώθηκε πως καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PP αυξάνεται και η τιμή του δείκτη ροής τήγματος, το ίδιο ισχύει και στη περίπτωση των νανοσύνθετων μιγμάτων ABS/PP με ελαφρώς μειωμένη τιμή σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά μίγματα. Η προσθήκη από την άλλη του συμβατοποιητή προκαλεί σημαντική μείωση στις τιμές του δείκτη, ενώ η προσθήκη επιπλέον ορυκτής αργίλου στα συμβατοποιημένα μίγματα δεν επιφέρει διαφοροποίηση στη ρεολογική συμπεριφορά των αντιστοιχών νανοςυνθέτων. Όσον αφορά τα συστήματα ABS/PP, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PP αυξάνεται και η τιμή του δείκτη ροής τήγματος, το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση των νανοςυνθέτων των μιγμάτων ABS/PP με ελαφρώς μειωμένη τιμή σε σχέση με τα αντίστοιχα καθαρά μίγματα. Η προσθήκη του συμβατοποιητή ABS-g-MAH επιφέρει μικρή μείωση στις τιμές του δείκτη ροής τήγματος, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μη συμβατοποιημένα μίγματα. Η ταυτόχρονη ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του δείκτη ροής τήγματος για όλες τις εξεταζόμενες αναλογίες των πολυμιγμάτων ABS/PP.

Η παρατηρηθείσα αύξηση του ιξώδους (το ιξώδες είναι αντιστρόφως ανάλογο μέγεθος του δείκτη ροής τήγματος) στα πολυμερικά μίγματα μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα παρεμπόδισης της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων από την άργιλο, όπως προτείνεται και από τους Ma et. Al^[8], καθώς και από την ανάπτυξη ισχυρότερων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών, συγκριτικά με αντίστοιχα μη ενισχυμένα πολυμερικά μίγματα. Συγκεκριμένα, οι Ma et. Al^[8] παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 210°C, το ιξώδες του νανοςυνθέτου ABS λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή από αυτήν του καθαρού ABS λόγω της περιοριστικής δράσης της ορυκτής αργίλου στην κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων κατά την διάρκεια της θερμικής αποδόμησης. Το ιξώδες του ABS-g-MAH επιδεικνύει ότι ένα πιο ισχυρό δίκτυο μέσου ενίσχυσης που είναι πιο αποτελεσματικό στην παρεμπόδιση της κίνησης των αλυσίδων πολυμερούς κατά τη θερμική αποδόμηση. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η

μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζει μια ελάχιστη τιμή. Τα αργιλικά πλακίδια δρουν ως θέσεις για την ανάπτυξη φυσικών σταυροδεσμών μεταξύ των αλυσίδων πολυμερούς. Η καλύτερη διασπορά, πιθανόν, να συνδέεται με την νωρίτερη εμφάνιση του ελαχίστου του ιξώδους.

Όπως αντίστοιχα και για τα δύο προηγούμενα συστήματα πολυμερών, έτσι και εδώ από την ανάλυση σε περίθλαση ακτίνων X, η κορυφή που αντιστοιχεί στη γωνία περίθλασης του Cloisite 30B ($2\theta=5.08^\circ$) μεταπίπτει σε χαμηλότερες γωνίες, καθώς και σε χαμηλότερες εντάσεις στα αντίστοιχα πολυμίγματα νανοσυνθέτων ABS/PP/ABS-g-MAH, υποδεικνύοντας το σχηματισμό εμφωλιασμένων δομών.

Από τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης συμπεραίνουμε πως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης με την προσθήκη του συμβατοποιητή ABS-g-MAH στα μίγματα ABS/PP επιφέρει μέχρι και 2°C αύξηση σε σχέση με αντίστοιχη τιμή της θερμοκρασίας του ABS-g-MAH/PP. Η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου δεν φαίνεται να επιφέρει κάποια σημαντική αλλαγή στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Ακόμη, η ενθαλπία κρυστάλλωσης φαίνεται να μειώνεται τόσο με τη χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου. Όσο αφορά τη θερμοκρασία τήξης η τιμή της τείνει να σταθεροποιηθεί στις διάφορες αναλογίες τόσο με τη χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου. Από την άλλη, η ενθαλπία τήξης φαίνεται να μειώνεται τόσο με τη χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα υβριδικά συστήματα της αναλογίας ABS/PP 30/70 w/w που δίνουν τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες T_{peak} ακόμη και από το καθαρό PP, γεγονός που πιθανά συνδέεται με την παρουσία β-μορφής κρυσταλλωμένου PP η οποία παρουσιάζει αυξημένη θερμική σταθερότητα. Η τιμή της θερμοκρασίας τείνει να σταθεροποιηθεί στις διάφορες αναλογίες τόσο με την χρήση συμβατοποιητή όσο και με την ταυτόχρονη προσθήκη στο μίγμα συμβατοποιητή και ορυκτής αργίλου.

Κατά την θερμοσταθμική ανάλυση συμπεραίνουμε πως οι θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης και μέγιστου βαθμού αποδόμησης τείνουν να αυξάνονται όσο αυξάνεται και η περιεκτικότητα σε PP στο μίγμα. Ειδικότερα το μίγμα 30/70 ABS/PP παρουσίασε τις μεγαλύτερες τιμές ως προς τη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης. Η ενσωμάτωση ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα, εκτός από αυτά του καθαρού PP όπου και μειώνεται. Ακόμη για τις τιμές του υπολείμματος καύσης εμφανίζεται μια μικρή διακύμανση στις διάφορες αναλογίες των μιγμάτων ABS-g-MAH/ABS/PP. Η προσθήκη ορυκτής αργίλου φαίνεται να μειώνει την τιμή του υπολείμματος στα αντίστοιχα μίγματα ABS-g-MAH/ABS/PP.

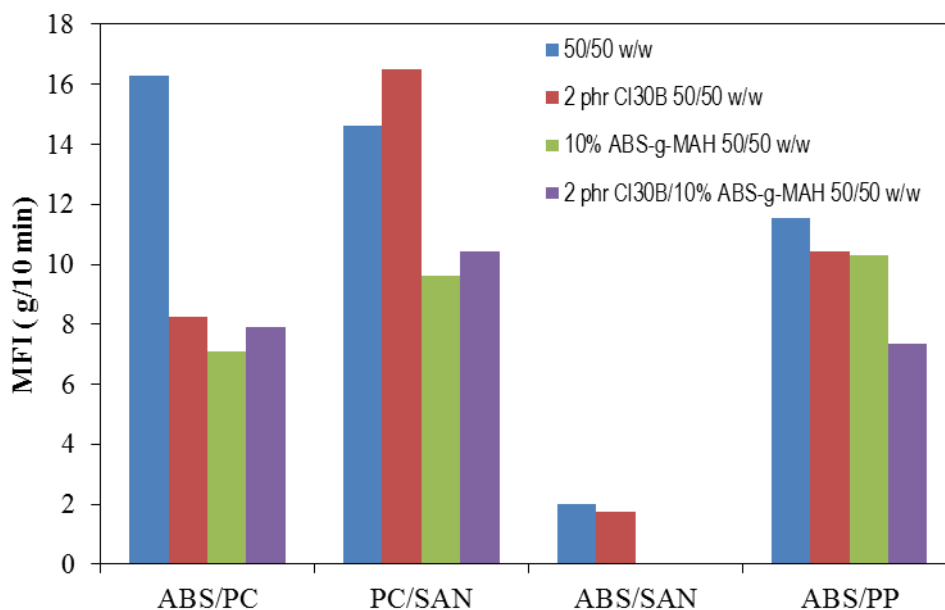
Οι δοκιμές σε εφελκυσμό μας οδήγησαν στα ακόλουθα συμπεράσματα, για τα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε PP η τιμή για την αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται και τείνει να φτάσει την τιμή του καθαρού PP/ABS-g-MAH. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση της προσθήκης ορυκτής

αργίλου στα μίγματα ABS/PP/ABS-g-MAH, με μόνη εξαίρεση την αναλογία 100/0 που εμφανίζει μια μικρή αύξηση. Η τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση εμφανίζει πολύ χαμηλές τιμές για τις αναλογίες 70/30, 50/50 και 30/70 σε σχέση με τα καθαρά μίγματα 100/0 και 0/100. Η ίδια συμπεριφορά φαίνεται και όταν γίνεται προσθήκη Cloisite 30B. Η προσθήκη ορυκτής αργίλου αυξάνει σημαντικά το μέτρο ελαστικότητας των μιγμάτων ABS/PP. Η ενσωμάτωση του συμβατοποιητή ABS-g-MAH αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας των μιγμάτων με υψηλή αναλογία σε PP ($\geq 50\%$). Επίσης υπάρχει σχετική σταθερότητα στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας για της αναλογίες 70/30, 50/50 και 30/70 ABS/PP/ABS-g-MAH, με πιο χαμηλή τιμή να εμφανίζεται στην αναλογία 0/100 ABS/PP/ABS-g-MAH. Η προσθήκη της ορυκτής αργίλου στα μίγματα του ABS/PP/ABS-g-MAH επιφέρει σημαντική αύξηση σε όλες τις αναλογίες, η οποία όμως είναι μικρότερη από τα αντίστοιχα μη συμβατοποιημένα μίγματα. Άρα τελικά η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου έχει ενισχύσει μόνο το μέτρο ελαστικότητας στα συγκεκριμένα υβριδικά συστήματα.

5.1 Διάφορα πολυμίγματα

Ακολουθεί μια συσχέτιση των μηχανικών ιδιοτήτων σε δείκτη ροής τήγματος, δοκιμή σε εφελκυσμό και σε θερμιδομετρία σάρωσης για τις μέσες αναλογίες (50/50 w/w) για τα ακόλουθα συστήματα των ABS/PC, PC/SAN, ABS/SAN, ABS/PP και πως τελικά η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου Cloisite 30B και η προσθήκη του συμβατοποιητή ABS-g-MAH σε τι βαθμό ενίσχυσαν τις ιδιότητες αυτές των πολυμιγμάτων. Τα πολυμίγματα ABS/PC παρασκευάστηκαν σε προηγούμενη διπλωματική του εργαστηρίου των Πολυμερών.

5.1.1 Δείκτης ροής τήγματος



Σχήμα 5.1: Συγκριτικό Διάγραμμα Δείκτη Ροής Τήγματος.

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα δείκτη ροής τήγματος.

ABS-g-MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	MFI (g/10 min)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC (260°C, 2.16 kg)	PC/SAN (260°C, 2.16 kg)	ABS/SAN (200°C, 5kg)	ABS/PP (230°C, 2.16 kg)
0	0	16.30±0.39	14.60±0.52	1.99±0.07	11.54±0.31
0	2	8.25±0.34	16.52±0.81	1.76±0.02	10.41±0.23
10	0	7.1±0.50	9.61±0.50	-	10.32±0.31
10	2	7.89±0.39	10.45±0.30	-	7.37±0.42
ABS (260 °C, 5 kg)		21.52±0.75			
ABS (200 °C, 5 kg)		2.00±0.16			
PC (260 °C, 2.16kg)		5.76±0.55			
SAN (200 °C, 5 kg)		1.63±0.08			
PP (230 °C, 2.16 kg)		13.62±0.47			
vABS-g-MAH (270 °C, 5 kg)		5.45±0.33			

Από τα πιο πάνω συγκριτικά αποτελέσματα συμπεραίνουμε πως, για το πολυμίγμα ABS/PC η προσθήκη των μέσων ενίσχυσης, είτε ορυκτής αργίλου είτε συμβατοποιητή ή και τα δύο μαζί, μειώνουν περίπου στο μίσο την τιμή του δείκτη ροής τήγματος.

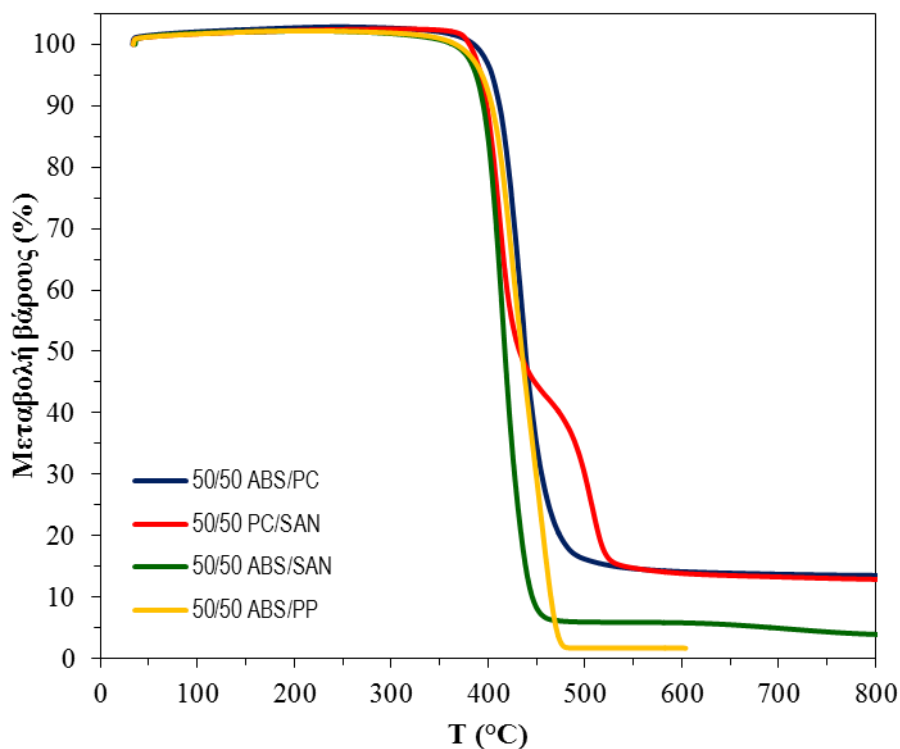
Μόνο στο πολυμίγμα PC/SAN φαίνεται πως η ορυκτή άργιλος, Cloisite 30B, αυξάνει την τιμή του δείκτη ροής τήγματος. Από την άλλη η προσθήκη του συμβατοποιητή και ο συνδυασμός του συμβατοποιητή με την ορυκτή άργιλο στο σύστημα αυτό μειώνει κατά πολύ την τιμή του δείκτη. Άρα η προσθήκη του συμβατοποιητή για αύξηση του δείκτη ροής τήγματος δεν ενδείκνυται σε αυτή την περίπτωση.

Στα συστήματα των ABS/SAN η προσθήκη της ορυκτής αργίλου επιφέρει σχεδόν πολύ μικρή πτώση στην τιμή του δείκτη. Δεν παρασκευάστηκαν τα πολυμίγματα με συμβατοποιητή και με συμβατοποιητή και ορυκτή άργιλο, έτσι δεν μπορούμε να έχουμε εικόνα πως επηρεάζει η ενσωμάτωση του συμβατοποιητή στο σύστημα αυτό.

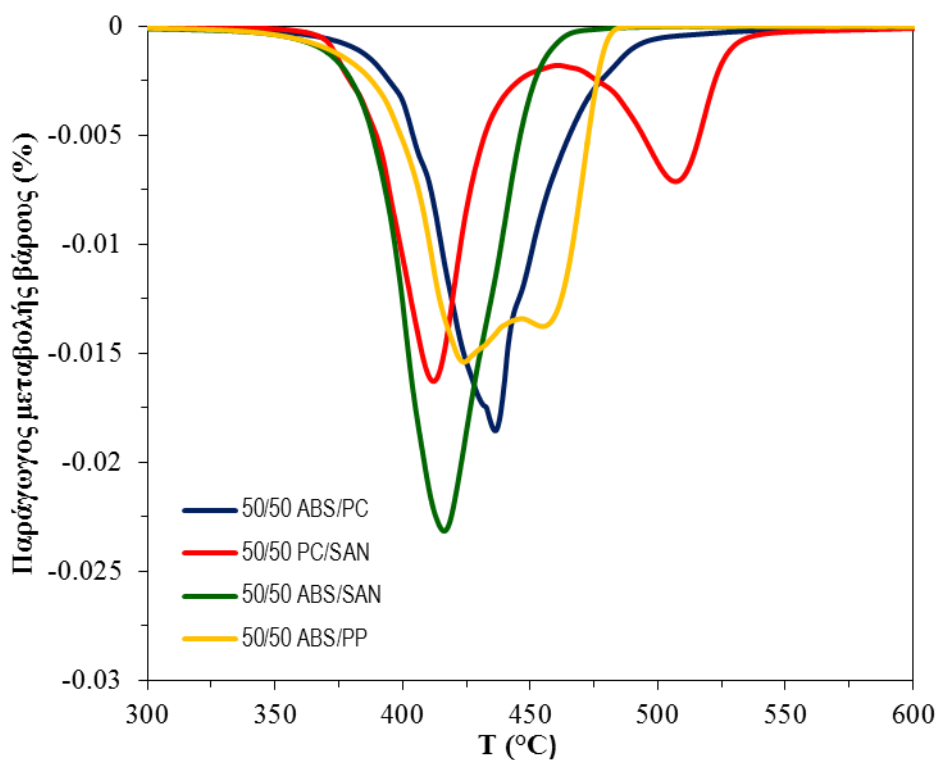
Και τέλος, για τα εξεταζόμενα συστήματα των ABS/PP, η προσθήκη τόσο της ορυκτής αργίλου όσο και του συμβατοποιητή επιφέρουν μικρή πτώση στο δείκτη ροής τήγματος που κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Όμως η ταυτόχρονη προσθήκη αυτών των δύο μέσων ενίσχυσης επιφέρει μεγαλύτερη μείωση του δείκτη ροής τήγματος.

Συνολικά, τόσο η ορυκτή άργιλος όσο και ο συγκεκριμένος τύπος συμβατοποιητή δεν αυξάνουν σε κανένα σύστημα πολυμιγμάτων την τιμή του δείκτη ροής τήγματος, παρά μόνο στο PC/SAN φαίνεται πως η ορυκτή άργιλος, Cloisite 30B, οδηγεί σε αύξηση στην τιμή του δείκτη ροής τήγματος. Όπως και προηγουμένως η μείωση στη τιμή του δείκτη έχει να κάνει με την παρεμπόδισης στη ροή που επιφέρουν τα πλακίδια του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα.

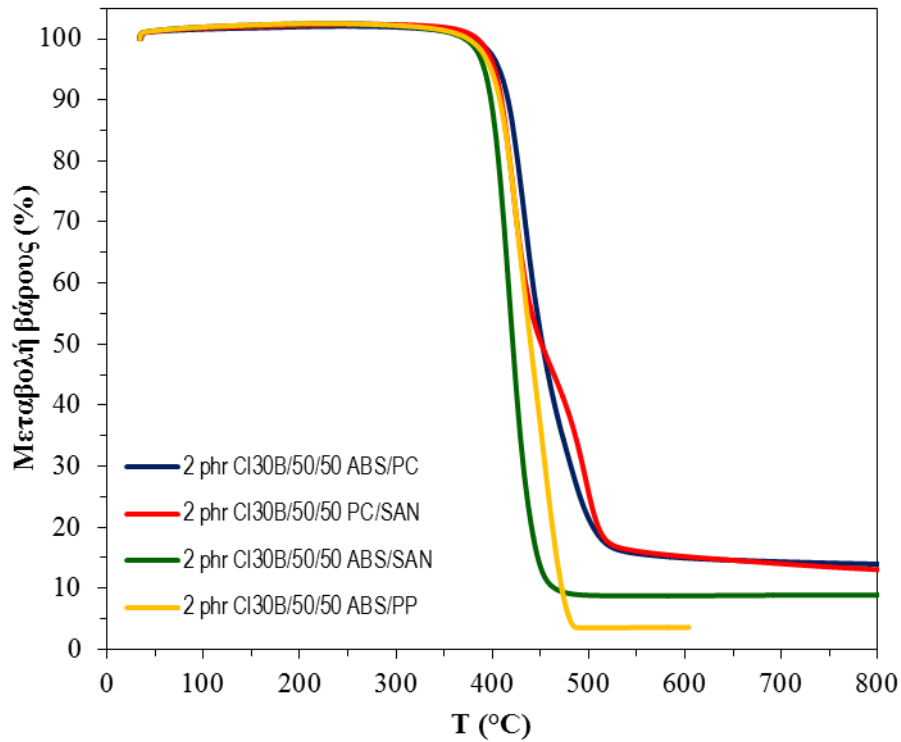
5.1.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση



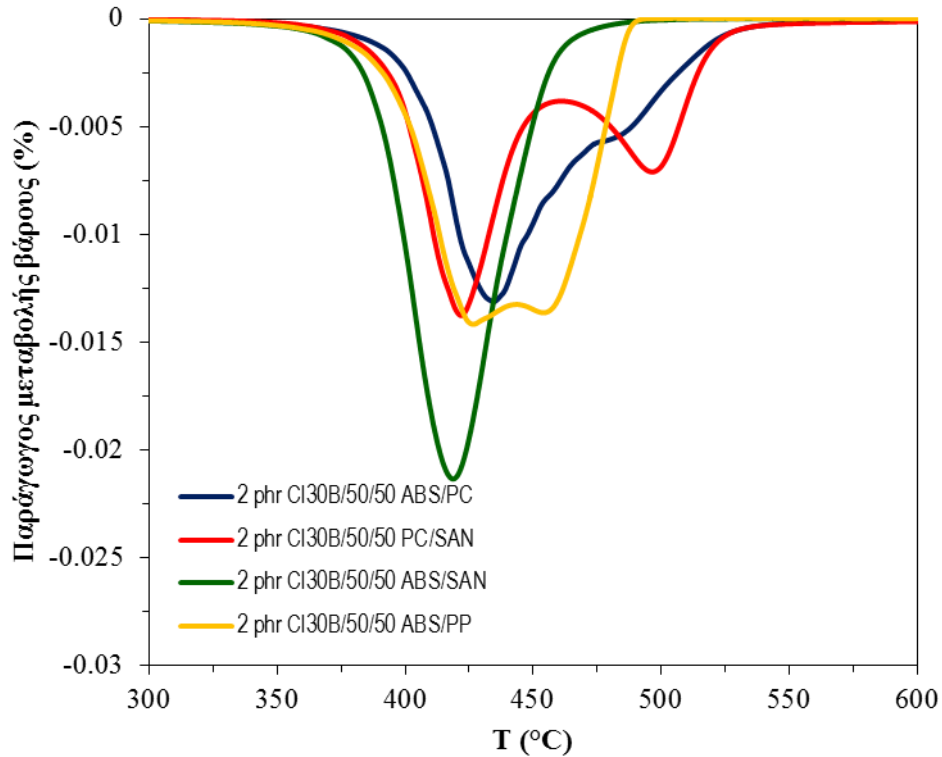
Σχήμα 5.2: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των εξεταζόμενων συστημάτων.



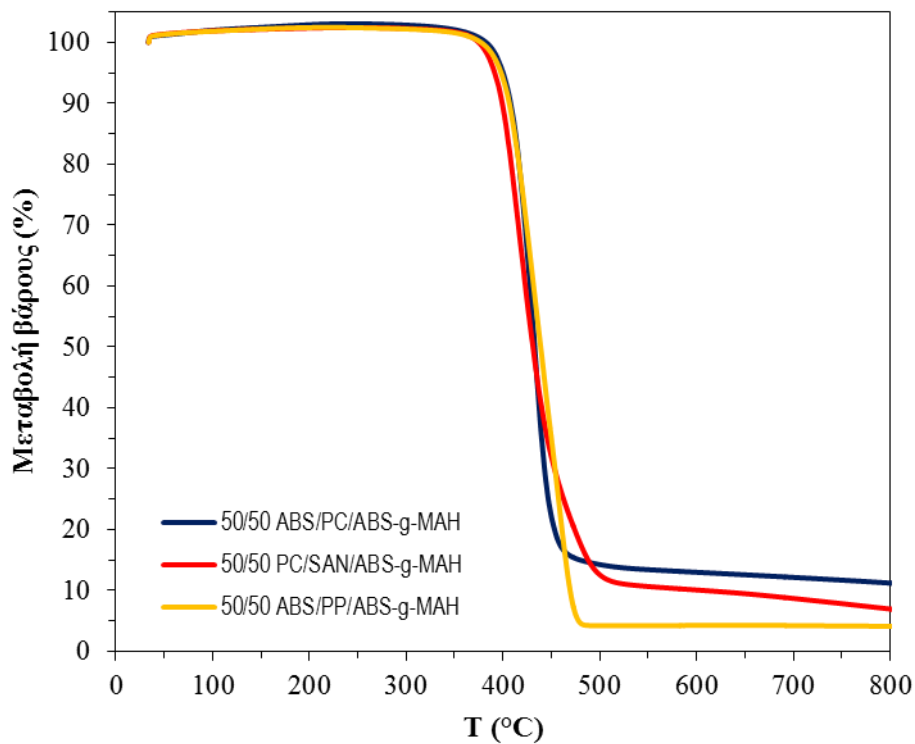
Σχήμα 5.3: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των εξεταζόμενων συστημάτων.



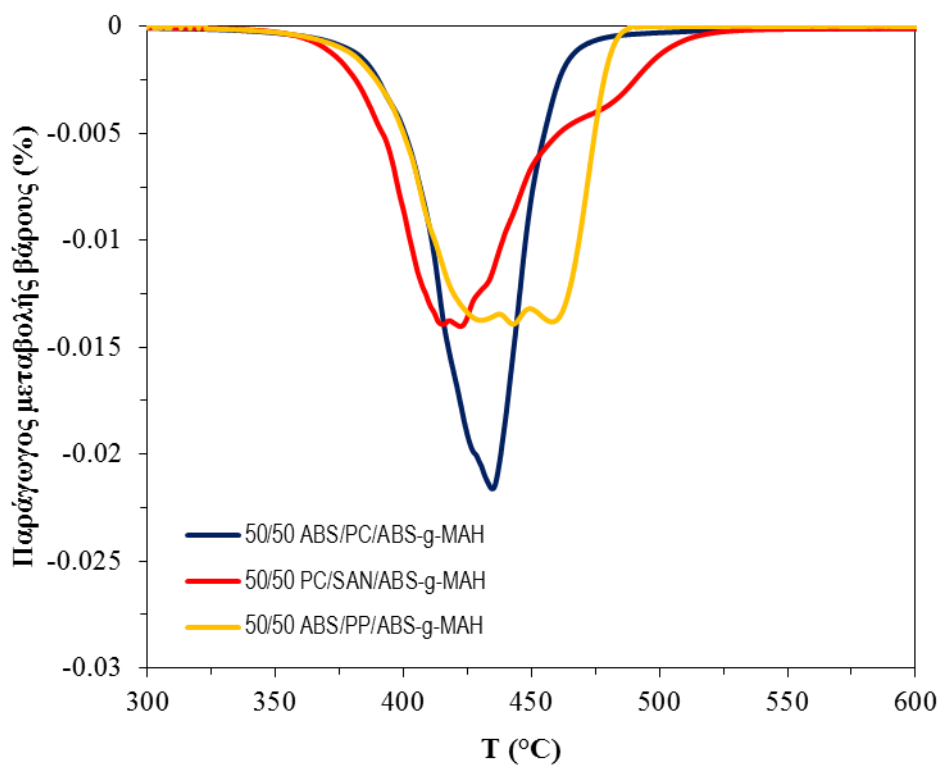
Σχήμα 5.4: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των νανοσύνθετων εξεταζόμενων συστημάτων.



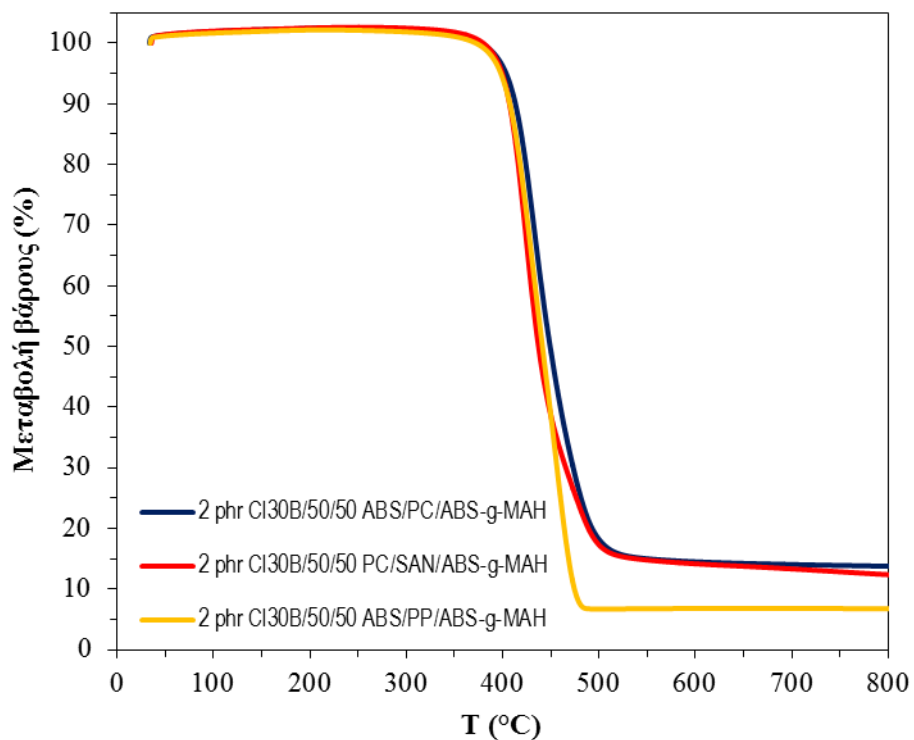
Σχήμα 5.5: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των νανοσύνθετων εξεταζόμενων συστημάτων.



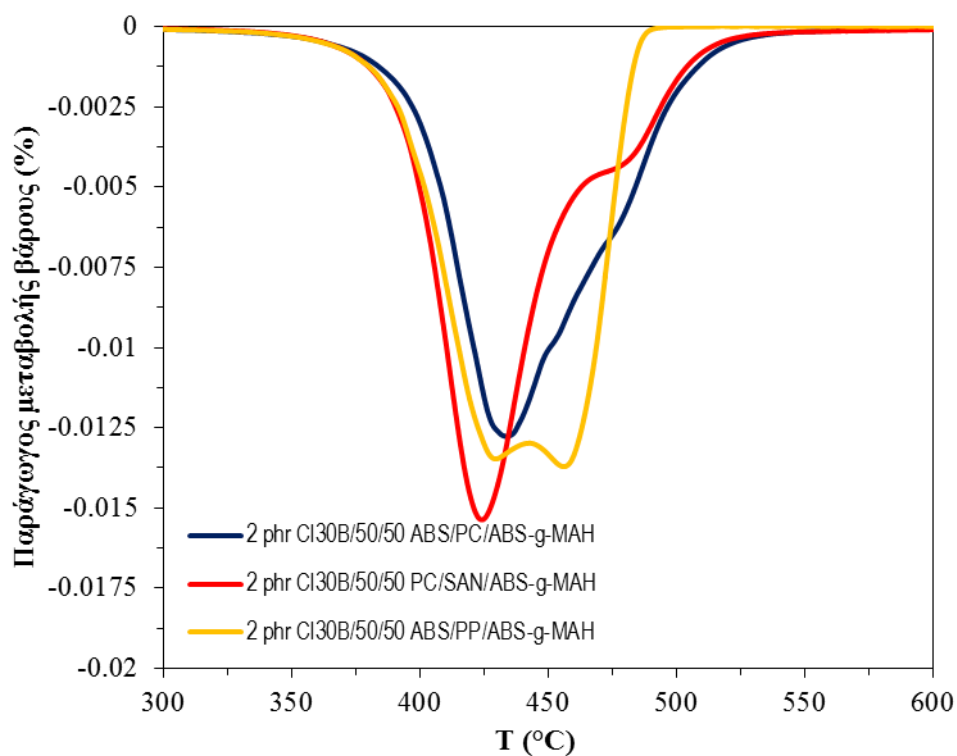
Σχήμα 5.6: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των συμβατοποιημένων εξεταζόμενων συστημάτων.



Σχήμα 5.7: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των συμβατοποιημένων εξεταζόμενων συστημάτων



Σχήμα 5.8: Γράφημα TGA, μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες υβριδικών συστημάτων με μέσα ενίσχυσης.



Σχήμα 5.9: Γράφημα TGA, παραγώγου μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τις μέσες αναλογίες των υβριδικών συστημάτων με μέσα ενίσχυσης.

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _{onset} (°C)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC	PC/SAN	ABS/SAN	ABS/PP
0	0	411.0±1.34	394.6±8.77	396.5±0.38	402.9±1.02
0	2	412.3±1.21	403.3±0.32	397.3±0.95	403.6±0.56
10	0	411.8±1.48	394.3±1.52	-	403.1±0.57
10	2	407.5±1.27	404.2±1.22	-	404.0±1.48
	ABS			401.6±1.14	
	PC			503.8±0.79	
	SAN			391.0±0.40	
	PP			423.8±10.20	
	vABS-g-MAH			404.7±1.60	

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα θερμοκρασίας μέγιστου βαθμού αποδόμησης.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	T _{peak} (°C)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC	PC/SAN	ABS/SAN	ABS/PP
0	0	434.7±0.84	416.4±6.04/497.7±8.32	415.9±0.59	424.2±0.29/456.3±1.82
0	2	434.8±0.57	421.3±0.63/495.9±0.93	417.8±1.29	427.2±0.86/453.6±0.54
10	0	435.1±0.63	418.2±4.11	-	429.6±0.85/441.6±1.16/458.0±0.36
10	2	432.5±2.22	424.4±0.92	-	428.7±1.29/454.7±2.08
	ABS			423.6±0.23	
	PC			523.0±0.33	
	SAN			410.0±0.85	
	PP			444.8±6.78	
	vABS-g-MAH			441.4±0.81	

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα υπολείμματος.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Υπόλειμμα (%)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC (800 °C)	PC/SAN (800 °C)	ABS/SAN (800 °C)	ABS/PP (600 °C)
0	0	11.34±0.22	12.14±1.06	4.33±0.51	2.20±0.70
0	2	12.69±1.79	11.88±0.66	6.12±1.18	2.34±0.98
10	0	10.06±1.76	7.72±0.87	-	4.39±0.22
10	2	11.21±0.86	10.96±0.71	-	5.50±0.94
	ABS			1.71±0.14	
	PC			27.59±0.12	
	SAN			4.19±0.63	
	PP			3.36±0.68	
	vABS-g-MAH			2.59±0.67	

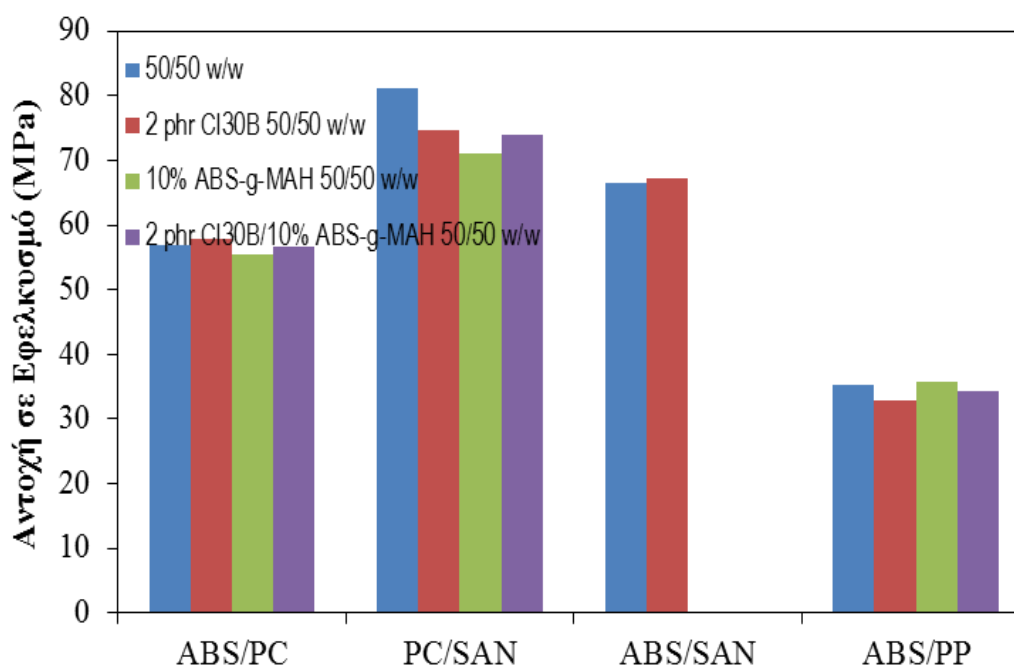
Από τα παραπάνω αποτελέσματα, γίνεται αντιληπτό ότι για τις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα πολυμερών, η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετα. Η χρήση συμβατοποιητή στα πολυμίγματα δεν επιφέρει καμία σημαντική διαφοροποίηση στις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης. Παρόλα αυτά, όταν στα πολυμίγματα γίνεται ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου και του συμβατοποιητή επέρχεται ξανά μια

μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα, εκτός από το πολυμίγμα του ABS/PC. Άρα τελικά, η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου βελτιώνει την θερμική σταθερότητα των πολυμιγμάτων αυτών.

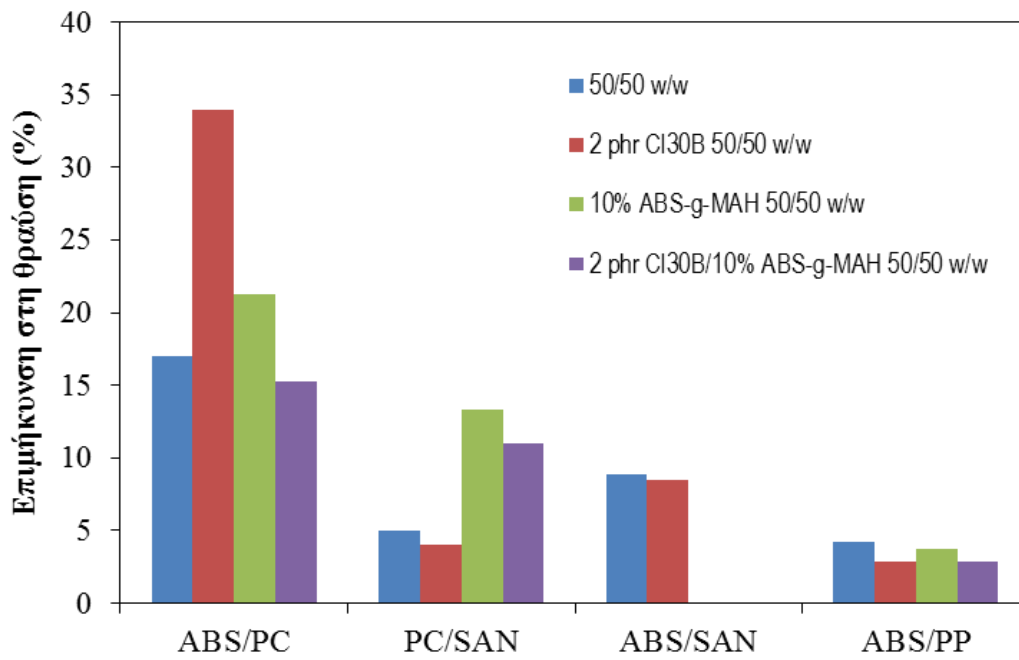
Για τη θερμοκρασία μέγιστου βαθμού αποδόμησης, η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου επιφέρει αύξηση στα πολυμίγματα των PC/SAN, ABS/SAN, ABS/PP, ενώ στα πολυμίγματα ABS/PC παραμένει πρακτικά αμετάβλητη. Για τα υβριδικά συστήματα που εμφανίζονται δύο κορυφές η πρώτη κορυφή στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, εμφανίζει αυξημένη θερμική σταθερότητα σε σχέση με την δεύτερη που μειώνεται. Η προσθήκη του συμβατοποιητή επιφέρει αυξημένη θερμική σταθερότητα σε όλα τα συστήματα. Αλλά και η ταυτόχρονη προσθήκη των δύο αυτών μέσω ενίσχυσης αυξάνουν την θερμική σταθερότητα των πολυμιγμάτων, εκτός από το ABS/PC.

Από τον Πίνακα 5.4 για τις τιμές του υπολείμματος, παρατηρείται μια αύξηση όταν υπάρχει η ορυκτή άργιλος στα εξεταζόμενα συστήματα. Η σημαντική αύξηση του υπολείμματος στην περίπτωση των νανοσυνθέτων συνδέεται με τη μεταβολή στο ρυθμό θερμικής αποδόμησης που επέρχεται με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου στη μάζα της πολυμερικής μήτρας και με μηχανισμούς προστασίας των πολυμερικών αλυσίδων που εμφωλιάζουν στα αργιλικά πλακίδια. Επίσης μεταβάλλεται ο ρυθμός διάχυσης των αερίων της καύσης αλλά και ο ρυθμός διάχυσης της εκλυόμενης από την καύση θερμότητας.

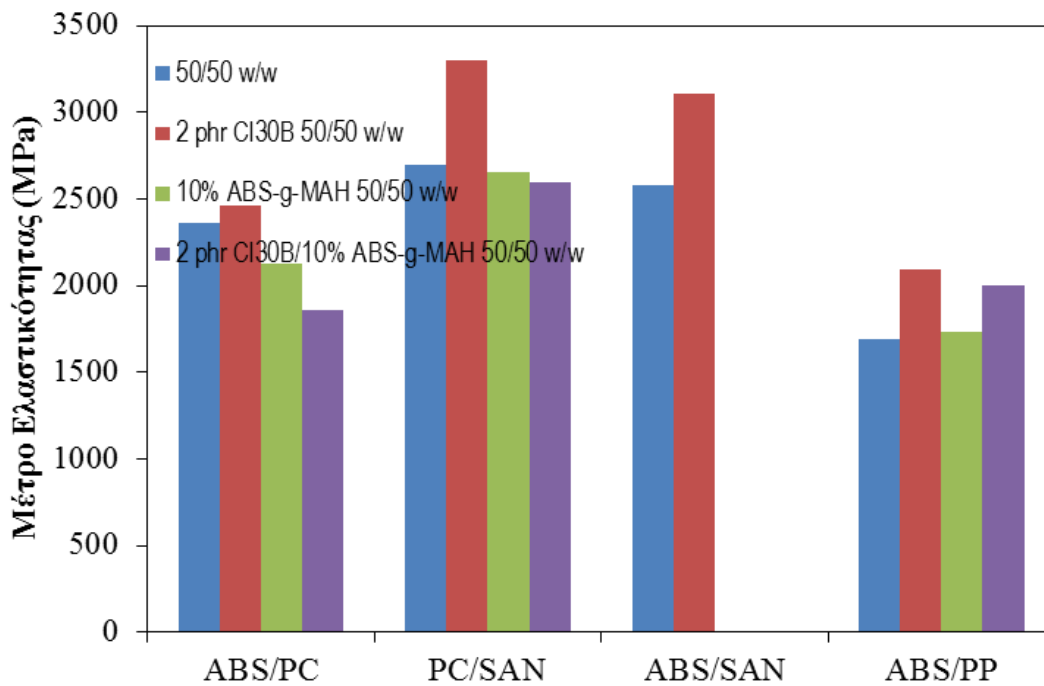
5.1.3 Δοκιμές Εφελκυσμού



Σχήμα 5.10: Συγκριτικό Διάγραμμα της Αντοχής σε Εφελκυσμό.



Σχήμα 5.11: Συγκριτικό Διάγραμμα της Επιμήκυνσης στη Θραύση.



Σχήμα 5.12: Συγκριτικό Διάγραμμα του Μέτρου Ελαστικότητας.

Πίνακας 5.5: Αποτελέσματα της Αντοχής σε Εφελκυσμό.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Αντοχή σε Εφελκυσμό (MPa)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC	PC/SAN	ABS/SAN	ABS/PP
0	0	57.00±0.80	81.13±0.78	66.58±1.10	35.31±0.69
0	2	57.80±0.51	74.77±6.56	67.24±0.00	32.98±0.43
10	0	55.40±0.38	71.17±0.32	-	35.65±0.42
10	2	56.63±0.23	74.04±0.43	-	34.36±0.18
	ABS			46.77±0.22	
	PC			64.72±0.52	
	SAN			89.58±1.78	
	PP			35.36±0.47	

Πίνακας 5.6: Αποτελέσματα της Επιμήκυνσης στη Θραύση.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Επιμήκυνση στη Θραύση (%)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC	PC/SAN	ABS/SAN	ABS/PP
0	0	17.04±3.58	4.99±0.32	8.90±0.55	4.24±0.63
0	2	33.94±5.11	4.01±0.88	8.48±1.24	2.84±0.16
10	0	21.27±4.04	13.34±2.20	-	3.77±0.14
10	2	15.23±2.40	10.98±1.02	-	2.83±0.22
	ABS			13.21±3.15	
	PC			22.57±3.04	
	SAN			4.41±0.28	
	PP			25.15±4.04	

Πίνακας 5.7: Αποτελέσματα του Μέτρου Ελαστικότητας.

ABS-g- MAH (%)	Cloisite 30B (phr)	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)			
		50/50 w/w			
		ABS/PC	PC/SAN	ABS/SAN	ABS/PP
0	0	2358.99±27.36	2699.19±138.7 1	2579.22±16.43	1694.24±42.38
0	2	2458.35±149.30	3298.55±86.69	3111.11±94.30	2093.24±74.58
10	0	2123.38±68.97	2654.94±9.52	-	1735.65±33.04
10	2	1861.08±19.56	2593.40±53.90	-	2002.43±61.81
	ABS			2105.42±70.44	
	PC			1933.32±87.28	
	SAN			2703.25±108.87	
	PP			1408.43±29.38	

Η αντοχή σε εφελκυσμό για τα υβριδικά συστήματα των ABS/PC και ABS/PP δεν φαίνεται να βελτιώνεται με την χρήση των μέσων ενίσχυσης, αφού οι τιμές κυμαίνονται ή πολύ κοντά σε αυτές των καθαρών πολυμιγμάτων ή με ελάχιστη μείωση. Στο σύστημα PC/SAN η χρήση των μέσων ενίσχυσης δεν βελτιώνουν καθόλου την αντοχή σε εφελκυσμό αλλά την μειώνουν πολύ σε σχέση με αυτή του καθαρού συστήματος. Μια μικρή βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό με την ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου εμφανίζει το σύστημα ABS/SAN. Τελικά οι δύο αυτοί τύποι των μέσων ενίσχυσης δεν επιφέρουν βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό για αυτά τα εξεταζόμενα πολυμίγματα.

Η επιμήκυνση στη θραύση φαίνεται να βελτιώνεται σημαντικά στην περίπτωση του ABS/PC όταν γίνεται ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου. Ακόμη και η προσθήκη του συμβατοποιητή βελτιώνει την τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση σε σχέση με αυτή του καθαρού πολυμίγματος. Από την άλλη, όταν γίνεται ταυτόχρονη χρήση των μέσων ενίσχυσης η τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση για το σύστημα ABS/PC μειώνεται σε σχέση με την τιμή του καθαρού μίγματος. Για το σύστημα PC/SAN η επιμήκυνση στη θραύση βελτιώνεται αισθητά στις περιπτώσεις που γίνεται η προσθήκη του συμβατοποιητή αλλά και όταν γίνεται ταυτόχρονη χρήση των δύο μέσων ενίσχυσης. Για το ABS/SAN η χρήση της ορυκτής αργίλου δεν αλλάζει κάτι στη τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση. Ενώ για το πολυμίγμα του ABS/PP η χρήση των μέσων ενίσχυσης μειώνει την τιμή της επιμήκυνσης στη θραύση. Άρα τελικά μόνο στα συστήματα των ABS/PC και PC/SAN φαίνεται πως αξίζει να χρησιμοποιηθούν αυτοί οι δύο τύποι των μέσων ενίσχυσης για βελτίωση της τιμής της επιμήκυνσης στη θραύση.

Το μέτρο ελαστικότητας φαίνεται να βελτιώνεται αισθητά για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα μιγμάτων μόνο στην περίπτωση της ενσωμάτωσης της ορυκτής αργίλου. Η χρήση του συγκεκριμένου συμβατοποιητή δεν φαίνεται να αλλάζει προς το καλύτερο το μέτρο ελαστικότητας, αφού για το σύστημα ABS/PC το μειώνει, για το PC/SAN κυμαίνεται κοντά στη τιμή του μέτρου ελαστικότητας με αυτή του καθαρού μίγματος, ενώ μόνο στο ABS/PP αυξάνει την τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Από την άλλη, η ταυτόχρονη χρήση των μέσων ενίσχυσης μόνο για το ABS/PP φαίνεται να βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας. Άρα τελικά, για την βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας ενδείκνυται μόνο η ενσωμάτωση της ορυκτής αργίλου σε αυτά τα πολυμίγματα.

Βιβλιογραφία 5^{ου} Κεφαλαίου

- [1] Jinguo Zhang, David D. Jiang, Dongyan Wang, Charles A. Wilkie, *Styrenic polymer nanocomposites based on an oligomerically-modified clay with high inorganic content*, Polymer Degradation and Stability 91 pp 2665-2674, 2006.
- [2] Roberto S. Yamakawa, Carlos A. Correa, Elias Hage, Jr. *Influence of Acrylonitrile–Butadiene–Styrene (ABS) Morphology and Poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) Content on Fracture Behavior of ABS/SAN Blends*.
- [3] Gehan M. Hanafy, Samy A. Madbouly, Toshiaki Ougizawa, Takashi Inoue, *Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends*, Polymer 45 pp 6879–6887, 2004.
- [4] R. E. Skochdopole, C. R. Finch, and J. Marshall, *Properties and Morphology of Some Injection-Moulded Polycarbonate-Styrene Acrylonitrile Copolymer Blends*, Engineering Plastics TS&D and Michigan Applied Science and Technology Laboratories Dow Chemical U.S.A. Midland, Michigan 48667.
- [5] Keitz, J. D., Barlow, J. W. and Paul, D. R. (1984). J. Appl. Polym. Sci., 29, 3131.
- [6] Kim, W. N. and Burns, C. M. (1988). Polym. Eng. Sci., 28, 1 115.
- [7] Jan-Chan Huang, Chia-Pen Hung, *Melt Viscosities and Mechanical Properties of PC/SAN Blends*, Department of Plastics Engineering, University of Massachusetts Lowell, Lowell, MA, 01854, USA, 2006.
- [8] H. Ma, L. Tong, Z. Xu, Z. Fang, Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability, Polymer Degradation and Stability 92:1439- 1445.